

Natronlauge und giebt eine geringe Menge eines organischen Reducionsmittels, z. B. Phenylhydrazin oder Pyrogallol hinzu, so tritt Rothfärbung ein, während *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter diesen Umständen keine Reaction giebt. Der Körper zersetzt sich erst weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung fällt ein schwerlösliches krystallinisches Baryumsalz aus. Bemerket sei noch, dass in der ersten Krystallisationsmutterlauge sich noch ein Körper befindet, der bei der oben angeführten Reaction statt einer rothen Färbung zunächst eine intensiv blaue zeigt, die allmählich in Roth übergeht.

Durch Einwirkung von sauren Reducionsmitteln entsteht die schon von Bender angeführte schwerlösliche Amidosäure, die zum Unterschied von der Diamidostilbendisulfosäure Tetrazofarbstoffe liefert, welche nur eine sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung einer Diamidodibenzyl-disulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$ .

Procente: S 17.2.

Gef. » » 17.4.

Sie ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich.

Basel. Laboratorium der Fabrik von J. R. Geigy & Co.

#### 467. F. Kehrman und W. Schaposchnikoff:

Ueber Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums sowie über die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf dieselben.

(Eingegangen am 4. November.)

##### Allgemeiner Theil.

Wir haben bereits in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> einige Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums beschrieben. Heute möchten wir zunächst das damals mitgetheilte Beobachtungsmaterial in einigen Punkten ergänzen, sodann aber im Speciellen auf die Wirkungsweise der Alkalien und Aminbasen auf die betreffenden Azoniumsalze näher eingehen.

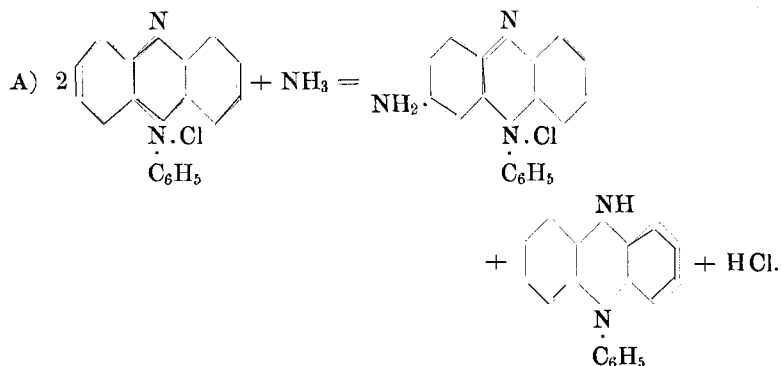
Es wurde schon mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass die genannten Stoffe in der Weise auf einander einwirken, dass Wasserstoffatome des Kernes in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2967.

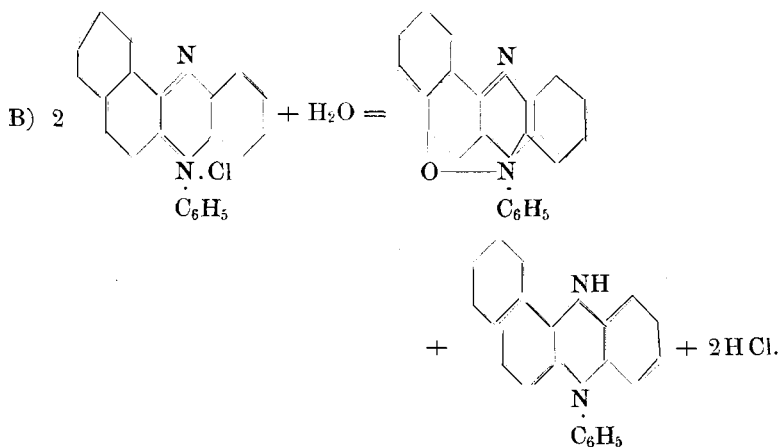
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2316. Inzwischen haben auch Fischer und Hepp diesbezügliche Beobachtungen mitgetheilt.

den Azoniumverbindungen durch Reste der Amine, resp. durch den Wasserrest ersetzt werden.

Aus Phenazonium und Ammoniak entsteht so Aposafuranin, aus Naphthophenazonium und Natronlauge Rosindon u. s. w. Beide Reaktionen entsprechen den folgenden Gleichungen A und B.

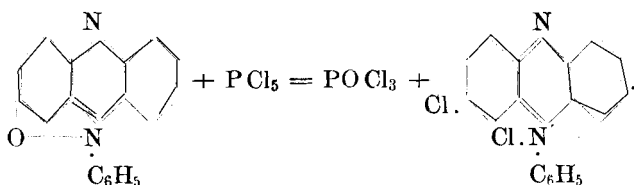


Aus Phenylphenazoniumchlorid entsteht Aposafuraninchlorid und das Hydroderivat der Azoniumverbindung, welches sich in der ammoniakalischen Lösung auf Kosten des Luftsauerstoffs sehr rasch wieder oxydirt, in Phenylphenazonium zurückverwandelt wird, und als Solches von Neuem auf Ammoniak einwirkt. Dieser Process wiederholt sich, bis sämtliches Phenylphenazonium in Aposafuranin übergegangen oder auch in anderer Weise zersetzt worden ist, da der Process keineswegs ganz glatt verläuft.



Aus Phenylnaphthophenazoniumchlorid und Alkali entsteht, neben Rosindon, ebenfalls die Hydrazoniumverbindung, die sich vermittelst des Luftsauerstoffes in der angegebenen Art regeneriert und weiter

umwandelt. In dieser Gleichung haben wir für Rosindon die Nietzki'sche Formel adoptirt, welcher die Indone als innere Salze zwischen dem stark basischen Azoniumhydroxyl und einem am Kern befindlichen Phenolhydroxyl, mit andern Worten als salzartige Anhydride von Oxyazoniumbasen betrachtet wissen will. Für dieselbe sprechen heute die überwiegende Mehrheit der Thatsachen, insbesondere die kürzlich von Fischer und Hepp mitgetheilte Umwandlung der Indone durch Phosphorpentachlorid in die Chloride von chlorirten Azoniumbasen; eine Reaction, welche unseres Erachtens für die Constitution der Indone nahezu entscheidend ist, z. B.



Der Brücken-Sauerstoff wird einfach durch zwei Chloratome ersetzt. Als ganz sicher bewiesen möchten wir jedoch auch jetzt noch nicht die Nietzki'sche Auffassungsweise ansehen, da wir glauben, dass die parachinoide Anhydridform der Indone ebenfalls existirt, wenn auch vielleicht Rosindon und Aposafraon nicht in diese Klasse gehören.

### Experimenteller Theil.

Eisenchloriddoppelsalz und Nitrat des Phenylphenazoniums sind bereits früher beschrieben worden<sup>1)</sup>. Ausser diesen wurden noch die folgenden Salze dargestellt und analysirt:

Bichromat,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ , fällt auf Zusatz von wässriger Kaliumbichromat-Lösung zur Lösung des Chlorids in Gestalt violettbrauner Flocken, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in ockergelbe kleine Prismen verwandeln. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Procente:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20.80.

Gef. » » 20.67.

Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ , fällt als braungelbes glitzerndes Krystallpulver auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid zur wässrigen, nicht zu verdünnten Lösung des Chlorids und ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in siedendem mit rothgelber Farbe löslich.

<sup>1)</sup> l. c. S. 2968.

Analyse: Ber. für  $(C_{18}H_{13}N_2)_2 \cdot PtCl_6$ .

Procente: Pt 21.06.

Gef. » » 21.00.

Golddoppelsalz,  $C_{18}H_{13}N_2 \cdot AuCl_4$ , wird aus der Lösung des Chlorids als schwerer ockergelber Niederschlag erhalten, welcher in Wasser fast unlöslich ist. Wurde zur Goldbestimmung bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_2 \cdot AuCl_4$ .

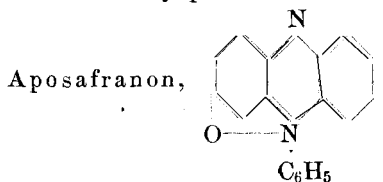
Procente: Au 33.05.

Gef. » » 33.00.

Chlorid,  $C_{18}H_{13}N_2Cl$ , ist bisher nur in wässriger Lösung dargestellt worden und zwar aus dem Eisendoppelsalz durch vorsichtiges Fällen des Eisens mittels Ammoncarbonat aus der wässrigen Lösung desselben und Hineinfiltriren in verdünnte Salzsäure. Die so erhaltene goldgelbe Lösung hat zur Darstellung der vorstehend beschriebenen Doppelsalze gedient.

Das Jodid bildet einen braunen krystallinischen, das Mercurichloriddoppelsalz und das Pikrat einen orangegelben, ebenfalls krystallinischen Niederschlag, welche in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol löslich sind.

#### Einwirkung von Aetznatron und von Aminbasen auf Phenylphenazonium.



Dieses zuerst von Jaubert<sup>1)</sup> aus dem Aposafraonin erhaltene und beschriebene Product haben wir aus dem Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums mit Leichtigkeit in grösserer Menge und zu etwa 50 pCt. der berechneten Ausbeute dargestellt. Man versetzt die concentrirte Lösung des Eisensalzes in verdünntem Alkohol mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt, leitet durch die schnell roth werdende Flüssigkeit während einiger Stunden Luft hindurch, lässt den Alkohol in einer flachen Schale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, verdünnt mit Wasser, salzt mit Kochsalz aus, saugt ab und krystallisirt den getrockneten Niederschlag wiederholt aus Benzol um. Das Aposafraonon wurde so in goldglänzenden, rubinrothen, bei  $242^{\circ}$  schmelzenden, blättrigen Krystallen erhalten, welche die von Jaubert angegebenen Eigenschaften zeigten. Da dieser Chemiker die Zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 275.

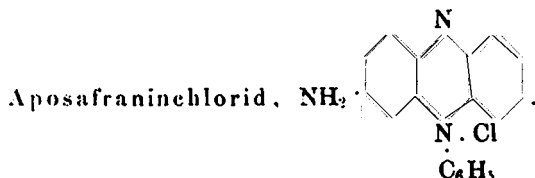
setzung des Körpers nur durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt hat, so wurde eine Elementaranalyse von demselben gemacht, welche die folgenden Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_2O$ .

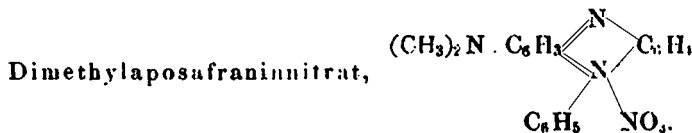
Procente: C 79.41, H 4.41.

Gef. » » 79.52, » 4.61.

Die Substanz besitzt demnach in der That die bisher angenommene Zusammensetzung.



ist das Einwirkungsproduct von alkoholischem Ammoniak auf das Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums. Zu seiner Darstellung versetzt man die alkoholische Lösung des genannten Salzes mit überschüssigem, alkoholischem oder auch wässrigem Ammoniak, lässt 12 Stunden stehen, saugt eine halbe Stunde Luft durch die fuchsinrothe Lösung, filtrirt, kocht nach Zusatz vom gleichen Volum Wasser den Alkohol weg, kühlt ab, filtrirt wieder und salzt mit Chlornatrium aus. Das so erhaltene Chlorid ist in jeder Beziehung mit Aposafraninchlorid identisch. Zur weiteren Identificirung wurde es in das von Nietzki und Otto beschriebene Acetylderivat verwandelt, so wie vermitteltst Natriumnitrit, Alkohol und Schwefelsäure in Phenylphenazonium übergeführt.



Versetzt man die alkoholische Lösung des Eisendoppelsalzes des Phenylphenazoniums mit einem kleinen Ueberschuss von Dimethylamin, so fñhrt sich die Flüssigkeit alsbald prächtig violett. Nach Verlauf einiger Stunden filtrirt man in eine flache Schaal, und lässt an der Luft verdunsten. Den Rückstand zieht man mit kleinen Mengen siedenden Wassers aus und sättigt die violetten Filtrate mit festem Natriumnitrat, wodurch das Nitrat des Farbstoffs grösstentheils in schwarzvioletten Nadelchen ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure erhält man das Salz in dicken bronzegläänzenden Prismen, welche in Wasser und Alkohol mit schön violetter Farbe leicht löslich sind. Das bei  $110^\circ$  getrocknete Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, ähnlich wie dieses

Bindschedler für das Nitrat des Tetramethylphenosafranins gefunden hat.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_3 \cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: C 64.69, H 5.12, N 15.09.

Gef. » » 64.84, 64.88, » 5.19, 5.12, » 15.18, 15.05.

Dimethylaposafranin-Platinchlorid,  $(C_{20}H_{18}N_3Cl)_3 \cdot PtCl_4$ , aus dem Nitrat mittels Platinchlorwasserstoff gefällt, bildet bronze-glänzende, in kaltem Wasser unlösliche, in siedendem etwas lösliche Krystallkörner. Zur Analyse wurde dasselbe bei  $110^\circ$  getrocknet.

Dimethylaposafraninbichromat,  $(C_{20}H_{18}N_3)_2 \cdot Cr_2O_7$ , aus dem Nitrat und Kaliumbichromat dargestellt, bildet ein braunvioletttes Krystallpulver, welches zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für  $(C_{20}H_{18}N_3)_2 \cdot Cr_2O_7$ .

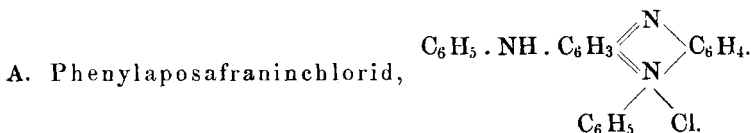
Procente:  $Cr_2O_3$  18.63.

Gef. » » 18.60.

Englische Schwefelsäure löst die Salze des Dimethylaposafranins mit blaugrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violet umschlägt. Alkalien bringen in der wässrigen Lösung des Nitrats keinen Niederschlag hervor, da die Base sehr wasserlöslich ist; erhitzt man die alkalisch gemachte Lösung zum Sieden, so entwickelt sich Dimethylamin und es entsteht Aposafranon, welches während des Erkaltes auskrystallisirt.

Jodid, Mercurichlorid-Salz und Pikrat sind in Wasser sehr wenig löslich.

Einwirkung von Anilin auf die Phenylphenazonium-Salze.



Dieses Salz, welches kürzlich auch von Fischer und Hepp durch Einwirkung von Anilin auf Chlorphenylphenazoniumchlorid erhalten und beschrieben wurde<sup>1)</sup>, bildet sich neben dem Chlorid des Anilidophenylaposafranins sehr leicht durch Einwirkung von Anilin auf das Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums. Man versetzte eine alkoholische Lösung von 1 Molekül desselben mit 5 Molekülen Anilin, filtrirte vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab, und liess an der Luft verdunsten. Der Rückstand wurde zunächst mit wenig kaltem Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1831.

ausgezogen, um das salzsaure Anilin zu entfernen, und darauf mit ganz verdünnter, heisser Salzsäure behandelt, wodurch das Phenylaposafranin mit violetter Farbe in Lösung geht, während das Anilido-derivat als Chlorid im Rückstand bleibt. Aus der violetten Lösung wurde zunächst durch Kochsalz etwas harzige Substanz und aus dem klaren, rein violetten Filtrat mittels Platinchlorwasserstoff das Platindoppelsalz ausgeschieden. Dasselbe bildet einen indigblauen, fein krystallinischen, kupferglänzenden, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

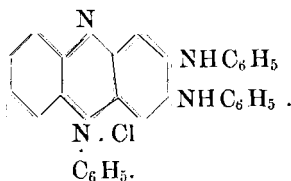
Analyse: Ber. für  $(C_{21}H_{18}N_3).PtCl_6$ .

Procente: Pt 17.59.

Gef. » » 17.47.

Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violet übergeht. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure in blauvioletten Nädelchen; die daraus abgeschiedene Base besass die von Fischer und Hepp angegebenen Eigenschaften.

#### B. Anilidophenylaposafraninchlorid,



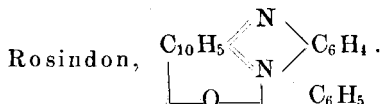
Der oben erwähnte, in heisser verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand, welcher das Anilidoproduct in sehr unreinem Zustand erhält, wird in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Ammoniak die Base ausgeschieden, diese abfiltrirt, getrocknet, in Benzol gelöst, mit Thierkohle behandelt und durch gasförmige Salzsäure das Chlorid ausgeschieden, während die Verunreinigungen grossentheils im Benzol gelöst bleiben. Das abgesaugte Salz wurde schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in Gestalt metallgrün glänzender Krystallkörner erhalten, welche in Wasser unlöslich, sich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe, in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen, also dieselben Farbenreactionen zeigen, wie das durch Einwirkung von Anilin auf Aposafranin erhaltene, früher beschriebene Anilidoaposafraninchlorid.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{23}N_4Cl$ .

Procente: Cl 7.48.

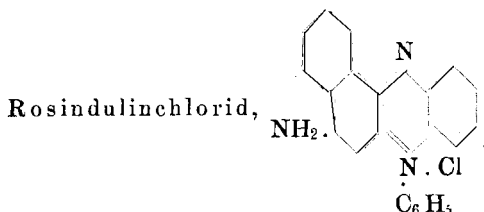
Gef. » » 7.39.

Einwirkung von Aetznatron und von Aminen auf Phenyl-naphtophenazoniumsalze.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man die alkoholische Lösung eines Naphtophenazonium-Salzes mit concentrirter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und leitet einige Stunden Luft durch die schnell roth werdende Flüssigkeit. Dann lässt man den Alkohol an der Luft verdunsten und zieht den Rückstand zunächst mit heissem Wasser und das hierin ungelöst Bleibende mit Benzol aus.

Die mit etwas Thierkohle behandelte, schön rothe Benzollösung liefert nach entsprechendem Einengen das Rosindon in goldglänzenden Täfelchen, welche das Licht mit rubinrother Farbe durchlassen und bei 259° schmelzen. In Anbetracht der charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers, welche eine Täuschung vollkommen ausschliessen, erschien eine Analyse überflüssig.

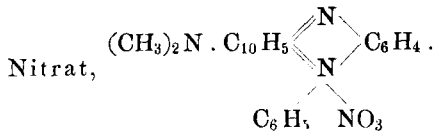


Die alkoholische Lösung eines Naphtophenazonium-Salzes wird mit Ammoniak in genügenden Mengen versetzt, nach 12-stündigem Stehen einige Zeit Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser der Alkohol weggekocht, filtrirt, mit siedendem Wasser nachgewaschen und das stark rothgefärbte Filtrat mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt. Während des Erkaltes krystallisirt das Rosindulinchlorid fast vollkommen aus. Da die HHrn. Fischer und Hepp ein ebenfalls aus Phenylnaphtophenazonium dargestelltes Präparat bereits mit dem von ihnen entdeckten Rosindulin identificirt haben, so haben wir auch in diesem Falle von einer Analyse absehen können, möchten jedoch darauf hinweisen, dass der Eine von uns bereits mitgetheilt<sup>1)</sup> hatte, dass er die Einwirkung von Ammoniak auf Phenylnaphtophenazonium studirt und dabei Rosindulin erhalten habe, lange bevor Fischer und Hepp die gleiche Thatsache beobachteten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2317.



## Salze des Dimethylrosindulins.



Dimethylamin in geringem Ueberschuss färbt die alkoholische Lösung von Phenylnaphtophenazoniumnitrat sehr rasch dunkelroth. Man lässt die Lösung an der Luft verdunsten und zieht den trocknen Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers aus. Hierbei bleibt Rosindon ungelöst, während der neue Farbstoff mit prächtig fuchsinrother Farbe in Lösung geht. Es bildet sich umso mehr Rosindon, je grösser der Ueberschuss des angewandten Dimethylamins ist, was sich daraus erklärt, dass sich die Base des Dimethylrosindulins in alkalischer Lösung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in Rosindon und Dimethylamin spaltet. Auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Nitrats krystallisirt dieses in prächtigen grünglänzenden Prismen langsam aus, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 68.41, H 4.99, N 13.30.

Gef. » » 68.49, » 5.33, » 13.23.

Das Nitrat löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelbstichig fuchsinrother Farbe ohne merkliche Fluorescenz. Alkalien und Alkalicarbonat erzeugen in diesen Lösungen in der Kälte zunächst keine Veränderung; erhitzt man zum Sieden, so entwickelt sich Dimethylamin, und Rosindon krystallisirt aus. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in Roth umschlägt

Platiinchlorid-Doppelsalz,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ . Dasselbe bildet einen in Wasser kaum löslichen, rothvioletten, krystallinischen Niederschlag und wurde zur Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 17.60.

Gef. » » 18.33.

Bichromat,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ , ist ein in Wasser kaum löslicher, dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, welcher, bei  $110^\circ$  getrocknet, analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Procente:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  16.59.

Gef. » » 16.65.

Genf, 30. October 1897, Universitätslaboratorium.