

Mit Silbercarbonat bildet sich aus salzsaurem Chitosamin durch Oxydation eine Substanz, welche mit Phenylhydrazin bei ca. 70° direct reichlich Glukosazon giebt und also das Glukoson sein kann.

Das salzsaure Chitosamin lässt sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu einem gut krystallisirten mehrfachen Acetat umbilden.◄

Wir haben damals eine spätere Publication im »Recueil« in Aussicht gestellt. Dass diese bis jetzt nicht erschienen, ist theilweise durch die Schwierigkeiten, welche sich boten, theilweise durch die Ausführung anderer Arbeiten verursacht worden.

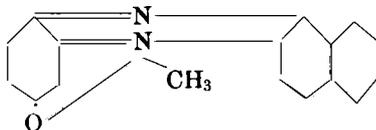
Indem Hr. Alberda und ich unsere Arbeiten weiter verfolgen werden, hoffen wir, dass es Hrn. Breuer gelingen wird, durch Abbau des von ihm dargestellten Oxims die Constitution und Configuration der interessanten Base zu beleuchten.

Amsterdam, 8. October 1898. Universitätslaboratorium.

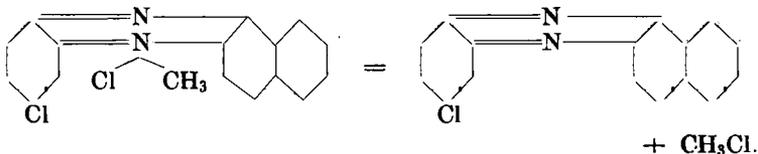
422. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Isorosindone.

(Eingegangen am 10. October.)

Im Nachfolgenden bringen wir eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isorosindone (s. diese Berichte 30, 1827; 31, 299) sowie die Charakteristik verschiedener noch nicht beschriebener Körper dieser Gruppe. Bemerkenswerth ist, dass die *ms*-Alkylisosindone, z. B.



mit Phosphorchlorid in Dichloride übergehen, welche unbeständig sind und beim Erhitzen ziemlich leicht Chloralkyl abspalten, wobei sie in Monochlornaphtphenazine verwandelt werden.

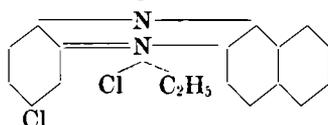


Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die *ms*-Alkyl-Rosindone und -Aposafnanone ebenso verhalten werden. Diese Reaction ist demgemäss vollkommen analog der Umwandlung des *N*-Methylchinolons in α -Chlorchinolin mittels Phosphorpentachlorid (diese Berichte 31, 609).

ms-Aethylisorosindon.

Die Darstellung dieses schönen Körpers ist bereits früher (diese Berichte 29, 2759) beschrieben worden. Bemerkt sei noch, dass sich die Condensation zwischen Alkyl- β -naphthylamin und Nitrosophenol noch ausbeutereicher vollzieht, wenn man statt mit Salzsäure den Process mit Jodwasserstoff verlaufen lässt. Man erwärmt ein Gemenge von 3 Mol.-Gew. Nitrosophenol mit 2 Mol.-Gew. jodwasserstoffsäurem Aethyl- β -naphthylamin in alkoholischer Lösung auf 40–50°. Das schwer lösliche Jodid des Indons scheidet sich beim Erkalten in braunrothen Nadeln ab, aus denen die Base leicht mittels Ammoniak zu erhalten ist.

Die Base wird bei 100° getrocknet, darauf mit 10 Theilen Phosphoroxchlorid übergossen und 1 Theil Phosphorpentachlorid zugesetzt. Man erhitzte nun einige Zeit auf dem Wasserbade, bis eine klare, gelbe Lösung eingetreten war. Darauf wurde etwa $\frac{3}{4}$ des Oxochlorids abdestillirt und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung fällte Aether zunächst etwas dunkles Harz, von dem man abfiltrirte. Liess man nun diese gelbe Lösung an einem kühlen Orte stehen, so schieden sich braungelbe Wärzchen ab:

ms-Aethyl-chlor-naphthophenazoniumchlorid,

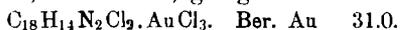
Dasselbe ist leicht löslich in Wasser sowie in Alkohol; letztere Lösung fluorescirt schwach grünlich-braun.

Das Platinsalz, in heisser, verdünnter, alkoholischer Lösung gewonnen, bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches, röthlich-gelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver.



Gef. » 19.8 (bei 110° getrocknet).

Das Goldsalz, ebenso gewonnen wie das Platinsalz, bildet schwer lösliche, voluminöse, goldgelbe Nadeln.

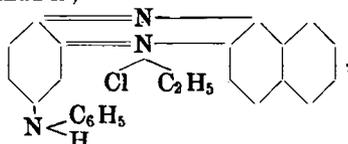


Gef. » I. 30.7, II. 30.6.

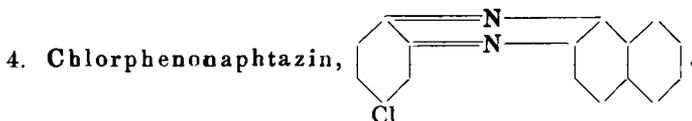
Das Quecksilberchloridsalz bildet aus verdünntem Alkohol schöne, hellbronce glänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Die durch Umsetzen des Chlorids mit KNO_3 und Jodkalium leicht erhältlichen Salze sind schwerer löslich als das Chlorid; das Nitrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in metallglänzenden, braunen Prismen, das Jodid in röthlich-gelben Nadeln.

Die qualitative Probe ergab, dass das *ms*-Aethylchlor-naphthophenazoniumchlorid sich gegen Basen, wie Methylamin und Anilin, dem *ms*-Phenylderivat (diese Berichte 31, 304) vollkommen analog verhält.

Die gebildeten Farbstoffe, wie z. B. das mit Anilin entstehende *ms*-Aethyl-phenylisorosindulin,



sind auch in der Nuance den Mesophenylderivaten sehr ähnlich.



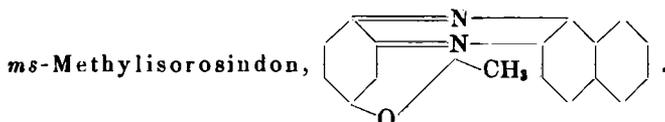
Dasselbe bildet sich aus dem *ms*-Aethylnaphtophenazoniumchlorid durch Abspaltung von Chloräthyl. Diese Abspaltung kann erreicht werden, indem man entweder das Chlorid isolirt und dasselbe auf 170—180° erhitzt, oder, zweckmässiger, direct aus *ms*-Aethylisorosindon mit Phosphor-Oxychlorid und -Pentachlorid, indem man nach Abdestillirung des Oxychlorids die Temperatur des Reactionsproductes auf 180° steigert und so lange erhitzt, bis die Masse sich stark aufbläht. Man kocht nun den Rückstand mit Eisessig aus, fällt mit Wasser und löst die ausgeschiedenen, meist stark dunkel gefärbten Flocken in 30-procentiger Salzsäure, filtrirt vom Harz ab und fällt das Azin mit Wasser wieder aus. Letzteres wurde getrocknet und aus wenig Benzol krystallisirt, wobei schöne, schwach gelb gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 191° gewonnen wurden. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht.

$C_{16}H_9N_2Cl$. Ber. N 10.6, Cl 13.4.

Gef. » 11.0, » 13.4 (bei 110° getrocknet).

Das gechlorte Naphtophenazin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol; diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Die Salze dissociiren leicht mit Wasser. In concentrirter Schwefelsäure kirschrothe Lösung, beim Verdünnen gelb werdend unter Abscheidung der Base in gelben Flocken.

Im Anschluss hieran seien noch das *ms*-Methylisorosindon, *ms*-Benzylisorosindon und *ms*-Naphtylisorosindon charakterisirt. — Diese Körper sind von Hrn. Fr. Müller auf unsere Veranlassung dargestellt worden und in dessen Dissertation beschrieben.



Die Salze desselben werden am einfachsten gewonnen, wenn man die entsprechenden Halogensalze des Methyl- β -naphtylamins¹⁾ (2 Mol.-

¹⁾ H. v. Pechmann und B. B. Heinze, diese Berichte 30, 1785.

Gew.) mit Nitrosophenol (3 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas der betreffenden Säure gelinde erwärmt.

Das salzsaure Salz ist ein fein krystallinisches Pulver von braunviolettem Glanz (aus verdünntem Alkohol).

$C_{17}H_{13}N_2OCl$ Ber. Cl 11.97.

Gef. » 11.80 (bei 110° getrocknet).

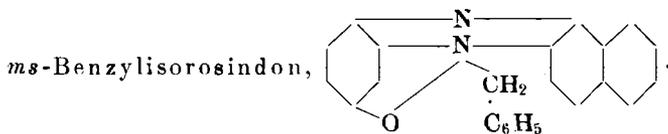
Das bromwasserstoffsäure Salz ist ein graubraunes, krystallinisches Pulver.

Ber. Br 23.4. Gef. Br 23.7 (bei 120° getrocknet).

Das jodwasserstoffsäure Salz ist schwerer löslich, als die beiden andern und scheidet sich als feines, bräunlich gefärbtes Krystallpulver aus verdünntem Alkohol ab.

Alle diese Salze dissociiren mit heissem Wasser, sodass man beim Umkrystallisiren derselben etwas Säure zusetzen muss. Die concentrirten Lösungen derselben in Alkohol sind röthlich gelb.

Die Base krystallisirt am leichtesten aus Benzol-Ligroin und wird aus der fuchsinrothen Lösung in schönen, schwarzen, metallglänzenden, meist dendritisch vereinigten Krystallen gewonnen. Schmp. 212—214°. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Base rothviolet gelöst, beim Verdünnen gelb werdend.



14 g Benzyl- β -naphtylamin (s. Kohler, Ann. d. Chem. 241, 360) und 11 g Nitrosophenol wurden in erwärmtem Alkohol gelöst, dazu 2—3 Mol.-Gew. Salzsäure zugesetzt, wobei die Reaction alsbald beginnt, indem sich die Masse dunkelbraun färbt. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich das salzsaure Salz als braunes, fein krystallinisches Pulver abgesetzt, welches abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen wurde.

In derselben Weise wurden auch das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Salz gewonnen.

Die Base wurde daraus durch Auflösen in viel kochendem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser und Ammoniak krystallinisch abgeschieden. Sie wurde aus 50-procentigem Alkohol oder aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt; aus den fuchsinrothen Lösungen scheiden sich schöne, kleine Nadelchen von braunvioletter Farbe ab. Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolet. Der Schmelzpunkt wurde bei 210° beobachtet.

$C_{23}H_{16}N_2O$ Ber. C 82.1, H 4.8, N 8.3.

Gef. » 81.9, » 5.16, » 8.0 (bei 120° getrocknet).

Das salzsaure Salz scheidet sich aus 70-procentigem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt wird, um die Dissociation zu vermeiden, in braunen, feinen, krystallinischen Aggregaten ab.

Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.7 (bei 120° getrocknet).

Das bromwasserstoffsäure Salz erhält man aus mässig verdünntem Alkohol als kleine, grünschimmernde Krystalle.

$C_{23}H_{17}N_2OBr$. Ber. C 66.18, H 4.0, N 6.7, Br 19.18

Gef. » 65.9, » 3.8, » 6.8, » 19.2 (im Xylolbad getrocknet).

Das jodwasserstoffsäure Salz bildet grünlich schimmernde, violette Kryställchen.

Ber. J 27.37. Gef. J 27.5 (im Xylolbad getrocknet).

Bemerkenswerth ist, dass dieses *ms*-Benzylirososindon beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung leicht Benzylchlorid abspaltet, sodass es bis jetzt nicht gelang, das *ms*-Benzylchloronaphthophenazoniumchlorid rein zu gewinnen.

Schon bei Wasserbadtemperatur entsteht das oben beschriebene 4-Chlorphenonaphthazin. Jedoch bildet sich daneben sehr viel Harz. Die Isolirung geschah in derselben Weise wie beim *ms*-Aethylisrososindon beschrieben.

ms- β -Naphtylisrososindon.

3 Mol.-Gew. Nitrophenol und 2 Mol.-Gew. β -Dinaphtylamin wurden in Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und nun conc. Salzsäure (2—3 Mol.-Gew.) zugegeben, wobei die Lösung rasch eisenbraun wird. Nach mehrtägigem Stehen wurde das abgeschiedene Salz filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Da die Base leichter krystallisirt, als die Salze, so wurde das rohe, salzsaure Salz in absolutem Alkohol gelöst, diese braune Lösung vorsichtig mit ammoniakhaltigem Wasser versetzt und aufgekocht. Die Base wird so als tiefviolettes, fast schwarzes Pulver erhalten, welches getrocknet und aus siedendem Pyridin umkrystallisirt wurde. Sie wird hierbei in schwarzen, metallglänzenden Krystallen von undeutlichem Habitus gewonnen. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. In Pyridin oder Alkohol löst sich die Base rothviolett, in conc. Schwefelsäure tiefblauviolett, in conc. Salzsäure braun.

$C_{26}H_{16}N_2O$. Ber. C 83.9, H 4.3, N 7.5.

Gef. » 83.7. » 4.5, » 7.4 (bei 130° getrocknet).

Das salzsaure Salz wurde daraus durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure als braunes Pulver erhalten.

Ber. Cl 8.68. Gef. Cl 8.7 (getrocknet bei 130°).

Das bromwasserstoffsäure Salz wird am zweckmässigsten direct durch Condensation des Nitrosophenols mit bromwasserstoffsäurem β -Dinaphtylamin in Eisessig gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol muss man etwas Bromwasserstoffsäure zusetzen, da die

braune Lösung sonst durch Dissociation roth wird. Das Salz bildet ein ockerfarbiges, krystallinisches Pulver.

Ber. Br. 17.6. Gef. Br 17.4.

Das jodwasserstoffsäure Salz, in derselben Weise gewonnen wie das bromwasserstoffsäure, bildet ein grauschwarzes Pulver mit schwach grünlichem Schimmer.

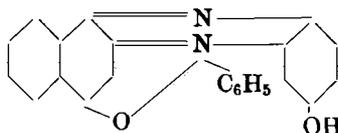
Ber. J 25.4. Gef. J 25.7 (bei 130° getrocknet).

423. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Oxyrosindone.

(Eingegangen am 10. October.)

Oxyrosindone sind verschiedene bekannt; zwei derselben entstehen aus den entsprechenden Rosindulinsulfosäuren mit Natronlauge unter Druck. Wir haben dieselben als Oxyrosindon-1.2.4.6 und -1.2.4.7 beschrieben (Ann. 286, 217).

Ein drittes Oxyrosindon wurde wegen seiner Abstammung als symm. Oxyrosindon,



erkannt. Dasselbe wird zweckmässig wegen seiner Analogie mit dem Safranin als Naphtosafranin bezeichnet. Das entsprechende Safranin ist ja auch als Naphtophenosafranin (s. Berichte 30, 1565) bezeichnet worden. Wir haben dieses symm. Oxyrosindon schon vor Jahren als Spaltungsproduct verschiedener Rosindulinabkömmlinge, so z. B. des symm. Bz-2-Amidophenylrosindulins (Ann. 272, 319 und 322) und des symm. Anilidophenylrosindulins (Ann. 286, 218 und 219), gewonnen. Neuerdings erhielten wir einen Methyläther dieses Naphtosafranols als Product der Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge auf Isorosindonjodmethylat (Berichte 31, 306). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wurde daraus Naphtosafranin gewonnen. Interessant ist nun die Thatsache, dass wenn Naphtosafranin mit Jodmethyl und 1 Mol.-Gew. Kalilauge in methylalkoholischer Lösung bei 100° unter Druck behandelt wird, ein von dem obigen verschiedener Methyläther entsteht. Während der aus Isorosindonjodmethylat mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Aether aus Benzol-Alkohol in bronceglänzenden Blättchen sich abscheidet und auch durch öfteres Umkrystallisiren Eigenschaften und Schmelzpunkt (265°) nicht ändert, scheidet sich der aus dem Naphtosafranin mit Jodmethyl gewonnene Methyläther stets in hochrothen, feinen Nadeln