

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.

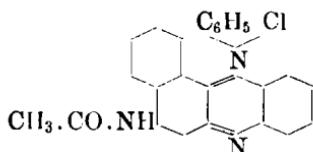
Genf, 26. Dezember 1898. Universitätslaboratorium.

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

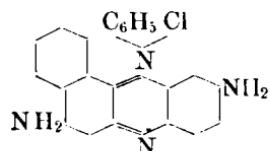
(Eingegangen am 28. März.)

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



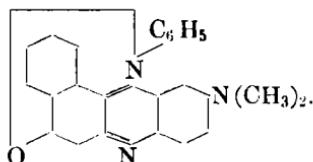
liefert.

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

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

Beweglichkeit beibehalten, welche sie in der Stammsubstanz aufweist. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird dieselbe glatt durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen die Salze des 9-Oxy-3-Amino-phenylisonaphthophenazoniums. In freiem Zustande verwandelt sich dasselbe in ein rosindonartiges Anhydrid, welches jedoch einer neuen Klasse angehört. Entgegen einer früher ausgesprochenen Ansicht¹⁾ scheinen diejenigen Oxyazonium-Basen, die Hydroxyl in Parastellung zum Azonium-Stickstoff enthalten, ebenfalls zur Wasserabspaltung unter Bildung innerer Salze, welche einen sechsgliedrigen Ring enthalten, befähigt zu sein.

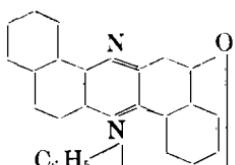
So entspricht das 9-Oxy-3-Dimethylamino-phenylisonaphthophenazonium in Form der freien Base der folgenden Structurformel:



Da hier eine Umlagerung in eine parachinoide Form kaum denkbar ist, so kann nur Wasserabspaltung in Folge der Bildung eines inneren Salzes in Betracht kommen.

Während die bisher bekannten, dem Rosindon-Typus entsprechenden, inneren Anhydride von Oxyazonium-Basen einen fünfgliedrigen, den Brückensauerstoff als Glied enthaltenden Ring aufweisen und roth bis rothviolet gefärbt sind, kommt den neuen Anhydriden ein sechs-gliedriger, entsprechend constituirter Ring und eine blau-grüne bis rein grüne Farbe zu. Dieselben sollen daher mit Rücksicht auf ihre Eigenschaften und die Analogie mit den Rosindonen in Zukunft als »Prasindone« (vom griechischen »πράσινος«) bezeichnet werden.

Als bisher einfachstes, nicht amidirtes Prasindon muss ein in der folgenden Abhandlung beschriebenes, prachtvoll smaragdgrün gefärbtes Anhydrid eines Oxy-phenyl-iso-dinaphthazoniums bezeichnet werden, welchem die folgende Structurformel zukommt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 279.

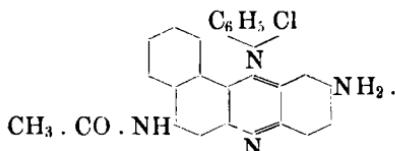
Experimenteller Theil.

Einwirkung von Aminbasen auf das Chlorür des 9-Acetamino-phenylisonaphthophenazoniums.

I. Einwirkung von Ammoniak.

Salze des 9-Acetamino-3-amino-phenylisonaphthophenazoniums.

Chlorid, $C_{24}H_{19}N_4OCl$



3 g Acetaminoderivat wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und die Lösung unter Abkühlen mit Ammoniakgas gesättigt, hierauf der Ueberschuss durch einen Luftstrom, welcher zugleich Oxydation der gebildeten Leuko-Verbindung bewirkt, verdrängt und von Neuem mit Ammoniakgas gesättigt. Nach dreimal wiederholtem, abwechselndem Sättigen und Oxydiren, wurde der nunmehr violetrothe Kolbeninhalt in flacher Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, der Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid des Farbstoffes vollständig in metallglänzenden, rothvioletten Nadelchen ausfiel. Durch nochmaliges Auflösen in siedendem Wasser, Filtriren und Fällen mit wenig Salzsäure, wird das Salz analysenrein erhalten. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{19}N_4OCl + H_2O$. Ber. C 66.59, H 4.85, N 12.95.

Gef. „ 66.51, „ 4.55, „ 12.71.

In Wasser und Alkohol löst sich das Chlorid gut mit rothvioletter Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zuerst grün und dann violet.

Das Platin-Doppelsalz bildet feine, dunkel braunrothe, metallisch glänzende Nadelchen, und ist in Wasser fast unlöslich. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{24}H_{19}N_4OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.72. Gef. Pt 16.62.

Das Nitrat bildet in kaltem Wasser kaum lösliche, rothviolette Nadelchen.

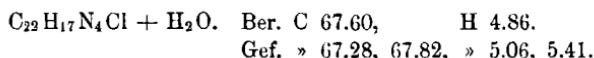
Salze des 3,9-Diamino-phenylisonaphthophenazoniums.

Chlorid, $C_{22}H_{17}N_4Cl$

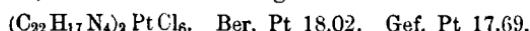


Man löst das acetylierte Chlorid in kalter concentrirter Schwefelsäure, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und lässt stehen, bis die

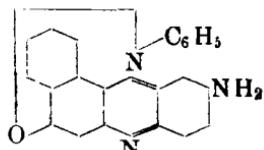
Flüssigkeit grün geworden ist. Dann setzt man tropfenweise von Neuem Wasser hinzu, wobei die eintretende Temperaturerhöhung zur Vollendung der Verseifung ausreichen muss. Ganz kann dabei die Bildung des Oxykörpers nicht vermieden, jedoch leicht auf ein Minimum beschränkt werden. Auf Zusatz von viel Wasser wird nun die Lösung fuchsinroth, während etwa entstandenes Sulfat der Oxybase ausfällt und abfiltrirt wird. Das Filtrat scheidet nach dem Sättigen mit festem Chlornatrium das zweisäurige Chlorid des Diamins in dunkelvioletten Krystallkörnern fast vollkommen aus. Dasselbe löst sich in reinem Wasser unter Verwandlung in das einsäurige Salz mit grünlich-blauer Farbe auf, wird nochmals durch Kochsalz abgeschieden und nunmehr einmal aus reinem siedendem Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure umkristallisiert. So erhält man grünblaue, stahlglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser nicht bedeutend leicht in siedendem Wasser und in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser fuchsinroth wird. Nur durch Neutralisation erscheint die grünblaue Farbe der einsäurigen Salze. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes bewies, dass es bei dieser Temperatur noch ein Molekül Wasser zurückhält.



Das Platin-Doppelsalz ist ein stahlglänzendes, fast schwarzes Krystallpulver, und in Wasser so gut wie unlöslich.



Das Sulfat des 9-Oxy-3-amino-phenylisonaphthonazoniums scheidet sich in Form dunkelblauer Nadeln mit violettem Metallglanz aus, wenn man die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des Diamins eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und dann abkühl. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht mit violettblau Farbe löslich. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base in Gestalt lebhaft flimmernder blaugrüner Nadeln aus, welche sich in reinem siedendem Wasser etwas mit grüner Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst mit olivengrüner Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser durch Grün in Blau übergeht. Da diese Base im Verhalten viele Aehnlichkeiten mit dem weiter unten beschriebenen Dimethylamino-naphtoprasindon zeigt, ist sie wohl als das entsprechende Amino-Prasindon,



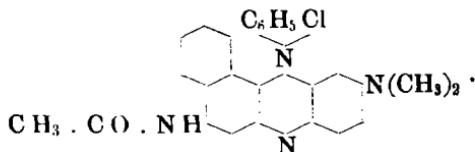
aufzufassen. Leider reichte die erhaltene Menge nur zu einer Stickstoffbestimmung, welche die Frage nicht zu entscheiden erlaubte.



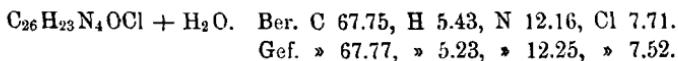
II. Einwirkung von Dimethylamin.

Salze des 9-Acetamino-3-dimethylamino-phenylisonaphthophenazoniums.

Chlorid, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OCl}$



Die mit einem kleinen Ueberschuss von Dimethylamin versetzte, concentrirte, alkoholische Lösung des 9-Acetaminophenylisonaphthophenazoniumchlorids färbt sich nach kurzer Zeit intensiv blau. Man giesst in eine flache Porzellanschale und lässt verdunsten. Den Rückstand zieht man wiederholt mit siedendem Wasser aus und versetzt die vereinigten Filtrate nach dem Abkühlen mit etwas Salzsäure, wodurch das Chlorid in blauen Nadelchen ausfällt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Filtriren und Fällen mit Salzsäure wird es analysenrein erhalten. Es hält bei 150° getrocknet noch ein Molekül Krystallwasser zurück.

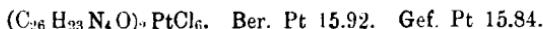


Das Salz löst sich leicht mit blauer Farbe in kaltem und heissem Wasser und in Alkohol. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzigrother Farbe, welche durch Verdünnen durch Grün in Blau übergeht.

Das Nitrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in glänzenden, blauen, in kaltem Wasser wenig löslichen Nadeln. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.



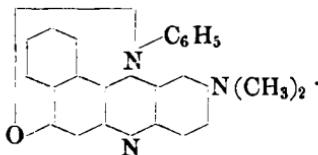
Das Platin-Doppelsalz, $(\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O})_2\text{PtCl}_6$, bildet feine, blaue, in Wasser unlösliche Nadeln; es wurde bei 120° getrocknet und analysiert.



Das Gold-Doppelsalz, $(\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O})\text{AuCl}_4$, fällt in dunkelblauen Flocken aus, welche langsam in den krystallinischen Zustand übergehen. Wurde bei 120° getrocknet.



3-Dimethylamino-naphtoprasindon,



Das Sulfat dieses Körpers bildet sich in guter Ausbeute, wenn man 3 g des vorstehend beschriebenen Chlorids in ca. 100 ccm heissen Wassers löst, etwa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt und während 3—4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Krystallisation beginnt bereits in der Hitze und wird fast quantitativ, falls man die Lösung erkalten lässt, sobald dieselbe grünblau geworden ist. Es bildet dunkel grünblaue, kupferglänzende Nadeln, welche sich in kaltem Wasser mit intensiv blaugrüner Farbe lösen. Erhitzt man zum Sieden, so scheidet sich unter Dissociation des Salzes das Prasindon grossenteils in Gestalt grüner Nadelchen aus. Diese Zersetzung kann durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure vollkommen verhindert werden. Um alles Indon zu fällen, setzt man zur siedenden Lösung des Sulfats einige Tropfen frisch destillirtes Ammoniak. Das Indon wurde abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkali getrocknet. Es bildet feine, flimmernde, hellgrüne Nadelchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas mehr in heissem und in Alkohol mit grüner Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst olivengrün, welche Farbe auf Wasserzusatz in Blaugrün übergeht.

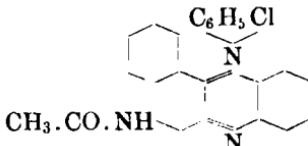
$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 78.90, H 5.20, N 11.50.
Gef. » 78.55, 78.73, » 5.52, 5.36, » 11.12.

Es liegt also sicher ein Anhydrid vor, dem wohl nur die vorstehende Formel zukommen kann.

III. Einwirkung von Anilin.

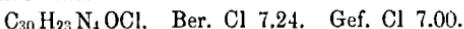
Salze des 3-Anilino-9-acetaminophenylisonaphtho-phenazoniums.

Chlorid, $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{OCl}$

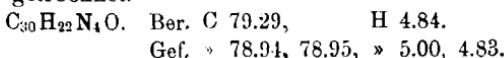


Eine mit etwas überschüssigem Anilin versetzte Lösung von 3 g 9-Acetaminophenylisonaphtho-phenazoniumchlorid in 100 ccm Alkohol wurde nach 14-tägigem Stehen von den ausgeschiedenen, dunkelblauen, kupferglänzenden Prismen abfiltrirt, diese gepulvert, mit siedendem Wasser aufgelöst, filtrirt und das Filtrat mit etwas Salzsäure versetzt. Sofort scheidet sich das reine Chlorid in prächtig kupferglänzenden

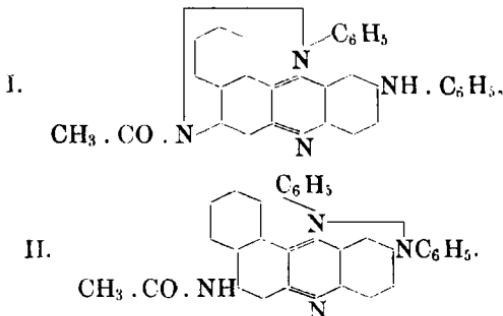
Täfelchen fast vollständig aus, welche, in kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich gut in siedendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Diese Lösungen sind dunkelblau gefärbt. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner, auf Wasserzusatz in Blau übergehender Farbe. Die Bestimmung des Chlors in dem bei 100° getrockneten Salze ergab das folgende Resultat:



Die Base, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$, fällt auf Zusatz von wässriger Natriumcarbonatlösung zur wässrigen Lösung des Chlorids in feinen, dunkelblauen, in Wasser fast unlöslichen Nadelchen aus und wurde bei 125° zur Analyse getrocknet.

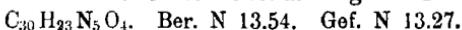


Es liegt also die anhydrische Form vor, wobei die Wahl zwischen den beiden folgenden Structurformeln bleibt:



Nach Formel I läge ein »Prasindon«-artiges, nach Formel II ein »Rosindon«-artig constituirtes Anhydrid vor. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln lässt sich einstweilen nicht treffen.

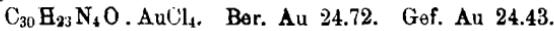
Das Nitrat, $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{NO}_3$, aus dem Chlorid mit verdünnter Salpetersäure gefällt, bildet feine, blaue, in Wasser fast unlösliche Nadeln. Es wurde zur Stickstoff-Bestimmung bei 125° getrocknet.



Das Platin-Doppelsalz bildet dunkelblaue, in Wasser unlösliche, mikroskopische Krystalle und wurde, bei 120° getrocknet, analysirt.



Das Gold-Doppelsalz gleicht dem Platinsalz. Bei 130° getrocknet, gab es:



Genf, 31. December 1898. Universitätslaboratorium.