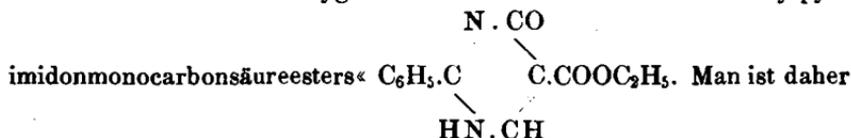


Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8N_2O_3$ .

Procente: N 12.96.

Gef. » » 12.74.

Die Eigenschaften dieser Substanzen stimmen überein mit denen eines schon früher von Ruhemann<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Benzamidin auf Dicarboxyglutaconsäureester erhaltenen »Phenylpyr-



Man ist daher wohl zu der Annahme gezwungen, dass bei der Einwirkung von Benzamidoxim auf Dicarboxyglutaconsäureester eine partielle Reduction des ersteren zu Benzamidin stattfindet, welches sich sodann in der oben erwähnten Weise condensirt und die Bildung des Phenylpyrimidonmonocarbonsäureesters erklärlich erscheinen lässt.

Ich beabsichtige in kurzer Zeit des Genaueren über den Verlauf dieser Reaction zu berichten.

**278. F. Kehrman und W. Schaposchnikoff.**  
**Ueberführung des Phenyl-phenazoniums**  
**in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto**  
**in Naphtophenosafranin.**

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. Mai von Herrn P. Jacobson).

**I. Phenosafranin aus Aposafrafin.**

Versetzt man die orangegelbe, alkoholische Lösung eines Acetyl-aposafrafin-Salzes, beispielsweise des Chlorürs, mit wässrigem Ammoniak und lässt unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden an der Luft stehen, so geht die anfangs intensiv blauviolette Farbe der Flüssigkeit schliesslich in ein klares Fuchsinroth über. Diese Lösung enthält Monacetyl-phenosafranin. Man hat nur nöthig mit Salzsäure anzusäuern und kurze Zeit zu kochen, um die Acetylgruppe abzuspalten. Verjagt man nun den Alkohol und dampft entsprechend ein, so krystallisirt Phenosafraninchlorid aus, welches sich in allen Eigenschaften mit dem aus Anilin und *p*-Phenylendiamin erhaltenen Product identificiren lässt.

Da die Phenazonium-Salze, wie früher mitgetheilt ist, durch Ammoniak in alkoholischer Lösung in Aposafrafin-Salze verwandelt

<sup>1)</sup> Ruhemann, diese Berichte 30, 820.

werden, so ist man nunmehr im Stande, einerseits Phenosafranin über Aposafrauin in Phenazonium überzuführen, andererseits umgekehrt dieses Letztere über Aposafrauin und dessen Acetyl-Derivat in Phenosafranin zurückzuverwandeln.

## II. Naphtophenosafranin aus dem Iso-Rosindulin von Nietzki und Otto.

Durch Erwärmen des Chlorids dieses Isorosindulins<sup>1)</sup> mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade erhält man das in orangegelben, messingglänzenden Blättchen krystallisierende Chlorid seines Acetyl-Derivates, welches sich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe und starker gelber Fluorescenz, in engl. Schwefelsäure mit violetter Farbe löst, und auch im übrigen dem Chlorür des Phenyl-naphtophenazoniums zum Verwechseln gleicht.

Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Ammoniak, so wird die anfangs violette Flüssigkeit unter Absorption des Luftsauerstoffs schnell intensiv roth und nimmt starke orangegelbe Fluorescenz an. Zur Vollendung der Oxydation leitet man eine halbe Stunde Luft durch die Flüssigkeit, verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser, vertreibt durch Kochen Ammoniak und Alkohol, filtrirt von ausgeschiedenen dunklen Flocken ab, versetzt die ponceau-rothe Flüssigkeit, welche das Chlorür des Mon-acetylnaphtophenosafranins in Lösung enthält, mit Salzsäure und Alkohol und kocht auf ein kleines Volum ein. Hierbei bleibt ein dicker Krystallbrei des Naphtophenosafraninchlorids, welcher nach dem Erkalten abgesaugt wird und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das so erhaltene Chlorid bildet kantharidengrüne Krystallkörner, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit bläustichig ponceau-rother Farbe und sehr starker orangegelber Fluorescenz auflösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine schön eosinrothe Nuance. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Verdünnen schmutzig-blau und dann rosenroth wird. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110–120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{17}N_4Cl$ .

Procente: C 70.87, H 4.56, N 15.03.

Gef. » » 70.71, 70.41, » 4.84, » 14.50.

Das Platin-Doppelsalz fällt aus der heissen wässrigen Lösung des Chlorids als dunkelrothes Krystallpulver und ist in Wasser fast unlöslich.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{17}N_4Cl)_2 + PtCl_4$ .

Procente: Pt 17.94.

Gef. » » 17.88.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2969 unten.

Das lufttrockene Chlorid enthielt ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{17}N_4Cl + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.61.

Gef. » » 4.40.

Endlich wurde noch das aus dem Acetylnaphtophenosafranin dargestellte Platin-Doppelsalz analysirt. Dasselbe fällt in Gestalt eines anfangs flockigen, langsam krystallinisch werdenden, rothbraunen Niederschlags aus und ist in Wasser unlöslich.

Analyse: Ber. für  $(C_{24}H_{19}N_4OCl)_2 + PtCl_4$ .

Procente: Pt 16.65.

Gef. » » 16.65.

Das Nitrat des Naphtophenosafranins fällt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in Gestalt grüner Nadeln, und ist in kaltem Wasser wenig, weit leichter in heissem löslich. Jodür, Mercurichlorid-Salz und Chromat sind in Wasser fast unlösliche braunrothe Niederschläge. Ammoniak und Alkalicarbonate erzeugen in verdünnten Lösungen keine Fällung, in concentrirten wird durch viel Alkalicarbonat das in Wasser leicht lösliche Carbonat in rothen Nadelchen ausgeschieden. Aetznatron fällt die Base als violettrothen Niederschlag, welcher in Aether mit ponceau-rother Farbe löslich ist. Sämmtliche löslichen Salze schmecken bitter.

Das Naphtophenosafranin steht in seinem Verhalten zwischen Phenosafranin und Magdala-Roth, nähert sich jedoch, seiner Formel entsprechend, in gedachter Beziehung mehr dem Phenosafranin, dem es in hohem Grade ähnlich ist.

### III. Schlussfolgerungen.

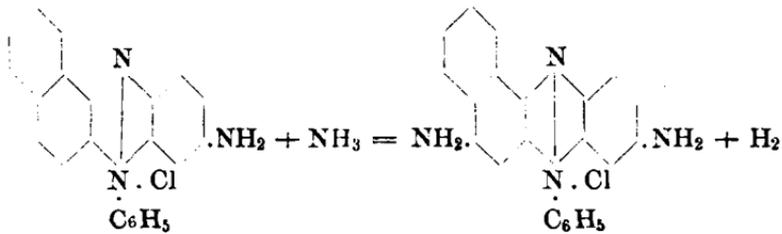
Die Acetyl-derivate des Aposafrafrans und des Nietzki'schen Isorosindulins verhalten sich gegenüber Alkalien und Aminen genau wie die Salze des Phenazoniums und des Naphtophenazoniums<sup>1)</sup>. Die Substitution findet an derselben Stelle des Moleküls statt, und es entstehen analoge Producte. Hieraus folgt nochmals unwiderleglich, dass diese Acetyl-Derivate Azonium-Verbindungen sind und den nicht substituirten Azonium-Verbindungen entsprechend constituirt sein müssen.

Hingegen lässt sich Acetyl-Rosindulin nicht direct amidiren; die alkoholisch-ammoniakalische Lösung desselben bleibt absolut unverändert.

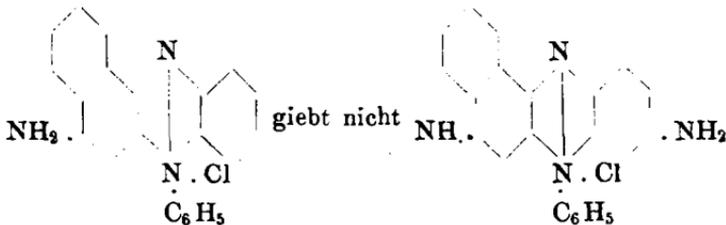
Die angeführten Thatsachen sind von, man darf wohl sagen, ausschlaggebender Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution der Azonium-Verbindungen, insofern der Annahme der gegenseitigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2316.

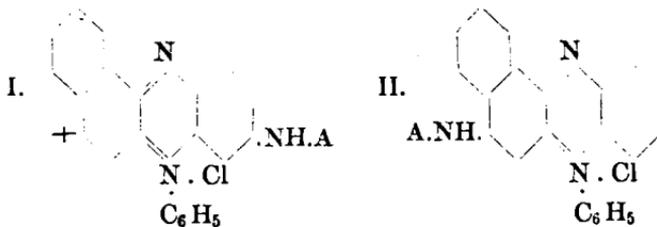
Bindung beider Azinstickstoff-Atome dadurch jeder Boden entzogen wird. Macht man diese Annahme, so ist nicht zu verstehen, warum Isorosindulin vermittelt Ammoniak in Naphtophenosafranin verwandelt wird,



während die Umwandlung des Rosindulins in Naphtophenosafranin nach der gleichen Methode nicht ausführbar ist.

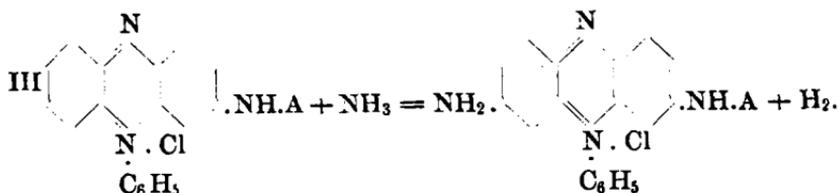


Der Verlauf der Reaction lässt sich dagegen voraussehen, falls man Acetylrosindulin und Acetylisosindulin als Derivate des  $\beta$ -Naphtochinons ansieht und deren Formeln folgendermaassen schreibt:



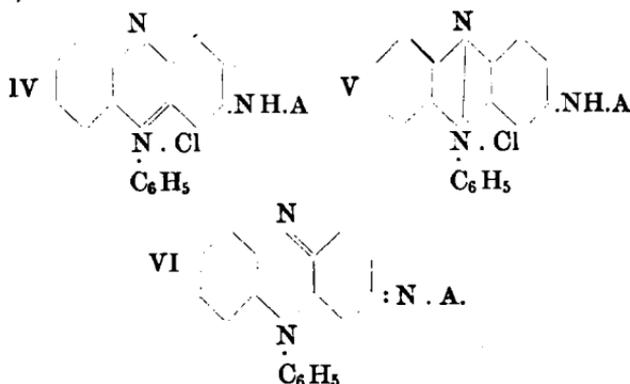
Es ist alsdann klar, dass nur das Acetylisosindulin (Formel I) zu einer solchen, dem  $\beta$ -Naphtochinon eigenthümlichen Reaction befähigt sein kann, weil das mit einem + bezeichnete reactionsfähige Wasserstoffatom dieses Chinons noch vorhanden ist. Im Acetylrosindulin (Formel II) ist dieses Wasserstoffatom bereits substituirt, und eine Beeinflussung irgend eines der im Benzolring befindlichen H-Atome durch die nicht dem gleichen Ring angehörende Chinon-Gruppe wäre ohne jede Analogie. In allen bekannten Fällen der Einwirkung von Alkalien oder Aminen auf Chinone werden nur solche Wasserstoff-Atome substituirt, welche sich in demselben Kern befinden wie die Chinon-Gruppe.

Eine ähnliche Ueberlegung ergibt für Acetyl-Aposafranin die Formel III:



Dieselbe erklärt allein dessen Ueberführbarkeit durch  $\text{NH}_3$  in Phenosafranin, während die an und für sich ebenfalls möglichen Formeln IV und V in Wegfall kommen.

Das Gleiche gilt für die parachinoide Formel von Fischer und Hepp VI, wie ohne weiteres einzusehen ist:

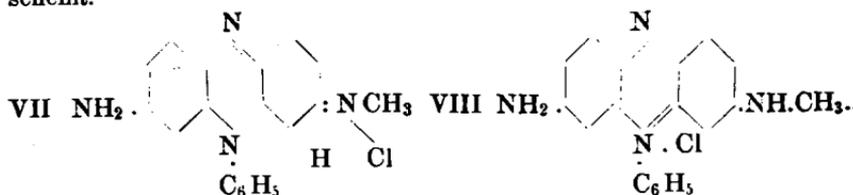


Wäre die Formel VI richtig, so müsste die Substitution in dem die Parachinon-Gruppe tragenden Kern statthaben, was, wie wir oben gezeigt haben, nicht der Fall ist.

#### IV. Bemerkungen.

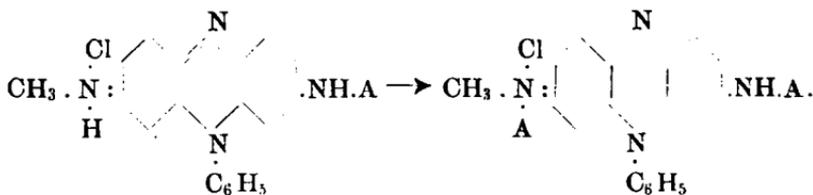
Im Anschluss an Vorhergehendes bemerken wir zu dem Inhalte der letzten Arbeit von Fischer und Hepp<sup>1)</sup> einstweilen noch das Folgende.

Aus dem Umstande, dass es nicht gelungen ist, das Monomethylphenosafranin in ein Diacetylderivat überzuführen, leiten diese Forscher die Parachinonformel VII für dieses Safranin her, während ihnen die Orthochinonformel VIII mit der gemachten Beobachtung unvereinbar scheint.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 391.

Abgesehen davon, dass negative Versuchsergebnisse stets weniger beweisen, als positive, würde dieser Thatsache, falls sich dieselbe bestätigt, gar keine Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution der Safraninsalze innewohnen, da hier noch ganz unbekannte, räumliche Einflüsse in Betracht kommen können. Zudem ist die Schlussfolgerung der genannten Forscher gar nicht richtig, da auch nach ihrer Formel das salzsaure Salz des Monacetyl-methyl-phenosafranins sich acetyliren lassen sollte.



Da die HHrn. Fischer und Hepp nochmals die Zusammensetzung der Indone und deren Nichtacetylrbarkeit als Beweis für die Parachinon-Formel der Safranine ins Feld führen<sup>1)</sup>, so möchten wir bemerken, dass wir neuerdings einige Thatsachen kennen gelernt haben, welche stark zu Gunsten der von Nietzki vertheidigten Auffassung der Indone als innerer Anhydride von orthochinoiden Azonium-Verbindungen ins Gewicht fallen. Da diese Thatsachen demnächst bei anderer Gelegenheit mitgetheilt werden sollen, so soll heute noch nicht darauf eingegangen werden.

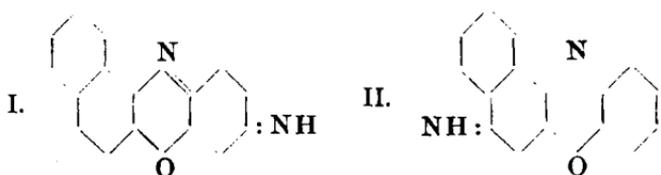
Was endlich S. 399 oben über die starke Basicität der Oxazime und Thiazime gesagt wird, ist zum Theil unzutreffend, zum Theil irrelevant.

Von den Oxazim-Farbstoffen sind in Wirklichkeit nur diejenigen starke Basen, welche Ammonium-Gruppen enthalten. Das von Nietzki u. Otto<sup>2)</sup> synthetisch aus  $\beta$ -Naphtol und Chinondichlorimid erhaltene einfachste Meldolablau I ist schwächer basisch, als das entsprechende Eurhodin, während das damit isomere Phenonaphtazim<sup>3)</sup> II mit der Imino-Gruppe im Naphtalinkern eine so schwache Base ist, dass es nicht einmal ein Acetat, geschweige denn ein Carbonat bildet.

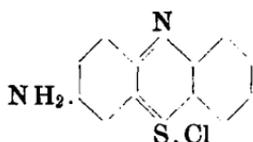
<sup>1)</sup> Die Seite 398 stehende Bemerkung über den Schlusssatz meiner letzten Mittheilung ist mir unverständlich, denn erstens enthalten die rothen Salze der Safranine nur einen Säurerest, und zweitens sind nach meiner Auffassung die beiden Aminogruppen in Folge verschiedener Beziehung zur Chinongruppe thatsächlich ungleichwerthig. F. K.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1590.

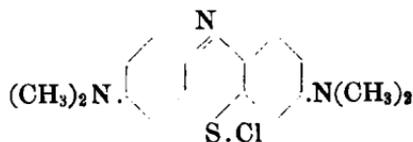
<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 355.



Beide Substanzen sind in Bezug auf Basicität weder mit Rosindulin noch mit Isorosindulin zu vergleichen. Die Thiazimfarbstoffe sind in der That ziemlich starke Basen, aber wohl aus einem anderen Grunde, als man bisher glaubte. Wie wir gefunden haben, lässt sich das dem Aposafrafin entsprechende einfachste Thiazim, dessen Chlorhydrat nach Bernthsen die Parachinonform zukäme, genau wie Aposafrafin diazotiren und die entstandene Diazo-Lösung liefert mit Phenolen Körper, die sich wie Azofarbstoffe verhalten. Das ist wohl so zu deuten, dass die Thiazimfarbstoffe in einer den Azoniumverbindungen entsprechenden Form existiren können und dann an Stelle des fünfwerthigen Stickstoffs vierwerthigen Schwefel enthalten, wie es die folgenden Schemata wiedergeben:



Thiazimchlorid



Methylenblau-Chlorid

Für die sauerstofffreien Basen der Thiazime und für die Thiazone bleibt natürlich nach wie vor die Möglichkeit und selbst Wahrscheinlichkeit parachinoider Constitution unbestritten. In der Oxazonreihe würden orthochinoide Formeln die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs zur Folge haben, wozu bisher kein Grund vorliegt.

Zum Schlusse müssen wir der nachstehend wiedergegebenen Aeusserung der HHrn. Fischer u. Hepp gegenüber den Sachverhalt feststellen. Diese Forscher sagen S. 293 unten: »Nimmt man statt Alkali zur Zersetzung der Phenazoniumsalze Ammoniak, so entstehen Rosinduline, wie dies schon von Kehrman für die aus Aposafrafin und Rosindulin gewonnenen Azoniumbasen, von uns für die Isorosinduline constatirt ist.«

Das hier Gesagte können wir als richtig nicht anerkennen. Der Eine von uns hat zuerst <sup>1)</sup> gezeigt, dass Phenazonium und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2316. Von der durch Hrn. H. Decker aufklärten Umwandlung der Chinolin- und Acridin-Ammoniumbasen in Alkyl-Chinolone u. s. w. ist diese Reaction grundverschieden und war in keiner Weise dadurch angedeutet.

Naphtophenazonium durch Alkalien in Aposafraon bezw. in Rosindon verwandelt werden.

Ferner haben wir zuerst gefunden<sup>1)</sup>, dass Naphtophenazonium, gleichgültig, ob aus Rosindulin oder aus dem Nietzki'schen Isorosindulin gewonnen, durch alkoholisches Ammoniak in Rosindulin verwandelt wird. Letztere Thatsache ist von den HHrn. Fischer u. Hepp nachher<sup>2)</sup> bestätigt worden.

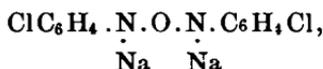
Genf, Universitätslaboratorium, 16. April 1897.

### 279. Walther Löb: Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol.

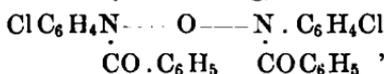
[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

A. W. von Hofmann und A. Geyger<sup>3)</sup> haben durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ätherische Lösungen von Chlor- und Bromnitrobenzol, sowie von Chlornitrotoluol eigenthümliche Verbindungen erhalten, bei welchen Natrium in die Nitrogruppe eingetreten sein musste. Speciell die Verbindung des *p*-Chlornitrobenzols mit Natrium, ein schwarzer, äusserst leicht zersetzlicher Körper, wurde in ihren Umsetzungen genauer verfolgt, und aus diesen für die Substanz unter Vorbehalt die Formel aufgestellt:



welche ihre Stütze hauptsächlich in der durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylverbindung,



findet.

Am Schluss der Abhandlung findet sich die Bemerkung, dass es auf keinerlei Weise gelang, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung die entsprechende schwarze Metallverbindung hervorzubringen.

Eine zufällige Beobachtung führte mich zu der folgenden Reaction, welche leicht und sicher die Erzeugung der Metallverbindung des Nitrobenzols sowie anderer aromatischer Nitroderivate gestattet und deren Ergebnisse ich schon jetzt in aller Kürze mittheile, weil die hier auftauchenden Fragen dem Gange meiner Untersuchungen zu fern

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2316, 2968.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2760.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 5, 915.