

den oben angegebenen Bedingungen das *o*-Chlor-*p*-nitranisol, welches in langen weissen Nadeln krystallisiert, die bei 95° schmelzen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Das *p*-Chloranisol liefert das *o*-Nitro-*p*-chloranisol, welches in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisiert, bei 98° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus *m*-Chloranisol entsteht unter denselben Bedingungen ein Nitroderivat, das in langen gelblichen Nadeln krystallisiert und ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

412. F. Kehrmann und P. Filatoff: Ueber das achte und neunte Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 9. October.)

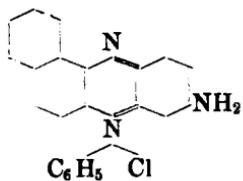
Phenyl-naphthophenazoniumnitrat geht durch 3- bis 4-stündige Behandlung mit überschüssiger, hoch concentrirter Salpetersäure bei 0° in ein Gemisch von Nitrokörpern über, aus welchem zwei Mononitro-Derivate als die Hauptproducte isolirt und durch Reduction [in die entsprechenden Amine übergeführt werden konnten.

Die Nitrokörper sind zunächst nicht eingehender studirt, sondern in einigermaassen gereinigtem Zustande direct der Reduction unterworfen worden. Dagegen sind die Amine vollkommen rein dargestellt und als chemische Individuen mit voller Sicherheit charakterisiert worden. Die Salze derselben besitzen die Zusammensetzung der Rosindulin-Salze, sind jedoch von diesem, sowie von sämmtlichen, bisher bekannten Isomeren desselben verschieden, wodurch einige Möglichkeiten für ihre Constitution eliminiert werden.

Ueber Anhaltspunkte zur Beurtheilung ist unter dem Kapitel »Constitution« weiter unten Einiges gesagt.

Nitrirung von Phenylnaphthophenazoniumnitrat.

Das Nitrat wurde nach früher¹⁾ gemachten Angaben aus dem Nietzki-Otto'schen Isomeren des Rosindulins der Formel



durch Entamidiren dargestellt.

Je 10 g desselben wurden, gut getrocknet, in 50 ccm stärkste, auf 0° abgekühlte Salpetersäure portionsweise eingetragen. Das Salz

¹⁾ Diese Berichte 29, 2969.

löste sich ohne Gasentwicklung rasch zu einer anfangs dunkelrothen, schnell dunkel-braungelb werdenden Flüssigkeit auf. Nach zwei- bis drei-stündigem Stehen in Eis verdünnt man die Lösung vorsichtig durch allmählichen Zusatz kleiner Stückchen Eis, wodurch bald ein bleibender, anfangs harziger, durch Reiben bald krystallinisch werden der Niederschlag entsteht. Man fährt mit dem Zusatz von Eis fort, bis dadurch keine Vermehrung der Ausscheidung mehr hervorgerufen wird und der Niederschlag deutlich krystallinisch geworden ist. Nun wird abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen, wobei ein Theil des Niederschlags im Kolben haften bleibt. Der abgesaugte Anteil wird in den Kolben zurückgebracht und das Ganze mit soviel Alkohol übergossen, dass dieser während des Schüttelns sämtliche harzig gebliebenen Partien aufzulösen vermag, während die krystallinischen Theile nicht nur ungelöst bleiben, sondern an Menge zunehmen in Folge Krystallinischwerdens neuer Anteile. Man erwärmt nun bis auf 60°, kühlt auf 0° ab und saugt nach 1/4 Stunde die krystallinische Ausscheidung ab, welche man mit kleinen Mengen eiskalten Alkohols wäscht. Die Krystalle bestehen grösstenteils aus dem schwerlöslichen Nitrat eines der beiden Mononitro-Derivate und sind zur Weiterverarbeitung genügend rein.

Filtrat und Waschalkohol werden vereinigt und tropfenweise Aether zugesetzt, bis eine bleibende, harzige, dunkle Ausscheidung beginnt. Man lässt absitzen, decantirt ab, erzeugt durch erneuten Aether-Zusatz eine nochmalige dunkle Ausscheidung und wiederholt dieses mit der jedesmal abdecantirten Flüssigkeit so oft, bis die Ausscheidung heller, braun und durchsichtig und die darüber stehende Flüssigkeit goldgelb und klar ist. Nun wird mit sehr viel Aether versetzt und 24 Stunden sich selbst überlassen.

Die Hauptmenge des leichtlöslichen Nitrats des zweiten Nitro-Derivates hat sich alsdaun in Gestalt gelber, undeutlich krystallinischer Krusten abgeschieden. Dieselben sind nach dem Abdecantiren der Mutterlauge zur Weiterverarbeitung ebenfalls genügend rein. Die dunklen Zwischenfractionen enthalten noch gewisse Mengen des schwerlöslichen Nitrats, welches man daraus durch Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Aether isoliren kann. Die beiden so isolirten Hauptfractionen der Niträte machen zusammen bis 90 pCt. der Theorie aus, sodass die in den Mutterlaugen verbliebenen Anteile wohl nur bei Verarbeitung sehr grosser Mengen einer weiteren Trennung und Reinigung unterworfen werden könnten.

Das schwer lösliche Nitrat ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig mit citronengelber Farbe, weit leichter in der Hitze löslich. Fluorescenz ist nicht zu bemerken. Durch Kochen der Lösung tritt Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

Das leichter lösliche Nitrat ist ebenfalls citronengelb und löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol. Wenig Aether erzeugt in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag, während durch viel Aether ziemlich vollkommene Fällung eintritt. Auch dieses Nitrat zeigt in Lösung keine Fluorescenz und wird durch Kochen zerstört, ein Verhalten, welches übrigens sämmtliche, bisher bekannte Nitro-Derivate der Azoniumkörper zeigen, sodass deren Reindarstellung immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Wir haben uns aus diesem Grunde mit Versuchen dazu nicht weiter aufgehalten und sind direct zur Reduction geschritten, da zu hoffen war, dass die entsprechenden Amine beständigere, wohl charakterisierte Substanzen darstellen würden. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist diese unsere Hoffnung nicht getäuscht worden.

Reduction des schwer löslichen Nitrats.

10 g desselben wurden in einem Kölbchen in ungefähr 50 ccm Alkohol vertheilt und in Anteilen soviel concentrirte Lösung von Zinnchlorid in starker Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur hinzugefügt, bis die wiederholt umgeschüttelte Reactionsmasse auch nach einigem Stehen keine Veränderung mehr zeigte. Unter deutlicher Selbsterwärmung ging die Reduction der Nitrogruppe vor sich, indem bald ein dunkelgrüner, schliesslich dunkelbrauner Krystallbrei entstand.

Nach 1—1 $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reduction beendet, was man daran erkennt, dass die Masse erkaltet, braun wird und sich in Berührung mit Luft unter Grünfärbung oxydirt. Die ausgeschiedenen dunkelbraunen Krystalle, das Zinn-Doppelsalz des Leuko-Aminokörpers wurden abgesaugt und so lange mit kleinen Mengen kaltem salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, bis die Mutterlauge entfernt war. Letztere schied gewöhnlich nach Zusatz von Salzsäure während des Stehens noch eine geringe, bedeutend weniger reine Krystallisation aus, deren Verarbeitung nicht lohnte.

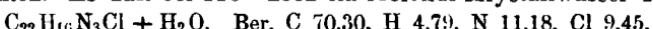
Dagegen ist die recht beträchtliche erste Ausscheidung des Leuko-Zinndoppelsalzes sehr rein. Dieselbe wurde nach folgendem Verfahren in das Chlorid des neuen Aminophenylnaphtophenazoniums verwandelt. Man brachte den Krystallbrei in einen Kolben von ca. 1 L, setzte 100 ccm eines Gemisches von 25 Theilen Alkohol und 75 Theilen Wasser hinzu und erhitze unter Durchsaugen von Luft längere Zeit zum Sieden. Hierbei wird das Doppelsalz unter Abscheidung von unlöslichem Zinnhydroxyd zum Theil zersetzt, das Chlorid des Leukokörpers geht in Lösung und wird in dieser rasch zum Farbstoff oxydirt, indem sich die Flüssigkeit schnell intensiv blaugrün färbt. Da hierbei gleichzeitig Salzsäure frei wird, so geht die Reaction nicht zu Ende. Daher lässt man nach einstündigen Erhitzen absitzen, giesst die grüne Lösung durch ein Faltenfilter vor-

sichtig ab, fügt zum Rückstand im Kolben von Neuem 100 ccm des verdünnten Alkohols und wiederholt dieses Auskochen und Abfiltriren so oft, bis der ungelöste Rückstand aus rein hellgrauem Zinnhydroxyd besteht.

Die vereinigten, dunkelgrünen, alkoholischen Extracte neutralisiert man zunächst durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat-Lösung bis zur schwach sauren Reaction, lässt den Alkohol durch mehrätiges Stehen an der Luft in einer flachen Schale verdunsten und salzt dann mit festem Kochsalz den Farbstoff aus. Derselbe besitzt Neigung zum ölförmigen Ausfallen, wird jedoch beim Reiben und Schütteln sandig krystallinisch. Man saugt die Krystalle ab, löst in wenig heißem Wasser, filtrirt die grünlich-blaue Lösung und vermischt mit dem gleichen Volum einer gesättigten Kochsalzlösung. Nach 24 Stunden hat der Farbstoff sich in sehr reinem Zustande in Gestalt violettglänzender kleiner Prismen grössttentheils ausgeschieden. Der Rest kann aus der Mutterlauge mit festem Natriumnitrat als Nitrat fast vollkommen gewonnen werden. Beide Salze, Chlorid wie Nitrat, wurden nochmals aus siedendem Alkohol einmal umkrystallisiert und daun zur Analyse bei 110° getrocknet.

Iso-Rosindulin No. 8.

Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$. Das aus Alkohol krystallisierte, vollständig reine Salz bildet violet-metallisch glänzende, kurze Prismen, welche sich in Wasser mit grünlich-blauer, in Alkohol mit rein grüner Farbe auflösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist goldgelb und geht auf Wasserzusatz über Gelb in Grün und durch Neutralisation in Blau über. Keine dieser Lösungen, welche bitter schmecken, zeigt Fluorescenz. Nach den analytischen Resultaten liegt ein mit Rosindulinchlorid isomeres Chlorid vor, das achte der bisher bekannten. Es hält bei 110° noch ein Molekül Krystallwasser zurück.



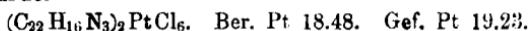
Gef. » 70.40, » 5.03, » 11.27, » 9.75.

Die Lösung dieses Chlorids giebt mit vielen Metallsalzen, sowie mit Salpetersäure, Nitraten, Bichromaten u.s.w. schwer- bis nicht-lösliche krystallinische Niederschläge. Von diesen sind die folgenden analysiert worden.

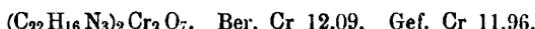
Nitrat, $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$, bildet, aus Alkohol krystallisiert, concentrisch gruppierte, violet glänzende, kleine Prismen, in kaltem Wasser wenig, weit mehr in siedendem löslich.



Platin-Doppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, ist ein in Wasser kaum lösliches, grünschwarzes Pulver, welches zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.



Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, dunkelgrünes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver, zur Analyse bei $110 - 120^\circ$ getrocknet.

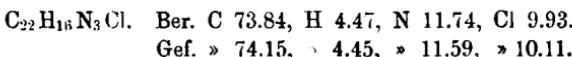


Reduction des leichtlöslichen Nitrats.

Diese Operation wurde genau so ausgeführt, wie die Reduction des schwer löslichen Nitrats. Man erhält ebenfalls ein gut krystallisiertes Zinn-Doppelsalz des Leuko-Körpers, welches nach dem beschriebenen Verfahren in das Chlorid des Farbstoffes verwandelt werden konnte. Letzteres wurde aus Alkohol schliesslich in deutlich ausgebildeten, langprismatischen Krystallen von fast der gleichen Farbe wie das Isomere erhalten.

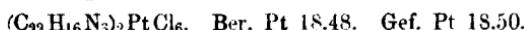
Iso-Rosindulin No. 9.

Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Cl$. Das aus Alkohol krystallisierte, völlig reine Salz löst sich leicht in Wasser mit dunkelblauer, etwas in's Violette ziehender, in Alkohol dagegen mit blaugrüner Farbe auf. Es ist in beiden Lösungsmitteln leichter löslich, als Isorosindulin-chlorid No. 8. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, durch Verdünnen über Gelb in Violettblau übergehender Farbe. Die Analyse zeigt, dass auch hier ein mit Rosindulinchlorid isomeres Salz vorlag, womit deren Zahl auf neun ansteigt.



Auch die wässrige Lösung dieses Chlorids giebt mit Platinchlorid, Bichromaten, Jodkalium u. s. w. schwer- bis nicht-lösliche, krystallinische, dunkelblaugrün gefärbte Niederschläge. Von diesen wurden die folgenden analysirt.

Platin-Doppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$, ist ein dunkelblauer krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



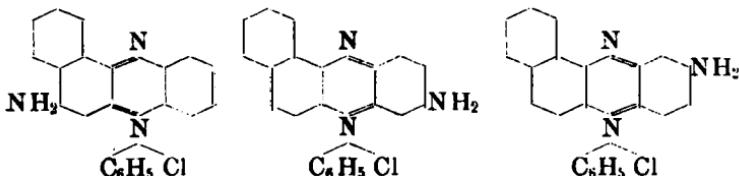
Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$, grüner, krystallinischer, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag.



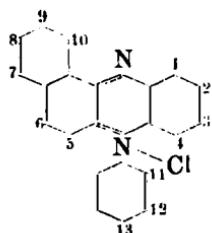
Constitution der Isorosinduline Nr. 8 und 9.

Dieselbe kann mit Hülfe der heute vorliegenden Mittel zwar noch nicht genau bestimmt werden; jedoch kann die Anzahl der an und für sich vorhandenen Möglichkeiten ziemlich eng begrenzt werden.

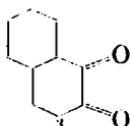
Da sich beide neuen Isomeren vom Phenylnaphtophenazonium ableiten, von welchem 13 Aminoderivate möglich und 3 bekannt sind, nämlich die folgenden:



so reducirt sich die Anzahl der Möglichkeiten zunächst auf 10. Nun ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Nitrogruppe in das am Stickstoff befindliche Phenyl eintritt, sehr gering und zwar deswegen, weil es bekannt ist, dass die Gegenwart einer Aminogruppe in diesem Phenyl auf die Farbe der Azoniumkörper nur einen minimalen Einfluss hat. Im Gegentheil ist aber hier dieser Einfluss enorm gross, grösser als in allen bekannten Fällen. Schliesst man danach diese drei Möglichkeiten aus, so bleiben noch 7 übrig. Fragt man sich nun, welche von diesen 7 die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben, so kommen nach dem Schema

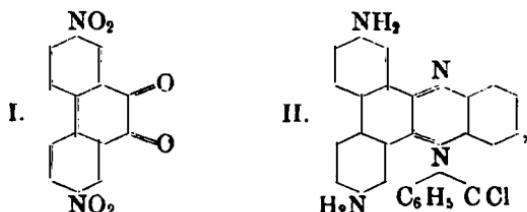


hauptsächlich die Stellen 1, 4 und 5 in Betracht. Für dieselben spricht die Thatsache, dass im β -Naphtochinon



bei der Behandlung mit Salpetersäure die Nitrogruppe in die Stelle 3 geht. Dieser Stelle entsprechen im Azoniumkern die erwähnten Stellen 1, 4 und 5, falls man die Verlegbarkeit der Doppel-Bindungen berücksichtigt. Zu Gunsten dieser Annahme fällt sodann noch der Umstand in's Gewicht, dass die Einführung einer Aminogruppe in Ortho-Stellung zum Azin- oder Azonium-Stickstoff in der That die Farbe nach Grün zieht, wie das Beispiel des kürzlich beschriebenen grünen Isophenosaframins zeigt. Es ist aber auch denkbar, dass der

zweite Naphtalinkern, also eine der Stellen 7, 8, 9 und 10 bei der Nitrirung beteiligt, ist. Phenanthrenchinon liefert durch Nitrieren ein Dinitroderivat der Formel I,



aus welcher eine grün gefärbte Azonium-Verbindung der Formel II erhalten wurde. Dieselbe ist in der folgenden Mittheilung beschrieben.

Weitere Versuche werden die Richtigkeit obiger Schlussfolgerungen ergeben müssen.

Genf, Universitätslaboratorium. September 1899.

**413. F. Kehrmann und Zenaide Kikine:
Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.**

(Eingegangen am 9. October.)

Phenanthrenchinon liefert durch entsprechende Behandlung mit rauchender Salpetersäure mehrere Nitroderivate¹⁾, von denen hauptsächlich ein Mono- und ein Di-Derivat isolirt worden sind. Wir haben ein bei 161—162° schmelzendes Mononitroproduct in annähernd reinem Zustande und ein bei 279° schmelzendes Dinitroproduct erhalten. Letzteres war leicht vollkommen zu reinigen und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Graebe²⁾ beschriebenen Körper überein. Dagegen konnte das von Anschütz beschriebene Mononitrophenanthrenchinon vom Schmp. 257° nicht erhalten werden. Das Nähere über diese Nitroderivate findet sich in der Dissertation des Einen von uns. Hier soll darauf nicht näher eingegangen und lediglich die daraus mittels Phenyl-*o*-phenylen-diamin erhaltenen Azoniumverbindungen beschrieben werden.

¹⁾ Anschütz und Schultz, diese Berichte 9, 1404; Schmidt, diese Berichte 12, 1156; Strasburger, diese Berichte 16, 2346; Schultz, Ann. d. Chem. 203, 108.

²⁾ C. Graebe, Ann. d. Chem. 167, 144.