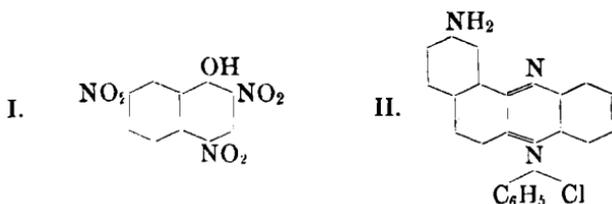


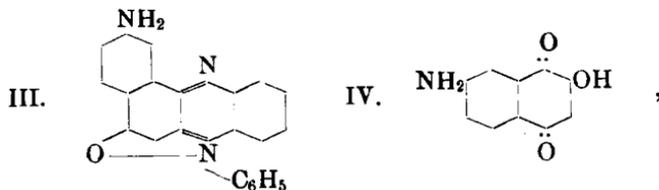
544. F. Kehrman und G. Steiner: Constitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145°.

(Eingegangen am 9. November.)

Von diesem Isomeren des lange bekannten, bei 190° schmelzenden Trinitro- α -naphtols war bisher¹⁾ nur festgestellt worden, dass sich eine Nitro-Gruppe in einer der beiden β -Stellungen des hydroxylfreien Kernes befindet, während die beiden übrigen die gleiche Stellung einnehmen wie im Naphtolgelb. Es ist uns nun auf eine zwar etwas ungewöhnliche, aber doch einwandfreie Weise gelungen, nachzuweisen, dass sich die Nitro-Gruppe bisher unbekannter Stellung in 7 und nicht in 6 befindet, dass also diese Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° die Constitution I besitzt.



Der Beweis ist folgendermassen geführt worden. Das früher²⁾ bereits beschriebene, durch Reduction und Oxydation der bei 145° schmelzenden Naphtopikrinsäure erhaltene Diamino-naphtochinonimid geht bei vorsichtiger Behandlung mit Natriumcarbonat in ein Amino-oxy-naphtochinon über, welches durch Condensation mit *o*-Aminodiphenylamin das entsprechende Amino-Rosindon liefert. Das gleiche Amino-Rosindon entsteht nun auch durch Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf das früher³⁾ ebenfalls beschriebene 9-Amino-phenylnaphtophenazonium der Formel II, muss daher der Formel III, entsprechend constituirt sein. Hieraus folgt dann für das erwähnte Amino-oxy-naphtochinon die Formel IV und für die zugehörige Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° Formel I.



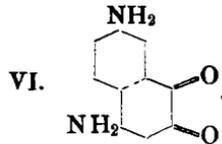
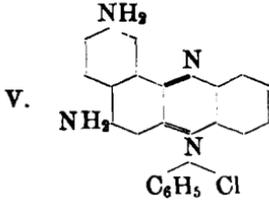
Ferner konnte das erwähnte Diaminonaphtochinonimid in ein Diamino- β -naphtochinon übergeführt werden, welches sich mit *o*-Aminodiphenylamin zu einem Amino-Rosindulin condensiren liess. Das-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2421.

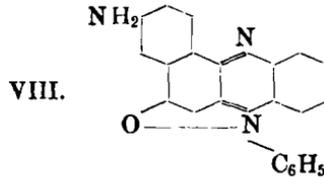
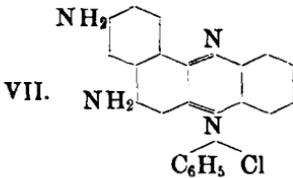
²⁾ loc. cit. 2424.

³⁾ Diese Berichte 33, 1547.

selbe Amino-Rosindulin entsteht auch aus dem Acetyl-Derivat des 9-Amino-phenylnaphtophenazoniums durch die Wirkung alkoholischen Ammoniaks und darauf folgende Abspaltung des Acetyls. Aus diesen Thatsachen folgt für das Amino-Rosindulin die Formel V und damit für das entsprechende Diamino- β -naphthochinon Formel VI, womit ein zweiter Beweis für die Constitution der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° erbracht ist.



In Uebereinstimmung mit diesen Resultaten befindet sich schliesslich die Thatsache, dass das inzwischen ebenfalls synthetisch dargestellte 8-Amino-Rosindulin und das zugehörige Rosindon (Formel VII und VIII) von den in dieser Arbeit beschriebenen Isomeren total verschieden sind.



Die beiden letztgenannten Substanzen sind in einer der folgenden Mittheilungen ¹⁾ beschrieben.

Reindarstellung des Trinitro- α -naphthols vom Schmp. 145°.

Dasselbe liefert ein in Wasser schwer, in verdünnter Natronlauge fast unlösliches Natrium-Salz, während das Kalium-Salz in Wasser leicht löslich ist. Dieses Verhalten giebt ein ausgezeichnetes Mittel zur Trennung dieses Isomeren von der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 190° an die Hand, da dort die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Um das Isomere vom Schmp. 145° sofort rein zu erhalten, genügt es, die aus den concentrirten Eisessigmutterlauge des Isomeren vom Schmp. 190° erhaltenen Krystallisationen in siedendem Wasser zu suspendiren und durch tropfenweisen Zusatz von starker Natronlauge bis zu bleibender, stark alkalischer Reaction in das Natrium-Salz überzuführen. Der kaum lösliche, citronengelbe Niederschlag wird heiss abgesaugt und einmal aus reinem, siedendem Wasser umkrystal-

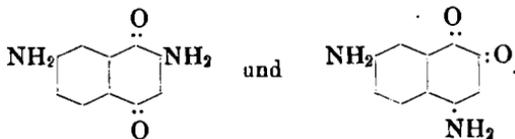
¹⁾ Kehrman und Silberstein, S. 3300.

lisirt. Man erhält so das Natrium-Salz rein in schwefelgelben, haarfeinen Nadelchen, welche zur Ueberführung in die Säure in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Mineralsäure zersetzt werden. Die nach dem Abkühlen abgesaugte Verbindung ist chemisch rein und krystallisirt aus Eisessig oder Benzol in citronengelben Prismen, welche an der Luft unter Verlust des Krystall-Eisessigs oder des Krystall-Benzols schnell verwittern.



Die Reduction des Trinitronaphtols vom Schmp. 145° zum entsprechenden Amin gelingt sehr glatt mittels Zinn und Salzsäure, wenn man den fein vertheilten Nitrokörper, in Salzsäure suspendirt, portionsweise zu dem mit concentrirter Salzsäure übergossenen Metall hinzufügt und vor erneutem Zusatz die Vollendung der Reduction jedesmal abwartet. Durch Zinkstreifen wird dann das Zinn ausgefällt, das Filtrat mit festem Natriumcarbonat beinahe neutralisirt und während einiger Stunden Luft durch die Lösung gesaugt. Diese erfüllt sich bald mit einer Krystallisation langer, dunkelgraubrauner Nadeln, welche nach beendeter Ausscheidung abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen, in heissem Wasser gelöst, filtrirt und durch einige Tropfen Salzsäure unter Abkühlen von Neuem zur Ausscheidung gebracht werden. Die Krystalle sind ein Zinkdoppelsalz und werden zur Verwandlung in reine Base in warmem Wasser gelöst und mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt; die ausgeschiedenen, langen, hellbraunen Nadeln der Base werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Die Eigenschaften sind die früher¹⁾ angegebenen.

2.7-Diamino- α -Naphtochinon und 4.7-Diamino- β -Naphtochinon,



Ein Gemenge dieser beiden isomeren Chinone entsteht, wenn man eine wässrige Suspension des Diaminoimids bis zur erfolgten Auflösung und beendeter Ammoniak-Entwickelung zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung ist in wenigen Minuten beendet. Bei genügender Concentration scheidet die dunkelrothe Lösung während des Abkühlens

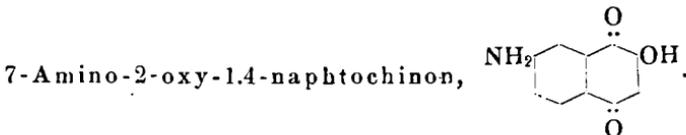
¹⁾ Diese Berichte 31, 2423.]

braunschwarze Krystalle ab, ein Gemenge der beiden Chinone, deren Trennung, wenn auch mit Verlust, durch wiederholtes Ausziehen mit kalter 10-proc. Natronlauge gelingt. Das Diamino- α -chinon bleibt hierbei ungelöst zurück, während das Diamino- β -chinon in seiner tautomeren Form als Aminooxynaphtochinonimid mit gelbrother Farbe in Lösung geht und aus dieser durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure zur Ausscheidung gebracht wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem sich das α -Chinon mit braunrother, das β -Chinon mit violetter Farbe löst, wurden beide Isomeren rein erhalten. Die Analyse des bei 120° getrockneten α -Chinons ergab:



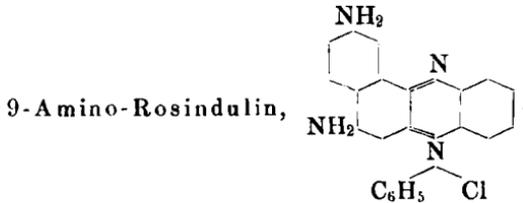
Dasselbe ist ohne Einwirkung auf *o*-Diamine, während das Isomere mit denselben analog dem sog. Oxynaphtochinonimid, besser 4-Amino- β -naphtochinon genannt (aus Martius-Gelb erhalten), unter Bildung von Eurhodinen, resp. Rosindulin-Derivaten sich condensirt. So entsteht mit *o*-Aminodiphenylamin ein Amino-Rosindulin. Da die Gesamtausbeute an β -Chinon zu dieser Condensation verwendet werden musste, konnte eine Analyse desselben bisher nicht ausgeführt werden. Ein Zweifel an der Natur des Körpers kann indessen in Anbetracht seiner Entstehungsweise, seiner Eigenschaften und Umsetzungen nicht aufkommen.

Das reine α -Chinon bildet violettstichig-chocoladenbraune, das β -Chinon schwarzviolette, kleine Prismen. Beide lösen sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Salzbildung, und zwar das α -Chinon mit orangegelber, das β -Chinon mit violetter Farbe. Das α -Chinon sublimirt unter theilweiser Zersetzung bei ca. 230°.



Dieser Körper entsteht aus den beiden vorhergehenden, durch etwas länger fortgesetzte Einwirkung sowohl von Alkalien, wie von verdünnten Mineralsäuren; jedoch nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen sind die Ausbeuten einigermaassen befriedigend. Am besten erhitzt man das Diaminonaphtochinonimid mit etwas Wasser bis zur Lösung, setzt dann soviel verdünnte Natronlauge hinzu, dass die Flüssigkeit gelbbraun wird und kocht nun so lange, bis die Farbe in ein unreines Fuchsinroth umgeschlagen ist. Nach vorsichtigem Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure scheidet sich das Chinon grösstentheils in braunrothen Kryställchen, gemischt mit dunklen, flockigen Zersetzungsproducten aus, von welch' Letzteren es durch Auflösen in Natriumbicarbonat, Filtriren und Wiederausfällen

mit verdünnter, nicht überschüssiger Salzsäure befreit wird. Wegen der mangelhaften Ausbeute und schwierigen Beschaffung des Materials haben wir uns darauf beschränken müssen, die Umwandlung des Körpers in Amino-Rosindon zu studiren, welche in einem der nachfolgenden Abschnitte beschrieben ist.



0.3 g des beschriebenen Diamino- β -chinons wurden unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in heissem Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung der dreifachen theoretischen Menge Phenyl-*o*-phenyldiaminchlorhydrat vermischt. Nach halbstündigem Erhitzen war die Farbstoff-Bildung, welche sich ohne grosse Farbenänderung vollzieht, jedoch trotzdem leicht durch beträchtliche Zunahme der Intensität der Farbe und durch das Auftreten eines stark bitteren Geschmacks wahrnehmbar ist, vollendet. Zur Isolirung des Rosindulin-Derivats wurde zunächst vermittelt Zusatz einer concentrirten, wässrigen Natriumacetat-Lösung das überschüssige Aminodiphenylamin in Freiheit gesetzt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether vollkommen entfernt. Aus der vom Aether durch Hindurchsaugen von Luft befreiten Farbstoff-Lösung fällt das Rosindulin-Derivat als Chlorid, auf Zusatz von etwas festem Kochsalz in Gestalt violettbrauner, feiner Nadelchen vollkommen aus, während ein grünlich gefärbtes Nebenproduct in Lösung bleibt.

In reinem Wasser löste sich das Chlorid mit einer sehr charakteristischen, schmutzig violettrothen Farbe (Lösungsfarbe des einsäurigen Salzes), welche auf Zusatz von etwas Salzsäure in Rosindulin-Roth umschlug. Um ein vollständig reines Präparat zum Vergleich zur Verfügung zu haben, wurde es durch 12-stündiges Stehenlassen mit kaltem Essigsäureanhydrid in das Monacetyl-Derivat übergeführt. Dieses bildet ein himbeerrothes Krystallpulver und krystallisirt aus siedendem Alkohol in braunschimmernden, dunkelrothen Nadeln. Engl. Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe, welche auf Zusatz von viel Wasser in die pfirsichblüthenrothe der verdünnten, wässrigen Lösung des einsäurigen Salzes umschlägt. Die Ausbeute an reinem umkrystallisirtem Chlorid betrug 0.15 g. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

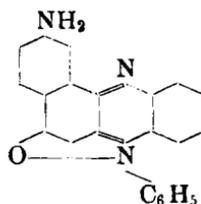
$C_{24}H_{19}N_4OCl$. Ber. Cl 8.45. Gef. Cl 8.26.

Das als Nebenproduct bei der Chlorbestimmung gewonnene Bichromat bildet ein in Wasser fast unlösliches, zinnberrothes Pulver; es wurde ebenfalls bei 120° getrocknet und analysirt.

$(C_{24}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 10.67. Gef. Cr 10.50.

Ein mit dem beschriebenen in allen Eigenschaften identisches Acetamino-Rosindulinchlorid haben wir nun, ausgehend von dem früher beschriebenen, durch Synthese aus *o*-Amino-diphenylamin und 7-Acetamino- β -Naphtochinon dargestellten 9-Acetamino-Phenyl-naphthophenazoniumchlorid, erhalten. Dessen weinrothe, alkoholische Lösung wird auf Zusatz von etwas Ammoniak beim Stehen an der Luft schnell intensiv himbeerroth und deutlich fluorescirend. Man lässt den Alkohol verdunsten, zieht den Rückstand mit Wasser aus, salzt mit etwas festem Kochsalz aus und krystallisirt einmal aus Alkohol um. Das erhaltene Product zeigte die gleichen Farbreactionen wie das vorstehend beschriebene und lieferte durch Verseifen mit heisser, verdünnter Salzsäure und Neutralisation mit Ammoniak die charakteristischen dunkelbraunen Nadelchen des einsäurigen Aminorosindulinchlorids, welche sich in Wasser mit der gleichen, eigenthümlich schmutzig-violetrothen Farbe lösten, wie das aus der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° erhaltene Product. Englische Schwefelsäure löst dieses Aminorosindulin mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violettstichig rosindulinroth und durch Neutralisation in schmutzig violetroth übergeht.

9-Amino-Rosindon,



0.6 g 7-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon wurden zusammen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. *o*-Aminodiphenylamin-Base in einem Kölbchen mit ca. 4 ccm 80-proc. Essigsäure übergossen und das Gemisch während 3–4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade digerirt. Die purpurroth gewordene Lösung wurde dann mit viel Aether verdünnt, wodurch flockige Nebenproducte ausfielen, welche abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde zur Bindung des überschüssigen, *o*-Diamins mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, der Aether abdestillirt und der Rückstand stark mit Wasser verdünnt, wodurch das Indon noch unrein ausfiel. Zur weiteren Reinigung erwies es sich vortheilhaft, dasselbe mit Aether auszuschütteln, die ätherische Lösung abzudestilliren und aus dem Rückstand das Indon nochmals mit Wasser auszuschcheiden. Zur vollständigen Reinigung wurde es nach dem Absaugen und Trocknen

durch Aufkochen mit wenig Essigsäureanhydrid acetylirt und das in prächtig glänzenden, pürsichblüthrothen Blättchen sich bereits in der Hitze ausscheidende Acetamino-Rosindon abfiltrirt, mit Aether gewaschen und zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{24}H_{17}N_3O_2$. Ber. N 11.09. Gef. N 11.00.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether mit rosindulinrother Farbe. Englische Schwefelsäure löst zu einer in dünner Schicht bei durchfallendem Licht grünen, in dicker Schicht rothen Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz zunächst braunrothviolett und durch sehr starkes Verdünnen rosafarben wird, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt zwischen 325° und 335°.

Von dem später zu beschreibenden¹⁾ 8-Acetamino-Rosindon ist das Product total verschieden, dagegen vollkommen identisch mit demjenigen Acetamino-Rosindon, welches durch kurzes Stehen an der Luft einer mit etwas Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung von 9-Acetamino-phenylnaphtopheazoniumchlorid erhalten wurde, auf Zusatz von Wasser ausfiel und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden war. Nach letzterwähnter Bildungsweise ist der Körper als 9-Acetamino-Rosindon aufzufassen.

Die Identität der einestheils ausgehend von der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145°, anderentheils ausgehend vom 7-Acetamino- β -naphtochinon erhaltenen Azoniumkörper unter sich und deren Verschiedenheit von den analogen Azonium-Derivaten des 6-Acetamino- β -naphtochinons beweisen übereinstimmend für die Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° die Constitution eines 2.4.7-Trinitro-1-naphtols.

Genf, 15. September 1900. Universitätslaboratorium.

545. F. Kehrman und W. Schaposchnikoff: Ueber Farbstoffe der Thioningruppe.

(Eingegangen am 9. November.)

Wie wir vor einigen Jahren²⁾ gefunden haben, wirken Ammoniak, fette und aromatische Aminbasen mit grosser Leichtigkeit auf das von Bernthsen³⁾ entdeckte sogenannte Imidothiodiphenylimid, welches nach neuerer Auffassung⁴⁾ rationell als 3-Aminophenazthionium (Formel I) zu benennen und als Stammsubstanz der Farbstoffe der Thionin-

¹⁾ Kehrman und Silberstein, S. 3303.

²⁾ D. R.-P. No. 96859 vom 15. Mai 1897.

³⁾ Ann. d. Chem. 230, 103.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2601.