

51. F. Kehrman: Ueber den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen.

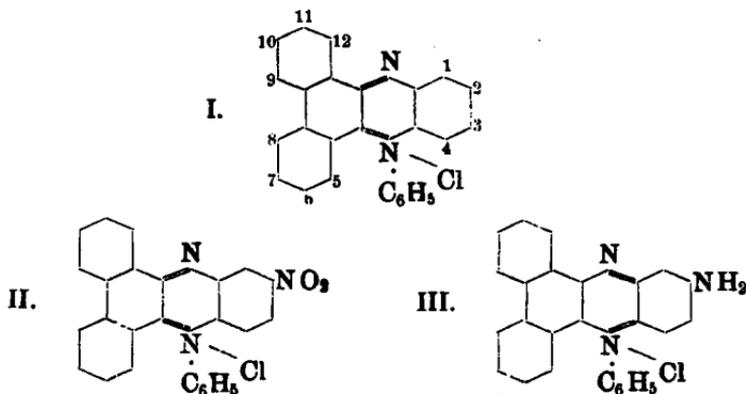
[II. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

A. Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline
(gemeinsam mit Hrn. M. Stoffel).

B. Ueber das Verhalten des 2-Nitro-phenylnapht-
phenazoniums und des entsprechenden Amins gegenüber
der substituierenden Wirkung der Amin-Basen
(gemeinsam mit Hrn. Ch. Valencien).

In der ersten Mittheilung¹⁾ über den Gegenstand ist bereits auf die Hauptresultate von Theil A. der nachstehend beschriebenen Untersuchung Bezug genommen. Diese hat im Einklang mit der Theorie ergeben, dass, während Flavindulin selbst (Formel I) nur schwierig



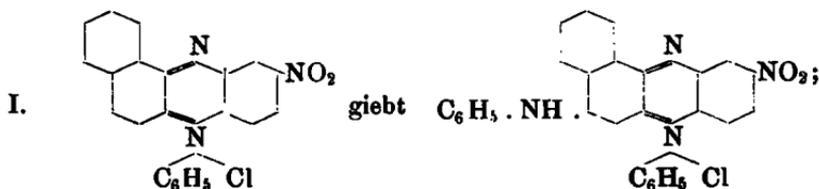
durch Amine substituirt wird (und zwar im Benzolkern, in *p*-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff), dessen Substituierbarkeit durch Einführung einer Nitro-Gruppe in Stelle 2 des Benzolkerns (Formel II) vollkommen aufgehoben wird. Verwandelt man aber Nitro durch Reduction in Amino (Formel III), so wird die Substituierbarkeit des Benzolkerns wieder hergestellt; und zwar erfolgt die Substitution in derselben Stelle 3 wie beim Flavindulin selbst, aber wesentlich leichter und glatter, als bei diesem.

Theoretisch konnte dieses mit der Annahme erklärt werden, dass, während im Nitroflavindulin die chinoiden Doppelbindungen auf der substitutionsunfähigen Phenanthren-Seite festgehalten würden, dieselben in dem entsprechenden Amino-Flavindulin nach der Benzol-Seite verlegt seien. Das Nitroflavindulin verhält sich, wie Phenanthrenchinon,

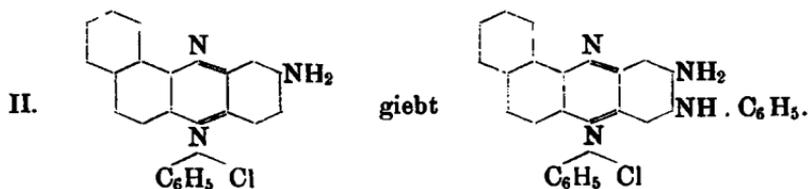
¹⁾ Diese Berichte 31, 983.

indifferent gegen Amine (d. h. gegen Kernsubstitution derselben), während Amino-Flavindulin sich so verhält, wie man auch von dem noch unbekanntem Amino-Benzochinon voraussehen kann; das Acetyl-derivat des Letzteren ist ja durch Amine substituierbar¹⁾.

Noch viel deutlicher zeigt sich nun einerseits der Zusammenhang zwischen Lage der chinoïden Doppelbindungen und Substituierbarkeit, andererseits das Bedingtsein dieser Lage durch die chemische Natur beider Molekülhälften, wenn wir, wie es im nachfolgenden Theil B geschehen ist, das Verhalten des früher²⁾ beschriebenen 2-Nitrophenylnaphtophenazoniums (Formel I), sowie dasjenige des aus diesem Nitrokörper durch Reduction erhaltenen Isomeren des Rosindulins (Formel II) gegenüber der substituierenden Wirkung der Amine mit einander vergleichen. Beide Körper werden gleich leicht durch Aminbasen substituiert, aber der Nitrokörper auf der Naphtalin-Seite, dagegen der Amino-Körper auf der Benzol-Seite.

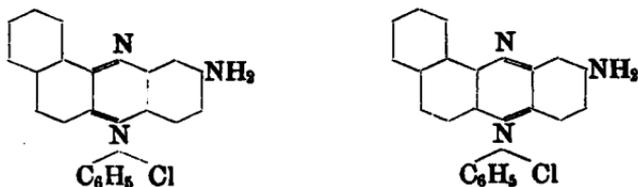


dagegen



Wir glauben, dass ein schlagenderer Beweis für die angenommenen Beziehungen wohl kaum gefunden werden könnte.

Der Aminokörper der Formel II existirt zudem in zwei verschiedenen, sehr ungleich stabilen Formen, welche wohl durch die folgenden beiden, nur durch die Lage der Chinon-Gruppierung verschiedenen Constitutionsformeln zu versinnbildlichen sind. Von diesen

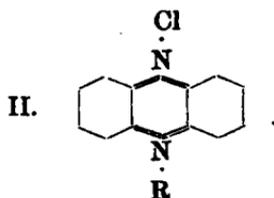
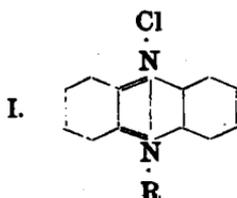


¹⁾ Diese Berichte 31, 2400.

²⁾ Diese Berichte 30, 2638.

ist die erste labile nicht direct, sondern nur nach vorausgegangener Umwandlung in die zweite stabile Modification durch Aminreste substituierbar.

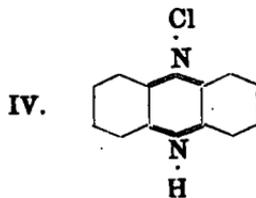
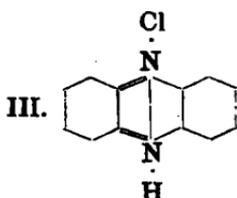
Bevor wir indessen zur Beschreibung der Versuche übergehen, mögen hier einige Bemerkungen zu der kürzlich erschienenen Mittheilung von Arthur G. Green¹⁾, insoweit Letztere die Constitution der Azoniumkörper betrifft, Platz finden. Dieser Forscher glaubt, dass Formeln, wie die folgenden I und II,



die Bildungsweisen und das Verhalten dieser Substanzen gut zu erklären im Stande seien.

Meiner Auffassung nach sind diese Formeln in hohem Grade unwahrscheinlich.

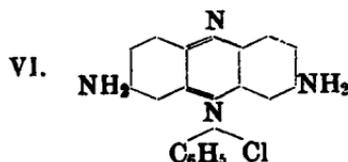
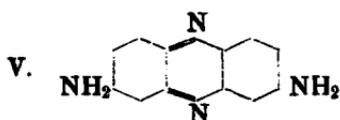
Zunächst können dieselben die Thatsache nicht erklären, dass die schwach basischen Azine durch Phenyliren eines Stickstoffatoms zu starken Basen werden. Ueberträgt man die Green'sche Auffassung auf die Azine, so erhält man die folgenden Schemata III und IV für das Chlorhydrat des Phenazins. Es bleibt dann unver-



ständig, warum sich die Azinsalze trotz 5-wertigen Ammonium-Stickstoffs wie Salze schwacher, dagegen die Azoniumsalze wie Salze starker Basen verhalten. Diese Uebertragung der Green'schen Auffassung auf die Salze der Azine ist aber nicht etwa willkürlich, sondern nothwendig, da es mit Rücksicht auf das Gesamtverhalten beider Körperklassen nicht angeht, der einen Formeln zu ertheilen, welche von denen der anderen principiell verschieden sind. Ich brauche da nur an die Thatsache zu erinnern, dass das symmetrische Diamino-

¹⁾ Diese Berichte 82, 3155.

phenazin (Formel V) dieselben Schwefelsäure-Reactionen giebt wie Phenosafranin (Formel VI):



Beide Körper geben drei gleich gefärbte, einander entsprechende Reihen von Salzen, nämlich die grünen dreisäurigen, die blauen zweisäurigen und die rothen einsäurigen. Ein Unterschied kommt erst zu Tage, wenn man die Lösungen alkalisch macht, wo dann das schwach basische Azin ausfällt, während das Safranin unverändert bleibt, dank der in seinem Moleküle enthaltenen Ammoniumgruppe.

Zweitens wird man bei Annahme der von dem englischen Forscher vorgeschlagenen Formeln zu der Auffassung gezwungen, dass die Azine sich der addirenden Wirkung der Halogenalkyle gegenüber, wobei bekanntlich Azoniumverbindungen entstehen, ganz anders verhalten, wie man dies bei anderen Körpern mit dreiwertigem, ringförmig gebundenem Stickstoffatom zu sehen gewohnt ist. Während Acridin, Chinolin, Pyridin u. s. w. Halogenalkyl immer in der Weise addiren, dass sich an den dreiwertigen Stickstoff zugleich Alkyl und Halogen anlagern, indem eine normale Ammoniumverbindung entsteht, würden in den Azinen beide Stickstoffatome gleichzeitig addiren und zwar das eine Halogen, das andere Alkyl. Das Unwahrscheinliche dieser Annahme, welche durch Analogien wohl nicht gestützt werden kann, liegt auf der Hand.

Hr. Green glaubt ferner, dass seine Formel II für Azoniumkörper die Erscheinungen bei deren Substitution durch Amine u. s. w. besser erkläre, als die bisherige, und meine Theorie der Wanderung der chinoïden Bindungen unnöthig mache. Da ist er aber doch wohl sehr im Irrthum. Jede Formel, welche die Bindungen gleichmässig im Molekül vertheilt annimmt, also ebensowohl seine Formel II, wie die ältere mit gegenseitiger Bindung beider Stickstoffatome, ist ausser Stande, diese Erscheinungen zu erklären, welche eben nur mit der Annahme der Verlegbarkeit einer chinoïden Gruppe in beide Kerne verständlich sind.

Mit dem, was schliesslich der englische Chemiker über die Vortheile seiner Auffassung für die Formulirung der Rosindone u. s. w. sagt, kommt man nur aus dem Regen in die Traufe, da die Prasindone, welche nach der bisherigen Auffassung Para-Anhydride sind, bei ihm nunmehr zu Meta-Anhydriden werden, die er für weniger wahrscheinlich hält.

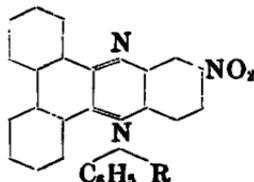
Hiermit möchte ich für heute die Kritik schliessen, da ich demnächst gelegentlich der Mittheilung neuer Versuche in der Gruppe der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe darauf nochmals zurückzukommen Veranlassung habe.

Experimenteller Theil.

A. Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.

(Gemeinsam mit Hrn. M. Stoffel.)

I. Salze des 2-Nitro-Flavindulins.



Nitrat, $C_{26}H_{16}N_3O_2 \cdot NO_3$.

10 g Chlorhydrat des aus dem Clemm'schen Dinitrodiphenylamin durch partielle Reduction mit Schwefelnatrium dargestellten Nitro-*o*-aminodiphenylamins wurden in heissem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; andererseits löste man 7.9 g Phenanthrenchinon in der gerade ausreichenden Menge Eisessig, vermischte die beiden Flüssigkeiten und überliess das Gemenge an einem warmen Orte der Verdunstung. Der nicht ganz trockne Rückstand wurde mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und das gelbrothe Filtrat einmal mit Kochsalz ausgesalzen. Das ausgeschiedene Chlorid, welches nicht analysirt wurde, bildet in Wasser sehr lösliche, rothbraune Nadelchen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist fuchsinroth und wird durch Verdünnen mit Wasser gelbroth. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids fällt das Nitrat in feinen, rothbraunen Nadelchen sehr vollständig aus. Dasselbe ist in Wasser kaum löslich, krystallisirt aber aus Alkohol gut in hübschen, durchsichtigen, rothbraunen Prismen. Letztere wurden gepulvert und zur Analyse bei 125° getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_4O_6$. Ber. C 67.24, H 3.45, N 12.07.

Gef. » 67.02, » 3.53, » 12.31.

Platindoppelsalz,

aus der wässrigen Lösung des Chlorürs mit Platinchlorkalium gefällt, bildet orangegelbe Flocken, welche schnell gelbroth und krystallinisch werden. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

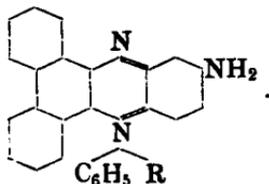
$(C_{26}H_{16}N_3O_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.09. Gef. Pt 16.06.

Bichromat gleicht ganz dem Platindoppelsalz und wurde aus der wässrigen Chloridlösung mit Kaliumbichromat gefällt. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

$(C_{26}H_{16}N_3O_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.90. Gef. Cr_2O_3 14.91.

Versetzt man die gelbrothe, alkoholische Lösung des Chlorürs mit Ammoniak, Anilin oder Natronlauge, so wird sie allmählich heller gelb, wahrscheinlich in Folge Umlagerung der Base in die Carbinolform¹⁾. Substitutionsproducte entstehen dagegen nicht einmal spurenweise.

II. Salze des 2-Aminoflavindulins.



Chlorid, $C_{26}H_{18}N_3Cl$.

10 g Nitrochlorid wurden in warmem Alkohol gelöst, mit einer concentrirten Lösung von 21 g Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter Schütteln erwärmt. Die Reduction schreitet bis zum Leukokörper des Amins fort, welcher sich in Form seines hellgelben Zinndoppelsalzes bald zum Theil ausscheidet. Man bringt dieses durch Zusatz von mehr Alkohol und Erwärmen bis zum Sieden in Lösung und versetzt dann unter Abkühlung mit concentrirter, wässriger $FeCl_3$ -Lösung in geringem Ueberschusse. Die Lösung färbt sich tiefviolett und scheidet das Zinndoppelsalz des Farbstoffes in fast schwarzen, körnigen Krystallen grossentheils aus. Auf Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure wird die Fällung nahezu vollständig. Zur Verwandlung dieses Doppelsalzes in das Chlorid wird es nach dem Absaugen und Waschen mit ganz verdünnter Salzsäure mit siedendem 50-procentigem Alkohol ausgezogen. Hierbei fällt fast alles Zinn als Hydroxyd aus und wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Kochsalz das Chlorid, welches durch nochmaliges Auflösen in viel siedendem Wasser und Filtriren vom Rest des Zinns befreit wird. Aus dem schwarzvioletten Filtrat krystallisirt es auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure grossentheils in glänzenden, violetschwarzen Nadeln. Aus Alkohol erhält man dagegen metallglänzende, sehr flächenreiche, dicke, kurze Prismen. Zur Analyse wurde es gepulvert und bei $120-125^\circ$ getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$. Ber. C 76.56, H 4.42, N 10.30, Cl 8.71.

Gef. » 76.35, » 4.64, » 10.09, » 8.79.

Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser orange gelb und durch Neutralisiren violett wird.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1043.

Nitrat, $C_{26}H_{18}N_3 \cdot NO_3$.

Dieses in Wasser fast unlösliche Salz fällt in Gestalt schwarzvioletter, mikroskopischer Nadelchen auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur Lösung des Chlorids aus, ein Umstand, der zur Bestimmung des Chlors im Filtrat benutzt worden ist. Aus Alkohol erhält man metallisch glänzende, schwarzviolette Blättchen. Zur Analyse wurde das Salz gepulvert und bei $125-130^\circ$ getrocknet.

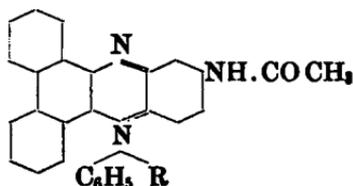
$C_{26}H_{18}N_3O_3$. Ber. N 12.90. Gef. N 12.79.

Platindoppelsalz und Bichromat bilden schwarzblaue bezw. schwarzgrüne, in Wasser so gut wie unlösliche Krystallpulver von normaler Zusammensetzung.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.92. Gef. Pt 16.74.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.85. Gef. Cr_2O_3 15.96.

III. Salze des 2-Acetaminoflavindulins,



Chlorid, $C_{28}H_{20}N_3OCl$. Dieses Salz entsteht leicht, wenn man einige Gramm des Aminochlorids mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs schwarzviolette Masse wird bald brunn und schliesslich gelbroth. Das ausgeschiedene Acetylderivat, welches in Essigsäureanhydrid fast unlöslich ist, wird abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in Gestalt eines anfangs gelatinösen, gelben, bald aber in ziegelrothe Nadelchen übergehenden Niederschlags abgeschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man hübsche, braunrothe, grün metallisch glänzende Nadeln, welche zur Analyse bei 125° getrocknet wurden.

$C_{28}H_{20}N_3OCl$. Ber. C 74.75, H 4.45, N 9.34, Cl 7.89.

Gef. » 74.45, » 4.63, » 9.56, » 7.77.

Englische Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in Orange übergeht. Das

Nitrat, $C_{28}H_{20}N_3O \cdot NO_3$, ist in Wasser fast unlöslich, wurde gelegentlich der Chlorbestimmung im Chlorid erhalten und krystallisirt aus Alkohol in hübschen rothen Prismen. Es wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_4O_4$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.71.

Das Platindoppelsalz und das Bichromat, aus der Lösung des Chlorids auf gewöhnliche Weise erhalten, bilden beide in Wasser unlösliche, anfangs flockige, gelbe, aber schnell in rothe, krystallinische

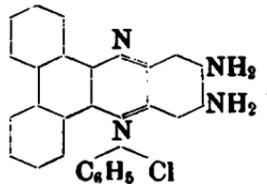
Pulver sich verwandelnde Niederschläge. Beide wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.77. Gef. Pt 15.67.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.64. Gef. Cr_2O_3 14.89.

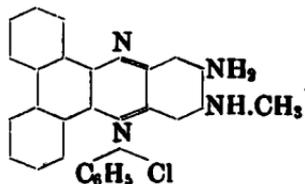
IV. Einwirkung von Aminbasen auf 2-Aminoflavindulin.

1. Einwirkung von Ammoniak. 2,3-Diaminoflavindulin.



Versetzt man die alkoholische Lösung des 2-Aminoflavindulinchlorürs mit etwas Ammoniak, so färbt sich dieselbe langsam fuchsinroth, indem gleichzeitig ein pulvriger, schwarzer, in Wasser und Alkohol fast unlöslicher Niederschlag entsteht. Um den rothen Körper zu isoliren, verdunstet man die ganze Flüssigkeit in einer flachen Porzellanschale und zieht den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser aus. Die stark roth gefärbten Auszüge enthalten dennoch nur eine Spur des intensiv rothen Salzes, welches während des Erkaltens vollständig unter Entfärbung der Mutterlauge krystallisirt. Obwohl aus Mangel an Substanz auf eine Analyse verzichtet werden musste, ist dennoch wegen der Analogie mit den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Producten der Einwirkung organischer Amine auf Aminoflavindulin an der oben angenommenen Formel jeder Zweifel ausgeschlossen. Englische Schwefelsäure löst mit schön blauer Farbe, welche durch Wasserzusatz in Violet und durch Neutralisiren in Fuchsinroth übergeht. Beim Zusammenschmelzen mit Orthophenyldiamin und Benzoëssäure entsteht ein Fluorindin.

2. Einwirkung von Monomethylamin. 2-Amino-3-methylaminoflavindulinchlorid.



Auf Zusatz von der ausreichenden Menge Monomethylamin zur Lösung des Aminoflavindulinchlorids in 50-procentigem Alkohol wird die Flüssigkeit zuerst fuchsinroth und scheidet dann unter theilweiser Entfärbung einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher größtentheils aus dem Chlorid des Einwirkungsproductes besteht. Der Nieder-

schlag wird abgesaugt, wiederholt mit siedendem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgezogen und die vereinigten fuchsinrothen Filtrate mit etwas mehr verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das reine Chlorid in Gestalt metallgrün glänzender, dunkelvioletter Nadeln ausfällt. Dasselbe löst sich in Wasser und Alkohol mit der gleichen fuchsinrothen Farbe, wie das oben beschriebene Ammoniakderivat, ist jedoch viel leichter löslich. Englische Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst in Violet und dann in Roth übergeht.

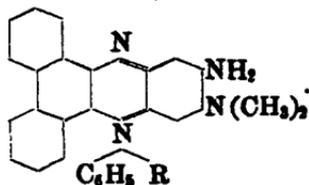
Das bei 125–130° getrocknete Salz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$C_{17}H_{31}N_4Cl$. Ber. Cr 74.22, H 4.81, N 12.82.
Gef. » 74.18, » 4.81, » 12.69.

Das Nitrat wurde als Nebenproduct gelegentlich der Chlorbestimmung erhalten. Es ist in Wasser kaum löslich und krystallisirt aus Alkohol in rothvioletten, grün metallischen Nadeln. Zur Analyse wurde es bei 125° getrocknet.

$C_{17}H_{31}N_4 \cdot NO_3$. Ber. N 15.12. Gef. N 14.98.

3. Einwirkung von Dimethylamin. 2-Amino-3-dimethylaminoflavindulinsalze.



Man verfährt genau, wie vorher angegeben, unter Verwendung von Dimethylamin. Das aus den wässrigen Auszügen des Rückstandes der an der Luft verdunsteten Reactionslösung mit einigen Tropfen Salzsäure ausgeschiedene Chlorid entsteht in beinahe quantitativer Ausbeute. Um dasselbe in schönen Krystallen zu erhalten, löst man es in wenig Alkohol und versetzt bis zur beginnenden Krystallisation mit Aether. Man erhält so centimeterlange, prächtig grün glänzende Nadeln, welche in heissem Wasser und in Alkohol leicht mit bläulich fuchsinrother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über Grünblau und Ultramarinblau in Violetroth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 125° getrocknet.

$C_{23}H_{33}N_4Cl$. Ber. C 74.58, H 5.10, N 12.43.
Gef. » 74.45, » 5.26, » 12.38.

Das Nitrat ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aber aus Alkohol in metallgrünen, blättrigen Krystallen; es wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

$C_{23}H_{33}N_4 \cdot NO_3$. Ber. N 14.67. Gef. N 14.58.

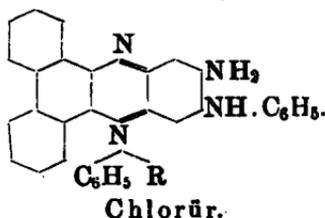
Das Chloroplatinat ist ein violettes, das Bichromat ein grünes, krystallinisches Pulver. Beide Salze wurden aus dem Chlorür in bekannter Weise erhalten, sind in Wasser unlöslich und wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{28}H_{23}N_4)PtCl_6$. Ber. Pt 15.74. Gef. Pt 15.63.

$(C_{28}H_{23}N_4)Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 14.61. Gef. Cr_2O_3 14.42.

4. Einwirkung von Anilin.

2-Amino-3-anilino-flavindulinsalze.



Die concentrirte Lösung von 2 g 2-Aminoflavindulinchlorid in 95-procentigem Alkohol wurde mit etwa der doppelten theoretischen Menge Anilin versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald violetroth und beginnt, grosse messingglänzende Krystalle abzuschneiden, deren Quantität langsam zunimmt. Nach einigen Tagen hinterlässt die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim vollkommenen Eindunsten in einer Porzellanschale einen nur ganz unbedeutenden Rückstand, während die Ausbeute an ausgeschiedenen Krystallen des Anilinokörpers der theoretischen nahe kommt. Zur vollkommenen Reinigung wurde Letztere in 75-procentigem Alkohol siedend gelöst und die Auflösung mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure versetzt. Während des Erkaltes krystallisirte dann das Chlorid in grossen, messingglänzenden, blättrigen Krystallen, welche zur Analyse gepulvert und bei 130° getrocknet wurden.

In Wasser ist das Salz unlöslich, leicht löslich dagegen in siedendem, etwas Wasser enthaltendem Alkohol mit violetter Farbe. Englische Schwefelsäure löst schmutzig-grün. Durch langsames Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe zunächst in Blau, dann in Blauviolet und schliesslich in Rothviolet um.

$C_{33}H_{23}N_4Cl$. Ber. C 77.03, H 4.61, N 11.23, Cl 7.12.
Gef. » 76.58, » 4.67, » 11.17, » 7.43.

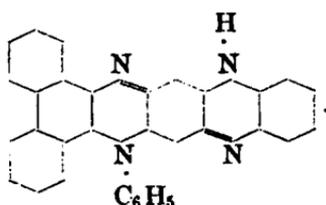
Die Base fiel auf Zusatz von etwas wässriger Natriumcarbonatlösung zur Lösung des Chlorürs in 75-procentigem Alkohol so gut wie vollständig in rothbraunen, metallglänzenden, in Wasser ganz unlöslichen Blättchen aus. Dieselbe wurde gepulvert und zur Analyse bei 130° getrocknet. Das Filtrat diente nach Verjagen des Alkohols

zur Chlorbestimmung des Chlorids. Die Analyse der Base zeigte, dass dieselbe in der Anhydrid-Form vorlag.

$C_{33}H_{21}N_4$. Ber. C 83.11, H 4.76, N 12.12.
Gef. » 83.08, 83.09, » 5.01, 4.55, » 12.09.

Bei 290° schmilzt die Base und zersetzt sich gleich darauf unter Verkohlen.

Phenyl-phenanthrophenofluorindin,



Die vorstehend beschriebenen, vier Substitutionsproducte des 2-Aminoflavindulins geben sämmtlich Fluorindine, wenn man sie mit Orthodiaminen und Benzoësäure zusammenschmilzt. Am glattesten scheint die Condensation unter Anwendung des Anilinderivates und Orthophenylendiamin zu verlaufen, wobei Anilin abgespalten wird.

0.22 g Anilinochlorid, 0.46 g Orthophenylendiaminchlorhydrat und 10 g Benzoësäure wurden im Paraffinbade zum Sieden erhitzt, die blaue Schmelze nach dem Abkühlen in Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorhydrat des gebildeten Fluorindins sehr vollständig in moosgrünen Nadelchen ausfiel. Dasselbe liess sich aus viel siedendem Alkohol, unter Zusatz von Salzsäure nach erfolgter Auflösung, umkrystallisiren und wurde so in dunkel metallgrünen, ziemlich grossen Nadeln erhalten, welche zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

$C_{33}H_{21}N_4Cl$. Ber. Cl 7.15. Gef. Cl 7.32.

In Wasser ist das Salz unlöslich, dagegen löst siedender Alkohol, wenn auch schwierig, mit dunkelblauer, etwas grünlichiger Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak zur alkoholischen Lösung färbt sich diese violett und die Base scheidet sich in rothvioletten Flocken aus, welche aber alsbald in flimmernde, goldglänzende, mikroskopische Blättchen übergehen. Dieselben sind in Alkohol nur spurenweise löslich. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche durch Verdünnen in Kornblumenblau übergeht. Leider stand zur weiteren Untersuchung Substanz nicht mehr zur Verfügung.

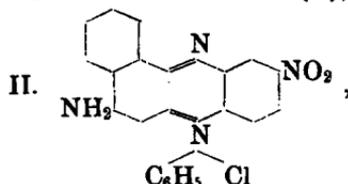
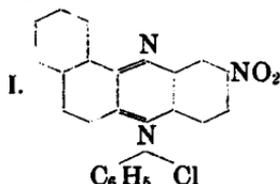
Experimenteller Theil.

B. Ueber das Verhalten des 2-Nitrophenyl-naphthophenazoniums und des entsprechenden Aminokörpers gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen.
(Gemeinsam mit Hrn. Ch. Valencien.)

I. Einwirkung von Aminen auf 2-Nitro-phenylnaphthophenazonium.

1. Einwirkung von Ammoniak.

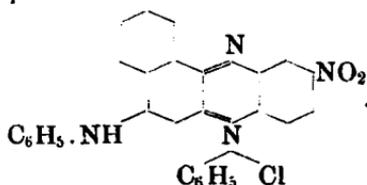
Das zu den Versuchen nöthige Chlorid der in der Ueberschrift genannten Azoniumverbindung (I) wurde nach dem früher ¹⁾ beschriebenen Verfahren durch Entazotirung des 2-Nitro-Rosindulins (II),



dargestellt. Dasselbe verwandelte sich unter dem Einflusse alkoholischen Ammoniaks wieder in das gleiche 2-Nitro-Rosindulin, aus welchem es erhalten war. Zu dem Versuche diente das früher beschriebene Eisendoppelsalz, welches in wässrigem Alkohol gelöst und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt wurde. Die gelbbraune Lösung färbte sich bald blutroth, während Eisenhydroxyd ausfiel. Nach einigen Tagen wurde aufgekocht, von dem Ungelösten abfiltrirt, der Alkohol durch Kochen verjagt, nochmals filtrirt und das blutrothe Filtrat heiss mit verdünnter Salzsäure versetzt. Fast sogleich krystallisirte ein Chlorid in metallgrünen, glitzernden Kryställchen fast vollständig aus, welches sich nach dem Absaugen in allen Eigenschaften mit 2-Nitrosindulinchlorid identisch erwies.

2. Einwirkung von Anilin.

Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt unter Anwendung eines kleinen Anilinüberschusses. Das erhaltene Chlorid des Anilinderivats, sowie die zugehörige gut krystallisirte Base zeigten sich identisch mit dem synthetisch dargestellten Product aus 4-Anilino- β -naphthochinon mit Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin. Nach letzterer Bildungsweise ²⁾ kommt dem Körper die nachstehende Formel III zu.



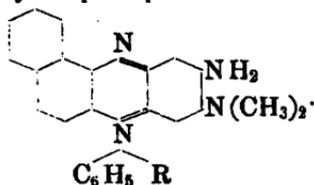
¹⁾ Diese Berichte 30, 2637.

²⁾ Rademacher, Thèse de doctorat. Berlin W. Impr. Sayfaerth, Bülowstr. 57.

Aminbasen wirken demnach auf 2-Nitrophenylnaphtophenazonium substituierend im Naphtalinkern ein, woraus man schliessen wird, dass dieser chinoïd ist.

II. Einwirkung von Aminen auf 2-Aminophenylnaphtophenazonium.

1. Einwirkung von Dimethylamin. 2-Amino-3-dimethylaminophenylnaphtophenazonium-Salze.



Nitrat, $C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$.

Das weiter unten beschriebene Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums wurde in 80-procentigem Alkohol suspendirt und Dimethylamin in deutlichem Ueberschuss zugesetzt. Die anfangs violetrothe Flüssigkeit färbt sich zuerst gelbgrün und gleich darauf violettblau, welche letztere Färbung nunmehr langsam in Fuchsinroth übergeht. Tritt keine Aenderung der Nuance mehr ein, so wird von dem ausgeschiedenen Zinnhydroxyd abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in einer flachen Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der dunkelrothe Rückstand wird wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit festem Salpeter ausgesalzen. Das ausgeschiedene Nitrat wird in wenig siedendem Wasser gelöst, durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zum Krystallisiren gebracht und schliesslich zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so metallgrüne Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe auflösen. Auf Zusatz von viel verdünnter Mineralsäure wird die Lösung violettblau unter Bildung des zweisäurigen Salzes. Zur Analyse wurde das gepulvertè Nitrat bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{21}N_4 \cdot NO_3$. Ber. N 16.39. Gef. N 16.30.

Verwendet man zur Darstellung dieses Productes das nach dem früher beschriebenen Verfahren ¹⁾ dargestellte Chlorid oder auch Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums, so wird dessen violettblaue alkoholische Lösung direct langsam fuchsinroth, ohne dass die rothviolette und grüngelbe Zwischenfarbe auftritt. Man erhält indessen in beiden Fällen das gleiche Endproduct. Eine Erklärung dieser Beobachtungen ist weiter unten gegeben.

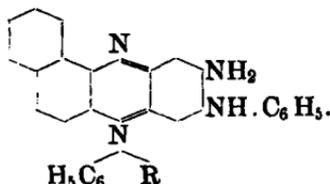
Bichromat bildet ein dunkel violettbraunes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 16.15. Gef. Cr_2O_3 16.04.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2640.

Platindoppelsalz. Dunkelbraunes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver, in Wasser unlöslich. Zur Analyse bei 110° getrocknet.
(C₂₄H₂₁N₄)₂PtCl₆. Ber. Pt 17.12. Gef. Pt 17.45.

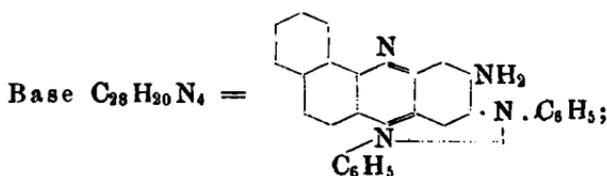
2. Einwirkung von Anilin. 2-Amino-3-anilino-phenyl-naphtophenazonium-Verbindungen:



Chlorür, C₂₈H₂₁N₄Cl. Darstellung ähnlich wie die des vorhergehenden Körpers. Die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des Aminochlorürs färbt sich langsam violettroth und scheidet metallgrün glänzende Krystalle des Substitutionsproductes aus. Dieselben wurden zur Reinigung einmal aus Alkohol von 90 pCt. umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

C₂₈H₂₁N₄Cl. Ber. C 74.91, H 4.68, N 12.49, Cl 7.92.
Gef. » 74.21, » 5.02, » 12.50, » 8.01.

In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ziemlich gut löslich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe; englische Schwefelsäure löst grünlichblau, durch Verdünnen mit Wasser zuerst ultramarinblau, dann violettroth.



dieselbe fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorürs auf Zusatz von Natriumcarbonat-Lösung sehr vollständig in rothbraunen, grün metallisch glänzenden Krystallen aus, welche nach dem Trocknen bei 120° der Anhydrid-Form entsprechen.

C₂₈H₂₀N₄. Ber. C 81.85, H 4.85, N 13.59.
Gef. » 81.43, » 5.16, » 13.64.

Die vorstehend beschriebenen Einwirkungsproducte der Amine auf 2-Aminophenyl-naphtophenazonium gleichen in sämmtlichen Reactionen ausserordentlich sowohl den in Theil I dieser Arbeit beschriebenen Substitutionsproducten des 2-Aminoflavindulins, als auch den früher ¹⁾ beschriebenen isomeren Körpern, welche durch Einwirkung von Aminen auf 2-Aminophenylisonaftophenazonium-Salze entstehen und denen die folgende Formel zukommt:

¹⁾ Diese Berichte 31, 3102.



Schon dieser Umstand spricht dafür, dass auch bei der Einwirkung von Aminen auf 2-Aminophenylnaphtophenazonium der Eingriff im Benzolkern in *o*-Stellung zu Amino und in *p*-Stellung zum dreiwertigen Azinstickstoff erfolgt. Direct bewiesen wird diese Annahme durch die Beobachtung, dass diese Diamine durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäure und *o*-Phenylendiamin mit Leichtigkeit Fluorindine liefern, demnach *o*-Diamine sind. Diese Fluorindine werden jedoch bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

Man wird demnach schliessen dürfen, dass im 2-Aminophenylnaphtophenazonium, wenigstens in dessen stabiler Form, löslich in Alkohol mit violetter Farbe, nicht der Naphtalinkern, sondern der gegenüberstehende Benzolkern chinoid ist.

Existenz zweier isomerer Formen der Salze des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums.

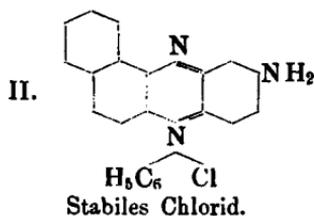
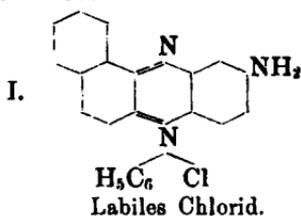
Wenn man das Zinndoppelsalz oder das Chlorid des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums nach dem früher beschriebenen Verfahren darstellt ¹⁾, so erhält man Producte, welche in Wasser mit schmutzig violetter und in Alkohol mit blauer Farbe löslich sind, beim Kochen dieser Lösungen keine Veränderung erleiden und deren blaue alkoholische Lösung auf Zusatz von Aminen, z. B. Dimethylamin, momentan ebenfalls ohne Veränderung bleibt, um darauf langsam fuchsinroth zu werden.

Ganz anders dagegen verhält sich das Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums, welches unter sorgfältiger Vermeidung von Temperaturerhöhung durch Reduction des Nitrokörpers mit salzsaurem Zinnchlorür erhalten wird. Trägt man das fein vertheilte Eisendoppelsalz oder das Chlorid des Nitrokörpers unter gutem Rühren in eine auf 0° abgekühlte Lösung der theoretischen Menge Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure ein, so wird das anfangs gelbbraune Pulver langsam dunkelbraunviolett, ohne in Lösung zu gehen. Nach 12 Stunden ist die Reduction beendet und das Product verändert sein Aussehen nicht weiter. Dasselbe zeigt nun nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit kleinen Mengen Eiswasser die folgenden Reactionen. Es löst sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe. Versetzt man die kalte alkoholische Lösung mit Dimethylamin, so wird dieselbe momentan grünlichgelb, um gleich darauf in Blau umzuschlagen. Letztere Nuance geht dann langsam in Fuchsinroth über, indem Substitution erfolgt. Erhitzt man dagegen die kalt bereitete, alkoholische Lösung kurze Zeit zum Sieden, so wird dieselbe ebenfalls blau und nun nach

¹⁾ loc. cit.

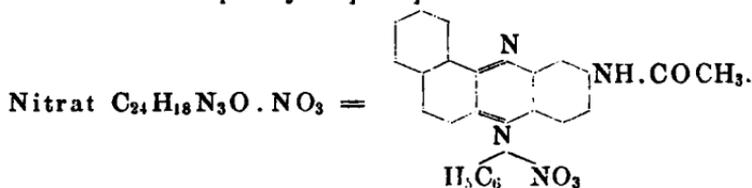
Dimethylamin-Zusatz direct roth, ohne Auftreten der grüngelben Zwischenstufe. Eine Erklärung der beschriebenen Erscheinungen scheint uns im Folgenden zu liegen. Wie das Verhalten des 2-Nitrophenylnaphtophenazoniums gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen zeigt, enthält dieser Körper die chinoïden Bindungen auf der Naphtalin-Seite. Nimmt man nun an, dass bei der gemässigten Reduction in der Kälte diese Bindungen ihre Lage beibehalten, so muss ein Amin der untenstehenden Constitutionsformel I resultiren, welches in seinen Eigenschaften gewisse Unterschiede aufweisen wird von demjenigen Amin, der Formel II, welches in der Hitze entsteht, und durch Amine ohne Bildung von Zwischenproducten direct im Benzolkern substituiert wird, also die chinoïden Bindungen auf der Benzolseite enthalten wird.

Nun sind in der That die Eigenschaften des in der Kälte entstehendenamins solche, wie man sie nach Vorstehendem wohl erwarten kann. Es ist labiler Natur und geht leicht in das stabilere Isomere über. Diese Umwandlung kann sowohl durch Erwärmen wie durch den Einfluss starker Basen bewirkt werden, welche vor der substituierenden Einwirkung immer zuerst die Umlagerung hervorrufen. Wir glauben daher, dass den beobachteten Erscheinungen, im Einklang mit der Hypothese von der Verlegbarkeit der Doppelbindungen, vorläufig wohl am besten durch die beiden folgenden Formeln Rechnung getragen wird.



Wir haben nun weiter versucht, neue Beweise zu finden und zu diesem Zwecke die beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Zinn-doppelsalze in der Kälte mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, jedoch ein und dasselbe Acetylderivat erhalten, welches durch Verseifen ausschliesslich das stabile Isomere lieferte, also auch wahrscheinlich diesem in der Constitution entspricht.

2-Acetaminophenylnaphtophenazonium-Salze.



Das Chlorid des Aminokörpers wurde mit 1 Mol.-Gew. gepulvertem Natriumacetat gemischt und mit wenig Essigsäureanhydrid 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der rothe Krystallbrei

wurde abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzugefügt. Das in feinen, ziegelrothen Nadelchen ausfallende Chlorid wurde abgesaugt, nochmals in Wasser gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure das in Wasser nahezu unlösliche Nitrat, ebenfalls feine, rothe, verfilzte Nadelchen, ausgefällt. Dieses wurde nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser zur Analyse bei 110–120° getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_4O_4$. Ber. C 67.60, H 4.22, N 13.14.

Gef. » 67.30, » 4.53, » 13.21.

Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit schmutzig-violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in Ziegelroth übergeht. Die alkoholische Lösung ist ziegelroth mit deutlicher gelber Fluorescenz. In ganz gleicher Weise wurde das Acetylderivat aus dem kalt bereiteten, labilen Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtobenazoniums dargestellt. Dasselbe war mit dem beschriebenen in jeder Beziehung identisch.

Genf, 14. Januar 1900. Universitäts-Laboratorium.

52. Richard Willstätter und Adolf Bode: Ueber Alkalisalze von Amidoketonen.

(XIV. Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei einer Reihe von Versuchen über die Condensation des Tropinons mit Aldehyden und Säureestern wurde beobachtet, dass in diesem Amidoketon die dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen durch den basischen Charakter der Verbindung keine Einbusse an Reactionsfähigkeit erleiden; ebenso wie bei stickstofffreien Ketonen, liess sich die Condensation mit Oxalsäureester und mit Ameisensäureester mit Hülfe von Natriumäthylat oder von metallischem Natrium bewirken. Hierdurch war die Frage nahegelegt, ob das Tropinon auch mit Alkalimetall allein in der nämlichen Weise reagirt wie stickstofffreie Ketone: in der That hat es sich gezeigt, dass Tropinon und ebenso andere Amidoketone, beispielsweise Triacetonamin, unter der Einwirkung der Alkalimetalle bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, ferner sogar mit Aetzalkalien unter gewissen Bedingungen, Alkalisalze liefern. Dieselben ähneln in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten im grossen Ganzen dem Natriumcampher und