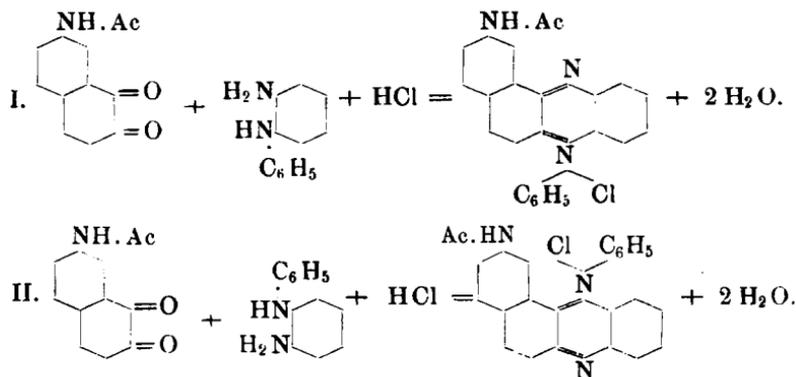


## 247. F. Kehrmann und H. Wolff:

## Ueber das 10. und 11. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Chinon condensirt sich in alkoholischer Lösung leicht mit Phenyl-*o*-phenylen-diaminchlorhydrat, unter Bildung der beiden theoretisch vorauszusehenden isomeren Acetylisorosinduline.



Von denselben ist das Derivat des Phenylisonaphtophenazoniums (Gleichung II) das Hauptproduct, während das Derivat des Phenyl-naphtophenazoniums (Gleichung I) nur in geringer Menge (etwa  $\frac{1}{10}$  der Gesamtausbeute) entsteht.

Beide Acetylderivate werden durch Verseifen mit Schwefelsäure in die zugehörigen Isorosinduline, das 10. und 11. der nunmehr bekannten, übergeführt. Dieselben sind in Gestalt ihrer einsäurigen Salze beide grün gefärbt, und zwar das Derivat der Iso-Reihe gelbgrün, dasjenige der anderen Reihe bläulich-grün.

Letzteres ist jedoch mit keinem der beiden von Kehrmann und Filatoff<sup>1)</sup> kürzlich beschriebenen (dem 8. und 9. Isomeren des Rosindulins) identisch, welche durch Nitriren und Reduction aus dem Phenylnaphtophenazonium dargestellt sind. Die Constitution dieser Isorosinduline ist inzwischen aufgeklärt, und es wird später darüber berichtet werden.

Bei der sich heute darbietenden Gelegenheit soll schliesslich darauf hingewiesen werden, dass der kürzlich von G. F. Jaubert<sup>2)</sup> aus dem längst bekannten Verhalten des Safranins bei der Diazotirung gezogene Schluss, »das einsäurige und zweisäurige Salz dieses Farbstoffs seien parachinoid constituirt«, gänzlich unhaltbar ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2627.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 173.

Die Thatsache, dass in diesen beiden Salzen nur eine Aminogruppe von Salpetrigsäure angegriffen wird, hängt damit zusammen, dass überhaupt freie Aminogruppen nicht diazotirbar sind, sondern nur solche, welche einen Säurerest additiv aufgenommen haben und nunmehr in Form eines Salzes in wässriger Lösung ionisirt sind. Dieses Verhalten ist zuerst von Hantzsch und Schümann<sup>1)</sup> an den einfachen aromatischen Aminen überzeugend nachgewiesen worden. Nun sind aber in den rothen Salzen des Safranins die beiden, in den blauen eine Aminogruppe frei. Daher kommt es, dass auch die rothen Salze nur bei Gegenwart freier Säure, welche immer die, wenn auch nur spurenweise, Bildung des blauen Salzes zur Folge hat »monodiazotirt« werden. Dagegen sind in den grünen Lösungen beide Aminogruppen im Salzzustande und daher beide diazotirbar.

Das Verhalten des gewöhnlichen Safranins findet sich zudem wieder bei einer ganzen Anzahl von solchen Azoniumfarbstoffen, welche gar keine parachinoide Constitution annehmen können. Wie Hantzsch<sup>2)</sup> kürzlich nachgewiesen hat, zeichnen sich auch die chinoiden Farbstoffe der Triphenylmethanreihe dadurch aus, dass dieselben in ihren wässrigen Lösungen, trotz Gegenwart überschüssiger freier Mineralsäure, freie Aminogruppen in nicht ionisirtem Zustande enthalten.

Die Farbenreactionen der Safraninfarbstoffe im Besonderen und der Azonium- bzw. Ammonium-Farbstoffe im Allgemeinen beweisen für den physikalischen Zustand ihrer Lösungen genau dasselbe, wie die Leitfähigkeiten, was ja auch der Natur der Sache nach nicht gut anders sein kann.

### Experimenteller Theil.

Condensation von 7-Acetamino-1.2-naphtochinou mit Phenyl-*o*-phenylendiamin bei Gegenwart von Salzsäure.

5 g fein gepulvertes Chinon wurden in 50 ccm Alkohol suspendirt, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und dann die concentrirte, wässrig-alkoholische Lösung von 5.2 g Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich langsam intensiv dunkelbraunroth, indem das Chinon in Lösung geht. Nach 24 Stdn. giesst man in eine flache Porzellanschale, lässt den Alkohol grösstentheils verdunsten, verdünnt dann mit dem mehrfachen Volum Wasser und filtrirt ein in grauen Flocken ausgefallenes Nebenproduct ab. Das Filtrat sättigt man unter Rühren mit festem Bromnatrium, wobei ein Gemisch der beiden Bromide in Gestalt eines undeutlich krystallini-

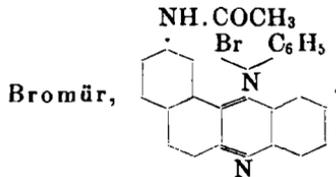
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1691.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 752.

schen, chocoladefarbenen Niederschlags ausfällt. Dieser wird abgeseugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann auf dem Wasserbade mit ca. 200 ccm heissem Wasser einige Zeit digerirt. Hierbei löst sich das in grösserer Menge vorhandene Bromid der Isoreihe vollständig mit gelblich-braunrother Farbe, während das in nur geringer Menge vorhandene Derivat des Phenylnaphtophenazoniums sehr vollständig als feines, schwarzbraunes Pulver zurückbleibt und abgeseugt wird. Um aus dem Filtrat das Derivat der Isoreihe abzuscheiden, fällt man dasselbe nochmals mit festem Bromnatrium, saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt das Salz einmal aus siedendem Alkohol um, in welchem es sich in der Hitze leicht löst. Man erhält dasselbe nach dem Abkühlen in reinem, krystallisirtem Zustande.

Um das schwerer lösliche isomere Bromid zu reinigen, zieht man das abgeseugte, braunschwarze Pulver wiederholt mit kochendem Wasser aus und fällt die vereinigten, kirschroth gefärbten Auszüge mit einer concentrirten Bromnatrium-Lösung. Hierdurch fällt das Bromid vollständig in Gestalt bronceglänzender, feiner Kryställchen aus, während etwa noch vorhandene Spuren des anderen Isomeren in Lösung bleiben. Das abgeseugte und mit Wasser gewaschene Product liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Körper in chemisch reinem Zustande.

#### Salze des 6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums.

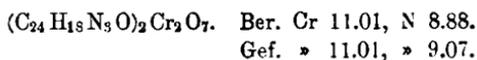


Dieses in einer Ausbeute von ca. 5 g (aus 5 g Chinon) erhaltene Salz krystallisirt aus Alkohol in chocoladefarbenen, glänzenden Blättchen oder Körnern, welche sich in kaltem Wasser ziemlich, leicht in siedendem mit gelblich-braunrother Farbe lösen. Die alkoholische Lösung ist weniger gelbstichig; keine Lösung zeigt Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, welche auf Wasserzusatz in Orange gelb umschlägt. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet, und zwar wurde die Brom-Bestimmung mit der Darstellung des Bichromats in der Art verbunden, dass die wässrige Lösung des Bromürs mit Kaliumbichromat-Lösung in kleinem Ueberschuss gefällt und in dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Brom mittels Silbernitrat bestimmt wurde.

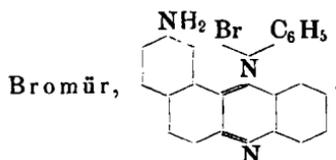
$C_{24}H_{18}N_3OBr$ . Ber. Br 18.01. Gef. Br 17.93.

Auf Zusatz von etwas Dimethylamin färbt sich die alkoholische Lösung schnell violettblau, was beweist, dass das Salz der Isoreibe angehört.

Das Bichromat ist ein anfangs braunrother, flockiger, bald in schwarzbraune Kryställchen übergehender, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher zur Analyse mit Wasser gewaschen und bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurde.



Salze des 6-Aminophenylisonaphthophenazoniums  
(Isorosindulin No. 10).



Das acetylrte Bromür wird in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, portionsweise mit etwa dem gleichen Volum Wasser versetzt und nunmehr unter zeitweisem Zusatz von noch etwas Wasser so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine sich nicht weiter ändernde gelbe Farbe angenommen hat. Man verdünnt nun stärker mit Wasser und neutralisirt mit Ammoniumcarbonat, bis die Lösung gelblich-grün geworden ist. Auf Zusatz von festem Bromnatrium erhält man jetzt einen krystallinischen, dunkelgrünen Niederschlag des Isorosindulinbromürs, welcher abgesaugt, mit einigen Tropfen Wasser gewaschen, in wenig heissem Wasser gelöst und filtrirt wird. Auf Zusatz einer genügenden Menge gesättigter, klar filtrirter Bromnatrium-Lösung krystallisirt dann das reine Bromür in bisweilen ziemlich langen, schwarzgrünen Prismen, häufiger in kleineren, körnigen, dunkelgrünen Krystallen sehr vollständig aus. Das Salz ist nach dem Absaugen und Waschen mit kleinen Quantitäten bromwasserstoffhaltigen Wassers analysenrein und wurde bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Vom Bromid wurde die Brombestimmung gemacht, vom Bichromat dagegen Chrom und Stickstoff bestimmt.



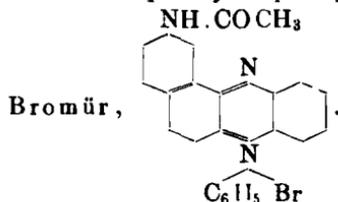
In Wasser löst sich das Salz leicht mit gelblich-grüner, in Alkohol mit rein grüner Farbe. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Goldgelb umschlägt. Bei sehr starker Verdünnung oder durch Neutralisiren erscheint die gelbgrüne Farbe des einsäurigen Salzes.

Das Bichromat,  $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ , ist ein dunkelgrüner, in Wasser fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher bei  $110^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ . Ber. Cr 12.09, N 9.76.

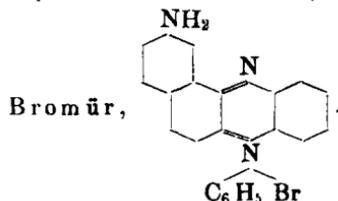
Gef. » 11.85, » 9.68.

Salze des 9-Acetamino-phenylnaphtophenazoniums.



Dieses Salz, welches ausgehend von 5 g Chinon in einer Ausbeute von nur 0.3 g erhalten wurde, ist in Wasser und in kaltem Alkohol wenig, etwas besser in siedendem Alkohol löslich und krystallisiert in dunkelbraunen, bronceglänzenden Blättchen. Diese Lösungen sind kirschroth gefärbt und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig rothbrauner Farbe, welche durch Verdünnen in Roth umschlägt. Wegen der geringen Ausbeute wurde, um unnützen Substanzverlust zu vermeiden, nicht dieses Acetylderivat, sondern nur das daraus erhaltene, nachfolgend beschriebene Isorosindulin No. 11 analysirt. Dimethylamin färbt die alkoholische Lösung intensiv fuchsinroth. (Beweis für ein Derivat des Phenylnaphtophenazoniums.)

Salze des 9-Amino-phenyl-naphtophenazoniums  
(Isorosindulin No. 11).



Dieses Salz wurde genau nach der gleichen Methode aus seinem Acetylderivat dargestellt, wie sein Isomeres. Es bildet in reinem Zustande fast schwarze, glänzende, kleine Prismen, welche sich in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe lösen. Die alkoholische Lösung ist ebenfalls blaugrün gefärbt. Keine der Lösungen fluorescirt. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst orange- und durch starkes Verdünnen citronengelb wird. Durch Neutralisiren erscheint die grünblaue Farbe des einsäurigen Salzes. Zur Analyse wurde es bei  $110^\circ$  getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$ . Ber. Br 19.90. Gef. Br 19.70.

Das Bichromat ist ein dunkelgrüner, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher, bei 110<sup>o</sup> getrocknet, analysirt wurde.

$(C_{23}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 61.39, H 3.72, N 9.76, Cr 12.09.  
Gef. » 61.11, » 3.96, » 9.81, » 12.16.

#### Constitution der beiden Isorosinduline.

Der Beweis war leicht durch Entamidirung der beiden Bromide zu führen. Hierbei ergab das in grösserer Menge erhaltene gelbgrüne Salz Phenylisonaphtphenazonium, während das blaugrüne in Phenyl-naphtphenazonium überging. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass beide Bromüre in wenig 50-procentiger Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit-Lösung diazotirt und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt wurden. Unter Stickstoffentwicklung entstand so aus dem gelbgrünen Salz eine orangegelbe Lösung, welche nicht fluorescirte und nach Neutralisation mit Natriumcarbonat auf Zusatz von etwas Dimethylamin rasch intensiv blau wurde. Diese Reactionen beweisen mit voller Sicherheit das Vorliegen von Phenylisonaphtphenazonium.

Aus dem blaugrünen Salze entstand in gleicher Weise eine orangegelbe, deutlich fluorescirende Lösung, welche sich auf Zusatz von Dimethylamin nach vorausgegangener Neutralisation fuchsinroth färbte, Reactionen, welche für die Salze des Phenylnaphtphenazoniums charakteristisch sind.

Genf, 1. Mai 1900. Universitätslaboratorium.