

Die Bildung des Körpers entspricht vorstehender Gleichung.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe; diese Lösungen schmecken stark bitter. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe. Auf Zusatz von wenig Wasser wird diese Lösung goldgelb unter Bildung des zweiseitigen Salzes und erst nach dem Neutralisiren blutroth. Salpetersäure, Jodkalium, Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Bichromate erzeugen in der Lösung des Chlorürs krystallinische, dunkelrothe Niederschläge, welche in Wasser kaum löslich sind.

Das Platindoppelsalz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.  
( $C_{30}H_{21}N_4Cl_2 \cdot PtCl_4$ . Ber. Pt 15.21. Gef. Pt 15.48.)

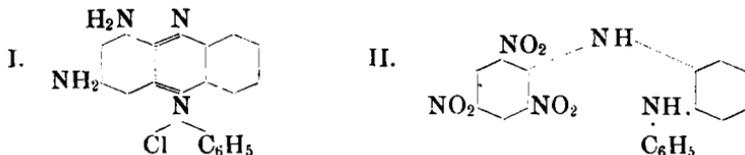
Die Analyse des bei 120—130° getrockneten Chlorürs ergab:  
 $C_{30}H_{21}N_4Cl$ . Ber. C 76.18, H 4.44, N 11.85.  
Gef. » 75.99, » 4.70, » 12.55.

Genf, 30. Juli 1900. Universitätslaboratorium.

### 505. F. Kehrman und Otto Kramer: Ueber Darstellung und Umwandlungen des Iso-Phenosafranins.

(Eingeg. am 19. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> hatten wir Darstellung und Eigenschaften eines Isomeren des Phenosafranins von der Formel I kurz beschrieben.



Wir haben diese Substanz seitdem etwas eingehender untersucht, die Darstellungsmethode verbessert und eine Reihe von Umwandlungen desselben studirt.

Das Diphenylamin-Derivat aus Pikrylchlorid und Phenyl-*o*-phenylendiamin der Formel II war bisher nicht rein dargestellt und analysirt worden. Dasselbe krystallisirt leicht aus siedendem Alkohol in granatrothen, glänzenden Blättern, welche beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung sich unter Aufblähen und Violetfärbung zersetzen. Unsere Annahme, dass diese Veränderung die Folge einer Ringschliessung unter Verlust von Salpetersäure sein müsse, hat sich durch eine quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes der im Exsiccator constant getrockneten Substanz bestätigt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2608.

0.2106 g verloren bei 120°, während einiger Stunden 0.0252 g. Die Theorie für 1 Mol.-Gew.  $\text{NO}_2\text{H}$  verlangt 0.0251 g.

Der Rückstand besass alle Eigenschaften des früher<sup>1)</sup> beschriebenen, mittels alkoholischer Natronlauge aus dem Diphenylamin-Derivat erhaltenen Dinitrophenyldihydrophenazins.

Die Stickstoff-Bestimmung des Diphenylamin-Derivates ergab:

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.65.

Zur Darstellung des Isophenosafranins erwies sich nach einer Reihe von Versuchen das folgende Verfahren als das beste. Man hat dabei nicht nöthig, das Pikrylphenyl-*o*-phenylendiamin erst in das Dinitrodihydrophenazin zu verwandeln, sondern man suspendirt 12 g desselben in 100 ccm Alkohol, fügt 100 ccm Salzsäure von 20 pCt. und die theoretische Menge Zinnchlorür hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen hat und die Partikelchen des Nitrokörpers bis auf einen kleinen Rest verschwunden sind. Lässt man nun 12 Stunden in der Kälte stehen, so krystallisirt der grösste Theil des Isophenosafranins in Gestalt eines Zinndoppelsalzes, welches man absaugt, mit ganz verdünnter Salzsäure abwäscht und mit viel Wasser zum Sieden erhitzt, wodurch das Zinn ausfällt. Das dunkelgrüne Filtrat scheidet auf Zusatz von etwas klar filtrirter, gesättigter Kochsalz-Lösung das Chlorid fast vollständig in Gestalt schwarzgrüner Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in dicke, schwarzgrüne, stahlglänzende Prismen verwandeln. Nebenproducte entstehen bei diesem Verfahren nur in Spuren und die Ausbeute an gereinigtem Salz übersteigt 60 pCt. der Theorie.

Reducirt man dagegen mit überschüssigem Zinnchlorür, so erhält man das Zinndoppelsalz des Leuko-Isophenosafranins, welches sich in Folge eines sehr eigenthümlichen, weiter unten besprochenen Verhaltens immer nur sehr unvollständig zum zugehörigen Farbstoff oxydiren lässt.

#### Iso-Safraninon.

Erhitzt man mit Schwefelsäure stark angesäuerte, wässrige Lösungen des Iso-Safranins während einiger Stunden unter Rückfluss zum Sieden, so färbt sich die anfangs grüne Lösung zunächst missfarbig grünbraun und wird schliesslich malvenroth. Auf Zusatz von festem Chlornatrium krystallisirt das Chlorür des neuen Körpers in Gestalt dunkelbrauner, glänzender Nadelchen. Um dasselbe ganz rein zu erhalten, fällt man seine wässrige Lösung wiederholt mit Chlornatrium und krystallisirt schliesslich aus Alkohol um. Man erhält so violett-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2375.

braune, glänzende Nadeln, welche in Alkohol mit fuchsinrother Farbe leicht löslich sind.

Die wässrige, rothe Lösung färbt sich bei starker Verdünnung grünlich, indem theilweise Hydrolyse unter Bildung der freien Base eintritt. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser malvenroth wird.

Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_3OCl$ . Ber. Cl 10.97. Gef. Cl 11.17.

Das Bichromat ist in Wasser schwer löslich und fällt in Gestalt violettbrauner Flocken aus der Lösung des Chlorids durch Kaliumbichromat aus. Dasselbe wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{18}H_{14}N_3O)_2Cr_2O_7$ . Ber. Cr 13.13, N 10.60.  
Gef. » 13.56, » 11.07.

Das Nitrat fällt in Gestalt schwarzbrauner, in Wasser schwer löslicher, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslicher Nadeln aus, wenn man die Lösung des Chlorids mit etwas Salpetersäure versetzt.

Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

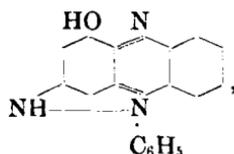
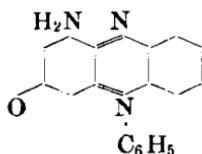
$(C_{18}H_{14}N_3O)NO_3$ . Ber. C 61.71, H 4.00.  
Gef. » 62.29, » 4.42.

Die Base krystallisirt fast vollständig und chemisch rein, in Gestalt schwarzbrauner Nadeln, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat oder verdünntem Ammoniak zur wässrigen, nicht zu verdünnten, heissen Lösung des reinen Chlorürs. In reinem Wasser und besonders in Alkohol löst sie sich bei Siedehitze ziemlich leicht mit derselben grünen Farbe auf, welche dem Chlorür des Isopbenosafranins in Lösungen zukommt. Zwischen 310° und 315° schmelzen die Krystalle unter Zersetzung.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers bewies das Vorliegen eines mit dem Safraninon <sup>1)</sup> isomeren Anhydrids.

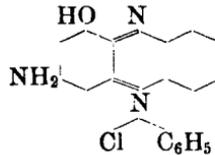
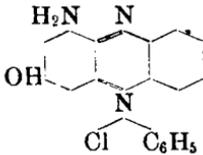
$C_{18}H_{15}N_3O_2$ . Ber. C 70.82, H 4.92, N 13.77.  
 $C_{18}H_{13}N_3O$ . » » 75.26, » 4.53, » 14.63.  
Gef. » 75.48, » 4.57, » 14.78.

Bei der Bildung des Körpers durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Isoafranin bleibt es zweifelhaft, welche der beiden Amino-Gruppen durch Hydroxyl ersetzt worden ist. Seine Constitution entspricht daher einer der beiden folgenden Formeln:



<sup>1)</sup> G. F. Jaubert, diese Berichte 28, 274.

zwischen denen eine Entscheidung bisher nicht getroffen werden konnte. Dem entsprechend sind für die Salze ebenfalls zwei Formeln möglich:



Behandelt man das Chlorid des Isoaframinons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein orangegelbes Acetylderivat, welches bei dem Versuch, es durch Umkrystallisiren zu reinigen, eine bisher nicht aufgeklärte Umwandlung erleidet. Dieselbe bleibt weiterem Studium vorbehalten.

#### Umwandlungen des Leuko-Isoaframins.

Das Zinndoppelsalz dieses Körpers ist bereits früher <sup>1)</sup> erwähnt. Dasselbe bildet in reinem Zustande canariengelbe Krystalle, deren gelbe, wässrige Lösung nur bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür einigermaassen haltbar ist. Wir haben zunächst versucht, daraus durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat des Leukokörpers darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das fein gepulverte, gut getrocknete Doppelsalz mit einer zur Bindung der Gesamt-Salzsäure ausreichenden Menge trocknen Natriumacetats gemischt und in einem Kolben mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid rasch zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich hellgelb, oxydirt sich aber besonders in der Hitze rapid unter Rothfärbung. Daher wurde schnell abgekühlt, mit viel Wasser vermischt, der durch Oxydation graurothe, zinnhaltige Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt und mit Alkohol ausgezogen. Die vom Zinnhydroxyd abfiltrirte, braungelbe, alkoholische Lösung des Leukoacetylderivates oxydirt sich schnell unter Rothfärbung, sodass wir bald die Versuche zur Isolirung dieses Productes aufgegeben haben. Das Oxydationsproduct haben wir dagegen leicht rein erhalten, als wir die theilweise oxydirte alkoholische Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure und ziemlich viel Eisenchlorid versetzten und 12 Stunden in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überliessen. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelroth und scheidet schliesslich in bedeutender Menge bronceglänzende Krystalle aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen liessen. Die Analyse und das Verhalten bewiesen, dass hier das Chlorid eines Monoacetylisophenosaframins vorlag. Es bildet bronceglänzende, violettbraune Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit malvenrother Farbe leicht löslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2609.

Die Verbindung gleicht sehr dem Chlorid des Isoafrasinons, ist jedoch etwas weniger violettstichig. Carbonate und Ammoniak bringen in der wässrigen Lösung keine Veränderung hervor, Aetznatron fällt die Base in dunklen Flocken, welche von Aether und Benzol mit dunkelrother Farbe aufgenommen werden. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in violettroth übergeht.

Zur Analyse wurde das Chlorid bei 120° getrocknet.

$C_{20}H_{17}N_4OCl$ . Ber. C 65.86, H 4.60, N 15.36.

Gef. » 65.65, » 4.90, » 15.46, 15.15.

Das Platindoppelsalz bildet einen in Wasser unlöslichen, feinkrystallinischen, dunkelrothen Niederschlag.

$(C_{20}H_{17}N_4OCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 18.25. Gef. Pt 18.18.

Behandelt man das Chlorid des Monoacetylisoafrasinons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Wärme, so wird die anfangs blauviolette Lösung rasch roth, und Kochsalz fällt aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse das Chlorid des Diacetylderivats in Gestalt bronceglänzender Nadelchen, welche sich in Wasser mit bräunlich-blutrother Farbe leicht lösen. Während in dieser wässrigen Lösung Ammoniumcarbonat keine Veränderung hervorbringt, erzeugt Ammoniak und Natronlauge eine schwarzviolette Färbung. Englische Schwefelsäure löst mit grünlich-violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth umschlägt.

Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser leicht löslich und fällt aus wässrigen Lösungen des Chlorids nur mit viel überschüssigem Platinchlorid langsam aus. Die Fällung bleibt immer unvollständig. Zur Analyse wurde dieses Salz bei 120° getrocknet.

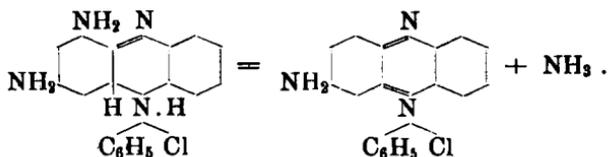
$(C_{22}H_{19}N_4O_2Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 16.92. Gef. Pt 16.64.

Beide Acetylivate gehen bei kurzem Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure in Isoafrasin über, welches aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Wir haben uns dieser Darstellungsmethode des Isoafrasinons aus dem Leuko-Product mit Hilfe des Acetylderivates bedient, ehe wir die eingangs dieser Mittheilung beschriebene Methode auffanden.

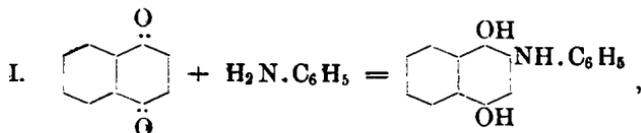
#### Verwandlung des Leuko-Isoafrasinons in Aposafrafin und in Phenosafrasin.

Versetzt man die wässrige, rothgelbe Lösung des Leuko-Zinn-doppelsalzes in der Kälte mit etwas Natriumcarbonat, Ammoniak oder Anilin, so tritt zunächst, abgesehen von der Ausscheidung des Zinnhydroxyds, keine Veränderung ein. Lässt man aber kurze Zeit stehen, oder erwärmt eben zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit schnell schön fuchsinroth. Wie uns das Studium dieser Erscheinung

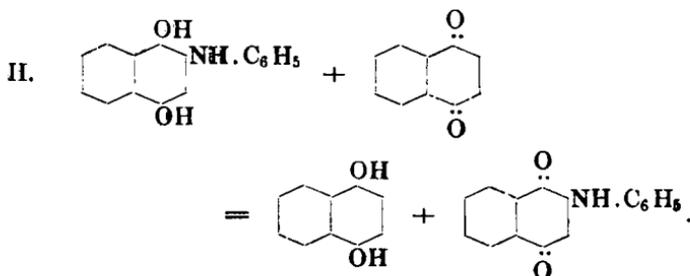
gelehrt hat, entsteht hierbei in recht glatter Reaction Aposafrafin und zwar entsprechend folgender Gleichung:



Leuko-Isosafrafin, für dessen hier angenommene, dem Benzoin in den Sättigungsverhältnissen entsprechende Formel einige Thatsachen sprechen, die später näher erörtert werden sollen<sup>1)</sup>, zerfällt also glatt in Ammoniak und Aposafrafin. Dieser im ersten Moment frappirende Vorgang wird verständlich, sobald man sich klar macht, dass derselbe nichts weiter als eine Umkehrung der so häufig beobachteten Substitutionswirkung des Ammoniaks und der Amine auf chinoide Körper ist. Man hat die vorstehende Gleichung nur von rechts nach links zu lesen, um dieses ohne Weiteres einzusehen. In der That verläuft die Einwirkung beispielsweise des Anilins auf Naphtochinon primär entsprechend folgender Gleichung:



also dem rückwärts gelesenen, eben besprochenen Vorgang ganz analog. Dass man aber trotzdem nicht Anilinohydrochinon, sondern Anilinochinon hierbei erhält, rührt daher, dass das primär gebildete substituirte Hydrochinon, gemäss der früher entwickelten Regel<sup>2)</sup>, durch den noch nicht vom Anilin angegriffenen Antheil des negativeren Naphtochinons sofort unter Bildung von Naphtohydrochinon oxydirt wird.

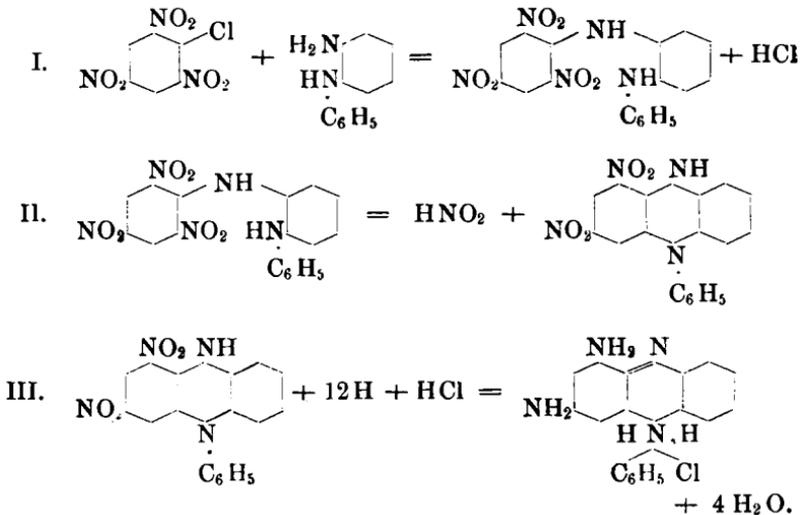


<sup>1)</sup> Wahrscheinlich besitzen die meisten, wenn nicht sämtliche Leukokörper von orthochinoïden Farbstoffen, die fast immer mehr oder weniger stark gelb gefärbt sind, eine benzoinartige Constitution.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 979.

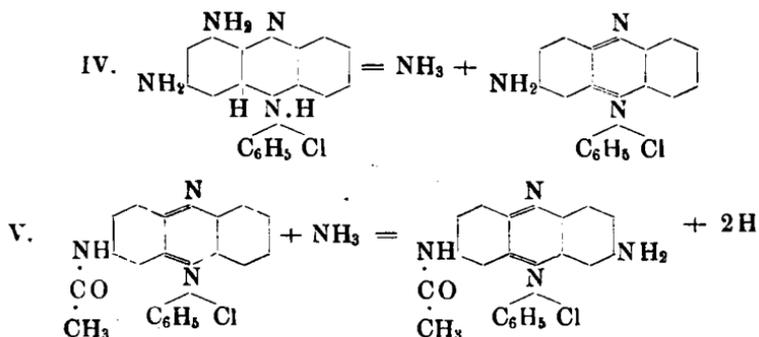
Um das Aposafrafin zu isoliren, salzt man nach dem Neutralisiren durch Salzsäure mit festem Kochsalz oder Natronsalpeter dessen Chlorid oder Nitrat aus. Da wir anfangs garnicht ahnten, es mit Aposafrafin zu thun zu haben, sondern den Vorgang als Oxydation oder Substitution auffassten, wurden verschiedene Salze, wie Chlorid, Nitrat, Bichromat, Platindoppelsalz und endlich auch das Acetylderivat rein dargestellt und durchanalysirt<sup>1)</sup>. Erst die eingehende Discussion dieser Analysen im Verein mit dem Studium der chemischen Eigenschaften deuteten mit Bestimmtheit auf das Vorliegen von Aposafrafin hin, und eine genaue directe Vergleichung mit einem aus Phenosafranin durch Abbau erhaltenen Präparat brachte Gewissheit.

Die Ausbeute an Aposafrafin nach dem neuen Verfahren ist derartig befriedigend, dass dieses mit Vortheil da als Darstellungsmethode dienen kann, wo man reines Phenosafranin nicht zur Verfügung hat. Da bereits früher die Verwandlung von Aposafrafin in Phenosafranin<sup>2)</sup> gelungen ist, so liegt nunmehr eine vollkommen durchsichtige Total-Synthese dieses wichtigen Körpers, ausgehend vom Pikrylchlorid und Ortho-aminodiphenylamin, vor, deren einzelne Phasen die folgenden sind:



<sup>1)</sup> Die Analysen siehe Otto Kramer, Thèse de doctorat. Genève 1900. Imprimerie Charles Zoellner, rue du Mont Blanc 3.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1565.



Genf, 2. August 1900. Universitätslaboratorium.

506. W. Manthey: Ueber die Condensation der  $\alpha$ -Bromallozimsäure.

(Eingegangen am 1. November.)

In diesen Berichten<sup>1)</sup> habe ich bereits mitgetheilt, dass die von Leuckart<sup>2)</sup> bei der Behandlung von  $\alpha$ -Bromallozimsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Verbindung, der er die Formel,  $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ , zuschreibt, wie C. Liebermann richtig vermuthete, die Zusammensetzung des Bromtruxons,  $(C_9H_5BrO)_x$ , besitzt. Letzteres hatte ich auch bereits mit Jodwasserstoff in Truxen übergeführt und dieses zur besseren Identificirung zu Tribenzoylenbenzol oxydirt.

Es lag mir aber daran, die volle Entscheidung, dass die Substanz  $(C_9H_5BrO)$  Bromtruxon sei, noch sicherer durch Resubstitution derselben zu Truxon zu erbringen. Schon Leuckart hatte nämlich eine Resubstitution seiner Verbindung versucht und sie mittels Zinkstaub und Eisessig in eine bromfreie Substanz übergeführt, der er aber die Formel  $C_{17}H_{14}O_2$  giebt und die sicher auch nicht Truxon ist, da sie leicht löslich ist und schon bei  $127^\circ$  schmilzt. Das gleiche bromfreie Product habe ich nun beim Arbeiten nach Leuckart erhalten; doch gelangte ich dabei zu der Erkenntniss, dass diese Verbindung keineswegs das einfache Resubstitutionsproduct der vorigen ist, sondern das Product weitergehender Reduction, dem auch nicht Leuckart's Formel  $C_{17}H_{14}O_2$ , sondern die Formel  $(C_9H_8O)_x$  zukommt.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, Bromtruxon durch andere Reductionsmittel glatt zu resubstituiren, gelang es mir, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2475.

<sup>2)</sup> ibid. 15, 17.