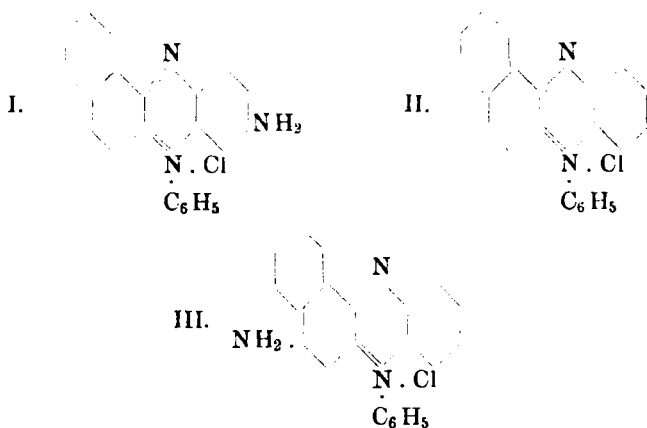


553. F. Kehrman und W. Schaposchnikoff:
Ueber die Azonium-Verbindungen aus Aposafranin, Rosindulin
und dessen Isomeren.

(Eingegangen am 28. December.)

Wie Einer von uns vor 3 Monaten¹⁾ mitgetheilt hat, verwandeln sich die Diazo-Verbindungen des Aposafranins, des Rosindulins und des sich vom Isonaphtophenazonium ableitenden blauen Isorosindulins durch Behandeln mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in Salze der den genannten Indulinen zu Grunde liegenden Azonium-Basen. Derselbe hat ferner in der Sitzung der Genfer Chemischen Gesellschaft vom 12. November in weiterer Ausdehnung seiner Versuche über die Entamidirung der Induline und Safranine die Mittheilung²⁾ gemacht, dass auch das vor längerer Zeit von Nietzki und Otto³⁾ aufgefundenen Isomere des Rosindulins von vermuthlich folgender Constitution (Formel I):



leicht entamidirt werden kann und dabei dieselbe Azonium-Verbindung (Formel II) liefert, welche kurz vorher aus dem Rosindulin (F. III) erhalten worden war⁴⁾.

Es musste uns danach ein wenig überraschen, aus dem letzten Hefte der Berichte⁵⁾ zu ersehen, dass die HHrn. Fischer und Hepp, von welchen Herr Fischer noch kurz vorher der Meinung war, die für die Azonium-Formel der Safranine sprechenden Gründe seien meistens aus der Discussion verschwunden⁶⁾, die Entamidirung des Nietzki-Otto'schen Isorosindulins unter Benutzung des von dem

¹⁾ Diese Berichte 29, 2316.

²⁾ Diese Berichte 21, 1598.

³⁾ Diese Berichte 29, 2759.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 2, 12, 96.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 2317.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 1370.

Einen von uns mitgetheilten Verfahrens¹⁾ ebenfalls ausgeführt haben, allerdings ohne diesbezügliche Analysen beizubringen.

Sie bestätigen insbesondere bei dieser Gelegenheit die Beobachtung des Einen von uns, dass die Salze des Phenylaphtophenazoniums durch Ammoniak in Rosindulin-Salze verwandelt werden²⁾, indem es ihnen gelang, die letztgenannte Base in einer Ausbeute von 50 pCt. der Theorie zu erhalten.

Wir hatten nun anfangs beabsichtigt, die Versuche über Entamidirung von Indulinen und Safraninen nach eingehender Durcharbeitung im Zusammenhang mitzutheilen, sehen uns aber durch die unerwartete Betheiligung der genannten Forscher an der Bearbeitung des neu erschlossenen Gebietes genöthigt, einen Theil unserer Resultate schon heute der Gesellschaft vorzulegen.

Phenylphenazonium-Salze.

Die Darstellung des Eisenchloriddoppelsalzes $C_{18}H_{13}N_2Cl + FeCl_3$ wurde im Wesentlichen nach der bereits mitgetheilten Methode ausgeführt. Dieselbe gelingt um so besser, je reiner das zu den Versuchen dienende Aposafrauin-Salz ist; mit unreinem Aposafrauin erhält man dagegen ein Doppelsalz, welches entweder gar nicht, oder doch nur in der Art gereinigt werden kann, dass man seine Lösung in viel heissem Eisessig so lange abkühlen lässt, bis sich ein Theil des Salzes als schwarze theerige Masse, welche die meisten Verunreinigungen einschliesst, abgesetzt hat, und in der überstehenden Flüssigkeit Krystalle erscheinen. In diesem Moment wird abgegossen und so nach längerem Stehen selbst aus ziemlich unreinem Material ein krystallisiertes Salz erhalten, welches nunmehr leicht durch Krystallisation aus wenig Eisessig vollkommen zu reinigen ist. Die theerige Masse liefert durch wiederholte gleichartige Behandlung bisweilen nochmals Krystalle.

Trägt man aber Sorge, solches Aposafrauin zu verwenden, welches durch die Acetylverbindung hindurch gereinigt ist, so erhält man ein Eisendoppelsalz, welches direct krystallisirt und zur Darstellung von Derivaten ohne Weiteres verwendet werden kann.

In ganz reinem Zustande bildet das Eisendoppelsalz hellrothbraune, glänzende, dicke Nadeln vom Schmp. 186° , welche in Wasser, siedendem Alkohol und Eisessig mit gelblich-rother Farbe leicht löslich, wenig löslich dagegen in kaltem Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in gesättigter wässriger Eisenchloridlösung, in 20 procentiger Salzsäure und in Aether sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab die folgenden Werthe:

¹⁾ Diese Berichte 29, 2316.

²⁾ l. c. 2317.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: C 47.47 H 2.85 N 6.15 Fe 12.30.

Gef. » » 47.33 » 2.78 » 6.52 » 12.27.

Phenylphenazoniumnitrat, $C_{18}H_{13}N_2 \cdot NO_3$.

5 g Eisendoppelsalz wurden in wenig kaltem Wasser gelöst, durch tropfenweisen Zusatz von kalter verdünnter Ammoncarbonatlösung bis zu eben sichtbarer alkalischer Reaction das Eisen ausgefällt, die Lösung in einige Tropfen verdünnte Salpetersäure hineinfiltrirt und mit festem reinem Natriumnitrat vollkommen gesättigt. Nach einigen Tagen hatte sich das Nitrat grossentheils in Gestalt körniger rothbrauner Krystalle ausgeschieden, welche abgesaugt, mit ganz wenig Wasser gewaschen und aus der eben ausreichenden Menge Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhielt so dicke, würfelförmige, braungelbe Krystalle vom Schmp. 192^0 , welche in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe leicht löslich sind und zur Analyse gepulvert und bei 110^0 getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_2 \cdot NO_3$.

Procente: C 67.71, H 4.08, N 13.16.

Gef. » » 67.60, » 4.26, » 13.17.

Das Chlorid $C_{18}H_{13}N_2Cl$ ist so leicht löslich, dass seine Darstellung bisher noch nicht ausgeführt werden konnte. Die Untersuchung des Jodids, Chromats und einiger Doppelsalze ist noch nicht beendet, ebenso die Bearbeitung einer Reihe von Derivaten, welche durch Einwirkung verschiedener Agentien auf die Salze des Phenylphenazoniums entstehen.

Phenylnaphtphenazonium-Salze.

Das Eisenchloriddoppelsalz, $C_{22}H_{15}N_2Cl \cdot FeCl_3$, entsteht sowohl aus dem Rosindulin¹⁾, wie auch aus dem Isorosindulin von Nietzki und Otto²⁾ durch Entamidirung. Besonders letztgenannte Darstellungsweise, welche auch von Fischer und Hepp benutzt worden ist, gestattete es uns, den Körper in beliebigen Mengen zu bereiten. Weit aus den grössten Theil des zur Darstellung nachstehend beschriebener Salze dienenden Materials haben wir so erhalten. Da wir dabei einige Beobachtungen von Interesse gemacht haben, gestatten wir uns, das zur Entamidirung angewendete Verfahren zu beschreiben.

Zur Darstellung des Chlorids des Nietzki-Otto'schen Isorosindulins haben wir das Product der Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl- β -naphtylamin mit viel Wasser verdünnt, vom Harz abfiltrirt, das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen und das abgesaugte Chlorid einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das so er-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2317. ²⁾ Diese Berichte 21, 1598.

haltene bronceglänzende Krystallpulver wurde, in möglichst wenig Eisessig kalt gelöst, mit soviel 50procentiger Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung schmutzig olivengrün war, und darauf unter Kühlen mit kaltem Wasser, mit concentrirter wässriger Natriumnitrit-Lösung bis zu dauerndem Farbumschlag in Dunkelblutroth titirt. Dann wurde in das doppelte Volum Alkohol gegossen, wobei die Flüssigkeit unter Stickstoff-Entwicklung gelbbraun wird, und nach Verlauf einiger Stunden mit Salzsäure und festem Eisenchlorid gefällt. Der gelbrothe krystallinische Niederschlag des Doppelsalzes wurde auf dem Filter zunächst mit Eisessig abgewaschen und sodann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Dieses Eisendoppelsalz, welches sich in allen Stücken mit dem zuerst aus dem Rosindulin erhaltenen und früher beschriebenen Salz identisch zeigte, wurde, bei 110° getrocknet, analysirt. Schmelzpunkt 202°.

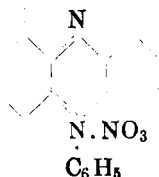
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: C 52.28, H 2.97, N 5.54.

Gef. » » 52.31, » 3.42, » 5.93.

Die Ausbeuten sind bei Einhaltung des beschriebenen Verfahrens fast quantitativ. Löst man aber das Isorosindulin in englischer Schwefelsäure, so erhält man eine schmutzig-violette Flüssigkeit, welche durch Verdünnen mit wenig Wasser einen kaum grün zu nennenden Farbenton annimmt. Erhitzt man die violette Lösung kurze Zeit, so erhält man bei nachherigem Verdünnen überhaupt keine grüne, sondern eine schmutzig-violette Lösung, die durch stärkeres Verdünnen nur etwas mehr rothstichig wird. Die dieser Erscheinung zu Grunde liegenden Vorgänge haben wir indessen noch nicht untersucht.

Phenylnaphtophenazoniumnitrat, $C_{22}H_{15}N_2 \cdot NO_3$.



5 g Eisenchloriddoppelsalz wurden in wenig warmem Wasser gelöst, abgekühlt und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoncarbonat-Lösung das Eisen eben ausgefällt. Dann wurde in einige cem. verdünnte Salpetersäure hineinflütrirt, und die rothgelbe deutlich fluorescirende Lösung mit festem reinem Natriumnitrat gesättigt. Das alsbald als gelbes Krystallpulver ausfallende Nitrat wurde einmal aus reinem Wasser umkrystallisirt, woraus es langsam in rothen compacten Krystallen anschoss. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol verwandelten sich dieselben in orangegelbe Blätter, welche gepulvert, bei 110° getrocknet und analysirt wurden. Schmp. 225°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2 \cdot NO_3$.

Procente: C 71.54, H 4.07, N 11.38.

Gef. » » 71.53, » 4.21, » 11.31.

Dieses Nitrat ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht mit orange gelber Farbe und deutlicher gelber Fluorescenz löslich, fast unlöslich in einer gesättigten Lösung von Salpeter.

Phenylnaphtophenazoniumchlorid-Platinchlorid,

$[C_{22}H_{15}N_2]_2PtCl_6$,

fällt aus der wässrigen Lösung des Nitrats durch Zusatz von Wasserstoff-Platinchlorid als ziegelrothes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver, welches, bei 110^0 getrocknet, analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{15}N_2)_2PtCl_6$.

Procente: Pt 19.00.

Gef. » » 19.00.

Phenylnaphtophenazoniumbichromat, $[C_{22}H_{15}N_2]_2Cr_2O_7$,

fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung des Nitrates als hochrothes, anfangs flockiges, bald krystallinisch werdendes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist und sich durch Glühen unter Hinterlassung von Chromoxyd zersetzt.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$.

Procente: Cr_2O_3 18.31.

Gef. » » 18.34.

Das Jodid, $C_{22}H_{15}N_2J$, fällt auf Zusatz von Jodkaliumlösung zur Lösung des Nitrates in Gestalt dunkelbrauner Nadelchen, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzende, fast schwarze Blätter verwandeln. Dieses Salz, wie das nachfolgend beschriebene Merkurichlorid-Doppelsalz wurden noch nicht analysirt. Letzteres bildet ein in Wasser kaum lösliches schön rothes Krystallpulver, und krystallisirt aus Eisessig in schönen Nadeln.

Die Einwirkung von Basen und von sonstigen Agentien auf die Phenylnaphtophenazonium-Salze wird eingehend studirt werden.

Die Versuche zur Entamidirung von Indulinen und Safraninen sind bereits weiter fortgesetzt und zunächst insbesondere auf die Nitroderivate des Rosindulins, ferner auf diejenigen Rosinduline übertragen worden, welche an Stelle des Phenyls Methyl oder Aethyl an Azin-Stickstoff gebunden enthalten. Auch aus dem käuflichen Tolu-Safranin lassen sich schön krystallisirende Azonium-Salze erhalten¹⁾.

Die Untersuchung des Isophenylnaphtophenazoniums ist von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn Helwig fortgesetzt worden, und eine Reihe von Salzen desselben, sowie die Einwirkung von Aminen auf dasselbe untersucht worden. Insbesondere ist festgestellt worden,

¹⁾ Hr. A. Wetter ist mit deren Untersuchung beschäftigt.

dass bei der Einwirkung von Orthoaminodiphenylamin-Salzen auf β -Naphtochinon neben den als Hauptproduct auftretenden Verbindungen des Isonaphtophenazoniums stets geringe Mengen von Naphtophenazonium-Derivaten entstehen. Letztere sind mit den aus den Rosindulinen durch Entamidung erhältlichen Producten identisch.

Genf. Universitätslaboratorium. 22. December 1896.

554. F. Garelli: Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Constitution der Tropanin- und Granatanin-Basen.

[Mitgetheilt von G. Ciamician.]

(Eingegangen am 28. December.)

In den letzten Jahren¹⁾ hat Hr. Garelli an der Hand eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmateriales gezeigt, dass Substanzen ähnlicher Constitution Lösungen bilden können, welche beim Erstarren anormale Gefrierpunkterniedrigungen aufweisen. Derartige kryoskopische Anomalien wurden bis jetzt fast ausschliesslich an cyklisch gebauten organischen Stoffen beobachtet und wurden auf die Ausscheidung fester Lösungen zurückgeführt. Es hat sich ergeben, dass die Bildung fester Lösungen von dem chemischen Charakter der dabei beteiligten Stoffe unabhängig und nur durch den gleichartigen Bau derselben bedingt ist, — daher bleiben additionelle Wasserstoffatome, soweit dieselben die cyklische Structur der Verbindung nicht aufheben, auf das kryoskopische Verhalten derselben ohne Einfluss.

Einkernige organische Stoffe sind in Benzollösung anormal: dies wurde am Pyrrol und Pyrrolin, Pyridin und Piperidin, Thiophen, Cyclopentadien u. s. w. bestätigt gefunden. Zweikernige Verbindungen vom Typus des Naphtalins sind dagegen in Benzollösung normal, und die kryoskopische Anomalie tritt in Naphtalinlösung auf: so zeigten Dihydronaphtalin, Chinolin, Isochinolin und Tetrahydrochinolin, Indol, Inden, Cumaron usw. zu geringe Gefrierpunkterniedrigungen. Dreikernige Stoffe vom Anthracen- oder Phenanthren-Typus sind normal in Benzol- und Naphtalinlösung, und tritt die kryoskopische Anomalie erst in Phenanthrenlösung auf, wie dies am Carbazol, Tetrahydrocarbazol, Acridin, Naphtochinolin, Fluoren und Diphenylenoxyd nachgewiesen werden konnte. Schliesslich wäre noch anzuführen, dass Verbindungen vom Diphenyltypus nur in Diphenyl, als Lösungsmittel verwendet, ähnliche abnorme kryoskopische Erscheinungen verursachen: Tetrahydrodiphenyl, Dipyridyle, Dithienyle wurden zur Bestätigung dieser Regel hier mit Erfolg geprüft. Wenn der gelöste

¹⁾ Zeitsch. f. physik. Chem., 13, 1: 18, 51 und 21, 113.