

5. Im September 1895 wurden Beschreibungen dieser Maschine unter Angabe von Versuchsergebnissen und mit einer vollständigen Theorie in deutschen und englischen technischen Zeitschriften veröffentlicht.

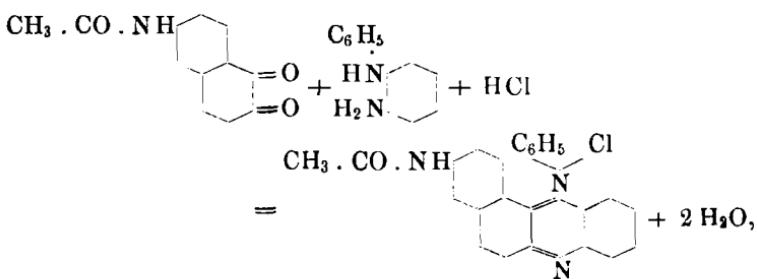
6. Im April 1896 reichte Hr. Hampson seine Patentbeschreibung ein, welche nunmehr auch den Thomson-Joule-Effect als Kältequelle enthält. Zu derselben Zeit brachte er zum ersten Male einen von ihm ausgeführten Apparat in Brins Oxygen Works zur Darstellung.

München, den 20. März 1899.

134. F. Kehrmann und M. Ravinson<sup>1)</sup>): Ueber das siebente Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 28. März.)

Das kürzlich<sup>2)</sup> beschriebene 6-Acetamino-1,2-Naphtochinon condensirt sich mit Phenyl-o-phenylen diamin ausschliesslich entsprechend folgender Gleichung:



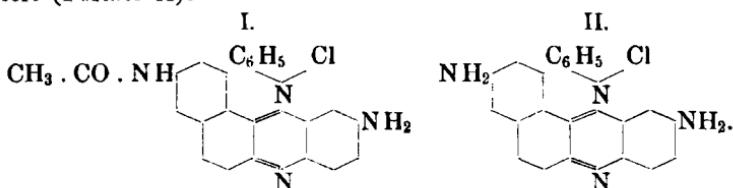
indem das Acetyl derivat des 7-Amino-phenylisonaphthophenazonium-chlorids entsteht. Durch Verseifung und Entfernung der Amino-gruppe wurde daraus Phenylisonaphthophenazonium erhalten, womit bewiesen ist, dass der Condensationsvorgang obiger Gleichung entspricht.

Aminbasen wirken auf das Acetyldeervat unter Substitution des einzigen, in Parastellung zum dreiwerthigen Azinstickstoff befindlichen Wasserstoffatoms No. 3 ein. Mit Ammoniak entsteht beispielsweise, allerdings nicht recht glatt, der Körper (Formel I), welcher durch

<sup>1)</sup> M. Ravinson, Thèse. Genève 1899.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2413.

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



Auch mit Anilin und Dimethylamin wurden die entsprechenden Substitutionsproducte erhalten.

### Experimenteller Theil.

#### Salze des 7-Acetamino-phenylisonaphthophenazoniums. Chlorid, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OCl.

Ein Mol.-Gew. = 5 g Chinon<sup>1)</sup> wurden in 100 ccm Alkohol fein suspendirt, 5.1 g Chlorhydrat des Orthoamiudiphenylamins in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und dann mit der Suspension des Chinons vermischt. Unter spontaner, durch Kühlen zu mässigender 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 Reaktion 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 analysenreinen 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 Krystallkörper, 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 Wasserzusatz in Gelbroth umschlägt. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>OCl. 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.

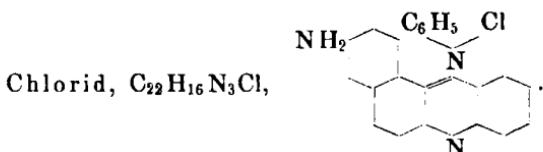
(C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 17.17. Gef. Pt 17.10.

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

(C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ber. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.10. Gef. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.82.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2414.

**Salze des 7-Amino-phenylisonaphthophenazonium  
(Isorosindulin No. 7).**



Die heisse wässrige Lösung des acetylirten Chlorids wird mit etwa 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie rein violet geworden ist. Auf Zusatz von etwas festem Chlornatrium krystallisiert das Verseifungsproduct in grossen kupferglänzenden Blättern, welche abgesaugt und einmal aus ganz schwach salzaurem Wasser umkrystallisiert 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. Englisches Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Orangegelb in Violet 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 Platin-doppelsalz 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-naphthophenazonium oder von dessen Iso-meren 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 Eisen-doppelsalz des Phenylisonaphthophenazoniums 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

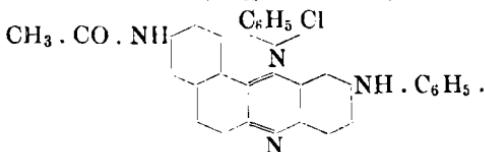
zu den heutigen Versuchen dienende Acetaminonaphthochinon ein Derivat des 1,2-Napthochinons ist.

**Einwirkung von Aminen auf die Salze des 7-Acetamino-phenylisonaphthophenazoniums.**

*I. Einwirkung von Anilin.*

**Salze des 3-Anilino-7-acetamino-phenylisonaphthophenazoniums:**

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 Acetyl derivat ohne Schwierigkeit. Durch nachherige Verseifung gelangt man als dann zu den gesuchten Verbindungen. Zur Darstellung des Anilinderivates versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids vom Acetyl derivat 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 krystallisiert zweimal aus siedendem Alkohol um. Man erhält so das Chlorid als kupferglänzendes mikrokristallinisches Pulver, welches in Wasser wenig, etwas mehr in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit schwarzblauer Farbe löslich ist.

Englische Schwefelsäure löst olivengrün, auf Wasserzusatz blau-schwarz. Zur Analyse wurde das Salz bei  $110^\circ$  getrocknet.

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

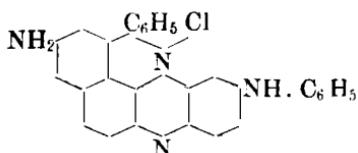
Gef. » 74.18, » 4.46, » 7.16.

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 Acetys.

Man versetzt die schwarzblaue Lösung desselben in Alkohol mit etwas Salzsäure und kocht, bis die Farbe reinblau geworden ist. Nach dem Erkalten krystallisiert 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.

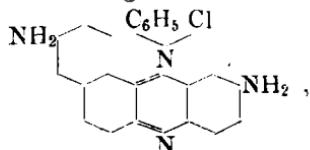
Das Platin-Doppelsalz ist ein blaues kupferglänzendes Krystallpulver und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

(C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. 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 Ansätze mit verdünnter Salzsäure. Der abgesaugte dunkelbraunrothe Niederschlag wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so hübsche, messingglänzende, dunkelrote Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol mit dunkel blutrother Farbe und starker feuerrother Fluorescenz auflösen. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzigrother 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 krystallisiert dann das Diaminochlorid in metallgrünen Kräställchen, 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 Acetylberivates wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

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

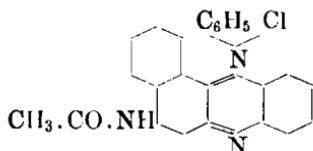
Genf, 26. Dezember 1898. Universitätslaboratorium.

185. F. Kehrmann und Walther Aebi<sup>1)</sup>: Ueber die Einwirkung von Aminen auf die Salze des 9-Acetamino-phenylisonaphthophenazoniums.

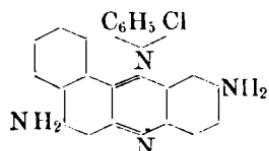
(Eingegangen am 28. März.)

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-Naphthochinon auf das Chlorhydrat des Phenylorthophenylen-diamins. Wir haben festgestellt, dass Aminbasen mit Leichtigkeit auf dieses Acetylberivat einwirken, indem, wie es mit Sicherheit anzunehmen ist, die Stelle 3 substituiert wird. So entsteht mit Ammoniak das 9-Acetamino-3-Amino-phenylisonaphthophenazonium, 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

<sup>1)</sup> Vergl. W. Aebi, Thèse, Genève 1898, Impr. W. Kündig & fils.