

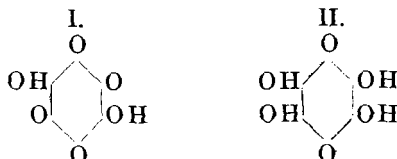
Das Verhalten des Amidochrysens gegen salpetrige Säure, welches nicht normal zu sein scheint, bedarf eingehenderen Studiums. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure auf 170° wird ein Oxychrysen erhalten, das bisher nicht eingehender studirt werden konnte.

**387. F. Kehrman:** Zur Constitution der Eurhodine, Induline und verwandter Farbstoffe.

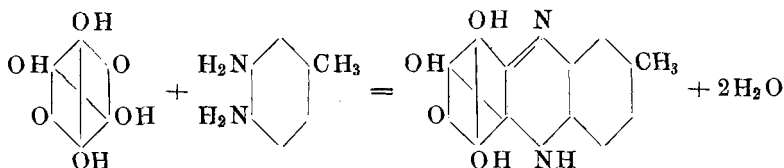
(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Mittheilung über Chinonimide und Amidochinone.

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> haben Nietzki und Kehrman die Einwirkung von Ortho-toluylen-diamin auf Rhodizonsäure I. und Tetroxy-chinon II. studirt

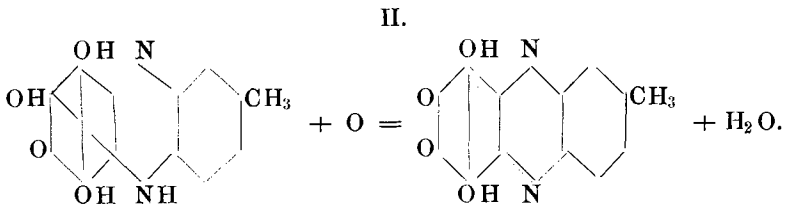
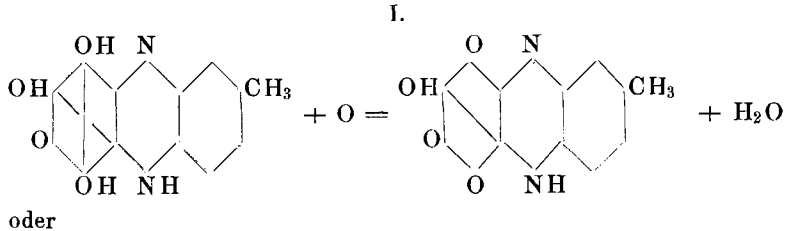


und gefunden, dass sich beide Oxy-chinone leicht mit 1 Molekel des Diamins zu Azin-Derivaten condensiren. Von der Rhodizonsäure war ein solches Verhalten zu erwarten, da sie zu den Orthochinonen gehört. Etwas räthselhaft blieb jedoch die Thatsache, dass auch das Tetroxy-chinon, welches wohl ohne Zweifel ein Para-chinon ist, sich genau ebenso leicht mit *o*-Diaminen condensirt wie die Rhodizonsäure, und dass ferner das Condensationsproduct aus Tetroxy-chinon durch Oxydation unter Verlust zweier Wasserstoffatome in das Derivat der Rhodizonsäure verwandelt wird. Zur Erklärung dieser Verhältnisse wurde die Annahme gemacht, dass bei der Einwirkung des Diamins auf Tetroxy-chinon zugleich mit einem Chinon-Sauerstoff ein benachbartes Hydroxyl substituirt werde, dass also die Condensation nach folgendem Schema stattfände:



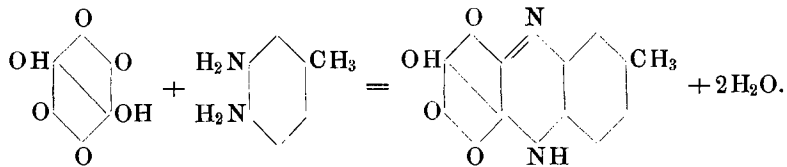
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 322 und 3150.

Der so gebildete Körper würde dann eine Chinonimid-Gruppe enthalten und seine Oxydation zum Derivat der Rhodizonsäure nach einem der beiden folgenden Schemata verlaufen.



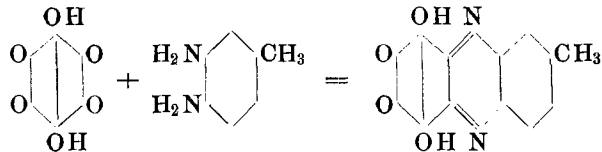
Die beiden solehergestalt für das Condensations-Product aus Rhodizonsäure und Ortho-diamin abgeleiteten Formeln können diesem einstweilen mit gleichem Recht ertheilt werden.

Formel I besitzt es, wenn die Condensation zwischen Rhodizonsäure und Diamin wie folgt verläuft:



Das Rhodizonsäure-Derivat enthält dann eine Chinongruppe und eine Chinonimid-Gruppe.

Formel II dagegen kommt ihm zu, wenn die Rhodizonsäure als Ortho-diketon reagirt



und es enthält alsdann zwei Chinonimid-Gruppen.

Beide Formeln sind tautomer und es ist vorläufig unmöglich zu entscheiden, welche von beiden der Substanz zukommt. Es giebt übrigens noch mehr Formeln, welche dem Verhalten des Rhodizon-

säure-Azins Rechnung tragen, dieselben sind aber für die hier behandelte Frage ohne Belang.

War die Erklärung der Wirkung des Tetroxy-chinons auf Ortho-diamine richtig, so musste man erwarten, dass auch andere Oxy-Para-chinone zur Bildung von Azin-körpern befähigt sein würden. Das ist nun thatsächlich der Fall, und die Verfolgung dieser Reaction hat neues Licht auf die von Witt entdeckten Eurhodine geworfen, welche in unmittelbare Beziehung zu den Farbstoffen der Indulin-Reihe zu stehen kommen, deren Natur vor Kurzem durch die Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> unzweifelhaft richtig erkannt worden ist.

Bei Beginn meiner Versuche stiess ich zuerst auf Schwierigkeiten, welche dadurch hervorgerufen waren, dass sich nicht alle Oxy-chinone mit *o*-Diaminen zur Kondensation bringen lassen.

Es bestehen hier ähnliche Verhältnisse, wie ich sie zuerst gelegentlich der Oximierung der *p*-Chinone<sup>2)</sup> beobachtet und ausführlich untersucht habe. Ist nämlich der Kernwasserstoff der Oxy-chinone vollständig durch grössere Radicale substituirt, so verschwindet in vielen Fällen ihre Reactionsfähigkeit gegen *o*-Diamine ebenso wie gegen Hydroxylamin. So gelingt es mit den in der Folge aufgeführten Chinonen nicht, Azin-Derivate zu erhalten. Chloranilsäure und ihre Analogen, ferner Nitranilsäure, Tolunitranilsäure, Nitro-chloranilsäure und noch einige nahe verwandte Oxy-chinone erzeugen in wässriger Lösung ihrer Alkali-Salze mit *o*-Toluyldiamin, *o*-Phenylendiamin-, *o*-Naphtylendiamin-Salzlösungen fast momentan schwer lösliche krystallinische Niederschläge, welche nichts anders als Diaminsalze der Oxy-chinone sind. Dieselben lassen sich aus viel siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren und werden durch starke Säuren sofort unter Abscheidung des betreffenden Oxy-chinons, durch verdünnte Alkalien unter Freimachung des betreffenden Diamins zersetzt. Als chloranilsaures *o*-Phenylendiamin mit Alkohol unter Druck mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde, blieb dasselbe ganz unverändert.

Da bisher nur das Toluylenazin aus Tetroxy-chinon dargestellt war, so habe ich schon vor längerer Zeit Herrn Dr. Brasch veranlasst, das entsprechende Derivat des Phenylendiamins darzustellen und zu analysiren. Dasselbe scheidet sich schnell in Gestalt grünlich brauner Nadelchen aus, wenn eine verdünnte Lösung von einem Molekül Tetroxy-chinonnatrium mit einem Molekül eines Phenylendiamin-Salzes versetzt und mit Essigsäure deutlich sauer gemacht wird. Die Verbindung oxydirt sich besonders in Lösung und auch in festem Zustande, wenn feucht, ziemlich schnell zu dem Dioxy-

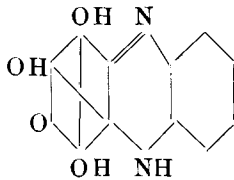
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 838.

<sup>2)</sup> Tagblatt No. 8 der 62. Naturforscher-Versammlung. Heidelberg.

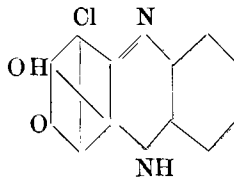
chinonphenazin, welches von Nietzki und Schmidt<sup>1)</sup> bereits beschrieben wurde. Um die Substanz zur Analyse vorzubereiten, löst man den abgesaugten und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschenen Niederschlag in wenig Salzsäure, fällt mit Ammoniumacetat, wäscht mit verdünnter Essigsäure aus, und trocknet bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur in einem Strome von reinem, trockenem Wasserstoffgas bis zur Gewichtsconstanz.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C	59.01	59.46 pCt.
H	3.28	3.72 »
N	11.47	12.00 »

Der Körper ähnelt in seinen Eigenschaften durchaus dem früher von Nietzki und Kehrmann<sup>2)</sup> beschriebenen Azin aus Tetroxychinon und Toluyldiamin. Er unterscheidet sich von diesem durch weit grössere Krystallisirbarkeit und noch geringere Löslichkeit in org. Lösungsmitteln. Er löst sich mit dunkelolivengrüner Farbe in verdünnten Mineralsäuren, nicht in verdünnter Essigsäure, wenig in siedendem Eisessig, ferner unter sofortiger Oxydation zum entsprechenden Rhodizonsäure-Derivat mit veilchenblauer Farbe in ätzenden Alkalien, nicht in Ammoniak. Er besitzt demnach die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Nach Analogie des entsprechenden Toluylen-azins muss ihm folgende Formel zukommen.



Während es, wie weiter oben erwähnt, nicht gelungen ist, die Chloranilsäure, also das Dichlor-*p*-dioxychinon mit Phenylendiamin zu condensiren, reagirt das kürzlich von Tiesler und mir<sup>3)</sup> beschriebene Mono-chlor-*p*-dioxychinon mit einem Molekül Diamin ziemlich glatt unter Bildung eines Azin-Derivates, dem man mit Rücksicht auf seine Entstehung folgende Formel zuschreiben darf.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3150.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 40, 480.

Zu seiner Darstellung wurde wie folgt operirt.

Ein Molekül Kaliumsalz des Chlor-dioxy-chinons wurde in der eben hinreichenden Menge kalten Wassers gelöst, mit soviel Salzsäure versetzt, dass das Chinon eben vollständig in Freiheit gesetzt war, was man an dem Farbenumschlag der Lösung aus rothviolett in gelbroth erkennen kann, und mit der wässrigen Lösung von einem Molekül Phenylendiaminsulfat vermischt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird das ausgeschiedene, aus kleinen braunrothen Nadelchen bestehende Reactionsproduct abgesaugt, in verdünntem, heissem Ammoniumcarbonat gelöst und einige Zeit mit wenig sehr feingepulverter Thierkohle geschüttelt, sodann das gelbrothe Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wonach der Körper schon ziemlich rein in ziegelrothen Nadelchen ausfällt. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man die Substanz aus viel siedendem Eisessig um, aus welchem sie nach dem Erkalten in Gestalt concentrisch gruppirter granatrother Nadeln grösstentheils auskrystallisirt. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

	Ber. für $C_{12}H_7ClN_2O_2$	Gefunden	
C	58.42	58.38	58.90 pCt.
H	2.84	3.04	2.89 »
N	11.36	11.23	— »
Cl	14.40	14.90	— »

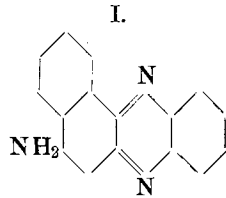
Die Substanz zeigt Basen gegenüber die Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie löst sich in Alkalien, Ammoniak und auch in den Carbonaten mit rothgelber Farbe unter Salzbildung leicht auf. Diese Lösungen besitzen ungefähr dieselbe Farbe, welche das kürzlich von O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> genauer untersuchte Diamidophenazin in freiem Zustande in alkoholischer Lösung zeigt. Die Salze mit Säuren sind sehr unbeständig und werden durch wenig Wasser vollkommen dissociirt. Das salzsaure Salz erhält man leicht in langen, braunrothen Nadeln, wenn eine alkalische Lösung der Base in stark überschüssige verdünnte heisse Salzsäure gegossen wird, worauf es sich nach dem Erkalten abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es vollkommen zerlegt. In englischer Schwefelsäure und rauchender Salzsäure löst sich das Azin mit schmutzig grüner Farbe, welche beim Verdünnen in rothbraun übergeht. Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass das hier beschriebene Azin aus Chlordioxychinon und Phenylendiamin in allen Eigenschaften und Reactionen so grosse Aehnlichkeit mit dem kürzlich von O. Fischer und E. Hepp<sup>1)</sup> beschriebenen aus Diamidophenazin erhaltenen sogen. Dioxyphenazin zeigt, dass an der Analogie beider Körper nicht gezweifelt werden kann. Weiter unten werde ich darauf zurückkommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 841.

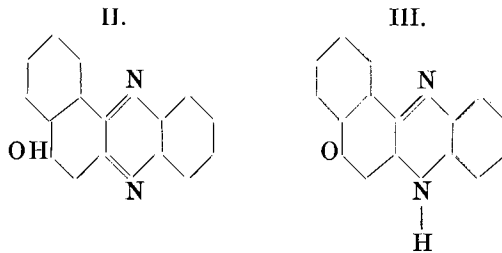
## Oxynaphtochinon und Phenylendiamin.

## Neue Bildungsweisen von Eurhodin-Farbstoffen.

Fischer und Hepp<sup>1)</sup> erhielten kürzlich aus einem Eurhodin nämlich dem  $\alpha$ -Amido- $\alpha\beta$ -naphtophenazin der Formel I:



durch Einwirkung rauchender Salzsäure unter Druck im Rohr bei 180—200° eine Substanz der Bruttoformel  $C_{16}H_{10}N_2O$ , die von ihnen als das dem Amidoderivat entsprechende Phenol, also als  $\alpha$ -Naphteurhodol aufgefasst wird und dementsprechend wie folgt zu formuliren ist (Formel II):



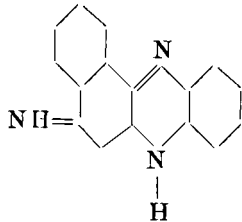
Ist diese Formel II richtig, so sollte das Condensationsproduct aus dem gewöhnlichen  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinon und Phenylendiamin von dem  $\alpha$ -Naphteurhodol verschieden sein, da es die Formel III besitzen sollte. Ich habe nun dieses Condensationsproduct dargestellt und mit dem  $\alpha$ -Naphteurhodol von Fischer und Hepp vollkommen identisch befunden.

Hrn. Prof. Otto Fischer, welcher die Freundlichkeit hatte, mir auf meine Bitte die Vergleichung beider Substanzen durch Ueberlassung einer Probe des Amidonaphtophenazins zu erleichtern, an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank! Nimmt man nun weiter, einstweilen ohne Rücksicht auf eine Reihe entgegenstehender Thatsachen<sup>2)</sup>, die zweite Formel des  $\alpha$ -Naphteurhodols als richtig an, so würde daraus für das entsprechende Eurhodin die folgende Formel abzuleiten sein, wonach dasselbe gar keine Amidogruppe enthielte,

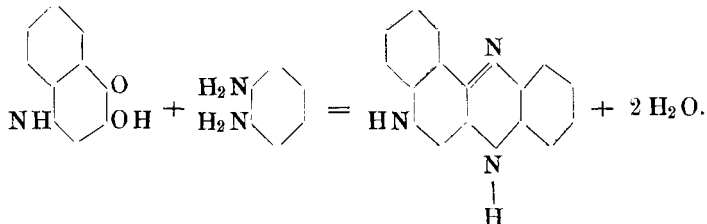
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 846.

<sup>2)</sup> Welchen gebührende Berücksichtigung später zu Theil werden mag.

sondern eine Chinondiimidgruppe, was sich ebenfalls mit manchen Thatsachen im Widerspruch befände.



Es ist mir nun gelungen auch für diese Formel einen Beweis zu finden <sup>1)</sup>. Das  $\alpha$ -Amidonaphtphenazin von Fischer und Hepp bildet sich mit nahezu quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von gewöhnlichem sogen. Oximidonaphtol, richtiger Oxynaphtochinonimid auf Phenylendiamin im Sinne folgender Gleichung:



Eine weitere Erörterung der Constitution der Eurhodine und Eurhodole einstweilen bis zum Schlusse der erst kürzlich neu aufgenommenen Arbeit verschiebend, ist mir nach den gemachten Erfahrungen mehr wie wahrscheinlich, dass das Condensationsproduct des Dioxychinons mit Phenylendiamin mit dem von Fischer und Hepp kürzlich beschriebenen Dioxyphenazin identisch sein wird. Die Entscheidung dieser Frage liegt nicht in meiner Hand, da mir Hr. Prof. Nietzki auf eine diesbezügliche Anfrage mittheilte, dass er bereits mit dem Studium der Einwirkung der *o*-Diamine auf das Dioxychinon beschäftigt sei. Ich zweifle nicht daran, dass das Resultat eine Bestätigung meiner Ansicht sein wird.

Da das Amidonaphtphenazin von Fischer und Hepp ein vollkommenes Analogon des von Witt aus *o*-Amidoazotoluol und  $\alpha$ -Naphtylamin erhaltenen Eurhodins ist, so sollte das Letztere sich nach Analogie der hier beschriebenen Bildungsweise des Amidonaphtphenazins leicht aus Oxynaphtochinonimid und *o*-Toluyldiamin erhalten lassen, was sich denn auch bestätigt hat.

<sup>1)</sup> Um möglichen Missverständnissen vorzubeugen, bemerke ich ausdrücklich, dass ich die Chinonimidformel der Eurhodine keineswegs für bewiesen ansehe.

$\alpha$ -Naphthoeurhodol aus Oxy- $\alpha$ -naphtochinon und *o*-Phenylendiamin.

Ein Molekül Oxynaphtochinonnatrium wird in siedendem Wasser gelöst, mit Essigsäure deutlich sauer gemacht und mit einer Auflösung von ein Molekül eines Phenylendiaminsalzes vermischt. Die Bildung des Eurhodols beginnt sofort und ist nach 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die aus gelben Nadelchen bestehende Krystallmasse wird abgesaugt, in der eben hinreichenden Menge heisser stark verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und das blutrothe Filtrat mit 1 Viertel seines Volumens concentrirter Natronlauge vermischt. Sofort beginnt eine Krystallisation goldfarbiger, metallglänzender grosser Krystallblätter eines Natriumsalzes des Eurhodols, während sich die Lösung fast vollkommen entfärbt. Nach beendeter Ausscheidung wird abgesaugt, das Natriumsalz in wenig siedendem Wasser gelöst und mit Essigsäure das in rothen flockigen Massen ausfallende Eurhodol abgeschieden, ausgewaschen und noch feucht in viel siedendem Eisessig aufgelöst, aus welchem es nach hinreichender Concentration durch Eindampfen während des Erkaltes fast vollständig in deutlichen Nadeln auskrystallisirt, welche nunmehr auch in siedendem Eisessig ausserordentlich schwerlöslich sind. Besonders charakteristisch für dieses Eurhodol ist das oben erwähnte Natriumsalz, welches sich auf Zusatz von starker Natronlauge zu der gelblichblutrothen Lösung in verdünnter Lauge fast quantitativ abscheidet, und mit gutem Erfolg zur Reinigung auch sehr unreinen Materials dienen kann. Eine Vergleichung dieses Eurhodols mit einem Product, welches nach der von Fischer und Hepp benutzten Methode aus dem mir von Hrn. Prof. Otto Fischer zur Verfügung gestellten Amidonaphthophenazin dargestellt und auf die oben beschriebene Art und Weise mittelst des Natriumsalzes gereinigt worden war, hat wie bereits erwähnt, die Identität zweifellos ergeben. Beide Präparate sublimiren unter theilweiser Zersetzung in gelbrothen wolligen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Massen, lösen sich in verdünnten Alkalien mit der gleichen blutrothen Farbe, bilden mit starken Säuren gelblichrothe Salze, die durch Wasser vollkommen dissociirt werden und zeigen in ätherischer Lösung keine Fluorescenz.

$\alpha$ -Amidonaphthophenazin aus Oxynaphtochinonimid und *o*-Phenylendiamin.

Gleiche Moleküle Oxynaphtochinonimid und Salzsäure-Phenylendiamin wurden in concentrirt-alkoholischer Lösung 15 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung schön roth färbt und plötzlich zu einer aus feinen rothen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte, welche das Salzsäuresalz des Eurhodins darstellt.



Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die aus dem Salz mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem von Fischer und Hepp aus Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin und *o*-Phenylendiamin erhaltene  $\alpha$ -Amidonaphthophenazin<sup>1)</sup> und besass die von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften<sup>2)</sup>.

Wendet man bei Ausführung der vorstehend beschriebenen Reactionen das 1, 2, 4-*o*-Diamidotoluol an, so erhält man die schon vor längerer Zeit von O. N. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und  $\alpha$ -Naphthylamin dargestellte Eurhodinbase C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> resp. das entsprechende Eurhodol<sup>3)</sup>. Den Angaben von Witt über dieses Eurhodol kann ich ergänzend hinzufügen, dass es ebenfalls aus alkalischer Lösung durch starke Natronlauge in Gestalt eines messingfarbige verfilzte Nadelchen bildenden Natriumsalzes gefällt wird.

Ich habe ferner noch constatirt, dass auch aus Chlor-, Brom- und Jodoxy-naphthochinon in glatter Reaction mit *o*-Diaminen Eurhodole von zum Theil sehr zur näheren Untersuchung einladenden Eigenschaften erhalten werden und gedenke auch noch andere Oxychinone in dieser Richtung zu untersuchen.

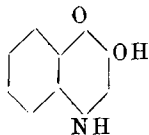
Aachen, im Juni 1890.

Anorgan. Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 845.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 441.

<sup>3)</sup> Die Bildung des  $\alpha$ -Amidonaphthophenazins aus Oxynaphthochinonimid beweist für Letzteres definitiv folgende Formel:



d. h. ganz sicher die  $\alpha$ -Stellung des Imidrestes, abgesehen von möglicherweise vorhandener Tautomerie.