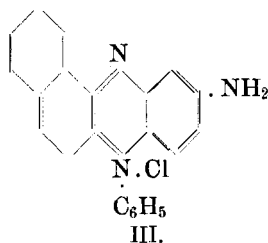
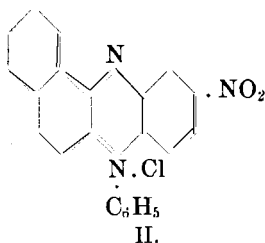
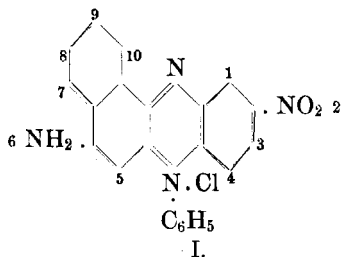


469. F. Kehrman und O. Feder:
Ueber das fünfte Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 4. November.)

Allgemeiner Theil.

Durch Condensation von Amino- β -naphtochinon (Oxynaphtochinonimid) mit demjenigen Nitroderivat des Orthoaminodiphenylamins, welches durch partielle Reduction des gewöhnlichen 1.2.4-Dinitrodiphenylamins mittels Schwefelalkalien entsteht, erhält man leicht ein Nitro-Rosindulin¹⁾ der folgenden Constitution (Formel I):



In diesem lässt sich die Aminogruppe leicht durch Wasserstoff ersetzen, und es resultirt 2-Nitro-Phenylnaphtophenazonium, welches durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in die Salze bezw. das Chlorid des 2-Amino-Phenylnaphtophenazoniums übergeht. Diese Salze sind mit den Rosindulinsalzen isomer, welch' letztere rationell als Salze des 6-Amino-phenylnaphtophenazoniums zu bezeichnen sind, falls man für die Ortsbezeichnung der Substituenten im Molekül des Naphtophenazoniums sich des in Formel I angedeuteten Zifferschemas bedient.

Experimenteller Theil.

Nitro-Rosindulinchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers, welche von Hrn. F. Rademacher in seiner Dissertation beschrieben ist, erhitzt man in einem

¹⁾ F. Rademacher, These, Berlin, Alb. Sayffaerth, Bülowstr. 57.

Kochkolben ein Gemisch von 5 g salzsaurem Nitroaminodiphenylamin, 400 ccm Alkohol und $4\frac{1}{2}$ g Oxynaphtochinonimid so lange zu gelindem Sieden, bis alles in Lösung gegangen ist, versetzt dann mit etwa 10 ccm concentrirter Salzsäure und lässt erkalten. Die nach zwei Stunden ausgeschiedene grünlänzende Krystallmasse wird abgesaugt und wiederholt mit viel siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure so lange ausgekocht, als noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht. Die vereinigten und filtrirten Auszüge scheiden auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure das Chlorid des Nitrosindulins in ganz reinem Zustande, fast vollständig als dunkelrothes, grünlänzendes, schweres Krystallpulver ab. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen. In reinem Wasser löst sich das Salz weit schwerer, als Rosindulinchlorid und mit bedeutend gelbstichigerer Nuance; die alkoholische Lösung zeigt deutliche gelbliche Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit gelbgrüner, beim Verdünnen mit Wasser durch blaugrün in roth übergehender Farbe. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

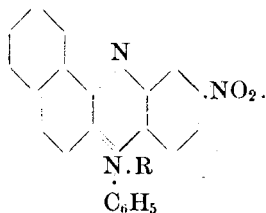
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}N_4O_2Cl$.

Procente: C 65.59, H 3.72, N 13.91, Cl 8.82.

Gef. » » 65.49, » 3.60, » 13.68, » 9.17.

Hr. Rademacher hat eine Reihe von Derivaten dieses Nitrosindulins studirt; die betreffenden Thatsachen werden in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

Salze des 2-Nitro-Phenylnaphtophenazoniums.



Eisenchloriddoppelsalz, $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + FeCl_3$. 5 g Nitrosindulinchlorid werden in der eben ausreichenden Menge englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst; dann wird unter Wasserkühlung so viel Wasser hinzugesetzt, bis die anfangs gelbgrüne Nuance der Lösung in grünblau übergegangen ist und nun zu der fortwährend gut gekühlten Flüssigkeit eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit in kleinen Antheilen hinzugesetzt, bis die grünblaue Farbe einem klaren intensiven Blutroth Platz gemacht hat. Dann giesst man in dünnem Strahle in das doppelte Volum Alkohol, wobei eine kräftige Entwicklung von Stickstoff stattfindet und fällt nach zwei-

stündigem Stehen aus der gelbbraun gewordenen Lösung der Azoniumverbindung durch Zusatz einer concentrirten Auflösung von Eisenchlorid in verdünnter Salzsäure das Eisenchloriddoppelsalz als rothbraunes, sandiges Krystallpulver. Dasselbe wird abgesaugt und durch Waschen mit kaltem Alkohol von der Mutterlauge befreit. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische; so wurden in einem Falle aus 4.74 g Nitrorosindulinchlorid 6.1 g statt 6.3 g Eisendoppelsalz erhalten, was 97 pCt. der Theorie entspricht.

Nitrat, $C_{22}H_{14}N_3O_2 \cdot NO_3$, wurde aus dem Eisendoppelsalz nach folgendem Verfahren erhalten: 3 g davon wurden in der eben ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst, 0.39 g Natriumacetat hinzugefügt, wodurch sehr bald ein Niederschlag von basischen Eisensalzen entsteht, und die Lösung alsdann sofort in 10 ccm verdünnte Salpetersäure von 1.1 spec. Gewicht hineinfltrirt. Der hierbei rasch entstehende krystallinische Niederschlag des Nitrats wird abgesaugt, in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser bei höchstens 60–70° gelöst, in einen abgekühlten Kolben filtrirt und nochmals mit etwas Salpetersäure versetzt. Man erhält so das Salz in prächtigen metallgrünen Nadeln, welche sich in Wasser leicht mit gelbrother Farbe auflösen, sich jedoch nicht ohne Zersetzung bei 100° trocknen lassen. Erwärmt man seine wässrige Lösung, so trübt sich dieselbe rasch unter Ausscheidung eines rothen, flockigen Niederschlags von Nitrorosindon. Diese Zersetzung findet bei Gegenwart von etwas freier Säure nur sehr langsam statt. Auch die übrigen Salze des Nitronaphtophenazoniums verhalten sich ebenso, erleiden demnach bereits durch Wasser die gleiche Zersetzung, wie die nicht nitrirte Verbindung durch Alkalien, welche dabei bekanntlich in Rosindon übergeht. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_4O_5$.

Procente: C 63.77, H 3.38, N 13.52.

Gef. » » 64.50, 64.60, » 3.59, 4.40, » 11.90, 13.92.

Die zu hohen Zahlen für C und H und die zu niedrigen für N erklären sich durch eine theilweise Zersetzung des bei 100° getrockneten Nitrats unter Verlust von etwas Salpetersäure. Die richtige Stickstoffbestimmung rührt von einem bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Präparat her.

Chlorid, $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + 2H_2O$. Dieses Salz wird genau so unter Verwendung von Salzsäure dargestellt, wie das Nitrat unter Anwendung von Salpetersäure. Es gleicht dem letzteren im Verhalten durchaus und bildet grüne Nadeln, ist jedoch etwas beständiger und leichter löslich in Wasser. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz direct in gelbroth übergeht. Zur Analyse wurde feingepulverte, im Exsiccator getrocknete Substanz genommen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + 2aq.$

Procente: C 62.33, H 4.25.

Gef. » » 62.01, » 4.45.

Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Chlorids in mit Salzsäure angesäuertem Wasser als rothgelbes unlösliches Krystallpulver aus. Dasselbe wurde bei 110^0 getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot PtCl_6$.

Procente: Pt 17.53.

Gef. » » 17.40.

Bichromat, $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$, aus der Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromatlösung gefällt, bildete einen gelbrothen, in Wasser unlöslichen, feinpulverigen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 110^0 getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$.

Procente: Cr_2O_3 16.52.

Gef. » » 17.03.

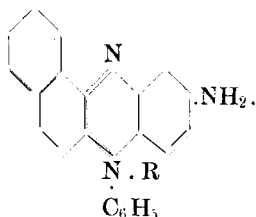
Aurochlorat, $(C_{22}H_{14}N_3O_2) \cdot AuCl_4$, wie das Platinsalz mittels Goldchlorwasserstoffsäure dargestellt und diesem vollständig gleichend; wurde zur Analyse bei 110^0 getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{14}N_3O_2) \cdot AuCl_4$.

Procente: Au 28.40.

Gef. » » 28.47.

Salze des 2-Amino-Phenyl-naphthophenazoniums,



Iso-Rosindulinchlorid. No. 5. $C_{22}H_{16}N_3Cl$.

2 g Nitro-phenyl-naphthophenazoniumchlorid wurden in wenig Alkohol suspendirt und 3.5 g Zinnchlorür, gelöst in rauchender Salzsäure, hinzugegeben. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit zunächst unter Bildung eines Hydroazoniumkörpers intensiv grün. Erst beim Erwärmen findet Reduction der Nitro-Gruppe statt und die Lösung wird braunviolett, indem gleichzeitig das Zinn-Doppelsalz der Amino-Verbindung zu krystallisiren beginnt. Auf Zusatz von viel Wasser und etwas concentrirter Salzsäure schied sich dasselbe vollständig aus, wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Um aus diesem Doppelsalz das Chlorid herzustellen, erhitzt man es mit ziemlich viel Wasser zum Sieden, neutralisirt die Lösung nahezu durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Ammoncarbonat-Lösung und filtrirt

heiss ab. Das Ungelöste wird so oft wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, bis dieses aus dem Rückstand nichts mehr auflöst. Die vereinigten, röthlich-violetten Filtrate salzt man mit Kochsalz aus und krystallisirt das so gut wie vollständig ausgefallene Chlorid zweimal aus mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser um. Man erhält so lange, glänzende, schwarzviolette Nadeln, welche in reinem Wasser leicht, wenig in angesäuertem oder salzhaltigem löslich sind. Diese Lösungen besitzen eine höchst charakteristische braunviolette Farbe. Sehr verdünnte Lösungen sind schmutzig violetroth. Concentrirte Salzsäure färbt gelbroth, indem das zweisäurige Chlorid entsteht, welches die Farbe der nicht amidirten Naphthophenazonium-Salze besitzt. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch stufenweises Verdünnen mit Wasser zunächst in gelbroth, dann in violetroth übergeht, indem das zunächst entstehende zweisäurige Sulfat durch viel Wasser dissociirt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.

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

Procente: C 73.84, H 4.47, Cl 9.93.

Gef. » » 73.36, » 4.92, » 9.79.

Nitrat, $C_{22}H_{16}N_3.NO_3 + H_2O$. Dieses Salz ist für das neue Isorosindulin dadurch besonders charakteristisch, dass es in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser so gut wie unlöslich ist. Die Chlor-Bestimmung im Chlorid konnte in Folge dessen in einer mit Salpetersäure ausgefallten und filtrirten Lösung durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführt werden. Das hierbei gewonnene Nitrat bildet in kaltem Wasser kaum, in heissem beträchtlich lösliche, kleine, grauviolette Nadeln. Dieselben wurden zur Analyse bei 130° getrocknet und enthalten alsdann noch ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_3.NO_3 + aq$.

Procente: C 65.67, H 4.47.

Gef. » » 65.03, » 4.53.

Platin-Doppelsalz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2.PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinechlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in blauschwarzen feinen Nadelchen aus, welche in Wasser unlöslich sind. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

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

Procente: Pt 18.48.

Gef. » » 18.36.

Das Jodid bildet einen graublauen, flockigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag; das Mercurichlorid-Doppelsalz feine, sehr schwerlösliche, grauviolette Nadelchen.

Genf, Universitätslaboratorium, 1. November 1897.