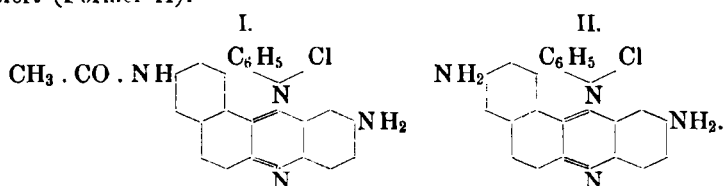


Verseifung das 3,7-Diaminoderivat des Phenylisonaphtophenazoniums liefert (Formel II):



Auch mit Anilin und Dimethylamin wurden die entsprechenden Substitutionsproducte erhalten.

Experimenteller Theil.

Salze des 7-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums.

Chlorid, $C_{24}H_{18}N_3OCl$.

Ein Mol.-Gew. = 5 g Chinon¹⁾ wurden in 100 ccm Alkohol fein suspendirt, 5.1 g Chlorhydrat des Orthoamiodiphenylamins in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann mit der Suspension des Chinons vermischt. Unter spontaner, durch Kühlen zu mässiger Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, das Chinon geht rasch in Lösung, und gleich darauf erstarrt Alles zu einem Krystallbrei des sich ausscheidenden Condensationsproductes. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man auf dem Wasserbade eben bis zum Sieden, kühlt ab, saugt ab und wäscht mit kaltem Alkohol. Die Ausbeute beträgt regelmässig 90–95 pCt. der theoretischen. Zur Darstellung analysereinen Chlorids hat man das Salz nur in lauwarmem Wasser zu lösen, zu filtriren und das Filtrat mit etwas verdünnter Salzsäure zu versetzen. Man erhält so orangegelbe, grünmetallisch glänzende Krystallkörner, welche in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich gut mit orangerother Farbe und deutlicher gelber Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserezusatz in Gelbroth umschlägt. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_3OCl$. Ber. C 72.09, H 4.50, N 10.51.

Gef. » 72.00, 72.52, » 4.77, 5.15, » 11.24.

Das Platindoppelsalz bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver und wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

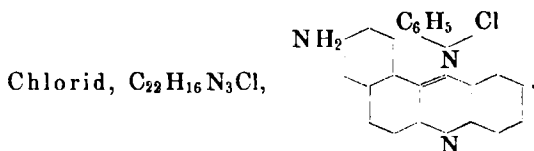
$(C_{24}H_{18}N_3O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.17. Gef. Pt 17.10.

Das Bichromat ist ein anfangs flockiger, schnell in flimmernde braunrothe Blättchen übergehender Niederschlag und wurde nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

$(C_{24}H_{18}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.82.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2414.

Salze des 7-Amino-phenylisonaphtophenazonium
(Isorosindulin No. 7).



Die heisse wässrige Lösung des acetylierten Chlorids wird mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie rein violett geworden ist. Auf Zusatz von etwas festem Chlornatrium krystallisirt das Verseifungsproduct in grossen kupferglänzenden Blättern, welche abgesaugt und einmal aus ganz schwach salzsaurem Wasser umkrystallisirt werden. So dargestellt, bildet das Salz lebhaft kupferglänzende, dunkelviolette, blättrige Krystalle, welche in reinem Wasser und Alkohol mit rein violetter Farbe leicht löslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Orange gelb in Violett übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 110^0 getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$. Ber. C 73.85, H 4.47, N 11.75.

Gef. » 73.73, » 5.20, » 11.75.

Das Platindoppelsalz bildet einen violetten, metallglänzenden, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher bei 110^0 getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.48. Gef. Pt 18.03.

Constitution des Isorosindulins No. 7.

Wie in der Einleitung ausgeführt ist, können diesem Körper zwei verschiedene Formeln zukommen, je nachdem er sich vom Phenyl-naphtophenazonium oder von dessen Isomeren ableitet. Diese Frage musste sich durch Entfernung der Amino-Gruppe entscheiden lassen. Daher wurde die Lösung des Chlorids in 50-procentiger Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von wässriger $NaNO_2$ -Lösung diazotirt und mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt. Unter Stickstoffentwicklung färbt sich die Flüssigkeit braungelb und auf Zusatz von Eisenchlorid fällt ein rothbraunes krystallinisches Eisendoppelsalz aus, dessen Lösung in Alkohol keine Fluorescenz zeigte und auf Zusatz von Dimethylamin sich schön blau färbte. Da demnach das Eisendoppelsalz des Phenylisonaphtophenazoniums vorlag, so muss vorstehend beschriebenes Isorosindulin als ein Aminoderivat desselben angesehen werden, wodurch die in der Einleitung gegebene Constitution wiesen ist. Gleichzeitig ist hierdurch der noch fehlende bestimmte Beweis erbracht, dass das früher beschriebene, als Ausgangsmaterial

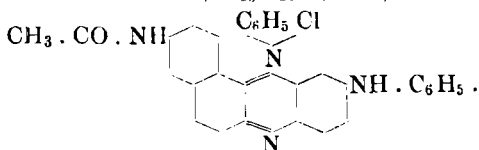
zu den heutigen Versuchen dienende Acetaminonaphtochinon ein Derivat des 1.2-Naphtochinons ist.

Einwirkung von Aminen auf die Salze des 7-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums.

1. Einwirkung von Anilin.

Salze des 3-Anilino-7-acetamino-phenylisonaphtophenazoniums:

Chlorid, $C_{30}H_{23}N_4OCl$,



Nach dem negativen Ausfall einiger Versuche zu schliessen, scheinen Amine auf das neue Isorosindulin nicht direct einzuwirken. Dagegen gelingt die Einführung von Aminresten in sein Acetylderivat ohne Schwierigkeit. Durch nachherige Verseifung gelangt man alsdann zu den gesuchten Verbindungen. Zur Darstellung des Anilinderivates versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids vom Acetylderivat mit etwas überschüssigem Anilin und dann mit der äquivalenten Menge Natronlauge, wobei sich die Lösung rasch intensiv blau färbt. Nach 24 Stunden säuert man mit Salzsäure an, saugt den alsbald entstehenden, fein krystallinischen Niederschlag ab, wäscht mit kaltem und krystallisirt zweimal aus siedendem Alkohol um. Man erhält so das Chlorid als kupferglänzendes mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches in Wasser wenig, etwas mehr in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit schwarzblauer Farbe löslich ist.

Englische Schwefelsäure löst olivengrün, auf Wasserezusatz blauschwarz. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{30}H_{23}N_4OCl$. Ber. C 73.39, H 4.68, Cl 7.23.

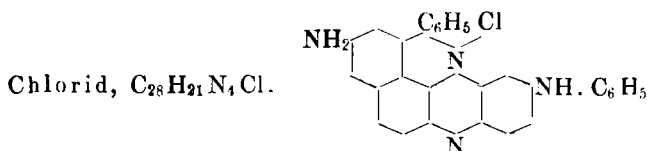
Gef. » 74.18, » 4.46, » 7.16.

Base, $C_{30}H_{24}N_4O_2$.

Man versetzt die siedende alkoholische Lösung des Chlorids mit etwas Wasser und dann mit etwas mehr, als der theoretischen Menge reinem Natriumcarbonat. Als bald scheidet sich die Base als fast schwarzes Krystallpulver mit deutlichem Bronceglanz fast vollständig aus und wird abgesaugt. Das Filtrat wurde nach Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbade zur Chlorbestimmung benutzt. Wie die Analyse zeigte, entspricht diese Base, bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet, der Hydratform:

$C_{30}H_{24}N_4O_2$. Ber. C 76.26, H 5.08, N 11.86.

Gef. » 76.88, » 5.79, » 12.28.



entsteht aus dem Vorhergehenden durch Abspaltung des Acetyls.

Man versetzt die schwarzblaue Lösung desselben in Alkohol mit etwas Salzsäure und kocht, bis die Farbe reinblau geworden ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Verseifungsproduct in kupferglänzenden Nadelchen, welche sich in siedendem Wasser und in Alkohol mit schön blauer Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Blaugrün in Reinblau übergeht.

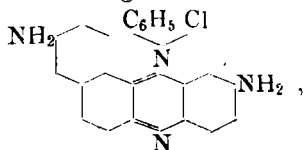
Das Platin-Doppelsalz ist ein blaues kupferglänzendes Krystallpulver und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{28}H_{21}N_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.80. Gef. Pt 15.53.

II. Einwirkung von Ammoniak.

Die mit der doppelten theoretischen Menge wässrigem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Chlorids vom Acetylisorosindulin gießt man nach 24-stündigem Stehen in eine flache Porzellanschale und lässt den Alkohol verdunsten. Den Rückstand zieht man wiederholt mit siedendem Wasser aus und fällt die vereinigten Auszüge mit verdünnter Salzsäure. Der abgesaugte dunkelbraunrothe Niederschlag wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so hübsche, messingglänzende, dunkelrothe Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol mit dunkel blutrother Farbe und starker feuerrother Fluorescenz auflösen. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzgröther Farbe, welche auf Wasserzusatz über Grün in Roth übergeht. Um aus diesem Chlorid, welches in mangelhafter Ausbeute entsteht, die Acetyl-Gruppe abzuspalten, erwärmt man die mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung so lange zum Sieden, bis dieselbe violet geworden. Auf Zusatz von etwas festem Kochsalz krystallisirt dann das Diaminochlorid in metallgrünen Kryställchen, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure rein erhalten werden. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit rein violetter Farbe. Englische Schwefelsäure löst rothbraun. Durch Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung zunächst rein grün, dann blau und schliesslich violet.

Dem Chlorid kommt die folgende Constitutionsformel zu,



falls die Voraussetzung richtig ist, dass die Amino-Gruppe wie gewöhnlich in Parastellung zum Azinstickstoff tritt, woran zu zweifeln einstweilen kein Grund vorhanden ist.

Das Platin-Doppelsalz ist ein dunkelvioletter, krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

$(C_{22}H_{17}N_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.02. Gef. Pt 18.76.

Von dem Chlorid des Acetylderivates wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

$C_{24}H_{19}N_4OCl$. Ber. N 13.51. Gef. N 13.97.

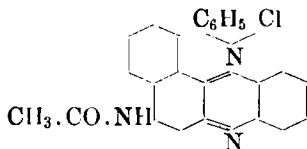
Genf, 26. Dezember 1898. Universitätslaboratorium.

135. F. Kehrmann und Walther Aebi¹⁾: Ueber die Einwirkung von Aminen auf die Salze des 9-Acetamino-phenylisonaphtophenazoniums.

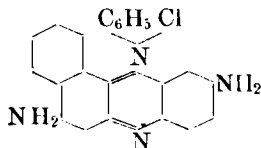
(Eingegangen am 28. März.)

Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Verbindung ist früher genau beschrieben worden.

Das Chlorid der Formel



ist bekanntlich das Hauptproduct der Einwirkung von 4-Acetamino-1.2-Naphtochinon auf das Chlorhydrat des Phenylorthophenylendiamins. Wir haben festgestellt, dass Aminbasen mit Leichtigkeit auf dieses Acetylderivat einwirken, indem, wie es mit Sicherheit anzunehmen ist, die Stelle 3 substituiert wird. So entsteht mit Ammoniak das 9-Acetamino-3-Amino-phenylisonaphtophenazonium, welches durch Verseifen das entsprechende Diamin der Formel



liefert.

In diesem Körper, sowie in seinen mittels anderen Aminen erhaltenen Analogen hat die in 9 befindliche Amino-Gruppe diejenige

¹⁾ Vergl. W. Aebi, Thèse, Genève 1898, Impr. W. Kündig & fils.