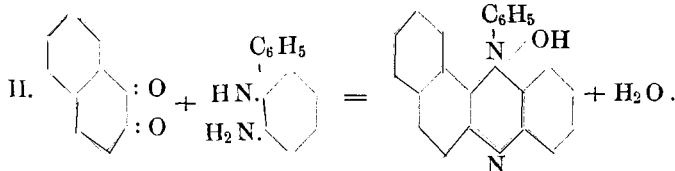
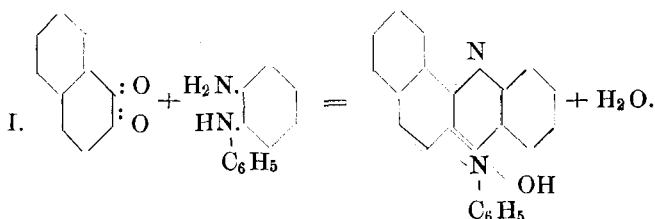


468. F. Kehrman und Wilhelm Helwig: Ueber die Salze des Phenylisonaphtophenazoniums und die Einwirkung von Aminbasen auf dieselben.

(Eingegangen am 4. November.)

Allgemeiner Theil.

β -Naphtochinon condensirt sich, wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, mit Phenyl-*o*-phenylendiamin unter Bildung von zwei isomeren Azoniumverbindungen.



Die nach Gleichung I gebildete Base ist mit demjenigen Phenyl-naphthophenazoniumhydroxyd identisch, welches aus Rosindulin und dem Nietzki-Otto'schen Isomeren desselben durch Entfernung der Amino-Gruppe erhalten und eingehend beschrieben worden ist²⁾. Dasselbe entsteht aus dem β -Naphtochinon mit höchstens 2 pCt. der Gesamtausbeute.

Die nach Gleichung II gebildete Verbindung ist das Hauptproduct der Reaction und als Phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd bezeichnet worden. Dasselbe bildet sich ausser aus β -Naphtochinon auch durch Entazotirung des früher beschriebenen blauen Isorosindulins³⁾.

Ausser dem bereits früher kurz erwähnten Eisenchloriddoppelsalz sind im nachfolgenden experimentellen Theil noch eine Reihe von Salzen des Phenylisonaphthophenazoniums, sowie die Resultate beschrieben, welche durch das Studium der Einwirkung verschiedener Amidokörper auf dasselbe erhalten worden sind. Diese Versuche haben zur Auffindung eines neuen Isomeren des Rosindulins, des vierten der 30 theoretisch möglichen, geführt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2318, 2972.

²⁾ Diese Berichte 29, 2969.

³⁾ Ann. d. Chem. 290, 275.

Ein fünftes Isomeres, welches sich aber von dem Phenylnaphtophenazonium ableitet, ist in der folgenden Mittheilung beschrieben. Man sieht, dass mit dem Vorschlage der HHrn. Fischer und Hepp, das früher von dem Einen von uns beschriebene dritte Isorosindulin als Pseudorosindulin zu benennen¹⁾, für die Nomenclatur der Rosinduline nichts erreicht ist. Es bleibt hier kein anderer Ausweg, als die rationelle Bezeichnungsweise gemäss früher gemachten Vorschlägen.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des Eisenchloriddoppelsalzes des Phenylisonaphtophenazoniums ist bereits kurz beschrieben worden. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in orangegelben, glänzenden, blättrigen Krystallen vom Schmelzpunkt 200.5°.

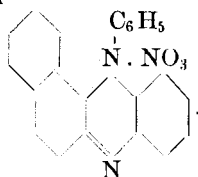
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$.

Procente: C 52.28, Fe 11.09, Cl 28.12, N 5.54.

Gef. » » 51.51, » 11.33, » 28.11, » 6.10.

Das Salz ist in Wasser leicht, in siedendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht mit orangegelber Farbe löslich. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe; die Lösungen fluoresciren nicht.

Phenylisonaphtophenazoniumnitrat, $C_{22}H_{15}N_2NO_3$,



Dieses Salz kann aus dem Eisendoppelsalz durch vorsichtiges Fällen des Eisens mittelst Ammoncarbonat aus seiner wässrigen Lösung, Hineinfiltriren in verdünnte Salpetersäure, Aussalzen mit festem $NaNO_3$ und Umkrystallisiren des abgesaugten orangegelben Krystallpulvers aus Alkohol erhalten werden. Man kann jedoch auch direct die aus β -Naphtochinon und *o*-Aminodiphenylamin erhaltene, klar filtrirte Lösung²⁾ mit Natriumnitrat aussalzen und den Niederschlag aus Alkohol fractionirt krystallisiren. Die ersten Fractionen bestehen aus reinem Isosalz, während sich in den Mutterlaugen das in geringer Menge immer vorhandene Phenylnaphtophenazoniumnitrat anreichert

¹⁾ Diese Berichte 29, 2752. Hr. O. Fischer hielt bei Aufstellung seiner Nomenclatur den von ihm Isorosindulin benannten Körper für unbekannt, bis der Eine von uns darauf hinwies, dass derselbe in dem von Nietzki entdeckten Condensationsproduct aus Phenyl- β -naphtylamin und Chinondichlorimid seit langem vorlag. Ann. d. Chem. 290, S. 291 unten.

²⁾ Vergl. diese Berichte 29, 2319.

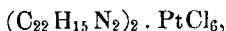
und schliesslich mit mehr oder weniger Isosalz gemischt ebenfalls krystallisirt. Ueber dessen Trennung und Nachweis ist weiter unten das Nöthige mitgetheilt. Das Isonitrat krystallisirt aus Wasser und Alkohol in derben, rothgelben Krystallen, welche zuweilen krystallisirtem Kaliumbichromat täuschend ähnlich sehen und sich in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe leicht lösen. Es schmilzt bei 229° und zersetzt sich gleich darauf. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche durch Wasser in gelbroth umschlägt. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknetes, fein gepulvertes Salz angewandt.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_3O_3$.

Procente: C 71.54, H 4.07, N 11.38.

Gef. » » 71.86, » 4.55, » 12.20.

Phenylisonaphtophenazoniumchlorid - Platinchlorid,



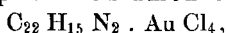
fällt aus der wässrigen Lösung des Nitrats auf Zusatz von Wasserstoff-Platinchlorid vollständig als orangerothes Krystallpulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot PtCl_6$.

Procente: Pt 19.00.

Gef. » » 18.82.

Phenylisonaphtophenazoniumchlorid - Goldchlorid,



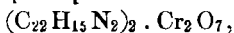
gleichet durchaus dem Vorigen und wurde aus der Lösung des Nitrats mittels Goldchlorwasserstoffsäure erhalten. Schmelzpunkt 240° . Wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_2 \cdot AuCl_4$.

Procente: Au 30.40.

Gef. » » 30.35.

Phenylisonaphtophenazoniumbichromat,



fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung des Nitrates als scharlachrothes Krystallpulver, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen ziemlich löslich ist.

Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$.

Procente: Cr_2O_7 18.31.

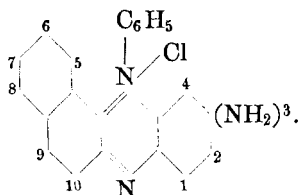
Gef. » » 18.31.

Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkalium-Lösung zur Lösung des Nitrats als dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag aus. Quecksilberchlorid fällt ein ebenfalls wasserunlösliches Doppelsalz, welches aus viel siedendem Alkohol in rothgelben glänzenden Prismen krystallisirt.

Einwirkung von Aminen auf die Salze des Phenylisonaphthophenazoniums.

I. Einwirkung von Ammoniak.

3-Amino-Phenylisonaphthophenazoniumchlorid (Isorosindulinchlorid No. 4),



Versetzt man die alkoholische Lösung eines der vorstehend beschriebenen Salze, etwa des Nitrats, mit alkoholischem Ammoniak bis zu deutlich alkalischer Reaction, so wird die Flüssigkeit zunächst nur heller gelb gefärbt. Auf sofortigem Zusatz von Wasser fällt die Azonium-Base in hellgelben Flocken aus. Ueberlässt man jedoch die mit überschüssigem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung längere Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so wird dieselbe bald missfarbig und schliesslich nach etwa 24 Stunden intensiv violetroth. Die hierbei stattfindende Umwandlung der Iso-Salze ist vollkommen analog derjenigen der Salze des Phenylnaphthophenazoniums durch Ammoniak, wobei bekanntlich Rosindulin entsteht. Die Bildung des neuen Isorosindulins verläuft jedoch bedeutend langsamer, als diejenige des Rosindulins und giebt geringere Ausbeuten. Da in allen bisher bekannten Fällen der Einwirkung von Aminen auf Azonium-Verbindungen stets die *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff substituiert wird, gleichgiltig ob sich dort Wasserstoff, Chlor oder die Sulfo-Gruppe befindet¹⁾, so werden wir auch in diesem Falle, so lange nicht das Gegentheil bewiesen wird, annehmen dürfen, dass die Amino-Gruppe den in obigem Schema mit 3 bezeichneten Wasserstoff ersetzt hat. Mit dieser Annahme stehen die Eigenschaften der Verbindung, sowie die Thatsache in Uebereinstimmung, dass dieselbe bestimmt verschieden ist von dem früher beschriebenen, sich ebenfalls vom Phenylisonaphthophenazonium ableitenden Aminokörper²⁾, welcher gemäss seiner Bildungsweise die Amino-Gruppe in 9 hat.

Zur Darstellung des Chlorids des Isorosindulins wurden 20 g Eisendoppelsalz des Phenylisonaphthophenazoniums in Alkohol gelöst, mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak versetzt und 24 Stunden im offenen Kolben sich selbst überlassen. Dann wurde die tiefrothe

¹⁾ Für Wasserstoff und die Sulfo-Gruppe ist dieses von dem Einen von uns, für Chlor von Fischer und Hepp nachgewiesen worden.

²⁾ Ann. d. Chem. 290, 275.

Flüssigkeit in einer flachen Schale an der Luft verdunsten gelassen, wobei die Reaction mit Hülfe des Luft-Sauerstoffs zu Ende geführt wird. Der trockne Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht, so lange sich dieses noch roth färbt, und die vereinigten Filtrate kochend heiss mit soviel festem Chlornatrium versetzt, dass eben eine Krystallisation beginnt. Während des Erhaltens scheidet sich der Farbstoff in violetrothen Nadeln fast vollständig aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, und aus wenig heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Aus 20 g Eisendoppelsalz wurden so ungefähr 3 g reines Chlorid, entsprechend 21 pCt. der Theorie, erhalten. Zur Analyse wurde das Salz bei 110–120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_3Cl$.

Procente: C 73.85, H 4.47, N 11.75.

Gef. » » 73.50, » 5.01, » 11.68.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht mit fuchsinrother Farbe löslich. Die wässrige und besonders die alkoholische Lösung zeigen deutliche rothe Fluorescenz, eine Eigenschaft, die ebenfalls für die *p*-Stellung der Aminogruppe zum Azinstickstoff spricht.

Englische Schwefelsäure löst mit braunvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über grün und blaugrün in violetroth übergeht.

Ammoniak erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorids zunächst keinen Niederschlag; bei längerem Stehen und sofort beim Erwärmen scheidet sich die Base aus.

Natriumcarbonat erzeugt ebenfalls nur beim Kochen, Aetznatron dagegen in der Kälte einen rothvioletten, flockigen Niederschlag der Base, welcher sich mit fuchsinrother Farbe in Aether löst.

Das neue Isorosindulin besitzt demnach, abgesehen von seiner Farbe, sehr viele Aehnlichkeit mit dem Rosindulin.

Isorosindulinchlorid - Platinchlorid, $(C_{22}H_{16}N_3)_2 \cdot PtCl_6$ fällt auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid zur Lösung des Chlorids in Gestalt violetter Nadelchen, welche in siedendem Wasser etwas löslich sind und zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{16}N_3)_2 \cdot PtCl_6$.

Procente: Pt 18.37.

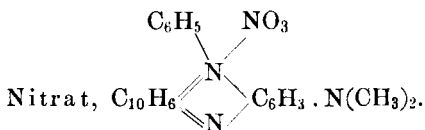
Gef. » » 18.17.

Das Nitrat krystallisirt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur concentrirten wässrigen Lösung des Chlorids in sehr schönen, kupferglänzenden, flachen Prismen, welche in reinem Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Salpetersäure dagegen sehr schwer löslich sind. Jodkalium erzeugt in der Lösung des Chlorids einen rothvioletten,

flockigen, in heissem Wasser ziemlich löslichen, Quecksilberchlorid einen ebenso aussehenden, schnell in kleine Nadelchen übergehenden, auch in heissem Wasser kaum löslichen Niederschlag. Kaliumbichromat fällt violettbraune, fast unlösliche Flocken. Die Lösungen sämtlicher Salze schmecken bitter.

II. Einwirkung von Dimethylamin.

3-Dimethylamino-Phenylisonaphtophenazonium-Salze. (Dimethylisorosindulin).



Wässrige Dimethylamin-Lösung, in kleinem Ueberschuss, färbt die alkoholische Lösung des Phenylisonaphtophenazoniumnitrats binnen einigen Minuten prachtvoll blau. Dem durch freiwilliges Verdunsten des Alkohols in einer flachen Schale verbleibenden krystallinischen Rückstand entzieht man mit siedendem Wasser den Farbstoff, welcher auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zum Filtrat in prächtig kupferglänzenden, indigoblauen Prismen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 220° unter Zersetzung und sind in Wasser und Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst mit brauner, beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Blau übergehender Farbe. Zur Analyse wurde das Nitrat bei 140° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{NO}_3$.

Procente: N 13.60.

Gef. » » 14.29.

Golddoppelsalz, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{AuCl}_4$, fällt auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Nitrats in violett-blauen Krystallen, welche in Wasser fast unlöslich sind und bei $200-203^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Wurde zur Goldbestimmung bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{AuCl}_4$.

Procente: Au 28.50.

Gef. » » 28.61.

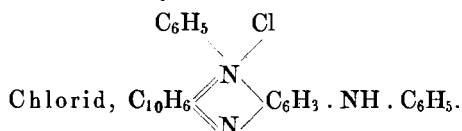
Platindoppelsalz, $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$, gleicht ganz dem Goldsalz und wurde wie dieses erhalten und bei 120° getrocknet.

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

Procente: Pt 17.59.

Gef. » » 17.42.

III. Einwirkung von Anilin.

3-Phenylamino-Phenylisonaphthophenazoniumsalze.
(Phenylisorosindulin.)

3.2 g Eisendoppelsalz der Isoverbindung wurden in Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, 8 g Anilin hinzugefügt, die nach 24 Stunden rein blau gewordene Lösung von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd in eine flache Porcellanschale filtrirt und der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Der Rückstand wurde in viel siedendem Wasser gelöst, und das Filtrat heiss mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid des Farbstoffes, so gut wie vollständig, als schweres kupferglänzendes Krystallpulver ausfällt. Die Ausbeute ist die theoretische. Zur Analyse wurde ein wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirtes Präparat bei 110—120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$.

Procente: C 77.51, H 4.61, N 9.66, Cl 8.19.

Gef. » » 77.57, » 5.36, » 9.97, » 8.32.

Das Chlor wurde im Filtrat der mit Natriumcarbonat aus der wässrigen Lösung des Chlorids abgeschiedenen Base, nach dem Ansäuern durch Salpetersäure, mittels Silbernitrat bestimmt.

Das Chlorid des neuen Phenylisorosindulins ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich gut mit dunkelblauer Farbe löslich; diese Lösungen fluoresciren nicht. Die braune Lösung in englischer Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Blau über, wobei das Sulfat ausfällt. Das Nitrat ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Aetzalkalien und Carbonate fallen aus der wässrigen Lösung des Chlorids die Base als rein blauen, anfangs flockigen, nachher krystallinischen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid und Jodkalium erzeugen wasserunlösliche blaue Niederschläge.

Platindoppelsalz. Blauer, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 16.19.

Gef. » » 16.25.

Die Salze des Phenylisonaphthophenazoniums verhalten sich gemäss den vorstehend mitgetheilten Versuchsergebnissen gegenüber Ammoniak und Aminen genau wie die Salze des Phenylnaphthophenazoniums,

indem Wasserstoffatome durch die Reste des angewandten Amins ersetzt werden.

Während nun festgestellt ist, dass im Phenylnaphtphenazonium stets die im Naphtalinkern befindliche *p*-Stelle zum Azinstickstoff substituiert wird, ist in dem Phenylisonaphtphenazonium diese Stelle durch den zweiten Benzolkern des Naphtalinrestes in Anspruch genommen. Es kann daher die Substitution, wenn anders dieselbe in *p*-Stellung zum Azinstickstoff stattfindet, nur den gegenüberliegenden Benzolkern in Anspruch nehmen. Endgültig beweisen lässt sich die angenommene Formel nur durch directe Synthese.

Obne Rücksicht auf den Ort der Substitution geht aus dem Verhalten der Salze des Phenylisonaphtphenazoniums deren chinoïde Natur hervor, da die betreffende Reaction der Einwirkung von Aminen auf Chinone entspricht.

Was die Nuance der erhaltenen Isorosinduline betrifft, so ist es interessant, dass, während das Aminoderivat selbst noch roth, wenn auch entschieden violettstichig gefärbt ist, dessen Dimethyl- und Phenyl-Derivat rein blaue Farbstoffe sind. Im Gegensatz hierzu zeigen die meisten bisher bekannten Monoaminoazoniumverbindungen rothe bis höchstens rothviolette Farbe.

IV. *Nachweis des Phenylnaphtphenazoniums in dem Reactionsproduct des β -Naphtochinons auf *o*-Aminodiphenylamin.*

Wie weiter vorn erwähnt ist, sammelt sich das Nitrat dieser Verbindung in den beim Umkrystallisiren des rohen Isonitrats resultirenden Mutterlaugen an und krystallisirt schliesslich mit letzterem gemischt aus. Um seine Gegenwart nachzuweisen, benutzt man zweckmässig die Thatsache, dass die Salze des Phenylnaphtphenazoniums durch längere Einwirkung von Dimethylamin unter vorübergehender Bildung von Dimethylrosindulin schliesslich in Rosindon verwandelt werden, während die Salze des Phenylisonaphtphenazoniums in die gegen überschüssiges Dimethylamin beständigen Dimethylisosindulin-Salze übergehen. Beim Ausziehen des aus einem Gemisch beider isomerer Azoniumnitrate mittels alkoholischem Dimethylamin erhaltenen und an der Luft verdunsteten Reactionsproductes mit siedendem Wasser bleibt das vorhandene Rosindon in Gestalt grünlänzender Krystalle zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Ein so dargestelltes Präparat zeigte Schmelzpunkt 259⁰ und die übrigen für Rosindon charakteristischen Eigenschaften.

Genf, Universitätslaboratorium, 31. October 1897.