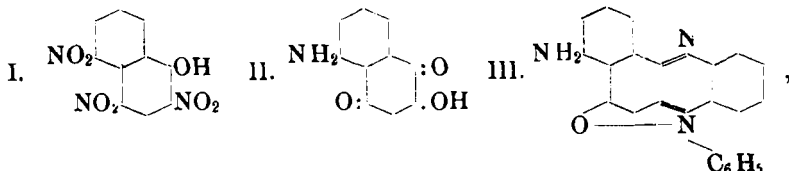


543. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 9.

(Eingegangen am 9. November.)

Das aus der Ekstrand'schen Naphtopikrinsäure, deren Constitution (F. I) durch die Arbeiten von Graebe¹⁾ und von Friedländer²⁾ festgestellt ist, früher³⁾ erhaltene Aminoxydnaphthochinon (Formel II) condensirt sich mit Orthoaminodiphenylamin zum Aminorosindon der Formel III.



Dasselbe Aminorosindon erhält man nun auch als Acetylderivat durch Einwirkung kalter alkoholischer Natronlauge auf das früher⁴⁾ beschriebene blaue Isorosindulin No. 9, welches neben dem Isomeren No. 8 durch Nitriren und Reduction des Phenylnaphtophenazoniums entsteht. Hieraus folgt, dass das Isorosindulin No. 9 der nachstehenden Formel entspricht.



Dasselbe Isorosindulin No. 9 entsteht ferner, wie aus einer der folgenden Arbeiten⁵⁾ hervorgeht, auch durch Condensation von 5-Acetamino- β -naphthochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin. Aus dieser Bildungsweise, zusammengenommen mit der Thatsache, dass es auch durch Nitriren und Reduciren von Phenylnaphtophenazonium erhalten wird, folgt ebenfalls mit Sicherheit vorstehend gegebene Formel.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung der bei 190° schmelzenden Naphtopikrinsäure benutzten wir dasselbe Rohproduct, welches früher bereits zu gleichem Zwecke gedient hatte. Wir haben bei dieser Gelegenheit die älteren Angaben revidirt und einige neue Erfahrungen gesammelt, die hier zunächst mitgetheilt werden mögen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2876.

²⁾ Diese Berichte 32, 3528.

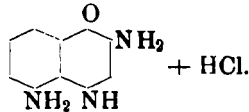
³⁾ Diese Berichte 31, 2422.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2627.

⁵⁾ Kehrmann und Denk, S. 3295.

Zur vollkommenen Reinigung des einmal aus Eisessig umkrystallisirten, bereits von dem grössten Theil der leichter löslichen Antheile befreiten Präparats eignet sich vorzüglich die Ueberführung in das in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht lösliche Kaliumsalz. Dasselbe wurde einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann nochmals heiss gelöst und daraus die Naphtopikrinsäure durch verdünnte Salzsäure in fein vertheiltem Zustande gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Chlorhydrat des 2.5-Diamino-1.4-naphtochinonimida,

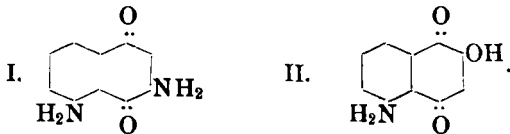


Zur Darstellung dieses, bereits von Diehl und Merz erhaltenen und beschriebenen Salzes haben wir nach mehreren Versuchen das nachstehende Verfahren bewährt gefunden.

Je 10 g der fein vertheilten Nitroverbindung wurden in wenig Alkohol suspendirt, und diese Suspension portionsweise und unter Vermeidung starker Erhitzung zu einem Gemisch von 20 g granulirtem Zinn und 100 ccm 35-procentiger Salzsäure gegeben. Mit dem Neueintragen wurde gewartet, bis sich das Hinzugesetzte vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst hatte. Nach vollendeter Reduction wurde mit dem halben Volum Wasser verdünnt, der Alkohol weggekocht, nochmals etwas Wasser hinzugefügt und das Zinn zum grössten Theil durch Eintragen von Zinkstreifen ausgefällt, wobei ebenfalls durch fleissiges Kühlen von aussen die Temperatur bei 20—30° gehalten wurde. Die schliesslich von dem Metall durch Abgiessen und nöthigenfalls durch Filtriren befreite Lösung wird auf 15° abgekühlt und durch tropfenweisen Zusatz von concentrirter, wässriger Eisenchloridlösung vorsichtig oxydirt. Die sich schnell blutroth färbende Flüssigkeit entfärbt sich beim Schütteln wieder theilweise, indem das Oxydationsproduct als chocoladenbraunes Krystallpulver ausfällt. Man fährt mit dem Zusatz des Eisenchlorids nun so lange fort, als nach jedesmaliger vorheriger Rothfärbung eine Vermehrung der krystallinischen Ausscheidung stattfindet und unterbricht dieselbe, sobald die Flüssigkeit missfarbig zu werden beginnt und die krystallinische Ausscheidung aufhört. Jetzt wird sofort abgesaugt, auf dem Filter mit Kochsalzlösung gewaschen, der Krystallkuchen in der gerade ausreichenden Wassermenge siedend gelöst, wobei längeres Kochen zu vermeiden ist, heiss filtrirt und durch Einstellen des Filtrats in kaltes Wasser abgekühlt. Nach einigen Stunden erhält man so das reine Chlorhydrat in gut ausgebildeten, metallgrünen, kleinen Prismen und in einer Ausbeute von 50—60 pCt. der Theorie. Die von dem rohen

Salz abfiltrirte eisenhaltige Mutterlauge ergibt häufig durch mehr Eisenchlorid einen schwarzen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag. Filtrirt man von demselben ab und neutralisirt, so scheidet diese Lösung mit neuem Eisenchlorid einen rothbraunen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag aus, welcher der Hauptsache nach aus Diaminochinon besteht. Die Ausbeute an diesen Nebenproducten war um so beträchtlicher, je unvorsichtiger die Reduction der Naphtopikrinsäure vorgenommen wurde und je stärker sich die Masse hierbei erhitzte.

Die Eigenschaften des reinen Diaminonaphtochinonimidchlorhydrats sind die bereits von Diehl und Merz angegebenen, insbesondere ist das reine Salz beständiger, als es nach früheren Erfahrungen von Kehrmann und Haberkant den Anschein hatte. Längeres Kochen verträgt jedoch auch seine Lösung in reinem Wasser trotzdem nicht; macht man durch Zusatz der gerade nothwendigen Menge Alkali oder Ammoniak die Base frei und kocht einige Minuten, so bildet sich fast theoretisch glatt das früher beschriebene Diaminochinon, dem mit Rücksicht auf seine Alkaliunlöslichkeit und Unfähigkeit, sich mit Orthodiaminen zu condensiren, nunmehr mit Sicherheit die folgende Formel I zuzuschreiben ist.

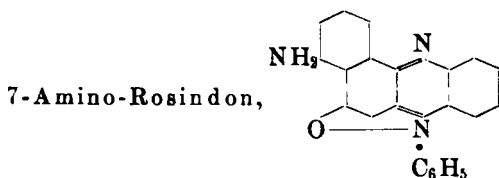


Kochen mit überschüssigem Natriumcarbonat oder Aetznatron, sowie auch Kochen mit verdünnten Säuren bildet das früher ebenfalls beschriebene Aminooxynaphtochinon (Formel II). Die früher als wahrscheinlich angesehenen Formeln beider Körper sind durch die heute gegebenen zu ersetzen, nachdem in Folge Aufklärung der Structur der Naphtopikrinsäure der Platz der im nicht chinoiden Benzolkern befindlichen Aminogruppe fest bestimmt ist.

5-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon (Formel II).

Da wir grössere Mengen dieses Körpers zur Synthese des neuen Aminorosindons nöthig hatten, suchten wir dessen Darstellungsmethode ebenfalls zu verbessern. Sehr befriedigend gelingt dieses durch Kochen einer concentrirten, mit 2—3 ccm verdünnter Schwefelsäure (10 pCt.) versetzten wässrigen Lösung des Diehl und Merz'schen Diaminochinonimidchlorhydrats, solange, bis in der Siedehitze Ausscheidung von Krystallen eintritt. Man kühlt dann ab, saugt sofort ab, wäscht mit etwas Wasser und erhitzt das Filtrat, falls dieses noch stark gefärbt ist und daher unzersetztes Chinonimid enthält, nochmals nach Zusatz von etwas Schwefelsäure einige Zeit zum Sieden, worauf

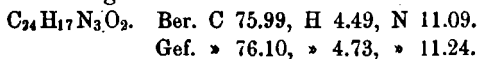
dann entweder schon in der Hitze oder erst beim Erkalten nochmals Ausscheidung von Chinon stattfindet. Zur Reinigung löst man das rohe Chinon in der eben ausreichenden Menge siedender wässriger Sodalösung, filtrirt von zinnhaltigen, dunklen Flocken ab und säuert das blutrothe Filtrat siedend heiss mit verdünnter Salzsäure an. Das reine Chinon scheidet sich dann sofort als bronceglänzendes Krystallpulver aus, wird nach dem Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.



Eine Condensation des Chinons mit dem Chlorhydrat des Phenyl-o-phenylendiamins gelang weder in alkoholischer noch in Eisessiglösung, dagegen erfolgte die Reaction, wenn auch keineswegs glatt, als 1 Mol. Chinon und 1 Mol. des freien Diamins zusammen in der 10-fachen Menge 80-procentiger Essigsäure gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden.

Die Flüssigkeit scheidet grosse Mengen eines grauschwarzen, flockigen Nebenproductes (vielleicht Zersetzungsproduct des gleichzeitig gebildeten Amino-Prasindons) ab und färbt sich gleichzeitig intensiv violetroth. Durch starkes Verdünnen der Reactionsmasse mit Aether erfolgt fast vollständige Ausscheidung der Nebenproducte. Aus dem Filtrat wird der Aether abdestillirt und dieses mit viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Das noch unreine Indon scheidet sich in Gestalt eines violetten, flockigen Niederschlags vollständig aus, wird abgesaugt, getrocknet, in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Benzol heiss gelöst, etwas mit Thierkohle gekocht, filtrirt, das meiste Benzol durch Abdestilliren entfernt und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält so eine Anzahl von immer noch unreinen Krystallisationen, welche vereinigt und durch Erwärmen mit etwas Essigsäureanhydrid zum Sieden in das Acetylderivat übergeführt werden.

Dieses krystallisirt während des Abkühlens der fuchsinroth gewordenen Lösung sehr vollständig in langen, goldglänzenden Nadeln, während der Rest der Verunreinigungen in Lösung bleibt. Die durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse bei 110° getrocknet.



In Wasser unlöslich, lösen sich die Krystalle mit gelblich-fuchsinrother Farbe in Alkohol und Essigsäure. Die alkoholische Lösung fluorescirt deutlich roth. Englische Schwefelsäure löst mit schwärzlich-purpurvioletter Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser verschwindet, indem das Indon ausfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 280°.

Durch Erwärmen des beschriebenen Acetylderivates mit 50-procentiger Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten und durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisation das nunmehr reine Amino-rosindon in Gestalt violetter Flocken abgeschieden. Nach dem Umkrystallisiren desselben aus viel siedendem Alkohol erhält man es in Gestalt bronceglänzender, blättriger Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwierig, leichter in Benzol mit violetter Farbe löslich sind und bei 253° ziemlich scharf schmelzen. Englische Schwefelsäure löst mit violetter, in dünner Schicht grünlich-grauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser erst braungrün, dann orange und endlich rosenroth.

7-Amino-Rosindon aus dem Isorosindulin No. 9.

Ungefähr 0.5 g des reinen Chlorids wurden unter Zusatz einiger Körnchen entwässerten Natriumacetats mit etwas Essigsäureanhydrid übergossen und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs grünblaue Lösung orangeroth geworden ist. Hierauf verdünnt man mit Wasser, erwärmt zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids, kühlt ab und salzt mit festem Chlornatrium das in bronceglänzenden, braunen Schüppchen ausfallende Chlorid des Acetylderivates möglichst vollständig aus. Man saugt dann ab, löst in etwas heissem Alkohol, versetzt mit $\frac{1}{4}$ des Volumens kalten Wassers und einigen Tropfen starker Natronlauge, bis Farbenumschlag eintritt und lässt nun unter zeitweisem Umschütteln einige Stunden stehen, oder saugt während einer Stunde Luft durch die Lösung. Dieselbe färbt sich schnell roth und beginnt sehr bald, kleine Krystalle des acetylierten Iodons auszuschcheiden. Sobald sich dessen Quantität nicht weiter vergrößert, saugt man ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt einmal aus siedendem Alkohol um. Man erhält so eine Substanz, welche in jeder Beziehung mit dem synthetischen 7-Acetamino-Rosindon identisch ist. Durch Verseifen entstand daraus dasselbe violette Amino-Rosindon. Hiermit ist bewiesen, dass bei der Bildung des Isorosindulins No. 9 durch Nitriren und Reduciren von Phenyl-naphtophenazonium-nitrat die Nitrogruppe in 7 eintritt, dass also dem entsprechenden Amin die in der Einleitung aufgestellte Constitutionsformel zukommt.

Genf, 10. September 1900. Universitätslaboratorium.