

säure versetzte Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol weggekocht, nochmals heiß filtriert und aus dem goldgelben Filtrat durch Ammoniak das Diphenylaminderivat ausgefällt. Zur Reinigung wurde dieses schliesslich noch einmal aus viel siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhielt so gelbrothe Nadeln vom Schmp. 103°. Zur Analyse reichte die erhaltene geringe Menge leider nicht aus, die Eigenschaften des Körpers lassen indessen keinen Zweifel an seiner Natur zu, und die weiteren Versuche werden sich vor Allem auf die Verbesserung der Ausbeute zu erstrecken haben.

Genf, Juli 1901. Universitätslaboratorium.

472. F. Kehrmann und Emil Ott: Ueber das 14. Isomere des Rosindulins.

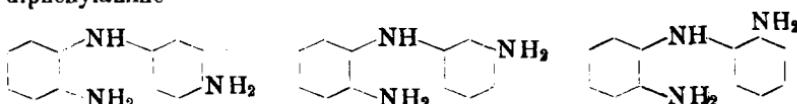
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Die bisher dargestellten dreizehn Isorosinduline enthalten die Amino-Gruppe entweder im Naphtalinkern oder Benzolkern des Naphtophenazins, dagegen war von denjenigen sechs, welche diese Gruppe in dem an den Azonium-Stickstoff gebundenen Phenyl enthalten, noch kein einziges dargestellt.

Bereits bekannte Analogie-Fälle erlaubten es zwar, vorauszusehen, dass der Einfluss der an einer dieser sechs Stellen befindlichen Amino-Gruppe auf die Farbe der beiden Stammkörper, des Phenylnaphtophenazoniums und seines Isomeren, verhältnismässig gering, jedenfalls aber kleiner als in allen übrigen bereits studirten Fällen sich erweisen werde.

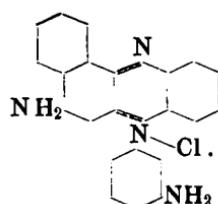
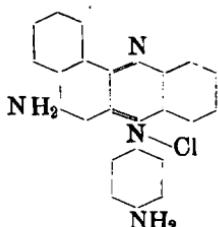
Immerhin war es doch wünschenswerth, die Richtigkeit dieser theoretischen Voraussetzungen durch Darstellung und Studium der betreffenden Farbstoffe zu prüfen und im Besondern zuzusehen: erstens, ob ein solcher Einfluss überhaupt messbar, und ferner, zutreffenden Falls, wie gross derselbe sich in jedem einzelnen Falle ergeben werde und nach welcher Richtung hin sich die Absorptionsverhältnisse ändern würden.

Von den in Betracht kommenden synthetischen Methoden schien diejenige von vornherein am aussichtsvollsten, welche auf der Condensation des β -Naphtochinons mit je einem der drei folgenden Diaminodiphenylamine

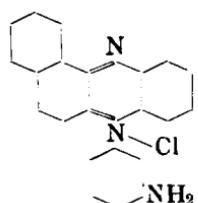
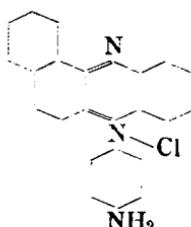


beruhen würde. Nachdem zunächst die Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung dieser bisher unbekannten Basen anfangs entgegenstellten, wenigstens für die beiden ersten, glücklich überwunden waren, scheiterte die Durchführung der Synthesen an dem Umstand, dass sich β -Naphtochinon unter keiner Bedingung auch nur einigermaassen befriedigend mit denselben zu Azonium-Verbindungen condensirt.

Dagegen zeigt sich ein zweiter Weg gangbar. 4-Amino- β -naphtochinon condensirt sich glatt mit beiden Aminen und liefert die beiden Amino-Rosinduline:

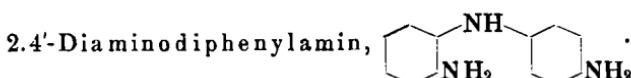


Aus diesen gelang es, nachdem die im Phenyl befindlichen Amino-Gruppen durch Acetyliren geschützt waren, die beiden anderen durch Entazotoren zu entfernen, sodass zwei der gesuchten neuen Isorosinduline, No. 14 und 15, resultirten.



Das Studium des Ersteren habe ich gemeinsam mit Hrn. Ott unternommen und theile die erhaltenen Resultate hier mit, während das 15. Isomere in der folgenden Arbeit¹⁾ beschrieben ist.

Experimenteller Theil.



Das Chlorhydrat dieses Körpers haben wir ohne Schwierigkeit durch Reduction des Nietzki-Witt'schen²⁾ Dinitrodiphenylamins

¹⁾ Kehrmann und Nüesch.

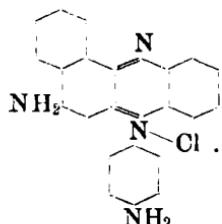
²⁾ Nietzki und Witt, diese Berichte 12, 1400 [1879].

vom Schmp. 211.5° mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure erhalten. Die fast farblose Reductionsflüssigkeit versetzt man mit verdünnter Salzsäure, kocht den Alkohol weg und vermischt mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure. Nach 24 Stdn. saugt man das Zinndoppelsalz ab, wäscht etwas mit verdünnter Salzsäure, löst die Krystalle in Wasser und giesst in überschüssige verdünnte Natronlauge. Die in Gestalt farbloser Oeltropfen grossentheils ausgeschiedene Base wird in Aether aufgenommen und am einfachsten mit gasförmiger Salzsäure das Chlorhydrat in farblosen Nadeln gefällt, abgesaugt und getrocknet. Man kann auch den Aether wiederholt mit wässriger Salzsäure ausziehen und die vereinigten Extracte in einem offenen, mit Trichter bedeckten Kochkolben so lange durch heftiges Einkochen concentriren, bis eine Krystallisation beginnt. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhält durch die gleiche Behandlung aus der Mutterlauge weitere Krystallisationen.

Die bei Gegenwart von viel freier Salzsäure erhaltenen, farblosen, langen, sich am Licht bald violet färbenden Prismen sind das Dichlorhydrat. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

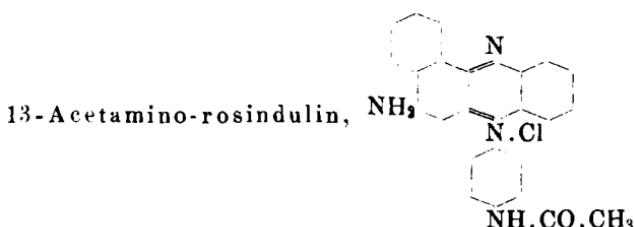
$C_{12}H_{15}N_3Cl_2$. Ber. N 15.44. Gef. N 15.74.

13.6-Diamino-phenyl-naphthonazoniumchlorid,



Ein Mol.-Gew. Dichlorhydrat, $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. 4-Amino-1.2-naphtochinon und die nötige Menge Alkohol, d.i. auf 5g Chinon etwa 100 ccm, werden auf dem Wasserbade so lange zu gelindem Sieden erhitzt, bis das Chinon in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit dunkelrothe Farbe angenommen hat. Man destillirt einen Theil des Alkohols ab und lässt erkalten. Nach 12—24 Stunden ist der grösste Theil des gebildeten Farbstoffs auskrystallisiert. Derselbe zeigt nach dem Absaugen und Waschen mit etwas kaltem Alkohol und schliesslich mit Aether die bereits früher¹⁾ beschriebenen Eigenschaften. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 60—70 pCt. der theoretischen. Das erworbene Präparat erwies sich ohne weitere Reinigung zur Verwandlung in das Monacetyldeervat geeignet.

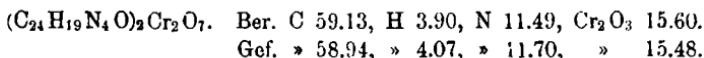
¹⁾ Diese Berichte 31, 3076 [1898].



Zur Darstellung des Chlorürs werden 5 g bei 100° getrockneten und fein zerriebenen Farbstoffs mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei resultiert, und das Gemisch in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweisem Schütteln sich selbst überlassen. Unter diesen Umständen tritt nur eine Acetylgruppe ein, und zwar in die am Phenyl befindliche Aminogruppe. Das Reactionsproduct wird abgesaugt, mit etwas kaltem Essigsäureanhydrid gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Abkühlen mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure versetzt. Das als ziegelrothes Krystallpulver fast völlig ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Das Salz wird so in Gestalt bronceglänzender, grosser, ziegelrother Krystallblätter erhalten, welche in kaltem Wasser und Alkohol wenig, weit mehr in siedendem mit rosindulinrother Farbe löslich sind. Die verdünnte alkobolische Lösung fluorescirt sehr stark ziegelroth. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung die zinnoberrote, flockig-kristallinische Base. Zur Analyse¹⁾ wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.



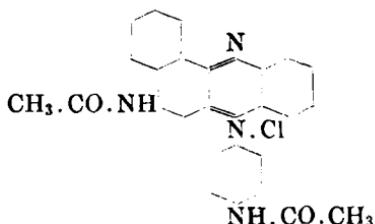
Das Bichromat, welches gelegentlich der Chlorbestimmung als Nebenproduct gewonnen wurde, bildet ein in Wasser unlösliches, zinnoberrothes, krystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.



Dass die am Phenyl haftende Aminogruppe acetylirt ist, geht daraus hervor, dass durch Eliminiren der anderen nicht Rosindulin, sondern ein bisher unbekanntes Isomeres desselben entsteht.

¹⁾ Die in der Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Ott ausgeführt.

13.6-Diacet-aminoindulin,



bildet sich sehr glatt durch kurzes Erwärmen des gepulverten Monoacetyl-derivates oder des Diamins mit Essigsäure-anhydrid zum Sieden, bei Gegenwart von etwas Natriumacetat. Sobald die Masse orangeroth geworden ist, kühlte man ab, verdünnt stark mit Wasser, filtrirt und versetzt mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Chlorid als fein kry-stallinischer Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser aus Alkohol umkristallisiert, aus welchem Lösungsmittel das reine Chlorid in goldgrün-glänzenden, blättrigen, orangegelben Krystallen anschiesst. Zur Analyse wurden diese gepulvert und bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{ClO}_2$. Ber. Cl 7.77. Gef. Cl 7.63.

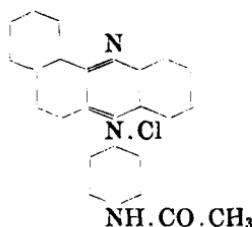
Das Bichromat bildet ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver und wurde zur Analyse bei $110-120^{\circ}$ getrocknet.

$(\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ber. C 58.97, H 3.96, N 10.58.

Gef. » 58.41, » 3.90, » 10.80.

Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in orange umschlägt. Die orangerote, alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz und wird auf Zusatz von Ammoniak violetroth, indem die Base frei wird.

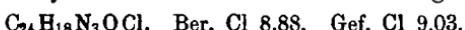
Acetyl-isorosindulinchlorid,



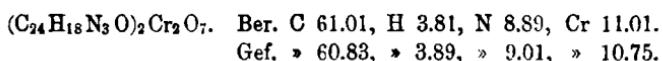
2 g Chlorid des letztbeschriebenen Monoacetylaminorosindulins wurden unter Eiskühlung in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 50 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure unter Schütteln aufgelöst und die blaugrüne Flüssigkeit so lange mit einer kalten, concentrirten, wässrigen Natriumnitritlösung titriert, bis Farbenumschlag in ein klares Blutroth erfolgt war. Dann wurde in dünnem Strahle unter steter äusserer Eiskühlung in das doppelte Volumen Alkohol gegossen, nach 5 Minuten die unter Stickstoffentwicklung orangegelb gewordene Lö-

sung mit etwas verdünnter Salzsäure und dann sofort mit concentrirter, wässriger Eisenchloridlösung so lange versetzt, bis der entstandene flockig-krystallinische, braunrothe Niederschlag des Eisendoppelsalzes sich nicht weiter vermehrte. Nun wurde abgesaugt und mit kalt gesättigter, wässriger Kochsalzlösung vollkommen ausgewaschen. Hierbei tritt Zersetzung des Eisendoppelsalzes ein, und es hinterbleibt das ziemlich reine, nur noch mit Kochsalz und einem harzigen Nebenproduct verunreinigte Chlorid auf dem Filter.

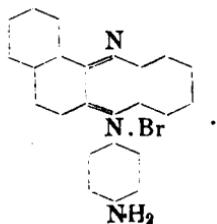
Nachdem durch vorsichtiges Waschen mit thunlichst wenig eiskaltem Wasser das Kochsalz möglichst entfernt war, wurde das Salz in wenig Alkohol kalt gelöst und durch fractionirtes Fällen mit Aether die harzige Substanz entfernt, wobei die filtrirte Lösung eine ziemlich helle, goldgelbe Farbe annahm. Nun würde mit dem mehrfachen Volumen Aether vermischt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, nach Verlauf welcher Zeit das Salz fast vollkommen auskristallisiert war. Der Aether wurde nun abgegossen, der Rückstand im Kolben mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge kalten Alkohols zum dicken Brei angeschlemmt, abgesaugt, mit Aether-Alkohol und schliesslich mit reinem Aether gewaschen. So wurde das Chlorid analysenrein in Gestalt goldgelber, blättriger Krystalle erhalten, welche in Alkohol und Wasser löslich sind. Diese Lösungen fluoresciren nicht merklich. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe, welche durch Wasserzusatz in gelb umschlägt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.



Das Bichromat, wie gewöhnlich erhalten, bildet ein orangefarbenes, in Wasser kaum lösliches Pulver und wurde bei 110° getrocknet.



Iso-Rosindulinbromid No. 14 (13-Amino-phenyl-naphtho-phenazoniumbromid),



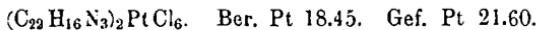
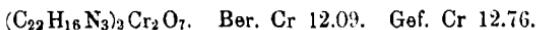
Das letztbeschriebene Acetylderivat wird in thunlichst wenig concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, mit Wasser bis zum Umschlagen der violetten Farbe in gelbroth versetzt und auf dem Wasserbade

während etwa einer Stunde erwärmt. Aendert sich hierbei die Farbe nicht weiter, so wird mit dem drei- bis vier-fachen Volumen kalten Wassers vermischt und die orangegelbe, deutlich bitter schmeckende Lösung mit festem Bromnatrium gesättigt. Hierdurch fällt nach kurzer Zeit das Bromid des Isorosindulins in Gestalt eines braunrothen, krystallinischen Pulvers fast vollkommen aus. Dasselbe wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit ganz wenig eiskaltem Wasser und schliesslich mit Aether gewaschen. So dargestellt, ist die Verbindung ganz rein, falls von reinem Acetyl derivat ausgegangen wird. Aus Wasser lässt sich das Salz nicht umkristallisiren, da beim Erwärmen der zunächst klaren, braungelben Lösung rasch Trübung und Ausscheidung eines rothen Zersetzungspfades eintritt. Die stark schwefelsaure Lösung kann dagegen längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, auf dem Wasserbade erhitzt werden. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in goldgelb umschlägt. Die nicht fluorescirende Lösung ist in dünner Schicht grünlich-gelb, in dicker dagegen braunrot gefärbt. Zur Analyse wurde das wie oben angegeben dargestellte Bromid bei 110° getrocknet.



Wegen der geringen Haltbarkeit der neutralen, wässrigen Lösung des Salzes wurden zur Darstellung des Bichromats und des Chloroplatinats angesäuerte Lösungen benutzt.

In Folge davon wurden abnorm zusammengesetzte Doppelsalze von zu hohem Chrom- resp. Platin-Gehalt erhalten. Dieselben waren zur Analyse bei 110° getrocknet worden.



Die Resultate erklären sich unter der Annahme, dass die Niederschläge Gemische der ein- und zwei-säurigen Salze sind, was mit Rücksicht auf deren Darstellungsweise sehr wahrscheinlich ist. Bemerkungen über das Absorptionsspectrum der alkoholischen Lösung des hier beschriebenen Isorosindulins finden sich am Schlusse der folgenden Mittheilung.

Genf, 25. Juni 1901. Universitätslaboratorium.