

eintretende Gruppen genau so, wie es Hydroxyl, Amid und Alkyl thun, in Ortho- resp. Para-Stellung.

In Uebereinstimmung damit steht, dass die Halogenaniline und Halogenphenole nur unwesentlich weniger basisch resp. saurer sind, als Anilin und Phenol.

Ob aber der Eintritt von Halogen in das stark negative Chinon dessen Negativitäts-Grad merklich zu erhöhen vermag, ist sehr zweifelhaft. Möglicher Weise ist sogar das Gegentheil richtig, wenigstens bei Brom und Jod. Man kann dieses aus dem optischen Verhalten der Halogenchinone schliessen.

Während die chlorirten Chinone gelb sind und in der Nuance nicht merklich von der Stammsubstanz abweichen, sind die entsprechenden Bromchinone deutlich orangegelb und die Jodchinone sogar ziegelroth bis granatroth gefärbt. Brom und Jod wirken demnach in gleicher Richtung absorptionsverschiebend wie positive Substituenten.

Die Sache liegt daher beim Tetrachlorhydrochinon wohl so, dass in Folge der sehr geringfügigen Beeinflussung des Negativitäts-Grades die Vergrößerung des Moleküls den Ausschlag giebt.

Ich glaube also doch nicht geirrt zu haben, als ich den soeben besprochenen Fall als Bestätigung meiner Regel anführte.

Genf, 24. Juli 1900. Universitätslaboratorium.

504. F. Kehrmann und Gregoire Barche:
Ueber Synthesen von Oxazin- und Azin-Derivaten mittels
Acetaminonaphtalinsäure.

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Allgemeines.

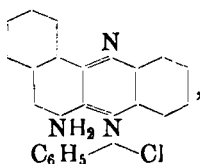
Wir haben das leicht zugängliche 3-Acetamino-2-oxy-1.4-naphtochinon¹⁾ aus zwei Gründen als Ausgangspunkt zu synthetischen Versuchen gewählt.

Einerseits hofften wir daraus mit *o*-Aminophenol ein früher²⁾ beschriebenes Aminophenonaphtoxazon von unbekannter Stellung der Amino-Gruppe zu erhalten und so dessen Constitution festzustellen,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (II) 40, 183.

²⁾ Diese Berichte 30, 2130.

andererseits zielten unsere Versuche auf die Synthese des Isorosindulins der folgenden Formel hin,

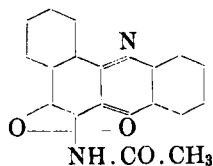


welches früher¹⁾ aus dem β -Acetamino- β -naphthochinon nicht hatte erhalten werden können.

Während uns die Lösung des erstgenannten Problems keinerlei Schwierigkeiten bereitete, ist die Synthese des neuen Isorosindulins noch immer nicht geglückt und zwar in Folge von Verhältnissen, welche im experimentellen Theil näher beschrieben werden.

Experimenteller Theil.

5-Acetamino-phenonaphtoxazon,



Die nöthige Aminonaphthalinsäure wurde durch Nitriren und Reduciren von gewöhnlichem Oxynaphthochinon nach dem Vorgange von Diehl und Merz²⁾ dargestellt.

Zur Umwandlung in das Acetyl-Derivat wurde sie mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid vorsichtig erwärmt, bis Alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung gegangen war. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, der krystallinisch gewordene Niederschlag abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und die blutrothe Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der orangefarbene, krystallinische Niederschlag des Acetyl-Derivats wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ein Mol.-Gew. = 5.9 g desselben wurden mit 2 Mol.-Gew. = 4.7 g *o*-Aminophenol und 50 ccm 80-procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt.

Zunächst geht Alles in Lösung, jedoch bald beginnt eine reichliche Krystallisation des Condensationsproductes in Gestalt orangegelber Nadelchen, welche nach dem Erkalten abgesaugt und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. In Wasser ist der Körper unlöslich, wenig löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und schwacher grünlicher Fluorescenz. Siedende Essigsäure löst etwas reichlicher. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelbraun-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2405.

²⁾ Diese Berichte 11, 1319.

rother Farbe. Auf Zusatz von Wasser färbt sich die Flüssigkeit zunächst orange und dann unter Verseifung gelblich-grün.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

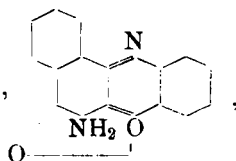
Der Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 310°.

$C_{18}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 71.05, H 3.94.

Gef. » 71.21, » 4.46, 4.16.

Durch kurzes Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird die Acetylgruppe abgespalten und die Lösung färbt sich grün. Nach Zusatz von viel Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak fällt die Base in Gestalt rothvioletter Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in feine, dunkelrothe Nadelchen vom Schmp. 211—212° verwandeln. Englische Schwefelsäure löst blutroth; auf Zusatz von Wasser geht die Farbe durch rein grün in gelbgrün über. Die Substanz ist in jeder Beziehung identisch mit dem früher¹⁾ beschriebenen, durch Nitriren und Reduciren von Phenonaphtoxazon erhaltenen Amin von damals unbekannter Stellung der Amino-Gruppe. Zu Folge der hier mitgetheilten Synthese ist dieselbe als

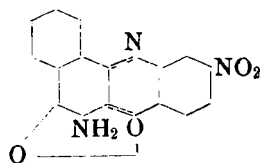
5-Amino-Phenonaphtoxazon,



anzusehen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenonaphtoxazon tritt demnach die Nitro-Gruppe hauptsächlich in Stellung 5²⁾.

2-Nitro-5-Amino-phenonaphtoxazon,



Das Acetylderivat desselben erhält man leicht unter den für die erstbeschriebene Condensation angegebenen Versuchsbedingungen, wenn man dort das Orthoaminophenol durch sein von Stuckenberg³⁾ durch Reduction des 1.2.4-Dinitrophenols mit Schwefelammonium erhaltenes Nitro-Derivat ersetzt. Um das nach vollendeter Umsetzung mit Wasser gefällte Reactionsproduct zu reinigen, zieht man es zunächst mit heisser, sehr verdünnter Lauge aus und krystallisirt das Ungelöste nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig um. Hellrothbraune Nadelchen, unlöslich in Wasser, in Alkohol wenig, gut in

¹⁾ Diese Berichte 30, 2137. ²⁾ Bezüglich der Ortsbezeichnung vergl. l. c.

³⁾ Ann. d. Chem. 205, 72.

Eisessig löslich mit orange gelber Farbe. Englische Schwefelsäure löst dunkelorange roth, auf Wasserzusatz tritt Verseifung ein, indem die Lösung rasch grün wird. Zur Analyse wurden die fein gepulverten Krystalle bei 120° getrocknet.

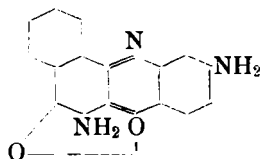
$C_{18}H_{11}N_3O_5$. Ber. C 61.89, H 3.15, N 12.03.

Gef. » 62.31, » 3.82, » 12.00.

Durch kurzes Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten. Auf Zusatz von viel Wasser zur grün gewordenen Flüssigkeit, fällt die Base in Gestalt schwarzer Flocken aus, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Eisessig in Gestalt schwarzer, glänzender Blättchen krystallisiren. In Wasser unlöslich, lösen sie sich etwas in siedendem Alkohol, gut in siedendem Eisessig mit bordeaux-rother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 288° . Englische Schwefelsäure löst mit orange gelber Farbe. Auf Wasserzusatz erst smaragdgrün und dann Dissociation unter Ausscheidung der schwarzen Flocken der Base. Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz bei 120° getrocknet.

$C_{18}H_7N_3O_4$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.50.

2.5-Diamino-phenonaphthoxazon,

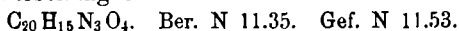


Entsteht aus dem Nitro-Körper durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol. Die nach vollendeter Reaction hellgelb gefärbte Lösung verdünnt man stark mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und oxydirt die Leuko-Verbindung durch einen Luftstrom zum Farbstoff. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kupferglänzende, dunkelviolette Nadelchen vom Schmp. 308° , welche in siedendem Wasser spurenweise, ziemlich gut in Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit gelbrother Farbe. Auf Wasserzusatz färbt sich die Flüssigkeit zuerst smaragdgrün unter Bildung des zweisäurigen Salzes. Durch theilweises Neutralisiren erscheint eine violettere Nuance (einsäuriges Salz) und überschüssiges Alkali scheidet schliesslich die freie Base in Gestalt dunkelblauer Flocken aus. Zur Analyse wurde diese bei 120° getrocknet.

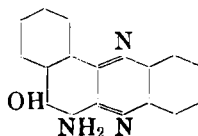
$C_{16}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 15.16. Gef. N 15.14.

Das Diacetyl-Derivat entsteht aus der Base durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Natriumacetat. Die anfangs dunkelrothe Masse wird schnell ziegelroth. Man versetzt mit siedendem Wasser, verdünnt dann stark mit kaltem,

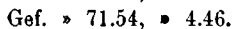
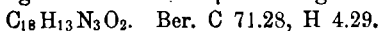
saugt ab und krystallisirt einmal aus Eisessig um. In Wasser unlösliche, ziegelrothe Nadeln, welche sich in Alkohol und Essigsäure mit gelblich-rother Farbe lösen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist bräunlich-blutroth. Auf Zusatz von Wasser tritt unter Grünfärbung Verseifung ein



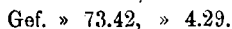
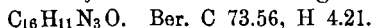
5-Amino-6-Oxynaphtophenazin,



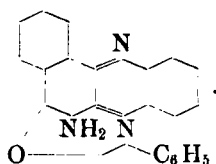
Das Acetylderivat scheidet sich in Gestalt braungelber Nadelchen aus, wenn gleiche Mol.-Gew. Chinon und Orthophenylendiaminchlorhydrat bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat in 80-procentiger Essigsäure suspendirt und auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt werden. Zur Reinigung wurde es einmal aus siedendem Eisessig umkrystallirt. Alkohol löst wenig, Wasser nichts. Die Lösungen sind braungelb und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit weinrother Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser in orange-gelb umschlägt. Der Schmelzpunkt liegt bei $257-258^{\circ}$.



Verseifung mit 50-procentiger Schwefelsäure giebt eine dunkelgrüne Lösung, welche mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt die Base in Gestalt violetter Flocken ausscheidet. Aus Eisessig erhält man dunkelviolette Nadelchen. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Alkohol spurenweise mit violetter Farbe löslich. Diese Lösung oxydirt sich an der Luft unter Braunfärbung, wahrscheinlich in Folge Bildung des Naphtophenazin- β -chinons. Der Schmelzpunkt liegt bei 225° . Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

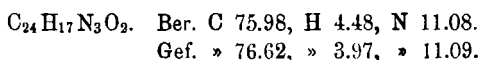


5-Amino-Rosindon,

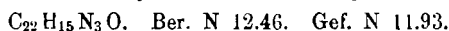


Das Acetylderivat dieser schönen Substanz erhält man durch 24-stündiges Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Chinon, $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Orthoaminodiphenylamin und soviel 80-procentiger Essigsäure, dass das Chinon eben in Lösung geht, auf $100-110^{\circ}$. Auf Zusatz des mehrfachen Volums Aether krystallisirt das Acetylderivat in Gestalt dunkelrother, körniger Krystalle, welche nach 12-stündigem Stehen

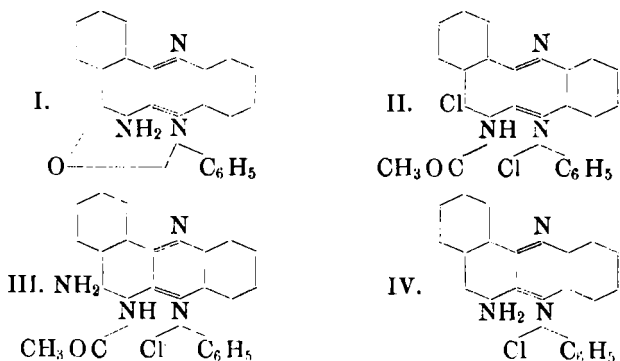
abgesaugt werden. Zur Reinigung krystallisirt man einmal aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol. Man erhält so granatrothe Nadelchen vom Schmp. 249—250°, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut in Alkohol, sehr leicht in Eisessig mit ponceau-rother Farbe löslich sind. Diese Lösungen besitzen keine deutliche Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz orangeroth wird. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate:



Durch Behandeln mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Verdünnen mit viel Wasser und theilweises Neutralisiren der Säure mit Ammoniak fällt das Amino-Rosindon in Gestalt indigoblauer Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in lange, kupferglänzende, dunkelblaue Nadeln verwandeln, welche lebhaft an sublimirten Indigo erinnern. Der Schmelzpunkt liegt bei 215—216°. In Wasser ist der Körper unlöslich, etwas in Alkohol, besser in Essigsäure löslich mit dunkelblauer Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz über dunkelgrün in weinroth übergeht. Viel Wasser scheidet unter Dissociation des Sulfats die freie Base aus. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.



Ausgehend vom Acetylderivat dieses Indons hofften wir unter Anwendung der von Fischer und Hepp¹⁾ mitgetheilten Methode zur Umwandlung der Rosindon-Körper in Derivate der Chlorazonium-Körper, Austausch des Chlors gegen Amino und Ersatz dieses durch Wasserstoff, zum δ -Aminophenylnaphtphenazonium zu gelangen, entsprechend folgender Formel-Reihe:

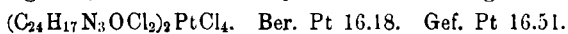


¹⁾ Diese Berichte 30, 396, 1569.

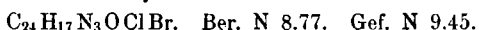
Leider sind derartige Versuche bisher an der Bildung von Imidazol-Körpern gescheitert, sollen jedoch noch nicht aufgegeben werden.

6-Chlor-5-Acetamino-phenylnaphtophenazoniumchlorid
(Formel II).

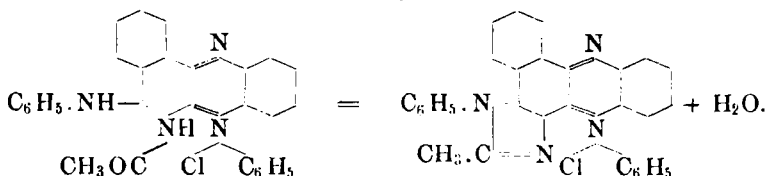
Entsprechend den Angaben von Fischer und Hepp wurde das Acetylindon in der nöthigen Menge Phosphoroxchlorid gelöst, so lange Phosphorpentachlorid hinzugegeben, bis auch beim Erwärmen keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand, hierauf abgekühlt und die orangegelbe Flüssigkeit auf die dreifache Menge Eis gegossen. Nun wurde so lange gerührt, bis alles Phosphoroxchlorid in Phosphorsäure und Salzsäure übergegangen war, die Flüssigkeit theilweise mit festem Natriumcarbonat neutralisirt und dann mit festem Chlornatrium gesättigt. Das als orangerothes Krystallpulver ausgefallene Chlorid wurde abgesaugt. Ein Theil wurde zur Analyse in wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit Platinchlorid gefällt. Das Platindoppelsalz fällt in Gestalt eines hochrothen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlags aus, welcher zur Analyse bei 110—120° getrocknet wurde.



Das Bromür, $(C_{24}H_{17}N_3OCl)Br$, gleicht dem Chlorür, fällt aus dessen orangerother, wässriger Lösung mit Bromnatrium aus und ist in Wasser weniger löslich. Kocht man diese Lösungen, so tritt Zersetzung ein unter Regenerirung des Acetyl-Indons und Abspaltung von Salzsäure. Zur Analyse wurde das Bromür bei 110° getrocknet.



Die Einwirkung von Ammoniak auf die vorstehend beschriebene Verbindung führte bisher zu keinem glatten Resultate und unterliegt weiterem Studium, dagegen erhält man mit Anilin in wässrig-alkoholischer Lösung in der Kälte glatt das Chlorür des 5-Acetamino-Phenylrosindulins. Die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel-fuchsinroth, und durch festes Chlornatrium wird der Körper in metallisch grünen, feinen Nadelchen ausgesalzen. Versucht man denselben durch Umkrystallisiren zu reinigen, so verändert er sich schnell; die Lösungen nehmen eine blutrothe Farbe und bitteren Geschmack an und enthalten nunmehr das Imidazol-Derivat nachstehender Formel, welches aus der Lösung durch Kochsalz ausgesalzen werden kann und aus wenig Wasser in dicken, centimeterlangen, dunkelbraun-rothen, stark glänzenden Prismen krystallisirt.



Die Bildung des Körpers entspricht vorstehender Gleichung.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe; diese Lösungen schmecken stark bitter. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe. Auf Zusatz von wenig Wasser wird diese Lösung goldgelb unter Bildung des zweisäurigen Salzes und erst nach dem Neutralisiren blutroth. Salpetersäure, Jodkalium, Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Bichromate erzeugen in der Lösung des Chlorürs krystallinische, dunkelrothe Niederschläge, welche in Wasser kaum löslich sind.

Das Platindoppelsalz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

($C_{30}H_{21}N_4Cl_2.PtCl_4$. Ber. Pt 15.21. Gef. Pt 15.48.

Die Analyse des bei 120—130° getrockneten Chlorürs ergab:

$C_{30}H_{21}N_4Cl$. Ber. C 76.18, H 4.44, N 11.85.

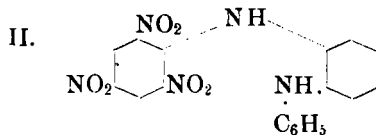
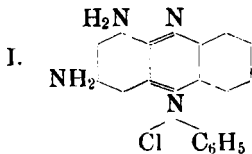
Gef. » 75.99, » 4.70, » 12.55.

Genf, 30. Juli 1900. Universitätslaboratorium.

505. F. Kehrman und Otto Kramer: Ueber Darstellung und Umwandlungen des Iso-Phenosafranins.

(Eingeg. am 19. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ hatten wir Darstellung und Eigenschaften eines Isomeren des Phenosafranins von der Formel I kurz beschrieben.



Wir haben diese Substanz seitdem etwas eingehender untersucht, die Darstellungsmethode verbessert und eine Reihe von Umwandlungen desselben studirt.

Das Diphenylamin-Derivat aus Pikrylchlorid und Phenyl-*o*-phenylendiamin der Formel II war bisher nicht rein dargestellt und analysirt worden. Dasselbe krystallisirt leicht aus siedendem Alkohol in granatrothen, glänzenden Blättern, welche beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung sich unter Aufblähen und Violetfärbung zersetzen. Unsere Annahme, dass diese Veränderung die Folge einer Ringschliessung unter Verlust von Salpetrigsäure sein müsse, hat sich durch eine quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes der im Exsiccator constant getrockneten Substanz bestätigt:

¹⁾ Diese Berichte 32, 2608.