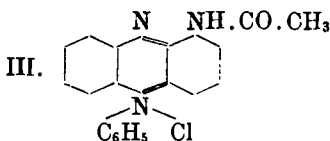
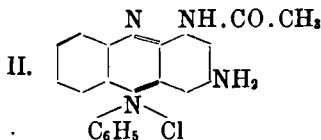
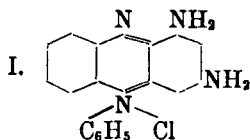


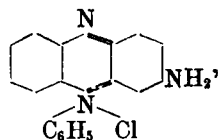
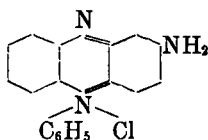
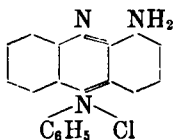
340. F. Kehrmann und A. Masslenikoff:
Über ein drittes Isomeres des Aposafranins.

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Behandelt man das früher beschriebene grüne Iso-phenosafranin (Formel I) mit kaltem Essigsäureanhydrit, so wird die in 1 befindliche



Amino-Gruppe acetyliert, und man erhält ein fuchsinrotes Monoacetyl-Derivat (Formel II). Aus diesem läßt sich die andere Amino-Gruppe, welche in 3 steht, durch Entazotieren entfernen. Das resultierende Acetyl-isoaposafranin (Formel III) liefert durch Verseifen das neue Isomere (Formel IV), welches im Gegensatz zu dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, dem 2-Amino-phenyl-phenazonium, recht beständig und ziemlich klar grünlichblau gefärbt ist. Es sind demnach jetzt die folgenden drei sich vom Phenyl-phenazonium ableitenden Monomine bekannt:



grünblau (Kehrmann und Masslenikoff) violett (Kehrmann und Riera y Punti¹⁾) fuchsinrot (Nietzki und Otto²⁾)

so daß nur noch eines der vier möglichen, im Phenazin-Kern substituierten Isomeren fehlt.

Experimenteller Teil.

1-Acetamino-3-amino-phenyl-phenazonium-Salze
 (siehe Formel II der Einleitung).

Je 5 g grünes Iso-phenosafraninchlorid³⁾ werden gut zerrieben, mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig vermischt und

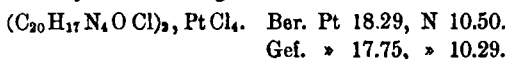
¹⁾ Siehe vorhergehende Mitteilung. ²⁾ B. 21, 1590 [1888].

³⁾ B. 33, 3074 [1900].

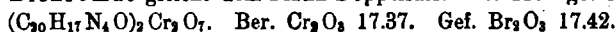
mehrere Tage unter zeitweisem Schütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß eine Probe sich in Wasser mit rein violetter Farbe löst.

Das früher beschriebene Diacetyl-Derivat scheint hierbei nicht zu entstehen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind braunrote, stark kupferglänzende Blättchen. Nach dem Absaugen, Waschen mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther sind sie zur Verarbeitung genügend rein; durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man das Chlorid in gestreckten, bronzeglänzenden, blättrigen Krystallen, welche in Wasser und in verdünntem Alkohol mit violetter Farbe ziemlich löslich sind. Die wäßrige Lösung wird durch wenig Salzsäure, Kochsalz oder Schwefelsäure sehr vollständig ausgesalzen. Natriumacetat, Ammoniumcarbonat, Ammoniak und Natriumcarbonat verändern die verdünnte wäßrige Lösung nicht, da Äther beim Schütteln damit farblos bleibt; dagegen geht nach Zusatz von Ätznatron die Base mit Purpurfarbe in den Äther und wird demselben durch Schütteln mit Salmiaklösung unter Rückbildung des Chlorids entzogen. Englische Schwefelsäure löst mit grünlichgelber Farbe, welche durch vorsichtiges Verdünnen mit Eis über gelblichrot in violettrot übergeht¹⁾.

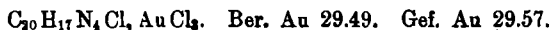
Das Platin-Doppelsalz, in gewöhnlicher Weise dargestellt, bildet ein dunkelviolettes, bronzeglänzendes, krystallinisches Pulver und ist in Wasser unlöslich. Zur Analyse bei 110° getrocknet.



Das Bichromat gleicht dem Platin-Doppelsalz. Bei 110° getrocknet.



Das Aurochlorat, unlösliches, feinkrystallinisches Pulver. Bei 110° getrocknet.



Das Jodid, durch Fällen der wäßrigen Chlorid-Lösung mit Jodkalium erhalten, bildet einen dunkelvioletten, mikrokrystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

1-Amino-phenyl-phenazonium-Salze (siehe Formel IV der Einleitung).

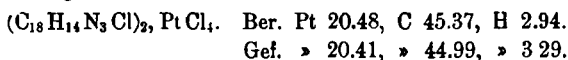
Je 2 g Chlorid des Monacetyl-isophenosafranins werden in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser unter Kühlung mit Eiswasser gelöst und diese Lösung tropfenweise, ebenfalls unter Eiskühlung, mit etwas

¹⁾ Ob das Salz mit dem früher auf andere Weise dargestellten (vergl. B. 33, 3077 [1900]) identisch ist, ist noch nicht untersucht worden, aber wahrscheinlich.

mehr als 1 Mol.-Gew. in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit versetzt. Die Farbe verändert sich hierbei wenig und wird etwas blautichiger. Nach beendeter Diazotierung gießt man in dünnem Strahl in die doppelte Menge eiskalten Alkohol und läßt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, nach welcher Zeit die Stickstoff-Entwicklung zu Ende ist. Hierauf verdünnt man mit dem doppelten Volumen Eis und überläßt das Gemisch in einer flachen Schale bei Zimmertemperatur während 24 Stunden sich selbst. Der größte Teil des Alkohols verdunstet, und die Acetamino-Gruppe wird verseift. Man entfernt den Rest des Alkohols durch Abblasen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisiert die Hauptmenge der Schwefelsäure unter Umrühren mit festem Natriumbicarbonat. Der Farbstoff befindet sich zum Teil in der grünlich-blauen Lösung, zum Teil in dem ausgefallenen, harzig aussehenden, dunkelgrünen Niederschlag. Man filtriert ab und zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen lauwarmen Wassers aus, so lange sich der Auszug noch deutlich blau färbt. Filtrat und Auszüge werden vereinigt und mit soviel konzentrierter wäßriger Natriumnitrat-Lösung versetzt, daß eine deutliche Trübung entsteht. Von dieser wird nach einigen Stunden abfiltriert, das Filtrat nochmals mit Natriumnitrat-Lösung versetzt und gewartet, ob die anfängliche Trübung sich in Krystalle verwandelt. Ist das nach einigen Stunden nicht der Fall, so wird nochmals mit etwas Natriumnitrat versetzt. Sobald Krystalle erscheinen, filtriert man schnell durch dasselbe Filter und salzt das Filtrat durch allmähliches Sättigen mit festem Natriumnitrat völlig aus. Man erhält so eine Quantität von schon ziemlich reinem Iso-apsafranin-Nitrat, während die dunkelgrünen harzigen Ausscheidungen neben einem gelblichgrünen Farbstoff ebenfalls noch davon enthalten. Man zieht diese Ausscheidungen mit kleinen Mengen lauwarmem Wasser aus, vereinigt die Auszüge, filtriert und fällt von neuem fraktioniert mit Natriumnitrat, wodurch man noch eine geringere Menge von krystallisiertem Nitrat erhält. Zur vollkommenen Reinigung führt man dieses am besten in das Bromid über, indem man es zerreibt und wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur mit kleinen Mengen Wasser so oft auszieht, bis fast nichts mehr in Lösung geht. Man filtriert dann und sättigt mit festem Bromnatrium. Das in schwarzgrünen, körnigen, glänzenden Krystallen ausgefallene Bromid wird abgesaugt und mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Es ist in Wasser ziemlich leicht mit grünlichblauer Farbe, in Alkohol mit blaugrüner Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst grünlich-gelb; Zusatz von Eis bewirkt zunächst Umschlag in rötlichgelb, dann grün, und nur durch starkes Verdünnen oder teilweises Neutralisieren erscheint wieder die blaue Farbe. Äther nimmt beim Schütteln mit

den neutralen wäßrigen Farbsalzlösungen nichts auf; nach Zusatz von Natriumacetat färbt er sich bläulich, nach Zusatz von Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat dunkelblau, ohne daß die wäßrige Schicht entfärbt wird. Erst Ätznatron bewirkt vollständigen Übergang der blauen Base in den Äther unter Entfärbung der wäßrigen Schicht. Schüttelt man die blaue ätherische Lösung mit wäßriger Salmiaklösung, so entfärbt sich der Äther unter Rückbildung des grünlichblauen Chlorids.

Das Chloroplatinat bildet ein in kaltem Wasser fast unlösliches, in kochendem beträchtlich lösliches, grünes, krystallinisches Pulver. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.



Bichromat, Jodid, Aurochlorat sind in Wasser fast unlösliche, dunkelgrüne, krystallinische Niederschläge.

Das Acetyl-Derivat entsteht als Zwischenprodukt bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des Iso-aposafranins, läßt sich jedoch so nur schwierig isolieren. Leichter gelingt seine Darstellung ausgehend vom gereinigten Bromid des Aminokörpers.

Übergießt man dieses mit Essigsäureanhydrid, so wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, während beim Erhitzen Verschmierung eintritt. Fügt man indessen zur kalten Suspension des Salzes in der 5-fachen Menge Acetanhydrid etwas wasserfreies Chlorzink und schüttelt, so tritt sofort Erwärmung ein, indem sich das Bromid mit bordeauxroter Farbe auflöst. Der glatte Verlauf der Acetylierung wird durch Abkühlen begünstigt. Man verdünnt mit der 10-fachen Wassermenge, filtriert, neutralisiert nahezu mit festem Natriumbicarbonat und salzt mit Bromnatrium aus.

Das noch zinkhaltige Bromid wird abgesaugt, in wenig lauwarmem Wasser gelöst, filtriert und nochmals mit Bromnatrium ausgesalzen. Es bildet dann kleine, schokoladenbraune Kryställchen, die sich in kaltem Wasser leicht mit bordeauxroter Farbe auflösen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dichroitisch, nämlich bei durchfallendem Licht in dünner Schicht grünlichgelb, in etwas dickerer Schicht bräunlichrot. Auf Zusatz von wenig Eis wird die Farbe orangefot, von viel Eis weinrot.

Das Platin-Doppelsalz des Acetyl-Derivats bildet ein dunkelbraunrotes, in Wasser nicht ganz unlösliches, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.



Lausanne, 6. August 1911, Organ. Laborat. d. Universität.