

Dieser Umstand könnte Veranlassung geben, die Verbindung als ein polymeres Diisonitril anzusprechen. — Die Bildung von Trimethyl-essigsäure beim Erhitzen mit Salzsäure wäre dann auf Rechnung einer partiellen Umlagerung in Nitril zu setzen.

Die Versuche sollen bei Gelegenheit wieder aufgenommen werden, um diese Frage weiter aufzuklären.

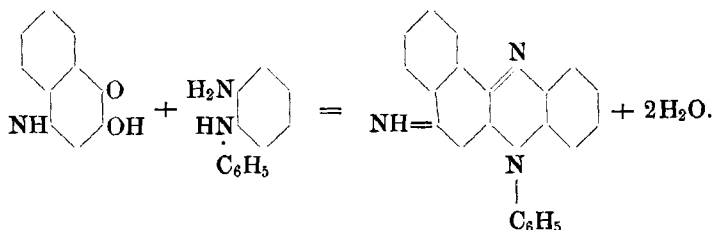
### 346. F. Kehrman und J. Messinger: Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen.

II. Abhandlung: »Zur Konstitution der Eurhodine und Eurhodole«.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Juni.)

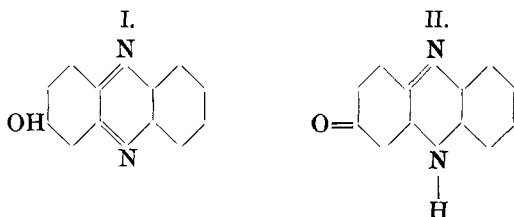
In unserer ersten Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass Oxyparachinone und Oxyparachinonimide mit Phenyl-*o*-phenylendiamin unter Bildung von Indulinderivaten reagiren. So entsteht aus Oxynaphtochinonimid und der genannten Base das Rosindulin nach folgender Gleichung:



Bei der Einwirkung von alkylirten Orthodiaminen auf Oxynaphtochinon findet keine Verschiebung des Hydroxylwasserstoffs statt; eine solche muss dagegen zur Erklärung der ganz analogen Bildungsweise der Eurhodole aus Oxynaphtochinon und nicht alkylirten *o*-Diaminen dann angenommen werden, wenn man diese Eurhodole als Oxyazine betrachtet (Formel I), während diese Annahme für die bereits früher von dem Einen von uns in Erwägung gezogene Auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 584.

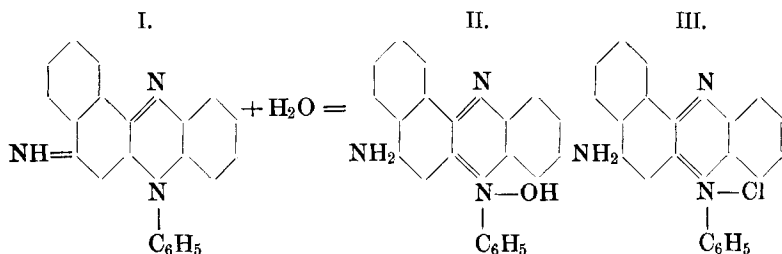
fassung der Eurhodole als Chinonimidderivate (Formel II) nicht notwendig ist:



Fischer und Hepp <sup>1)</sup> führen gegen letztere Formel die Thatsache ins Feld, dass die den Eurhodolen entsprechenden Eurhodine diazotirbar sind, halten es aber für wahrscheinlich, dass Tautomerie vorliege, während Nietzki und Hasterlik <sup>2)</sup> neulich einige Argumente zu Gunsten der Hydroxyl- und Amidformel geltend machten, welche durch die vorliegende Arbeit widerlegt sind.

Zunächst wiegt die Thatsache der Diazotirbarkeit der Eurhodine aus dem Grunde nicht viel, weil auch das Rosindulin und seine Homologen, welche nach Fischer und Hepp der Chinonimidformel entsprechen, in saurer Lösung diazotirbar sind <sup>3)</sup>.

Man muss demnach allerdings annehmen, dass die Eurhodine, wie das Rosindulin, eine Amidogruppe enthalten, aber dieses Muss gilt nur für die Salze dieser Basen. Die Diazotirbarkeit des Rosindulins erklärt sich leicht, wenn man dessen Salze von einer Base der folgenden Formel II ableitet, welche eine Amidogruppe enthält, während das freie Rosindulin ohne Zweifel der Chinonimidformel I entspricht:



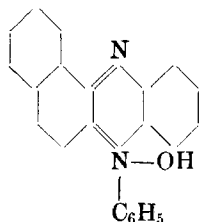
Das Chlorhydrat des Rosindulins entspricht dann der Formel III; es ist das Salz einer amidirten Azoniumbase, eines Saffranins. Es liegt nun nahe, diese für die Rosinduline gar nicht zu umgehende Theorie auf die Eurhodine auszudehnen. Durch Entazotirung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2788.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 1337.

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung.

Rosindulins muss man, wenn diese Theorie richtig ist, zu einer Azoniumbase von folgender Formel gelangen:



Dieser Körper sollte sich andererseits synthetisch aus  $\beta$ -Naphthochinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin darstellen lassen. Wir werden es versuchen, den Beweis in dieser Art zu führen.

Wie wir zeigen werden, ist es uns gelungen, die Tautomerie der sich vom Oxynaphthochinon ableitenden Eurhodole, welche von Anfang an der schwebenden Discussion an von uns für sehr wahrscheinlich gehalten wurde\*), wie wir glauben einwandfrei zu beweisen, und damit die letzte Schwierigkeit zu beseitigen, welche der Zusammenfassung der sämtlichen Azin- und Oxazinderivate unter einem einheitlichen Gesichtspunkt bisher noch im Wege stand.

Die von Otto N. Witt beobachtete Entstehung von Eurhodolen aus den Azinsulfosäuren durch die Alkalischemelze, welche Nietzki und Hasterlik als unvereinbar mit der Chinonimidformel gewisser Eurhodole betrachten, hat nach unserer Meinung keine Beweiskraft, da in der Alkalischemelze doch eine Umlagerung gewiss nicht unmöglich ist. Auch die von Nietzki und Hasterlik festgestellte Thatsache der gleichmässigen Verseifbarkeit des Diacetylderivates des Dioxy-

---

\*) Dieser Umstand scheint sowohl Hrn. O. Fischer, wie Hrn. R. Nietzki bisher entgangen zu sein. Wir gestatten uns daher, in dieser Beziehung sowohl auf unsere gemeinschaftliche Arbeit über die Indulone<sup>1)</sup> als noch im Besonderen auf die früheren beiden Abhandlungen des Einen von uns »Ueber Chinonimide und Amidochinone«<sup>2)</sup> hinzuweisen, aus welchen klar und deutlich hervorgeht, dass wir schon vor dem Erscheinen der betreffenden Publicationen der HHrn. O. Fischer und E. Hepp<sup>3)</sup> und Nietzki und Hasterlick<sup>4)</sup> nichts weniger als der Meinung waren, dass auf Grund unserer Versuche der Chinonimidformel mancher Eurhodine und Eurhodole irgend ein Vorzug vor der Hydroxyl- und Amidformel eingeräumt werden müsse. Vielmehr ging, wie bereits in der ersten Mittheilung über Chinonimide und Amidochinone ausgeführt ist, unsere Untersuchung von Anfang an darauf hinaus, die für möglich gehaltene Tautomerie derartiger Körper durch Versuche zu stützen, was uns durch die vorliegende Arbeit nun gelungen ist.

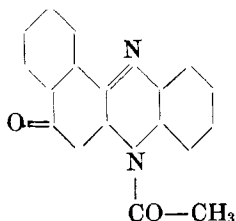
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 584.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 879 und 2446.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 2788.

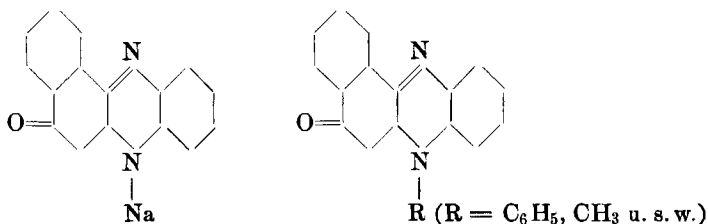
<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIV, 1337.

phenazins und analoger Substanzen beweist vorderhand nichts, da wir bis heute gar nicht wissen, wie sich in einem Acetylderivat der Formel



die an Stickstoff gebundene Acetylgruppe gegen Alkalien verhält, weil nämlich unzweifelhafte Fälle dieser Art unseres Wissens nicht bekannt sind. Aus dem Verhalten einer acetylierten Amidogruppe einen Schluss auf das Verhalten eines acetylierten Azinstickstoffs zu ziehen, ist zum mindesten sehr gewagt. Wir kommen nun zu unseren Versuchen.

Das  $\alpha$ -Naphteurhodol löst sich in verdünnter Natronlauge mit blutrother Farbe und wird durch concentrirte Lauge fast vollständig in Gestalt eines metallisch goldglänzende Blätter bildenden Natriumsalzes ausgefällt, welches in jeder Beziehung frappant an die krystallisirten Rosindulone erinnert. Wenn wir das Naphteurhodolnatrium von der Chinonimidformel ableiten, so zeigt sich die Analogie mit den Rosindulonen auch in den Formeln:



und das Metall erscheint an Stickstoff gebunden. Gelang es, in dieser Verbindung das Metall durch Alkyl zu ersetzen, so musste ein Rosindulon resultiren. Durch diese Ueberlegung war der Weg zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der  $\alpha$ -Naphteurhodole gewiesen, und dieselbe hat uns in der That zum Ziel geführt.

Man musste das Eurhodol alkyliren und das Product mit einem Rosindulon vergleichen, welches aus Oxynaphtochinon und einem entsprechend alkylierten *o*-Phenylendiamin nach der früher <sup>1)</sup> beschriebenen Reaction erhalten worden war. Da hat sich nun herausgestellt, wie wir es übrigens schon l. c. vorausgesagt hatten, dass bei der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 584.

Einwirkung von Jodmethyl auf Eurhodolnatrium zwei Aether entstehen, von welchen der eine identisch mit dem Rosindulon aus Oxynaphtochinon und Methylphenylendiamin ist, also das Methyl an Stickstoff gebunden enthält, während der andere Aether alle Eigenschaften des Naphtophenazins zeigt und ohne Zweifel das mit dem Methylrosindulon isomere Methoxynaphtophenazin ist.

Dieses Resultat beweist zur Genüge, dass erstens das  $\alpha$ -Naphteurhodol ein hervorragend desmotroper Körper ist, und macht es zweitens sehr wahrscheinlich, dass das Metall in dem Eurhodolnatrium an Stickstoff gebunden ist. In Folge davon ist Eurhodolnatrium von dem Methylrosindulon dem Aussehen nach kaum zu unterscheiden, während es mit dem Methoxynaphtophenazin nicht die mindeste Aehnlichkeit besitzt.

### Experimenteller Theil.

#### Methylrosindulon.

Vermischt man moleculare Mengen Oxynaphtochinon und Methylphenylendiamin <sup>1)</sup> in möglichst concentrirter alkoholischer Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit unter deutlicher Wärmeentwicklung dunkelroth und scheidet nach kurzer Zeit rothe nadelförmige Krystalle in bedeutender Menge ab. Nach 3—4 Stunden giesst man die Lösung ab, welche nach längerem Stehen noch etwas sehr unreines Product absetzt, und krystallisirt den zuerst ausgefallenen Antheil noch einige Male aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Benzol um, welches merkwürdiger Weise den Körper viel besser löst, als jedes der beiden Lösungsmittel allein. Man erhält so das Methylrosindulon in schön metallisch grün glänzenden zinnoberrothen Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich schwierig mit gelblich-eosinrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz lösen und bei 257 bis 259° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Salzsäurezusatz gelbroth und scheidet ein Chlorhydrat in braunen, grün glänzenden Nadeln ab, welche durch Waschen mit Wasser dissociirt werden. Die Lösung des Indulons in englischer Schwefelsäure ist dichroitisch, in dünnen Schichten graugrün, in dicken dunkelpurpurroth, und wird durch Verdünnen mit Wasser orange-gelb. Bromwasser fällt aus sauren alkoholischen Lösungen das unten beschriebene Bromderivat. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

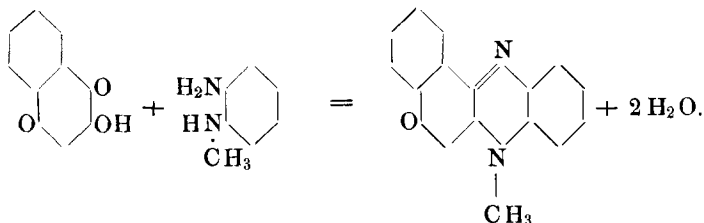
- I. 0.1870 g gaben 0.5370 g Kohlensäure (nach Messinger).
- II. 0.1354 g gaben 0.0597 g Wasser und 13.2 ccm Stickstoff bei 22° und 757.5 mm.

<sup>1)</sup> Ueber dasselbe werden wir bei anderer Gelegenheit berichten.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 78.46	78.32	—	
H 4.61	—	4.89	»
N 10.76	—	10.80	»

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs und Wasserstoffs nach der von Gehrenbeck <sup>1)</sup> modificirten Methode von Dumas, welche bei den vorliegenden Analysen zur Anwendung kam, wurde die Substanz, mit Kupferoxyd gemischt, im Bajonnet-Rohr im Kohlensäurestrom verbrannt, und nach beendeter Stickstoffentwicklung das gebildete Wasser durch einen Strom trockner Luft ins Chlorcalciumrohr übergetrieben. Zwischem dem zur Kohlensäureentwicklung dienenden Kipp'schen Apparat und dem Schwefelsäure-Trockenapparat wurde noch eine Röhre mit geschmolzenem und grob zerkleinertem Kaliumcarbonat eingeschaltet, um ein Uebergehen von Salzsäuredämpfen in das Verbrennungsrohr, welches den Wasserstoff erhöht hätte, unmöglich zu machen. Die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff nimmt kaum mehr Zeit in Anspruch wie eine gewöhnliche Stickstoffbestimmung, und die Bestimmung des Kohlenstoffs nach Messinger bringt alsdann den gar nicht hoch genug anzuschlagenden Vortheil mit sich, dass zur Gesamt-Elementaranalyse von stickstoffhaltigen organischen Substanzen nur ein einmaliges Arbeiten am Verbrennungssofen nothwendig ist. Wir gestatten uns daher, den Fachgenossen die Messinger'sche Methode der Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege <sup>2)</sup> besonders für schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen ganz angelegentlich in Erinnerung zu bringen. Die zur Füllung des Kipp-Apparates dienende Salzsäure war durch Auskochen und der Marmor durch Evacuiren von Luft möglichst befreit. Der Luftfehler wurde dadurch wie es bereits Hufschmidt <sup>3)</sup> im hiesigen Laboratorium festgestellt hat, auf ein Minimum reducirt, wie die vorliegenden Belege zeigen.

Die Bildung des Körpers entspricht folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1694.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2910 und XXIII, 2756.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1441.

Das Methylrosindulon ist in jeder Beziehung ein Analogon des früher beschriebenen Phenylrosindulons. Versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung mit soviel Bromwasser, bis die Lösung nach dem Umschütteln danach riecht und dann sofort mit überschüssiger Schwefligsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei eines schön eosinrothen Bromderivats, welches aus viel siedendem Eisessig in metallisch grünen Nadeln krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löst. Aus dieser Lösung wird durch wenig Wasser das Indulon sofort als zinnoberrother flockiger Niederschlag gefällt. Es besitzt kaum basische Eigenschaften und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer mit fuchsinrother Farbe auflöslich. Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des $\alpha$ -Naphteurhodols.

5 g aus Oxynaphtochinon und *o*-Phenylendiamin nach der früher von dem Einen von uns angegebenen Methode dargestelltes Eurhodol wurde, in Methylalkohol suspendirt, mit Natronlauge bis zur Lösung versetzt und nach Zusatz eines Ueberschusses von Jodmethyl einige Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem zwar neutrale Reaction eingetreten, aber das Eurhodol noch nicht vollkommen umgewandelt war, wurde nach nochmaliger Zugabe von Natronlauge und Jodmethyl noch zwei Stunden gekocht, nach welcher Zeit sich die Färbung der gelbroth gewordenen Flüssigkeit nicht mehr veränderte. Die nochmals mit etwas Lauge versetzte Lösung wurde nun stark mit Wasser verdünnt, wodurch ein aus den beiden Aethern bestehender rother undeutlich krystallinischer Niederschlag ausfiel, während eine sehr geringe Menge unverändertes Eurhodol in der alkalischen Flüssigkeit gelöst blieb. Zur Trennung der beiden Aether wurde der Niederschlag in 400 ccm siedenden Alkohols gelöst, mit 50 ccm rauchender Salzsäure vermischt und vorsichtig so lange mit kleinen Portionen Wasser versetzt, als dadurch eine Vermehrung des aus dem Oxyäther bestehenden, braungelben, nadlig krystallinischen, alsbald ausfallenden Niederschlags hervorgerufen wurde. Aus der nach einigem Stehen davon abgesaugten orangerother Lösung wurde das Indulon durch Ammoniak ausgefällt, der rothe flockige voluminöse Niederschlag nach dem Absaugen in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst, und nach Zusatz von einigen ccm rauchender Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen, wobei das Chlorhydrat des Indulons auskrystallisirte, während ein nicht untersuchtes Nebenproduct aufgelöst blieb. Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte und aus Alkohol-Benzol umkrystallisirte Base schmolz bei 257—259° und zeigte alle Eigenschaften des Methylrosindulons aus Oxynaphtochinon und Methyl-*o*-phenylendiamin. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität.

0.0874 g gaben 8.5 ccm Stickstoff bei 20° und 748 mm.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
N 10.76	10.81 pCt.

### Methoxynaphthophenazin.

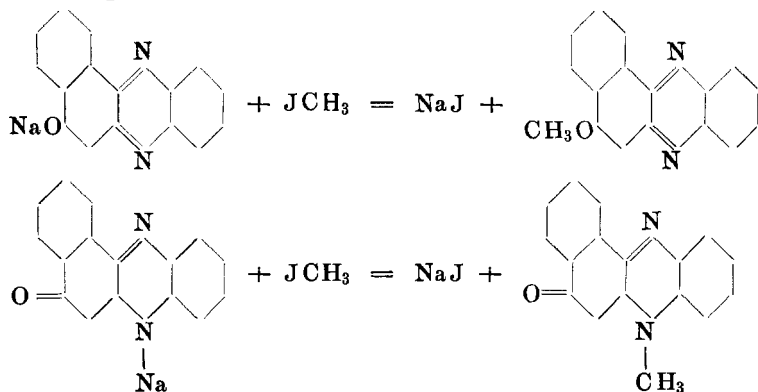
Der oben erwähnte noch unreine Niederschlag des Oxyäthers wurde unter Zusatz von etwas feingepulverter Thierkohle einigemal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So wurden centimeterlange hellgelbe glänzende spröde Nadeln erhalten, welche bei 176—177° schmelzen und höher erhitzt unter Bildung gelber, eigenthümlich nach Weinhefe riechender Dämpfe sublimiren. Die Substanz löst sich in englischer Schwefelsäure mit der intensiv gelben Farbe des Naphthophenazins und fällt auf Wasserzusatz vollkommen in feinen fast farblosen Nadelchen aus, hat demnach kaum basische Eigenschaften. Sie ist unlöslich in Alkalien, ziemlich gut löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Eisessig u. s. w. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

I. 0.1963 g gaben 0.5637 g Kohlensäure (nach Messinger).

II. 0.1337 g gaben 0.0601 g Wasser und 12 ccm Stickstoff bei 23° und 758 mm.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
	I. II.
C 78.46	78.32 — pCt.
H 4.61	— 4.99 »
N 10.76	— 10.60 »

Zusatz von Bromwasser erzeugt in der Lösung des Oxyäthers keine Veränderung, während das isomere Methyrosindulon damit sofort das oben beschriebene Bromderivat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften lieferte. Beide Aether entstehen in ungefähr gleichen Mengen. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Eurhodolnatrium verläuft also in der Hauptsache nach folgenden beiden Gleichungen:

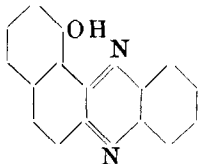




Die geschilderten Beobachtungen geben uns eine neue directe synthetische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Indulonen aus den Eurhodolen an die Hand.

Wir haben festgestellt, dass Benzylbromid mit Eurhodolnatrium schon in der Kälte reagirt, und werden auch versuchen, das Verhalten des Eurhodolsilbers gegen Halogenalkyle und Säurechloride zu prüfen.

Die tautomere Natur des  $\alpha$ -Naphteurhodols erscheint nunmehr bewiesen und damit ist jeder Zweifel an der Zulässigkeit der Chinonimidformel neben der Hydroxylformel für diese Substanz definitiv beseitigt. Es ist selbstverständlich und braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Chinonimidformel nur für solche Eurhodole und Eurhodine in Betracht kommen kann, welche eine Hydroxyl- oder Amidogruppe in *p*- oder vielleicht auch *o*-Stellung zu einem Azin-Stickstoff enthalten. Ein Eurhodol der folgenden Formel



kann nicht in der Chinonimid-Form gedacht werden. Etwas ganz Entsprechendes muss auch für die Saffranine Geltung haben.

Aachen, den 18. Juni 1891.

Anorganisches Laborat. der kgl. technischen Hochschule.

### 347. Edgar F. Smith und Frank Muhr: Elektrolytische Trennungen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Da sich nach Vornahme zahlreicher Versuche herausstellte, dass Gold durch den elektrischen Strom aus seinen Doppelsalzen mit alkalischen Cyaniden vollständig niedergeschlagen wird, versuchte ich festzustellen, von welchen Metallen Gold auf diese Weise getrennt werden kann. Frühere Untersuchungen<sup>1)</sup> ergaben, dass ein Strom von  $\frac{1}{100}$  Ampère Palladium nicht eher aus einer Cyankalium im Ueber-schuss enthaltenden Lösung ausscheidet, als bis derselbe sechsund-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journal XII, S. 252.