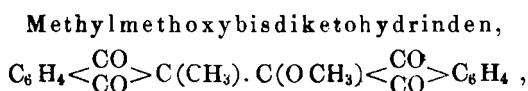


Setzt man das oben erwähnte Silbersalz des Methoxyderivates mit Jodmethyl um, so entsteht ein Körper, aus welchem, wie zu erwarten, nur ein Methyl mit Jodwasserstoffsäure abspaltbar ist, und der als



aufzufassen ist. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzen wir das Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr 8 Stunden auf 100°, und als dabei nur geringe Umsetzung eingetreten war, noch etwa 3 Stunden auf 130°. Das vom Jodsilber durchsetzte Reactionsproduct wurde mit viel Alkohol ausgekocht, aus dem sich dann beim Erkalten farblose, flache, rhombische Nadeln und Tafeln vom Schmp. 214—216° ausschieden.



Ber. C 71.85, H 4.19, (OCH<sub>3</sub>) 9.28.  
 Gef. » I. 71.46, II. 71.37, » I. 4.34, II. 4.25, » III. 9.28, IV. 9.04.

I. 0.1661 g Sbst.: 0.4352 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1848 g Sbst.: 0.4836 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.2492 g Sbst.: 0.1753 g AgJ.

IV. 0.2790 g Sbst.: 0.1928 g AgJ.

### 199. Oscar Markfeldt: Ueber Aethenyltriamidonaphtalin und seine Acetylverbindung.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In ihrer Abhandlung über Aethenyltriamidonaphtalin<sup>1)</sup> theilen Meldola und Streatfield mit, dass sie bei einem Versuch, zu einer Acetylverbindung genaueter Base zu gelangen, ein definirtes Product nicht erhielten, da wahrscheinlich Oxydation eintrete. Bei Gelegenheit der Darstellung einer Reihe von Farbstoffen mit salzsaurem Aethenyltriamidonaphtalin wurde der Versuch genannter Autoren wiederholt und zwar mit bestem Erfolge, denn es wurde ein schön krystallisirter Körper erhalten, der ohne Zweifel die gesuchte Acetylverbindung ist.

Da die Darstellung des Ausgangsmaterials, des salzsauren Aethenyltriamidonaphtalins, in einer von derjenigen genannter Forscher etwas abweichenden Weise erfolgte, soll diese zunächst besprochen werden.

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1887, I, 691.

*Darstellung des salzsauren Aethenyltriamidonaphtalins.*

Meldola und Streatfield stellten das salzsaure Aethenyltriamidonaphtalin dar durch Reduction des Dinitroacet- $\alpha$ -naphtalids mit Zinn und concentrirter Salzsäure. Mit gleich gutem Erfolge lässt sich die Reduction mittels Eisen und Salzsäure bewirken, wobei man das nachherige lästige Einleiten von Schwefelwasserstoff vermeidet. Man arbeitet am besten in folgender Weise:

100 g reines Dinitroacet- $\alpha$ -naphtalid werden mit 600 ccm Alkohol und 250 g Eisenspähne gemischt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Man lässt dazu langsam 500 g Salzsäure (1.19 specif. Gew.) tropfen und erhält noch, nachdem alle Säure eingebracht, ca. 1—1½ Stunden im Sieden. Nach Zugabe von ca. 300—400 ccm Wasser wird der Alkohol vollständig verflüchtigt. Beim Abkühlen scheidet sich dann zu Folge Anwesenheit grösserer Mengen Salzsäure das salzsaure Salz in Nadelchen fast vollständig aus. Man saugt das Salz zusammen mit dem Eisen ab, löst in möglichst wenig, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser, kocht unter Zugabe von Thierkohle kurz auf und versetzt das Filtrat mit etwa dem gleichen Volumen starker Salzsäure. Beim Abkühlen erhält man dann das salzsaure Salz in wohl ausgebildeten, schönen Nadeln, die mehr oder weniger rothbraun gefärbt sind.

Das erste Filtrat vom Eisen und der salzsauren Base enthält fast nur die Eisenchloride; etwa vorhandene geringe Mengen der Base können mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat daraus abgeschieden werden.

Das so gewonnene salzsaure Aethenyltriamidonaphtalin zeigt die Eigenschaften, wie sie von Meldola und Streatfield angegeben worden sind.

Die beiden Forscher beschreiben nur einen Azofarbstoff, den sie aus dem Aethenyltriamidonaphtalin und  $\beta$ -Naphtol erhielten. Da dieser Farbstoff in Wasser unlöslich ist, konnten Angaben über das Verhalten desselben zur animalischen oder vegetabilischen Faser nicht gemacht werden.

Die in Wasser löslichen primären Azofarbstoffe, welche aus der Diazoverbindung des Aethenyltriamidonaphtalins mit den üblichen Kuppelungscomponenten entstehen, zeigen eine bemerkenswerthe Affinität zur vegetabilischen Faser, sind jedoch in ihren sonstigen Eigenschaften (Licht-, Wasch-, Säure-Echtheit etc.) nur von geringem Werth. Werthvoll sind dagegen die secundären Disazofarbstoffe, welche durch Zwischenlagerung eines weiter diazotirbaren Amidokörpers entstehen<sup>1)</sup>. Man erhält so Farbstoffe, die an Farbkraft den mit Diaminen (Ben-

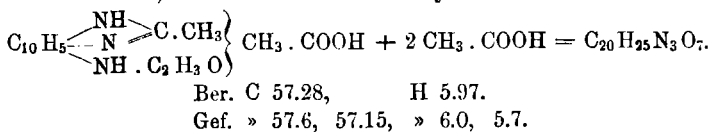
<sup>1)</sup> Vergl. das Patent des »Farbwerks Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy, Mannheim.«

zidin etc.) hergestellten nichts nachgeben. Dabei muss eine weitere werthvolle Eigenschaft einiger dieser Disazofarbstoffe erwähnt werden: Diejenigen Farbstoffe nämlich, welche keine Sulfogruppen enthalten, lassen sich auch in saurer Lösung auf die ungebeizte Baumwolle auffärben. Diese Eigenschaft kommt nicht nur den rein basischen Vertretern dieser Farbstoffgruppe zu, sondern auch denjenigen, welche eine Carboxylgruppe enthalten. So lässt sich z. B. der Farbstoff aus Aethenyltriamidonaphtalin + Phenylenoxaminsäure + *m*-Phenylendiamin gut mit Hülfe von Essigsäure auf ungebeizte Baumwolle auffärben. Auch die Anwesenheit einer Nitrogruppe beeinträchtigt diese Eigenschaft nicht.

*Acetyl-äthenyl-triamidonaphtalin.*

100 g salzsaures Aethenyltriamidonaphtalin werden mit 80 g geschmolzenem Natriumacetat gemischt und 400 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Schon beim häufigeren Umschütteln des Gemisches tritt starke Wärmeentwicklung ein. Man kocht nun am Rückflusskühler so lange, bis eine Probe beim Diazotiren und Binden mit  $\alpha$ -Naphтол keinen rothen Farbstoff mehr giebt, was nach einigen Stunden der Fall ist. Lässt man jetzt erkalten, so sammelt sich zunächst das Kochsalz am Boden des Rundkolbens, und später scheiden sich schöne Blättchen der Acetylverbindung ab. Man saugt ab und krystallisirt aus Eisessig unter Zugabe von Thierkohle um. So wird das essigsäure Acetyläthenyltriamidonaphtalin in prächtigen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 280° und konnte nicht genau ermittelt werden. Im Probirröhrchen vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Der Körper enthält ausser der zur Salzbildung erforderlichen Menge Essigsäure auch noch Krystallessigsäure, welche durch Trocknen bei 130° noch nicht entfernt wird. Im Ganzen sind 3 Mol. Essigsäure vorhanden, wovon wohl 2 Mol. Krystalsäure sein dürften.



Das erste Filtrat vom Kochsalz und dem essigsäuren Acetyl-äthenyltriamidonaphtalin wird ebenso, wie der zum Umkrystallisiren verwendete Eisessig abdestillirt. Man erhält dabei schliesslich eine dicke, zähflüssige, dunkelbraune Masse, die beim Erkalten unter Bildung radial angeordneter, nadelförmiger Krystalle erstarrt. Den mit Krystallen durchsetzten Rückstand verarbeitet man am bequemsten auf die freie Acetyläthenyltriamidonaphtalinbase, indem man dieselbe nach dem Auflösen des Krystallkuchens in heissem Wasser durch

Zusatz von kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien abscheidet, abfiltrirt, nochmals in stark verdünnter Essigsäure löst, mit Thierkohle entfärbt und nach dem Erkalten mit Ammoniak fällt. Wird sie nun aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man sie in schneeweissen, prächtigen, atlasglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich schwer, in Alkohol sehr leicht, in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich sind. Der Schmelzpunkt der Base liegt über 280° und konnte nicht genau festgestellt werden. Wird die Base im Probirröhrchen vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten mit verbleibender Durchsichtigkeit schellackähnlich erstarrt; bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

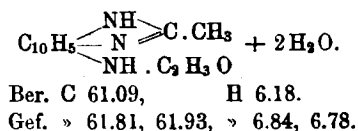
Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit der acetylrten gegenüber der nicht acetylrten Aethenylbase, welch' letztere ihrer Leichtlöslichkeit und leichten Oxydirbarkeit wegen noch nicht in freiem Zustande gewonnen werden konnte; während sich die wässrige Lösung der Aethenylbase bald roth färbt und sich allmählich zersetzt, bleibt die wässrige Lösung der acetylrten Base unverändert.

Das Acetyläthényltri amidonaphtalin enthält Krystallwasser, das zum grössten Theil beim Trocknen bei 110° entweicht.

0.500 g Substanz verloren an Gewicht 0.062 g.

$C_{14}H_{13}N_3O + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  13.08. Gef.  $H_2O$  12.4.

Es sind also wahrscheinlich 2 Mol. Krystallwasser vorhanden, wofür auch die gefundenen Analysenzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff sprechen.



Die Acetylrung des Aethényltri amidonaphtalins lässt sich übrigens auch mittels Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat bewirken, nur ist dann ein längeres Kochen (ca. 30—40 Stunden) erforderlich.

Ueber einige Salze des Acetyläthényltri amidonaphtalins, welche aus der Lösung des essigsäuren Salzes durch Fällen mit den entsprechenden Säuren dargestellt, jedoch noch nicht eingehender untersucht wurden, möge noch Folgendes erwähnt werden:

#### Salzsaures Acetyläthényltri amidonaphtalin

fällt in schönen, weissen, atlasglänzenden, flachen Nadeln, die nach dem Trocknen Neigung haben, sich am Licht rosa zu färben. Leicht und ohne Zersetzung (im Gegensatz zur nicht acetylrten salzsauren Aethenylbase) in Wasser löslich. Die wässrige Lösung zeigt beim Kochen mit Eisenchlorid weder Farbenwechsel noch Abscheidung eines Oxydationsproductes.

**Schwefelsaures Acetyläthyltriamidonaphtalin.**

Schöne, flache, schwach rosa gefärbte Nadeln. Während das schwefelsaure Aethyltriamidonaphtalin selbst in kochendem Wasser fast unlöslich ist, löst sich das schwefelsaure Salz der acetylierten Base in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch aus.

**Salpetersaures Acetyläthyltriamidonaphtalin.**

Weisse Nadelchen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich. Scheidet sich beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in langen farblosen Nadeln wieder aus.

**Pikrinsaures Acetyläthyltriamidonaphtalin.**

Gelbe Nadelchen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Ueber einige mit der Acetylverbindung gewonnene Derivate des Aethyltriamidonaphtalins hoffe ich in kurzer Zeit berichten zu können.

Mannheim, Labor. d. Farbw. Friedrichsfeld, Dr. Paul Remy.

**200. George F. Jaubert: Beiträge zur Constitution der Safranine.**

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Vor einiger Zeit habe ich versucht, an dieser Stelle <sup>1)</sup> festzustellen, dass:

1. die Safranine eine symmetrische Constitution besitzen,
2. die basische salzbildende Gruppe nicht am Azinstickstoff liegt, sondern durch eine der symmetrischen Aminogruppen gebildet wird, d. h. die Safranine enthalten eine parachinoide Bindung.

Den heutigen Kenntnissen entsprechend, gilt das Witt'sche Phenosafranin als einfachstes Safranin. Einfachere Derivate dieser Körperklasse habe ich versucht darzustellen, wie Safranine, welche z. B. am Azinstickstoff statt der Phenylgruppe eine Alkylgruppe enthalten. Complicirtere Derivate, wie naphtylirte Safranine, sind auch dargestellt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 270, 508, 1578.