

an Kohlenstoff und Wasserstoff für die freien Peptone vor und nach der Einwirkung der Salzsäure deutlich zeigt. Nothwendigerweise musste dabei Wasser frei werden, das, wie schon erwähnt, die Ursache der sehr geringen Erhöhung des Säuregebhalts sein konnte.

Obiger Versuch zeigt, wie zu erwarten war, dass bei Ausschluss von Wasser eine nennenswerthe Einwirkung von Salzsäure auf das Peptonsalz nicht stattfindet und eine weiterfortschreitende Peptonisation demnach nur bei Gegenwart von Wasser möglich ist. Dieses Ergebniss spricht somit von Neuem für die heutzutage wohl kaum mehr bestrittene Ansicht, dass das Wesen der Peptonisation in einer Spaltung der hochmolekularen Proteinstoffe unter gleichzeitiger chemischer Bindung der Elemente des Wassers besteht.

Meinem ehemaligen Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, der mich bei dieser schon vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchung auf das Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

**165. F. Kehrmann und Alexander Wetter:
Ueber Aposafranine und Azonium-Verbindungen aus
Tolusafranin.**

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass es leicht ist, beide Aminogruppen des Phenosafranins durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu den Salzen des Phenylphenazoniums¹⁾ zu gelangen, lag der Versuch nahe, das Tolusafranin des Handels in analoger Weise abzubauen. Die sich ergebenden Resultate konnten möglicherweise Anhaltspunkte zur Beurtheilung von Zusammensetzung und Constitution mancher Handelsmarken des Safranins liefern.

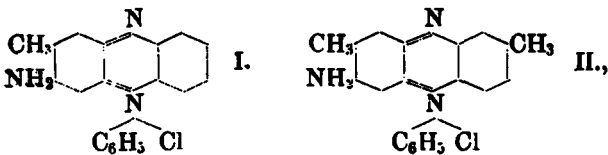
Wir haben diesbezügliche Versuche angestellt und möchten heute über einige Resultate berichten, die uns die Untersuchung eines schön krystallisirten Tolusafranins ergeben hat, welches wir der Liebesswürdigkeit von Hrn. Dr. Rud. Geigy, Chef der Firma Geigy & Co. in Basel, verdanken.

Das scheinbar einheitliche, derbe metallisch-grün glänzende Krystalle bildende Chlorhydrat dieses Tolusafranins lieferte zunächst durch Eliminirung einer Aminogruppe ein Gemisch von zwei Aposafraninen, welche in Form der Chlorhydrate getrennt werden konnten. Die Analyse bewies, dass hier ein Mono- und ein Di-Methylaposafranin vorlagen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2316.

Durch Entfernung der zweiten Aminogruppe konnten beide Homologe leicht in die entsprechenden amidfreien Azoniumsalze verwandelt werden, die sich, wie das nicht anders zu erwarten war, als von einander verschieden zeigten. In der Mutterlauge der beiden Aposafranine, deren Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten nicht mit sich brachte, befand sich wenigstens noch ein drittes, jedoch äusserst leicht lösliches Aposafranin, welches jedoch in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Dasselbe war durch seine sehr blautichige Nuance auffallend. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das benutzte Toluosafranin trotz einheitlichen Aussehens ein Gemisch von mindestens zwei, wahrscheinlich drei Homologen bezw. Isomeren ist.

Die eingehendere Untersuchung des Verhaltens der beiden Aposafranine und Azonium-Verbindungen hat ferner einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Ortes der Methylgruppen geliefert und insbesondere für das Monomethylderivat die folgende Constitutionsformel I sehr wahrscheinlich gemacht,



während für das Dimethylderivat die Annahme einer symmetrischen Vertheilung beider Methylgruppen, Formel II, mit den Thatsachen gut zu harmoniren scheint.

Die sichere Bestimmung des Ortes der Methylgruppen wird sich wohl kaum auf analytischem Wege ausführen lassen. Wir haben uns daher damit begnügen müssen, die beiden Aposafranine und die daraus erhaltenen Azoniumsalze hinreichend zu charakterisiren, sodass dieselben leicht erkannt und mit anderen, auf dem sicheren Weg der Synthese dargestellten Producten verglichen werden können.

Experimentelles.

Monomethylaposafranin.

Nachdem eine Anzahl Versuche zu dem Zweck angestellt worden war, die Bedingungen für möglichst glatten Reactionsverlauf, sowie zweckmässige Methoden zur Trennung und Reindarstellung der einzelnen Producte festzustellen, sind wir schliesslich bei den beiden folgenden Verfahren stehen geblieben.

I. 60 g des Geigy'schen Toluosafraninchlorids wurden in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, soviel verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, dass ein dicker Krystallbrei entstand, mit

Eis auf 0° abgekühlt und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung diazotirt. Die erhaltene dunkelblaue Diazolösung wurde langsam in ein gleiches Volumen auf 0° abgekühlten Alkohols einfließen gelassen. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, die dunkel-fuchsinrothe Lösung mit 5 ccm englischer Schwefelsäure versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. So wurde eine reichliche Krystallisation von Aposafraaninsulfat erhalten, welches ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Mono- und Dimethyl-Derivat darstellt. In der tiefrothen Mutterlauge befindet sich die Hauptmenge des Di-Derivates mit wenig Mono-Derivat und noch mindestens einem dritten Aposafraanin, dessen Isolirung nicht gelang.

Zur Reindarstellung des Monomethylderivates aus dem rohen Sulfat eignet sich am besten dessen Ueberführung in das Chlorid, welches in verdünnter Salzsäure sehr viel schwerlöslicher ist, als das dimethylirte Chlorid. Man löste das krystallisirte Sulfat in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers und versetzte heiss mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure. Das nach dem Erkalten in langen dunkelbraunen Nadeln ausgeschiedene Chlorid wurde von der dunkelrothen, den grössten Theil des Dimethylderivates enthaltenden Mutterlauge abgesaugt, noch mehrmals in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die fortschreitende Reinigung erkannte man daran, dass die letzten salzsauren Mutterlaugen nur mehr schwach roth gefärbt erschienen, und dass sich das lange, hellchokoladenfarbige Nadeln bildende Chlorid in Wasser mit sehr gelbstichig-rother, fast blutrother Farbe löste. Sobald sich diese Eigenschaften durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht mehr änderten, konnte man annehmen, dass ein einheitliches Product vorlag. Die beschriebene Methode eignete sich besonders zur Reindarstellung des Monomethylderivates, während die folgende gute Dienste zur Isolirung des Dimethylderivates leistete.

II. 100 g Tolsafraaninchlorid von Geigy wurden so oft aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis eine einheitlich aussehende, aus ziemlich derben grünglänzenden Nadeln bestehende Krystallisation erhalten wurde. Die ersten Krystallisationen enthielten neben diesen Krystallen noch haarfeine, hellrothe Nadelchen, welche bei mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren aus neuen Mengen Alkohol schliesslich vollständig in den Mutterlaugen blieben.

Letztere lieferten, vereinigt und in der beschriebenen Weise in Aposafraanin verwandelt, das schwerlösliche Chlorid des Monomethyl-Derivates, während die einheitlich aussehenden, grünglänzenden Nadeln bei der gleichen Behandlung ein ziemlich leicht lösliches, fuchsinrothes Aposafraaninchlorid ergaben, welches ein Gemisch von viel Dimethyl-Derivat mit sehr wenig Monomethyl-Derivat repräsentirte. Die absolute Reindarstellung des Dimethyl-Derivates gelang jedoch

nur durch vollkommenes Entamidiren dieses leichtlöslichen Chlorids, wobei aus demselben ein schwerlösliches, durch Krystallisation aus Eisessig leicht zu reinigendes Azonium-Eisenchlorid-Doppelsalz erhalten wird. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wird dieses in das nunmehr vollkommen einheitliche, leichtlösliche, fuchsinrothe Dimethylaposafraninchlorid zurückverwandelt. Dasselbe ist weiter unten beschrieben.

Das Chlorid des Monomethylaposafranins bildet in ganz reinem Zustande hellbraune zolllange Nadeln, welche in reinem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht mit blutrother Farbe, in englischer Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe löslich sind. Die letztere Färbung geht durch Verdünnen mit Wasser über smaragdgrün in blutroth über. Die alkoholische Lösung zeigt starke hellrothe Fluorescenz. Die gesättigte, kalte, wässrige Lösung wird durch einige Tropfen verdünnte Salzsäure fast vollkommen gefällt. Ammoniak und Alkalien fällen die Base vollständig in hellrothen Flocken, welche rasch in glänzende, hellbraune Nadelchen übergehen, während Carbonate in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag erzeugen. Der Körper zeigt mit dem Rosindulinchlorid die denkbar grösste Aehnlichkeit, nicht nur in physikalischer Beziehung, sondern, wie wir sehen werden, auch im chemischen Verhalten. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

$C_{19}H_{16}N_3Cl$. Ber. C 70.91, H 4.97, N 13.03, Cl 11.04.
Gef. » 70.93, 70.58, 70.77, » 5.44, 5.07, 5.25, » 12.14, » 10.70.

Das Nitrat fällt auf Zusatz von wenig Salpetersäure selbst aus sehr verdünnter Lösung des Chlorids in mikroskopischen Nadelchen, welche in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich sind.

Das Platin-Doppelsalz ist in Wasser so gut wie unlöslich, bildet feine, rothbraune Blättchen und entspricht der Formel:

$(C_{19}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.89.
Gef. » 19.83, 19.90.

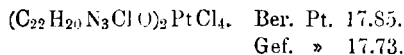
Das Acetyl-Derivat bildet sich durch Erwärmen des mit $\frac{1}{2}$ Molekül Natriumacetat vermischten Chlorids auf dem Wasserbade. bis die rothe Farbe verschwunden und die Masse gelbbraun geworden ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus, salzt das gelbrothe Filtrat mit Kochsalz aus und krystallisirt den abgesaugten und mit ganz verdünnter Salzsäure etwas gewaschenen Niederschlag aus Alkohol um. Das so erhaltene Chlorid des Acetylmethylaposafranins bildet gelbbraune lange Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe, in englischer Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe leichtlöslich sind. Interessant ist das Verhalten dieses Chlorids gegenüber alkoholischem Ammoniak. weil dasselbe vom Verhalten des niederen Homologen, des Aposafranins, total abweicht.

Während nämlich Acetylposafrafrinchlorid, wie früher¹⁾ bereits mitgetheilt, durch Ammoniak unter Ersatz des in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff befindlichen Wasserstoffs durch die Amidogruppe in Acetylphenosafrafrinchlorid übergeht, wird dieses Homologe durch das gleiche Reagenz einfach verseift, indem gleichzeitig nur ganz geringe Mengen von Toluosafrafrinchlorid gebildet werden. Die gelbrothe, stark gelb fluorescirende, alkoholische Lösung desselben färbt sich auf Zusatz von Ammoniak zunächst violett, indem die Base des Acetyl-Derivates frei wird und bei mässiger Concentration in violettrothen Nadelchen krystallisirt. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gehen diese Kryställchen in Lösung, welche eine blutrothe Farbe annimmt. Kocht man nunmehr, nach Zusatz einiger Tropfen Wasser, Alkohol und Ammoniak weg, so krystallisirt unverändertes Methylposafrafrinchlorid aus. Die Mutterlauge enthält geringe Mengen durch Substitution entstandenes Toluosafrafrinchlorid, dessen Gegenwart nach Zusatz von etwas Salzsäure und kurzem Kochen durch die mittels Natriumnitrit entstehende Blaufärbung (Bildung des blauen Diazosafrafrins) leicht nachzuweisen ist. Dimethylamin verhält sich gegenüber der alkoholischen Lösung des acetylrten Chlorids zunächst wie Ammoniak und macht die Base frei. Jedoch tritt in diesem Falle ziemlich glatte Substitution ein, indem sich die violette Lösung rasch fuchsinroth färbt. Versetzt man danach die mit Salzsäure gekochte Lösung mit Natriumnitrit, so wird dieselbe rasch grünlich-blau, indem die Diazo-Verbindung des entstandenen Dimethyltoluosafrafrins entsteht.

Anilin endlich wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 14-tägigem Stehen der damit versetzten alkoholischen Lösung des acetylrten Chlorids substituierend ein, indem die anfangs gelbrothe Flüssigkeit schliesslich violettroth wird.

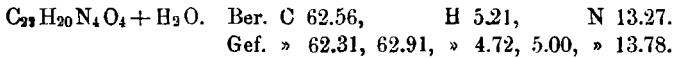
Diese geringe Empfindlichkeit des Acetylmonomethylposafrafrins gegenüber der substituierenden Wirkung von Amin-Basen, findet sich in noch ausgeprägter Form beim Acetylrosindulin wieder, welches z. B. mit Anilin ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden kann, während das Acetyl-Derivat des Nietzki-Otto'schen Isorosindulins mit derselben, oder vielleicht mit noch grösserer Leichtigkeit, wie Acetylposafrafrin, durch Amine substituirt wird¹⁾.

Das Platin-Doppelsalz des Acetyl-Derivates fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorids in ziegelrothen Krystallkörnern, die in Wasser unlöslich sind. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



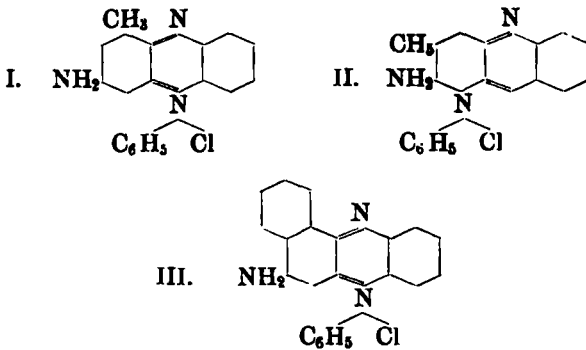
¹⁾ Diese Berichte 30, 1565.

Das Nitrat krystallisirt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Chloridlösung in langen braunrothen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht, weniger in verdünnter Salpetersäure löslich sind. Dasselbe hält bei 110° noch ein Molekül Krystallwasser zurück.



Constitution des Monomethylaposafranins.

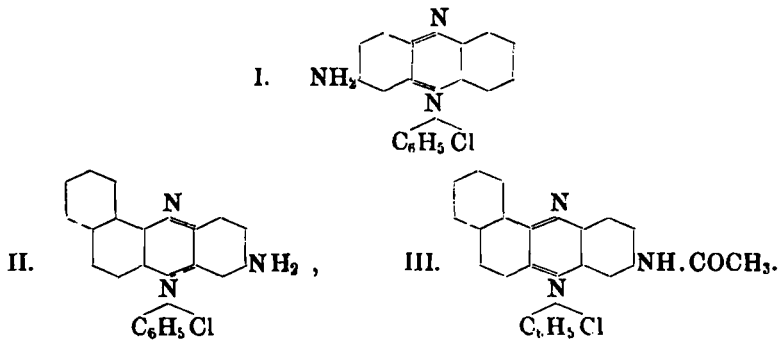
Die grosse Aehnlichkeit des vorstehend beschriebenen, am Kohlenstoff methylirten Aposafranins mit dem Rosindulin im gesammten Verhalten macht eine ähnliche Constitution beider Körper sehr wahrscheinlich. Diese Aehnlichkeit in der Constitution kann nun erstens darin bestehen, dass die Methylgruppe im Methylaposafranin sich in analoger Stellung befindet, wie der zweite, nicht amidirte Benzolring im Naphtalinrest des Rosindulins (Fig. III). Unter den sich hiernach ergebenden beiden Structurformeln des Körpers (Fig. I und II) lässt sich einstweilen eine Entscheidung nicht treffen.



Die Asymmetrie der Moleküle, des Rosindulins und des Monomethylaposafranins bedingt zweitens die Fixirung der chinoïden Doppelbindungen auf der schwereren und basischeren Seite, also auf der Toluol- resp. der Naphtalin-Seite, sodass einer Verlegung derselben auf die Benzol-Seite ein gewisser Widerstand entgegen steht¹⁾. Hieraus erklärt sich die Nichtsubstituierbarkeit resp. die bedeutende Erschwerung derselben in der Benzol-Seite des Rosindulins bezw. Methylaposafranins.

¹⁾ Vergleiche die in der folgenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wanderung der orthochinoïden Bindungen in den Azonium-Körpern, welche das Verhalten dieser Substanzen zu den Amin-Basen meistens sicher vorauszusagen gestattet.

Im weniger asymmetrisch gebauten Molekül des Aposafranins (Fig. I) wird dieser an sich bereits geringere Widerstand durch die Acetylierung der Amido-Gruppe genügend klein, um durch die Wirkung der Basen gut überwunden werden zu können, sodass hier Substitution in der Benzol-Seite unter gleichzeitiger Wanderung der chinoiden Bindungen nach derselben Seite leicht stattfindet.



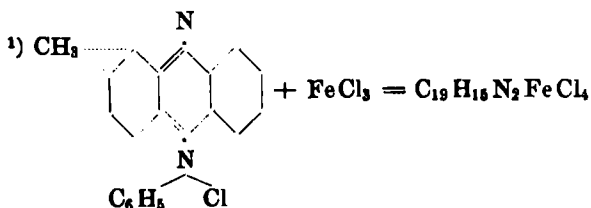
Im Nietzki'schen Isorosindulin (Fig. II) wird der noch geringere Widerstand durch die Acetylierung der basischen Amido-Gruppe wohl fast gleich Null, woraus sich die leichte Angreifbarkeit des Acetylisorosindulins, welches möglicherweise bereits die chinoiden Bindungen auf die Naphtalin-Seite verlegt enthält (Fig. III), erklären würde. Auch die Eigenschaften des Acetylisorosindulins, insbesondere die auffallende Aehnlichkeit mit dem Phenylnaphtophenazonium, welches sicher¹⁾ die chinoiden Bindungen auf der Naphtalin-Seite enthält, sind dieser Annahme günstig.

Verhalten des Monomethylaposafranins gegen Salpetersäure. Ueberführung in Phenyl-toluphenazonium.

Versetzt man die Suspension des Monomethylaposafraninchlorids in 10-procentiger Salzsäure mit der nöthigen Menge Natriumnitrit, so geht das Chlorid unter Bildung der gelbrothen Diazo-Verbindung rasch in Lösung. Nimmt man die Salzsäure verdünnter, so geht die Diazotirung langsamer. In sehr schwach saurer Lösung kann dieselbe 24 Stunden dauern. Jedenfalls ist die Thatsache ausschlaggebend, dass auch die schwach saure rothe Lösung dieses Aposafranins diazotirbar ist, was als neuer entscheidender Beweis gegen die (inzwischen verlassene) Parachinon-Theorie von Fischer und Hepp geltend gemacht werden kann. Zur Ueberführung in Phenyltoluphen-

¹⁾ Vergleiche die in der folgenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wanderung der orthochinoiden Bindungen in den Azonium-Körpern, welche das Verhalten dieser Substanzen zu den Amin-Basen meistens sicher vorauszusagen gestattet.

azonium verfährt man am besten in der öfter beschriebenen Art und Weise. Man versetzt die Lösung des vorher vollkommen gereinigten Chlorids in englischer Schwefelsäure mit soviel Wasser, dass dieselbe eben noch klar bleibt, und dann tropfenweise unter Abkühlen mit wässriger Natriumnitritlösung bis zum Umschlag der grünen Farbe in blutroth. Nun wird in das doppelte Volum Alkohol gegossen, und nach 2 Stunden mit gesättigter FeCl_3 -Lösung in verdünnter Salzsäure gefällt. Das Eisendoppelsalz scheidet sich dann direct als rothgelbes Krystallpulver ab, das mit etwas Eisessig gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein erhalten wird. So werden braunrothe, dicke, bei 150° schmelzende Prismen erhalten, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig nicht bedeutend, sehr gut in siedendem Eisessig mit gelbrother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit grünbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in rothgelb übergeht. Wie die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes zeigte, kommt demselben die folgende Constitutionsformel zu:



Ber. N 5.97, Fe 11.94.

Gef. » 5.70, » 11.65.

Das Nitrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\cdot\text{NO}_3$, wurde aus dem Eisendoppelsalz durch Auflösen in möglichst wenig Wasser von 40° , genaues Ausfällen des Eisens aus der kalten Lösung mittels Ammoncarbonat, Hineinfiltriren in wenig, ganz verdünnte Salpetersäure, Aussalzen mit festem Natriumnitrat und Umkrystallisiren des abgeseugten und mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gewaschenen Niederschlages aus letzterem Lösungsmittel in rothbraunen Kryställchen erhalten, welche, bei 110° getrocknet, analysirt wurden.

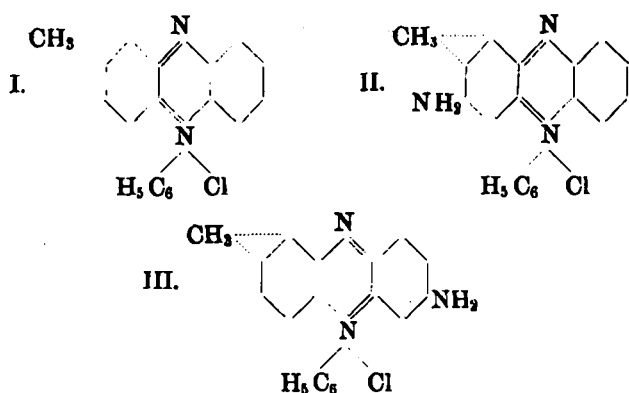
$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\cdot\text{NO}_3$. Ber. C 68.46, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 68.54, » 4.99, » 12.37.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Salze des Phenyltoluphenazoniums.

Der Theorie nach sollten aus einer Azonium-Verbindung der Formel I:

¹⁾ Durch diese Formulirung mag die unbestimmte Stellung des Methyls angedeutet werden.



durch Einwirkung von Ammoniak die beiden isomeren Aposafranine der Formeln II und III entstehen können. Von diesen sollte das erstere entweder ausschliesslich oder doch als Hauptproduct gebildet werden, da dieses ohne Platzwechsel der chinoiden Doppelbindungen möglich ist, während die Entstehung des zweiten Isomeren mit einer Verlegung dieser Bindungen nach der weniger begünstigten Benzol-Seite verbunden sein muss.

Der Versuch hat diese theoretische Voraussicht glänzend bestätigt. Versetzt man die Lösung von 5 g des beschriebenen Eisendoppelsalzes in 80-procentigem Alkohol mit etwa doppelt soviel starkem Ammoniak, als zur Fällung des Eisens erforderlich ist, so nimmt die Flüssigkeit schnell dunkelrothe Farbe an. Nach 24 Stunden wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, filtrirt, Alkohol und Ammoniak weggekocht, nochmals filtrirt, und die dunkelrothe Lösung heiss mit einigen Cubikcentimetern 20-procentiger Salzsäure versetzt. Sofort krystallisiren die hellbraunen langen Nadeln des bereits beschriebenen Methylaposafraninchlorids (oben Formel II), während die Mutterlauge fuchsinroth gefärbt bleibt. Dieselbe wird auf etwa ein Fünftel ihres anfänglichen Volumens eingekocht und scheidet dann beim Stehen in der Kälte ein zweites Apotolusafraninchlorid in Gestalt bronceglänzender Nadelchen ab, welche in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Das Salz wurde in zu geringer Menge erhalten, um analysirt werden zu können; dass indessen ein isomeres Monomethylaposafraninchlorid vorlag, konnte dadurch mit voller Sicherheit bewiesen werden, dass die Krystalle durch Entamidiren mit Salpetersäure und Alkohol und Fällen mit Eisenchlorid in ein Azonium-Eisendoppelsalz verwandelt werden konnten, das sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem beschriebenen, aus dem schwerlöslichen Methylaposafraninchlorid erhaltenen Salz identisch zeigte. Behandelt man das so aus dem leicht löslichen Isomeren gewonnene Eisendoppelsalz von neuem mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man

wieder das schwerlösliche Isomere als Hauptproduct, während die Quantität der leichtlöslichen Verbindung auf Spuren reducirt wird. Es lassen sich also diese beiden isomeren Apotolusafraninæ durch abwechselndes Entamidiren und Amidiren nach Belieben in einander umwandeln. Die leichtlösliche Verbindung wird in grösserer Menge dargestellt werden, um dieselbe analysiren und das Verhalten ihres Acetylderivates gegen Amine untersuchen zu können. Dieses Acetylderivat sollte sich im Gegensatz zu seinem Isomeren leicht und glatt durch Amine substituiren lassen, da hier derselbe Unterschied besteht, wie zwischen Rosindulin und dem Nietzki'schen Isorosindulin.

Dimethylphenylphenazonium-Salze.

Zur Darstellung des Eisenchlorid-Doppelsalzes, $C_{20}H_{17}N_2FeCl_4$, ging man von dem nach Verfahren II aus dem Geigy'schen Toluosafraninchlorid dargestellten, noch unreinen Dimethylaposafraninchlorid aus. Dasselbe lieferte, in bekannter Weise diazotirt und mit Eisenchlorid gefällt, das Doppelsalz in Gestalt eines braungelben, blättrig krystallinischen Niederschlages, welcher ein Gemisch von viel Dimethylderivat mit wenig des bereits beschriebenen Monomethylderivates war. Die Eisenchlorid-Verbindung des Dimethylkörpers ist in Eisessig weit schwerer löslich, sodass zweimaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel bereits ein nahezu reines Product lieferte, welches in grossen Blättern krystallisirt war und sein Aussehen durch nochmaliges Umkrystallisiren kaum veränderte. Dass dieses Product frei von der Monomethyl-Verbindung war, erkannte man daran, dass die von den Krystallen nach vollständigem Erkalten abgesaugte Mutterlauge nur sehr schwach bräunlich gefärbt war. Ist noch Monomethyl-Verbindung vorhanden, so sind die Mutterlauge stark rothgelb gefärbt.

Das ganz reine Salz bildet grosse hellbraune Blätter vom Schmp. 190° und ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig sehr wenig, nicht gerade leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in siedendem Eisessig löslich. Die Lösungsfarbe ist goldgelb, ohne merklichen Rothstich. Die Krystalle liefern zerrieben ein rein gelbes Pulver, während das Pulver des Monomethyleisendoppelsalzes rothgelb erscheint. Die Analyse der bei $110-120^\circ$ getrockneten Verbindung lieferte die folgenden Zahlen:

$C_{20}H_{17}N_2FeCl_4$. Ber. C 49.68, H 3.52, N 5.79, Fe 11.59.

Gef. » 49.84, » 3.79, » 5.65, » 11.58, 11.75.

Englische Schwefelsäure löst mit grünlich-brauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in goldgelb übergeht.

Das Nitrat, $C_{20}H_{17}N_2 \cdot NO_3$, wird aus dem Eisendoppelsalz durch genaues Ausfällen von dessen kaltgesättigter wässriger Lösung mit Ammoncarbonat, Hineinflutren in wenig stark verdünnte Salpeter-

säure, Aussalzen mit festem Natriumnitrat, Abfiltriren und Waschen mit ganz wenig eiskaltem Wasser als braungelbes Krystallpulver erhalten. Dasselbe ist in wenig Alkohol zerfliesslich, fällt aber auf Zusatz des mehrfachen Volums Aether zur klar filtrirten alkoholischen Lösung ganz rein in prächtigen dunkelgelben Blättern fast vollkommen aus. Von dem Nitrat des Monomethylderivates, welches sich gut aus Alkohol umkrystallisiren lässt, unterscheidet es sich durch seine weit bedeutendere Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol und durch seine Farbe.

Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{17}N_2)_2PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Nitrats als braungelbes Krystallpulver, das, in kaltem Wasser wenig löslich, sich aus siedendem unkrystallisiren lässt. Wurde zur Analyse bei 110^0 getrocknet.

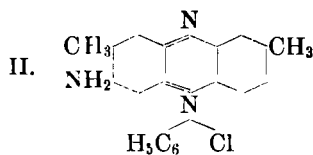
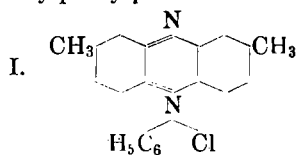
$(C_{20}H_{17}N_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.94. Gef. Pt 20.06.

$(C_{19}H_{15}N_2)_2PtCl_6$. » » 20.53.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Salze des Dimethylphenylphenazoniums.

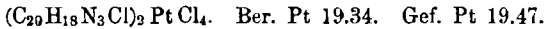
Dimethylaposafranin.

Die concentrirte Lösung des Dimethyleisendoppelsalzes in 80-procentigem Alkohol färbt sich auf Zusatz der genügenden Menge concentrirten Ammoniaks rasch intensiv fuchsinroth. Nach 24 Stunden wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, Alkohol und Ammoniak weggekocht, abgekühlt, filtrirt, und das Filtrat mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure versetzt. Das Chlorid des Dimethylaposafranins scheidet sich alsdann langsam in reinem Zustande in Gestalt sehr dunkelbrauner Nadeln aus, welche abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure abgewaschen werden. Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dimethylazonium-Verbindungen und geht durch Entazotiren mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkohol glatt in diese über. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe; die alkoholische Lösung zeigt starke feuerrothe Fluorescenz. Die von der Darstellung des Chlorids herrührenden Mutterlaugen, welche noch stark roth gefärbt sind, liefern beim Eindampfen eine zweite geringe Krystallisation der gleichen Verbindung. Das Vorhandensein eines Isomeren konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden. Diese Thatsache spricht für eine symmetrische Constitution der Dimethylphenylphenazonium-Salze, z. B. Formel I:



da ein solcher Körper nur ein einziges Aposafrafin liefern kann, Formel II.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorids als dunkelrothes krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser merklich, in siedendem ziemlich leicht löslich ist. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgenden Werth:



Das Acetylderivat entsteht leicht durch gelindes Erwärmen des mit $\frac{1}{2}$ Molekül trockenem Natriumacetat versetzten Chlorids mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, wobei die anfangs fuchsinrothe Lösung langsam dunkelorange-farbig wird. Tritt keine Aenderung der Nuance mehr ein, so versetzt man mit viel Wasser, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und salzt das Filtrat mit festem Kochsalz aus. Man erhält so das Chlorid des Acetylderivates in feinen rothbraunen Nadeln, welche abgesaugt und mit ganz wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit gelblich blutrother Farbe; die letztere Lösung fluorescirt schwach ziegelroth. Amine, d. h. Ammoniak, Anilin und Dimethylamin wirken in alkoholischer Lösung leicht substituierend unter Bildung von Tolu-safrainderivaten. Auch dieses Verhalten befindet sich im Einklang mit der Theorie, da hier wegen der symmetrischen Structur des Körpers die gleichen Verhältnisse obwalten sollen wie beim Acetyl-aposafrafin, welches bekanntlich durch Amine glatt in Phenosafranin-derivate übergeführt wird.

Genf, 6. April 1898. Universitätslaboratorium.

166. F. Kehrman:

Ueber den Platzwechsel der orthochinoïden Doppel-Bindungen in den Azonium-Körpern und dessen Ursachen.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In der vorhergehenden, sowie in einigen früheren Veröffentlichungen sind eine Reihe von Thatsachen mitgetheilt, welche sich mit der Annahme, dass die Lage der chinoïden Doppelbindungen in den Azonium-Verbindungen unveränderlich sei, nicht in Einklang bringen lassen, sobald man andererseits daran festhält, dass die Substitutionswirkung der Aminbasen und der Alkalien sich unter allen Umständen nur auf den die chinoïde Atomgruppierung enthaltenden Kern, den wir in der Folge kurzweg chinoïden Kern nennen wollen, erstrecken könne.