

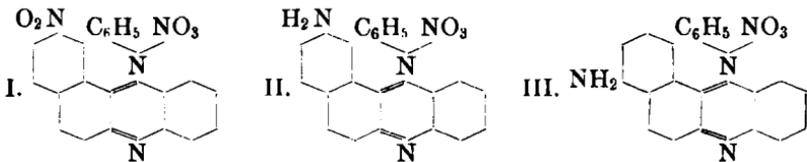
Die Umwandlung des β -Lactons in das Anhydrid kann also veranlasst sein durch Spannungsverhältnisse im Ringsystem, im Sinne der v. Baeyer'schen Spannungstheorie¹⁾, welche in neuerer Zeit auch von Pinner²⁾ für die Erklärung von Stabilitätsverhältnissen in sauerstoffhaltigen Ringen herangezogen worden ist.

Basel, November 1900. Universitätslaboratorium.

542. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber das 12. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 10. November.)

Phenylisonaphtophenazoniumnitrat verwandelte sich unter dem Einfluss reiner starker Salpetersäure in ein Gemisch von mindestens zwei Mononitroderivaten. Von diesen konnte Eines leicht in reinem Zustande dargestellt werden. Da es durch Reduction in das kürzlich³⁾ beschriebene Isorosindulin No. 10 (Formel II) übergeht, muss ihm Formel I zukommen.



Der andere Nitrokörper wurde nicht in reinem Zustande, sondern nur im Gemisch mit dem Ersteren erhalten. Durch Reduction lieferte er ein neues Isorosindulin, das zwölfte bisher bekannte. Dasselbe konnte leicht rein erhalten werden und entspricht, wie in der folgenden Arbeit bewiesen ist, der Formel III. In den Mutterlaugen beider Nitrokörper scheint noch ein drittes Isomeres enthalten zu sein, da durch Reduction daraus geringe Mengen eines grünlich-gelben Farbstoffs dargestellt werden konnten, der mit keinem der bisher bekannten Isorosinduline identisch ist.

Experimenteller Theil.

Gut getrocknetes, gepulvertes Phenylisonaphtophenazoniumnitrat⁴⁾ wurde in Portionen von je 5 g in je 15—20 ccm abgeblasener, stärkster Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen und das Gemisch nach 24 Stdn. auf zerkleinertes Eis gegossen. Durch gutes Umrühren wird der anfangs harzige Niederschlag bald körnig krystallinisch. Derselbe

¹⁾ Diese Berichte 18, 2277.

²⁾ Diese Berichte 31, 1937.

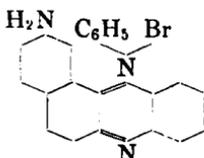
³⁾ Diese Berichte 33, 1543.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 2629.

wird nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Eiswasser wiederholt mit Alkohol ausgekocht, welcher einen leichter löslichen Antheil auszieht, und die alkoholische Lösung durch Zusatz des mehrfachen Volumens Aether gefällt. Der hellgelbe, flockig krystallinische Niederschlag enthält die Hauptmenge desjenigen Nitrokörpers, welcher durch Reduction das neue Isorosindulin liefert. Der in reinem Alkohol schwerer lösliche Antheil löst sich in diesem Lösungsmittel leicht auf Zusatz von etwa 10 pCt. Wasser. Vermischt man diese Lösung mit Aether, so krystallisiren bald einheitliche, glänzend gelbe Nadeln des Nitrats der Formel I aus, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Zur Analyse wurde dieses Salz bei 120° getrocknet.

$C_{22}H_{11}N_4O_6$. Ber. N 13.52. Gef. N 12.74.

Um daraus das zugehörige Isorosindulin zu erhalten, wurde das Nitrat in 90-procentigem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure versetzt und so lange auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt, bis vollkommene Auflösung des rothbraunen Zwischenproductes eingetreten und die Flüssigkeit hellgelb geworden war. Nun wurde nach Verjagen des meisten Alkohols das Zinndoppelsalz des Leukokörpers durch Abkühlen und Zusatz wässriger Salzsäure zur Ausscheidung gebracht, abgesaugt, in wenig siedendem Alkohol gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid oxydirt. Während des Erkaltes krystallisirt dann ein Eisendoppelsalz des Farbstoffes in dunkelgrünen Nadeln aus, welches abgesaugt, in lauwarmem Wasser gelöst, mit wenig Natriumacetat-Lösung versetzt und schliesslich mit festem Bromnatrium ausgesalzen wurde. Das Eisen bleibt als Acetat in Lösung und das Bromür des Isorosindulins fällt als schwarzgrünes Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in Gestalt glänzender, dunkelgrüner Nadeln erhalten wurde. Dieses Salz zeigte sich in allen Punkten durchaus identisch mit dem früher ¹⁾ beschriebenen, aus dem 7-Acetamino- β -naphtochinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin synthetisch erhaltenen Isorosindulin No. 10 der Formel



Die Identität wurde durch directen Vergleich der Eigenschaften, sowie durch Darstellung des Acetylderivates und des sehr charakte-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1543.

ristischen, aus Letzterem entstehenden Anilids ¹⁾ über jeden Zweifel sichergestellt.

Das aus dem alkoholischen Auszug mit Aether gefällte, flockige Product konnte durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden, da hierbei Zersetzung eintrat. Dasselbe wurde daher in der vorbeschriebenen Art ebenfalls reducirt und das Gemisch beider Rosinduline in das Bromür übergeführt. Zur Entfernung des beigemeugten, leichter löslichen Bromürs No. 10 genügt es, das Gemisch in wenig heissem Wasser zu lösen und mit soviel einer kalt gesättigten Bromnatrium-Lösung zu versetzen, dass sich Krystalle auszuscheiden beginnen. Das Bromür des neuen Isorosindulins ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst in Gestalt stablglänzender, fast schwarzer Prismen. Dasselbe wird durch Absaugen von der gelblich-grünen Mutterlauge getrennt und aus seiner heiss bereiteten, blaugrünen, wässrigen Lösung nochmals in gleicher Weise durch concentrirte Bromnatrium-Lösung zur Auscheidung gebracht. Ist die Mutterlauge noch gelbgrün gefärbt, so wird das Verfahren so lange wiederholt, bis dieses nicht mehr der Fall ist, und das alsdann von dem Isomeren befreite Salz einmal aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das neue Bromür ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht, gut in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol löslich. Die wässrige Lösung ist schmutzig blaugrün ohne Gelbstich, die alkoholische dunkelgrün gefärbt. Fluorescenz ist nicht wahrnehmbar. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in orangegelb und nach dem Neutralisiren in schmutzig grünblau umschlägt. Aus wässriger Lösung erhält man bei langsamer Auscheidung centimeterlange, gut ausgebildete, schwarze Prismen, welche einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Zur Analyse wurde das Salz bei 110—120° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$. Ber. Br 19.90. Gef. Br 20.11.

Das gelegentlich der Brom-Bestimmung erhaltene Bichromat, welches in Gestalt dunkelgrüner, mikrokrySTALLINISCHER Körner ausfiel, ist in reinem Wasser etwas löslich und wurde nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110—120° vollständig analysirt.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. C 61.32, H 3.72, N 9.76, Cr 12.19.
Gef. » 61.10, » 4.25, » 10.00, » 12.23.

Das Acetylderivat dieses Isorosindulins bildet sich durch 12-stündiges Stehen des mit etwas Essigsäureanhydrid übergossenen, fein gepulverten Bromürs. Man erwärmt schliesslich zur Vollendung der Um-

¹⁾ H. Wolff, Thèse de docteur, Genf 1900, Imprimerie Charles Zöllner.

setzung etwas auf dem Wasserbade, bis die Masse eine dunkel orange-rothe Farbe angenommen hat und verdünnt dann mit dem 5-fachen Volumen Wasser, worauf man durch Erwärmen das Essigsäureanhydrid zerstört. Das Bromür dieses Acetylderivates ist in Wasser derart leicht löslich, dass es nicht gelingt, es durch Sättigen der Lösung mit festem Bromnatrium zur Ausscheidung zu bringen, wohl aber gelingt die Abscheidung des etwas weniger löslichen Chlorids durch festes Chlornatrium. Ueberhaupt sind es bisweilen die Chloride, bisweilen auch die Bromide, welche die schwerer löslichen Salze der Azonium-Verbindungen darstellen, sodass man es in jedem Falle ausprobiren muss, ob sich die Einen oder die Anderen besser zur Reindarstellung eignen. Das Chlorid kann aus seiner wässrigen Lösung sogar durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung zum Krystallisiren gebracht werden, und bildet dann dicke, rothbraune Prismen od. r Tafeln, welche in Wasser und Alkohol leicht mit orangerother Farbe löslich sind. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig purpurrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in orangeroth umschlägt.

Das Platin-Doppelsalz des Acetylderivats ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt langsam auf Zusatz von viel Platinchlorwasserstoffsäure zur concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids in Gestalt dunkelrother, körniger Krystalle. Dasselbe wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{24}H_{18}N_3O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 17.21. Gef. Pt 17.03.

Wie aus einer der nachfolgenden Mittheilungen ersichtlich ist, erhält man das Isorosindulin No. 12 leicht direct durch Condensation von 5-Acetamino- β -naphthochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin. Aus dieser Bildungsweise und der Thatsache, dass dieser Körper auch aus dem Phenylisonaphthophenazonium durch Nitriren und Reduction erhalten wird, folgt seine in der Einleitung zu dieser Mittheilung gegebene Formel (III).

Genf, 30. August 1900. Universitätslaboratorium.