

### 286. F. Kehrman: Über Azoxoniumverbindungen.

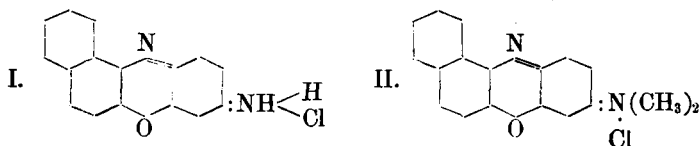
(V. Mitteilung: Über die Azoxonium-Verbindungen, welche sich von  $\beta$ -Naphthochinon ableiten (Gemeinsam mit H. de Gottrau und G. Leemann).

(Eingegangen am 15. April 1907).

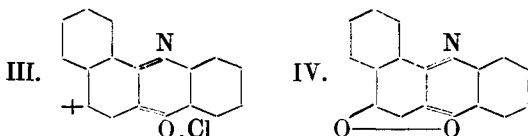
#### Einleitung.

Diese Gruppe umfaßt eine Anzahl bekannter Farbkörper, unter anderen die nach Meldola benannten blauen basischen Farbstoffe, welche in der Industrie auch unter den Namen »Echtblau für Baumwolle«, »Baumwollblau« usw. Verwendung finden.

Als einfachstes Glied dieser Farbstoffklasse muß ein von Nietzki und Otto<sup>1)</sup> vor längerer Zeit durch Kondensation von Chinondichlorimid mit  $\beta$ -Naphthol dargestellter roter Farbstoff angesehen werden, welchem die Entdecker auf Grund ihrer Beobachtungen die folgende parachinoide Formel I erteilen. Das gewöhnliche Meldolablau ist dann als dessen Dimethylderivat anzusehen (Formel II).



Wir haben nun einige Beobachtungen gemacht, welche sich gut mit der Annahme vereinigen lassen, daß der von Nietzki und Otto studierte Farbstoff eine Amidogruppe enthält. Es gelingt nämlich, denselben in stark saurer Lösung zu entzotieren. Die so entstehenden Salze des Naphthophenazoxoniums (Formel III) lassen sich jedoch an-



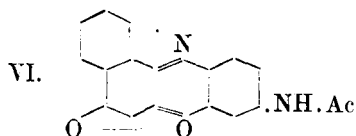
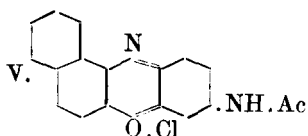
scheinend nicht in unverändertem Zustande isolieren, da sie mit äußerster Leichtigkeit an der mit + bezeichneten Stelle im Naphthalinkern oxydiert werden. Man erhält so das bereits vor längerer Zeit dargestellte Phenonaphthazoxon (Formel IV)<sup>2)</sup>.

Genau das gleiche Verhalten zeigen die fuchsinroten Salze des Acetylderivates des Nietzkischen Farbstoffs, welche durch Reduktion,

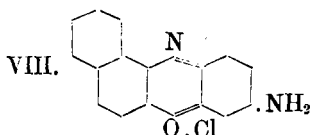
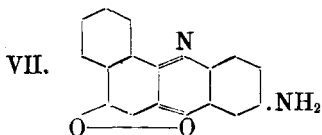
<sup>1)</sup> Diese Berichte **21**, 1744 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **28**, 354 [1895].

Acetylierung und Oxydation des Leuko-Acetylderivates (Formel V) leicht darstellbar sind.



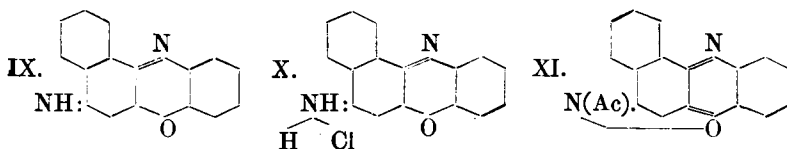
Diese Salze sind sehr unbeständig und oxydieren sich rapid weiter mit Hülfe des Sauerstoffs der Luft oder noch glatter mit Eisenchlorid unter Bildung von Acetamino-phenonaphthazoxon (Formel VI), welches durch Abspaltung des Acetyls in das bekannte Amino-phenonaphthazoxon (Formel VII) verwandelt wird. Letzteres entsteht ferner direkt aus dem Nietzkischen Farbstoff durch Kochen von dessen verdünnter,



wäßriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung unter Luftzutritt. Vorstehend mitgeteilte Tatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß diesem die orthochinoide Azoxoniumformel VIII zukommt.

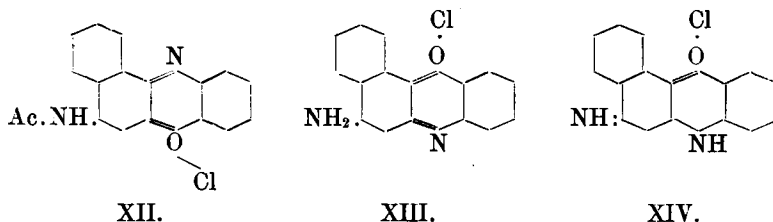
Einen mit Nietzkis Farbstoff isomeren Körper haben wir durch Kondensation von 4-Amino- $\beta$ -naphthochinon mit *o*-Aminophenol-chlorhydrat dargestellt. Derselbe ist citronengelb gefärbt, eine ausgesprochene Base und bildet in Wasser leicht lösliche, orangefarbene Salze. Sehr interessant ist die Tatsache, daß es auf keine Weise gelingen wollte, den Körper zu diazotieren. Salpetrigsäure zeigte sich unter allen angewandten Bedingungen gänzlich wirkungslos. Dazu kommt als zweites auffallendes Moment, daß sein Acetylderivat nicht, wie man in Anbetracht der orangefarbenen Farbe der Salze der Stammsubstanz annehmen sollte, hellgelb, sondern orangefarbend gefärbt ist und fuchsinrote Salze bildet, so daß also gegen alle Regeln die Acetylierung hier von einer Vertiefung der Farbe begleitet ist. Als nächstliegender Schluß aus den Tatsachen ergibt sich die Annahme, daß Stammkörper und Acetylderivat verschiedene Konstitution haben, daß also Acetylierung und Verseifung mit Konstitutionsänderung verbunden seien. Da durch Diazotierung eine Amidogruppe nicht nachzuweisen ist, so glauben wir, daß in der hellgelben Base und ihren orangefarbenen Salzen hier wirkliche Parachinonimidderivate von den For-

meln IX und X vorliegen dürften. Hiermit stimmt die Farbe überein,



welche bei der Base citronengelb, bei den Salzen orange gelb ist, da man aus der übereinstimmenden Farbe des  $\alpha$ -Naphthochinondichlorimids schließen kann, daß auch das noch unbekannt Naphthochinondiimid, auf dessen baldige Darstellung wir jetzt hoffen dürfen, ein hellgelber Körper sein wird. Man kann denselben Schluß auch aus der Farbe des 2-Oxy- $\alpha$ -naphthochinondiimids<sup>1)</sup>, welches rein gelb ist, ziehen.

Im freien Acetylderivat der Base dürfte dagegen das isomere Anhydrid der Oxoniumform (Formel XI) und in seinen fuchsinroten Salzen wirkliche Azoxoniumsalze (Formel XII) vorliegen, da dieselben in der Nuance mit dem Nietzkischen Farbstoff und dessen Acetylderivat übereinstimmen.



Für die Frage, ob wirkliche Azoxoniumkörper existieren, welche den Charakter starker, kaliähnlicher Basen haben, ist die Tatsache von entscheidender Bedeutung, daß es uns gelungen ist, amidierete Azoxoniumsalze darzustellen, welche die Amidgruppen nicht in Parastellung zum Ringstickstoff, sondern zum Sauerstoff enthalten. Mag man dieselben nun parachinoid oder orthochinoid schreiben, immer erscheint darin der 4-wertige basische Oxonium-Sauerstoff (Formeln XIII und XIV).

Diese Chloride werden durch Wasser nicht, die zugehörigen Acetate nur wenig hydrolysiert.

Es erübrigt noch, die Darstellung und Untersuchung solcher Azoxoniumsalze durchzuführen, welche Aminreste im zweiten, nicht chinoiden Benzolkern des Naphthalins enthalten und daher keine einfachen Derivate des Parachinondiimids sein können. Die Methode wird in der Syn-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1418 [1896].

these der verschiedenen acetylierten Körper durch Kondensation der entsprechenden, größtenteils bekannten Acetamido- $\beta$ -naphthochinone mit *o*-Amidophenol bestehen. In der Reihe der Azoniumverbindungen sind die analogen Synthesen früher durchgeführt worden.

## Experimenteller Teil.

### 1. Kapitel.

#### I. Abschnitt. Verhalten des Nietzki-Ottoschen Farbstoffs.

Wir haben das Chlorid nach folgendem Verfahren ganz rein erhalten. Ein Gemisch von 10 g  $\beta$ -Naphthol, 12,5 g Chinondichlorimid und 500 ccm Alkohol wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die beginnende Reaktion durch Rotfärbung kundgab. Der Kolben wurde dann vom Wasserbade entfernt und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit muß dann wiederholt schwach angewärmt werden, um die Reaktion zu Ende zu führen. Die tiefrote Lösung, welche nur wenig Niederschlag enthalten darf, wird darauf in einer großen Porzellanschale mit dem doppelten Volumen kaltem Wasser verdünnt und festes Kochsalz bis zur Sättigung eingerührt. Nach drei- bis vierstündigem Stehen wird der krystallinische Schlamm abgesaugt, durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers von der Mutterlauge befreit und hierauf wiederholt mit je 500 ccm Wasser von 30° ausgezogen. Die Auszüge werden filtriert, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit gesättigter, filtrierter Kochsalzlösung gefällt. Das braune, krystallinische Pulver wird nochmals mit Wasser von 30° in Lösung gebracht, filtriert und unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach dem Absaugen erhält man so ein in Wasser vollkommen klar lösliches, hellchokoladenfarbenes, krystallinisches Pulver.

So dargestelltes Chlorid zeigte die folgenden Eigenschaften.

0.1 g lösen sich beim Schütteln in ca. 50 ccm Wasser von Zimmertemperatur völlig mit fuchsinroter Farbe. Schüttelt man die Lösung mit Äther, so bleibt dieser farblos, woraus hervorgeht, daß die wäßrige Lösung nicht nennenswert hydrolysiert sein kann. Nach Zusatz von Natriumacetat färbt sich der Äther goldgelb, ohne daß die fuchsinrote Lösung entfärbt wird. Schüttelt man die goldgelbe, ätherische Lösung der Base mit Wasser und einer Spur Essigsäure, so entfärbt sich der Äther unter Bildung des in Wasser mit roter Farbe löslichen Acetats. Ammoniumcarbonat zersetzt dagegen die Salze völlig unter Gelbfärbung des Äthers und Entfärbung der wäßrigen Schicht.

Säuert man die fuchsinrote, alkoholische Lösung des Chlorids mit Salzsäure schwach an und erhitzt unter Umschwenken zum Sieden, so wird die Flüssigkeit schnell violett und stark ziegelrot fluoreszierend.

Neutralisiert man nun mit Ammoniak, so erscheint eine eosinrote Farbe und prächtige gelbrote Fluorescenz. Der durch Wasserzusatz ausgeschiedene Körper erwies sich identisch mit dem früher synthetisch erhaltenen 3-Amino-phenonaphthazoxon (Formel VII der Einleitung).

### 3-Amino-6-anilino-naphthophenazoxonium.

Mit der gleichen Leichtigkeit, wie der Sauerstoff der Luft, wirken aromatische Basen auf das Chlorid substituierend ein.

2 g trocknes Salz wurden mit 4 g Anilin verrieben und in einer Porzellanschale 24 Stdn. an der Luft stehen gelassen. Die Masse wird mit kaltem Alkohol angerieben, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Man erhält ein violettes Filtrat und ein metallgrünes Pulver. Letzteres wird wiederholt mit viel siedendem Wasser ausgezogen, indem zeitweise einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden, und die grünblau gefärbten Extrakte mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag der Base wird nach dem Absaugen wiederholt mit siedender, sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Der abgesaugte und mit wenig Wasser gewaschene Niederschlag wird schließlich aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt so 0.8 g ganz reinen Farbstoff in Gestalt metallgrüner Blättchen, welche in siedendem Wasser mit schön grünblauer Farbe löslich sind und tannierte Baumwolle ähnlich wie Capri-blau, jedoch etwas weniger grünstichig, anfärben.

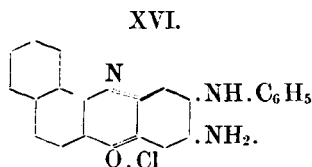
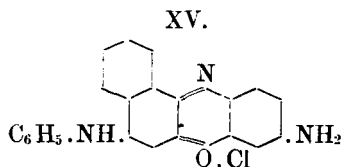
Zur Analyse wurde das Salz bei 100—110° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3OCl$ . Ber. C 70.68, H 4.28, N 11.24.

Gef. » 70.96, » 4.48, » 10.67.

Englische Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe, welche auf Wasserzusatz über orangerot nach blau übergeht.

Der in der Mutterlauge befindliche, violette Farbstoff ist in relativ geringer Menge vorhanden. Wir haben durch Umkrystallisieren nur einige Milligramme isolieren können. Was die Konstitution der beiden Farbstoffe betrifft, so ist der grünblaue ohne Zweifel durch Substitution in der Naphthalinseite entstanden und ein Analogon des Neumethylenblaus G. G. (F. XV), der violette wahrscheinlich dagegen in der Benzolseite substituiert in Stelle 2 (F. XVI).



## II. Abschnitt.

## Diazotierung des Nietzki-Ottoschen Farbstoffs.

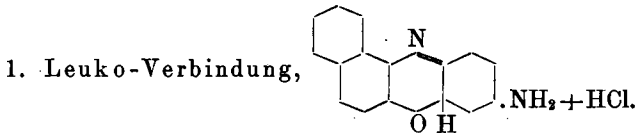
Je 0.2 g reines Chlorid wurden in 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, hierauf mit Eis gekühlt und tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis die Farbe der Lösung rein blau geworden war. Unter fortwährendem Kühlen und Rühren ließ man nun eine sehr verdünnte, eiskalte Lösung von Natriumnitrit hinzutropfen, bis die blaue Farbe verschwunden und in orangerot übergegangen war. Nun wurde in das doppelte Volumen Alkohol gegossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Die Lösung entwickelt Bläschen von Stickstoff und wird goldgelb. Sie enthält vorübergehend die Oxoniumverbindung, welche sich jedoch schnell weiter verändert und in Phenonaphthazoxon verwandelt, ebenso wie Phenazoxoniumsalz schnell in Phenazoxon übergeht.

Um das entstandene Azoxon zu isolieren, verdünnt man mit viel Wasser, wodurch ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag entsteht, welchen man abfiltriert, trocknet und wiederholt zuerst aus Ligroin und dann aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 190—191° gefunden. Der Vergleich ergab völlige Identität mit dem früher beschriebenen Phenonaphthazoxon aus Oxynaphthochinon und *o*-Amino-phenol.

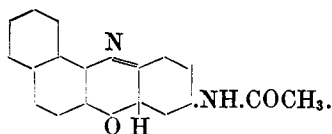
## III. Abschnitt.

## Darstellung und Verhalten des Acetylderivates des Nietzki-Ottoschen Farbstoffs.



10 g Chlorid werden in der eben ausreichenden Menge heißem verdünntem Alkohol gelöst und portionsweise zu einer heißen Lösung von 20 g krystallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm verdünnter Salzsäure gegossen, wobei die rote Farbe verschwindet und einer hellgelben Platz macht. Während des Verjagens des Alkohols auf dem Wasserbad krystallisiert die Leukoverbindung als Chlorhydrat in hellgelben Krystallen, deren Ausscheidung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft.

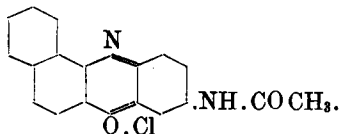
2. Acetylderivat der Leuko-  
Verbindung



Das getrocknete Chlorhydrat wird mit der Hälfte seines Gewichts entwässerten Natriumacetats, sowie mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid vermischt und 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wird mit viel Wasser zur Zerstörung des Anhydrids erwärmt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, an der Luft bei gelinder Wärme getrocknet und schließlich aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Man erhält bräunlich-gelbe, bei ungefähr  $210^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende Krystalle, deren gelbe Lösungen starke grünliche Fluorescenz zeigen.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 74.48, H 4.83, N 9.65.  
Gef. » 74.36, » 5.05, » 9.82.

3. Oxydation der acetylierten  
Leuko-Verbindung  
zum Oxoniumchlorid:



Sehr interessant ist das Verhalten des Acetyl-Leukoderivats gegen Eisenchlorid in alkoholischer Lösung. Auf Zusatz einiger Tropfen erscheint zuerst eine rotviolette Farbe, welche durch überschüssiges Reagens in purpurrot übergeht. Versetzt man diese rote Lösung sofort mit viel gesättigter, wäßriger Kochsalzlösung, so erhält man einen dunkelroten, krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Absaugen in reinem Wasser anfangs mit fuchsinroter Farbe löslich ist. Die Flüssigkeit entfärbt sich aber schnell unter Ausscheidung heller Flocken. Dagegen hält sich die rote Lösung in schwach angesäuertem Wasser einige Minuten lang unverändert.

Auch die mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte purpurrote, alkoholische Flüssigkeit verblaßt ziemlich schnell, indem ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag entsteht, dessen Ausscheidung durch Verdünnen mit Wasser vervollständigt wird. Die beschriebenen Erscheinungen erklären sich völlig befriedigend, wenn man annimmt, daß die violette Farbe durch Bildung eines Chinhydronsalzes zustande kommt, welches durch überschüssiges Oxydationsmittel zum Chinon, d. h. in diesem Falle zum Salz des 3-Acetaminophenazoniums wird. Letzteres oxydiert sich dann weiter zum zugehörigen Azoxon. Daß letz-

teres tatsächlich in dem rotbraunen, in Wasser unlöslichen Endprodukt der Umwandlung vorliegt, hat dessen Untersuchung ergeben. Zu diesem Zweck wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. So wurden schokoladenbraune, schwach metallisch glänzende Kryställchen erhalten, welche in Wasser und auch in Alkohol fast unlöslich, ziemlich gut dagegen in siedendem Nitrobenzol mit gelbroter Farbe löslich waren. Zur Analyse wurden dieselben nach dem Auskochen mit Alkohol bei 130° getrocknet.

$C_{18}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 71.05, H 3.94, N 9.21.  
Gef. » 71.15, » 4.18, » 9.30.

Der Körper besitzt die Formel VI der Einleitung, da er sich leicht nach folgendem Verfahren in das früher synthetisch erhaltene 3-Amino-phenonaphthazoxon umwandeln läßt.

Man löst 1 g in der eben ausreichenden Menge kalter, englischer Schwefelsäure und setzt tropfenweise so lange Wasser zu, als sich der jedesmal entstehende Niederschlag nach dem Umschütteln noch löst. Dann wird auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit tropfenweise Wasser hinzugefügt. Das Sulfat des Verseifungsproduktes scheidet sich langsam als grünmetallglänzender, krystallinischer Niederschlag aus. Man verdünnt schließlich mit viel Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser, suspendiert in überschüssiger, verdünnter, wäßriger Natriumacetatlösung und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Der aus mikroskopischen, braunen, beim Reiben grünen Metallglanz annehmenden Kryställchen bestehende Niederschlag der Base wird dann abgesaugt, gut ausgewaschen und zur Analyse bei 130° getrocknet.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$ . Ber. N 10.69. Gef. N 10.83.

## 2. Kapitel.

### Kondensation von 4-Amino-1.2-naphthochinon mit o-Amino-phenol.

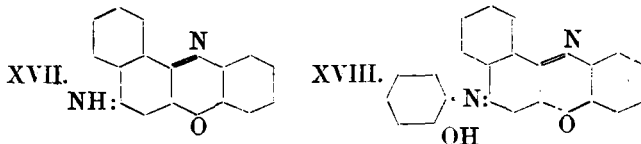
#### I. Abschnitt. Kondensation in essigsaurer Lösung.

Die Kondensation von 4-Amino-1.2-naphthochinon mit o-Amino-phenolbase bei Gegenwart von 80-prozentiger Essigsäure ist zum erstenmal bereits vor 12 Jahren<sup>1)</sup> studiert worden. Damals ist in guter Ausbeute eine in dunkelbraunen Blättchen krystallisierende Substanz erhalten worden, welcher mit Rücksicht auf Eigenschaften und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 355 [1895].



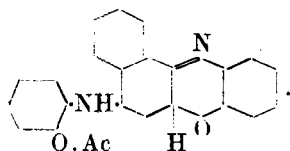
Analyse im Einklang mit der damaligen Auffassung der Oxazinfarbstoffe die Konstitutionsformel XVII zugeschrieben wurde.



Das Studium der Kondensation des gleichen Chinons mit dem Chlorhydrat des *o*-Aminophenols hat nun ergeben, daß hierbei ein Körper von anscheinend der gleichen Zusammensetzung, aber von ganz anderen Eigenschaften erhalten wird.

Da letzterem bestimmt die vorstehende Formel XVII zukommt, so haben wir die früher beschriebene Substanz einem erneuten Studium unterzogen, welches dann ergeben hat, daß in Abwesenheit von Mineralsäuren die Reaktion anders verläuft, wie bei Gegenwart derselben. Es lag damals ein Oxyphenyl-derivat der Substanz XVII vor, entstanden durch Austausch der Iminogruppe in Formel XVII durch den Rest des *o*-Aminophenols. Der Körper besitzt demnach die Formel XVIII und läßt sich, in Übereinstimmung damit, durch Säuren in *o*-Aminophenol und Phenonaphthazoxon spalten.

Ehe wir über die Natur dieses Produktes ins reine gekommen waren, hatten wir dessen Reduktion und die Acetylierung des Leukokörpers studiert, was wir hier zunächst kurz beschreiben wollen. 1 g wurde in 20 ccm Alkohol suspendiert, einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzugefügt, mit der doppelten der theoretischen Menge in verdünnter Salzsäure gelöstem Zinnchlorür vermischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird schnell grünlich gelb und grün fluoreszierend und scheidet bald gelbe Krystalle aus, deren Fällung durch Zusatz von Wasser und Salzsäure vervollständigt wird. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen getrocknet und, nach dem Vermischen mit dem gleichen Gewicht entwässerten Natriumacetats und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrits 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit viel Wasser gefällt, abgesaugt, getrocknet, durch Ausziehen mit kaltem Benzol eine leicht lösliche, bisher nicht weiter untersuchte, rote Substanz entfernt und der Rückstand aus viel siedendem Benzol umkrystallisiert.



So wurden citronengelbe Krystallkrusten erhalten, welche in Wasser unlöslich, schwer mit goldgelber Farbe und prächtiger grüner Fluorescenz in Benzol und Alkohol löslich sind. Nach dem Resultat der Analyse liegt ein Acetylderivat der nebenstehenden Formel vor:

$C_{34}H_{18}N_2O_3$ . Ber. C 75.39, H 4.71.  
Gef. » 74.95, » 4.95.

Zum Nachweis der Konstitution der dunkelbraunen Blättchen wurden 2 g davon mit ca. 20 ccm 80-prozentiger Essigsäure während 2 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde mit viel Wasser verdünnt, der Niederschlag, welcher aus Phenonaphthazon bestand, abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, mit wenig siedendem Wasser ausgezogen, filtriert und das Filtrat mit festem Natriumacetat versetzt. Als bald krystallisierten große Blätter von *o*-Aminophenol, welche durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifiziert wurden. Daß der richtige Sachverhalt vor 12 Jahren nicht erkannt worden ist, lag an dem Resultat der Stickstoffbestimmung, welche durch einen Zufall zu hoch ausgefallen war und leidlich auf die jetzt als unrichtig erkannte Formel stimmte. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt beider Substanzen liegen so nahe bei einander, daß ein Verdacht an der Richtigkeit der Stickstoffbestimmung nicht aufkommen konnte.

$C_{22}H_{15}N_2O_2$ . Ber. C 77.87, H 4.42, N 8.26.

$C_{16}H_{10}N_2O$ . » » 78.04, » 4.06, » 11.33.

Früher gef. » 78.06, » 4.38, » 10.56.

Jetzt » » — » — » 8.50.

## II. Abschnitt. Kondensation in salzsaurer Lösung.

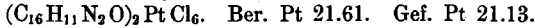
Je 1 g Chinon und *o*-Aminophenol-chlorhydrat wurden mit 25 ccm Alkohol bis zum Verschwinden der Chinonpartikelchen zum Sieden erhitzt. Aus der braunroten Lösung scheiden sich schon in der Hitze dunkle Krystallkörner ab, deren Menge sich durch längeres Stehen in Eis noch bedeutend vermehrt. Nach 24 Stunden saugt man dieselben ab, wäscht etwas mit eiskaltem Alkohol und zieht zwei bis dreimal mit Wasser von 80—90° aus (je 50 ccm, dem man das dritte Mal einen Tropfen verdünnte Salzsäure zusetzt). Die vereinigten orangeroten Filtrate enthalten das normale Chlorid des neuen Körpers, welcher auf Zusatz von festem Chlornatrium ziemlich völlig als braunrotes Krystallpulver ausfällt. Es löst sich in reinem Wasser ohne Hydrolyse mit der Farbe des Kaliumbichromats leicht auf. Die wäßrige Lösung gibt an Äther nichts ab. Nach Zusatz von Natriumacetat färbt sich der Äther gelb, indem ein Teil der Base in diesen geht. Carbonate fällen die Base in grünlich gelben Flocken, welche in verdünnter Essigsäure unter Salzbildung löslich sind.

Das Nitrat krystallisiert auf Zusatz von Salpetersäure zur heißen, ziemlich verdünnten Lösung des Chlorids in gezackten, dunkelbraunen, metallgrün glänzenden Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

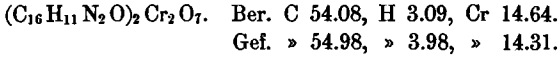
$C_{16}H_{11}N_3O_4$ . Ber. C 62.14, H 3.56, N 13.59.

Gef. » 62.38, » 3.66, » 13.68.

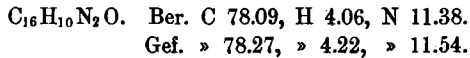
Das Chloroplatinat fällt als braunrotes, schweres Krystallpulver aus der Lösung des Chlorids durch Platinchlorwasserstoff. Es ist in Wasser unlöslich und wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.



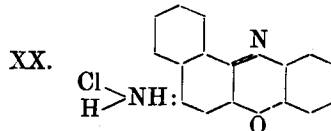
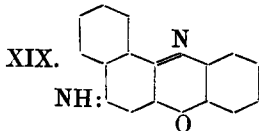
Das Bichromat ist ein hellrotes, krystallinisches Pulver, in Wasser ebenfalls unlöslich. Es wurde mittels Kaliumbichromat aus der Lösung des Chlorids erhalten und zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Base fällt, wie bereits erwähnt, aus der orangeroten Lösung der Salze durch die Carbonate der Alkalien als lebhaft zeisiggelber, flockiger Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist. Nach dem Trocknen löst sie sich in siedendem Benzol leicht mit goldgelber Farbe und schwacher, grüner Fluorescenz und krystallisiert nach passendem Einengen in strohgelben, glänzenden Nadelchen, welche sich gegen 210° dunkel färben und bei 215° schmelzen. Zur Analyse wurden diese gepulvert und bei 110° getrocknet.

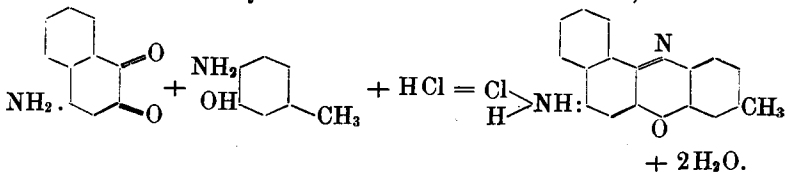


Es liegt demnach hier keine Pseudobase, sondern ein Anhydrid vor, welchem mit Rücksicht auf die im theoretischen Teil auseinander gesetzten Verhältnisse die *p*-chinoide Formel XIX zugeschrieben wird, während seinen Salzen dann Formel XX zukommt.



Wir haben auf verschiedene Weise versucht, den Körper in stark oder schwach saurer Lösung zu diazotieren. Salpetrigsäure wirkt nicht auf denselben. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist dunkelrot und geht auf Zusatz von Wasser in orangegelb über. Tannierte Baumwolle wird rostbraun angefärbt.

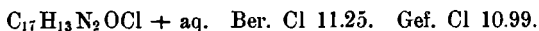
Kondensation von 4-Amino-1.2-naphthochinon mit dem  
Chlorhydrat des *o*-Amino-*m*-kresols,



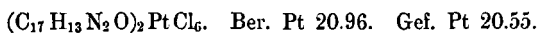
2 g Chinon, 2.5 g *o*-Aminokresolchlorhydrat und 25 ccm Alkohol wurden zusammen am Rückflußkühler erwärmt. Nachdem alles in

Lösung gegangen ist, läßt man erkalten. Die nach 12 Stunden ausgeschiedenen roten Krystalle des Chlorhydrats werden abgesaugt und durch Umlösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Ausbeute 2.1 g.

Das Salz löst sich in Wasser ohne Hydrolyse mit orangeroter Farbe, welche deutlich rotstichiger ist, wie diejenige der niederen Homologen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaurot und geht durch Verdünnen mit Wasser in orangerot über; tannierte Baumwolle wird ziegelrot angefärbt. Das bei 100° getrocknete Salz scheint noch 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten.

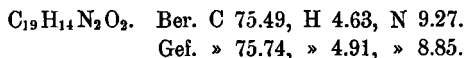


Das Chloroplatinat bildet ein ziegelrotes, in Wasser unlösliches Pulver; es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



### III. Abschnitt. Acetyl-derivate der vorstehend beschriebenen Farbstoffe.

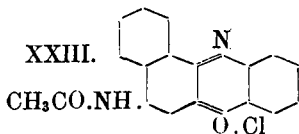
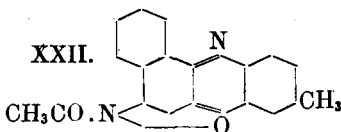
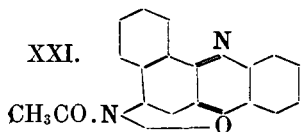
Die Acetylierung gelingt leicht, wenn man die feingepulverten Chloride mit dem gleichen Gewicht entwässertem Natriumacetat und dem 5-fachen an Essigsäureanhydrit kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man fällt schließlich mit Wasser und filtriert nach 12 Stunden ab. Aus Alkohol krystallisieren die beiden Acetyl-derivate in orangefarben, glänzenden Nadelchen. Zur Analyse wurden sie bei 110° getrocknet.



Das Derivat des Amino-phenols schmilzt nach vorheriger Dunkel-färbung bei 193—194°, dasjenige des Aminokresols zersetzt sich zwischen 170° und 180°.

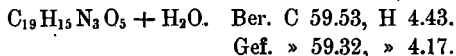
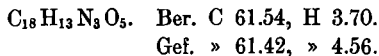
In Wasser sind die Körper unlöslich, in Alkohol löst sich das niedere Homologe etwas besser, als das höhere mit goldgelber Farbe. Englische Schwefelsäure löst ersteres rein violett, nach Zusatz von Eis ponceaurot, während sich das Methylhomologe mit grünblauer, durch Eiszusatz in fuchsinrot übergehender Farbe löst. Aus den in der Einleitung angeführten Gründen bevorzugen wir für diese Acetyl-derivate die *o*-chinoiden Formeln XXI und XXII.

Durch Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren verwandeln sich diese Basen in schön krystallisierte, dunkelrote Salze mit grünem



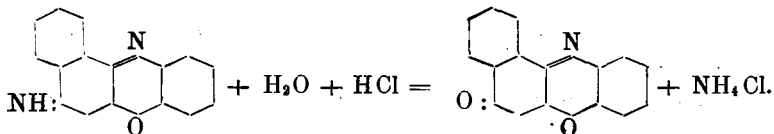
Flächenschimmer, deren schwach saure, wäßrige Lösungen fuchsinrot erscheinen, und zwar das höhere Homologe deutlich bläulichgrün als das niedere. Durch reines Wasser werden dieselben partiell hydrolysiert. Es ist kaum zweifelhaft, daß hier Oxoniumsalze vorliegen, z. B. von der Formel XXIII.

Die Nitrate wurden beispielsweise wie folgt dargestellt. Fein gepulverte Base wurde mit wenig Wasser verrieben und dann tropfenweise und unter Fortsetzung des Reibens verdünnte reine Salpetersäure hinzugefügt. Es trat schnell Lösung ein, und gleich darauf begann die Krystallisation der Salze. Nach einigen Minuten saugte man ab und trocknete zunächst auf dem Tonteller und dann im Exsiccator über Natronkalk. Beide Nitrate bilden braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz.



Erwärmung muß bei der Darstellung dieser Salze vermieden werden, da leicht Verseifung der Acetaminogruppen eintritt. Erhitzt man die fuchsinrote, etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösungen der Chloride kurze Zeit zum Sieden, so werden sie orangegelb und enthalten dann die *p*-chinoiden Salze.

#### IV. Abschnitt. Verwandlung des in Abschnitt II beschriebenen Pheno-naphthazoxims in Pheno-naphthazoxon,



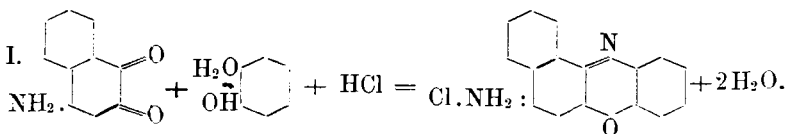
0.2 g reines Chlorhydrat des Körpers wurden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr während

2 Stunden auf 165° erhitzt, der Inhalt der Röhre mit Wasser stark verdünnt, die ausgeschiedenen rostfarbenen Flocken abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol und Methylalkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen goldgelben Nadeln schmolzen bei 191° und erwiesen sich durch Vergleich mit einem Präparat identisch, welches früher durch Kondensation von *o*-Aminophenol mit 4-Oxy-1.2-naphthochinon dargestellt und beschrieben worden ist<sup>1)</sup>.

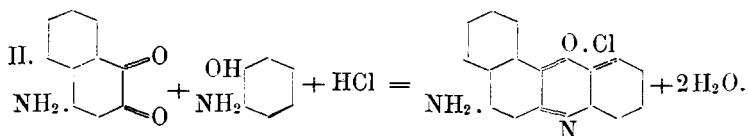
### 3. Kapitel.

#### Kondensation von 4-Acetamino-1.2-naphthochinon mit *o*-Amino-phenolen.

Aus der Zusammensetzung und dem Verhalten des Kondensationsproduktes des 4-Amino-1.2-naphthochinons mit *o*-Aminophenolchlorhydrat geht hervor, daß dessen Bildung entsprechend der folgenden Gleichung I verläuft:



Wie bereits früher<sup>2)</sup> auseinandergesetzt wurde, ist noch ein anderer Reaktionsverlauf vor auszusehen, entsprechend nachstehender Gleichung II:



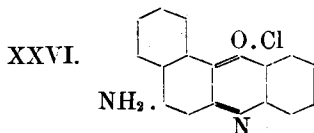
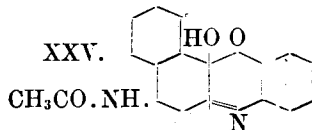
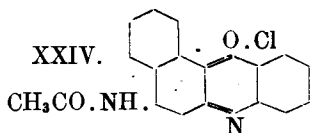
Letztere Reaktion scheint hier jedoch in sehr untergeordneten Maße stattzufinden, da durch dieselbe entstandene Produkte nicht aufgefunden worden sind.

Anders steht es aber, wenn man das Acetylderivat des 4-Amino- $\beta$ -naphthochinons verwendet. Sowohl bei Gegenwart, wie bei Abwesenheit von Säure verläuft dann die Reaktion hauptsächlich entsprechend Gleichung II, und das erhaltene Produkt ist ein neues Azoxoniumsalz

<sup>1)</sup> loc. cit.

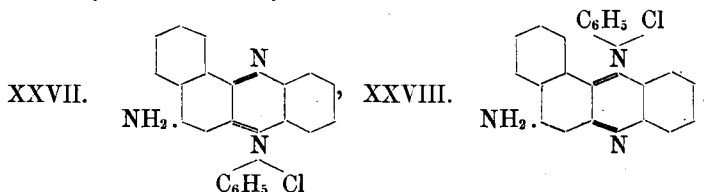
<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3605 [1905].

(Formel XXIV) resp. die zugehörige Pseudobase (Formel XXV), wenn man in Abwesenheit von Säure arbeitet.



Durch Abspaltung der Acetylgruppen erhält man ein neues Isomeres (Formel XXVI), nämlich das vierte bisher bekannte, des Nietzki-Ottoschen Farbstoffs.

Es ist sehr bemerkenswert, daß früher genau derselbe Unterschied für den Verlauf der Kondensation desselben Chinons bezw. von dessen Acetylderivat mit *o*-Amino-diphenylamin festgestellt worden ist. Während aus ersterem hauptsächlich Rosindulin (Formel XXVII) entsteht, erhält man mit dem Acetylderivat als Hauptprodukt ein Iso-rosindulin (Formel XXVIII).



Wie *o*-Aminophenol verhalten sich ferner *o*-Amino-*m*-kresol und das Monoacetyl-diaminophenol ( $\text{NH}_2:\text{NH}:\text{COCH}_3:\text{OH} = 1:3:6$ ).

#### 4-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon und *o*-Aminophenol-Base.

Je 2 g der Komponenten und 15 ccm Methylalkohol wurden auf dem Wasserbad rückfließend zum Sieden erhitzt, bis beide Substanzen in Lösung gegangen waren. Nach dem Erkalten erstarrte die dunkelbraune Lösung zu einem Brei grünlichgelber Krystalle, welche abgesaugt und durch Waschen mit eiskaltem Methylalkohol von der Mutterlauge befreit wurden. Ausbeute 3 g reines Produkt. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

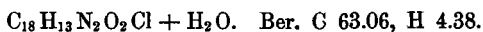
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 70.59, H 4.57, N 9.15.

Gef. » 70.15, » 4.90, » 9.24.

Die Pseudobase zersetzt sich bei 160—170° und ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, weniger in Äther und Benzol. Die rein violette Farbe der Lösung in konz. Schwefel-

säure geht auf Zusatz von Eis durch braun in grünlichgelb über. Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Pseudobase in ziegelrote Oxoniumsalze übergeführt, welche durch Wasser partiell hydrolysiert werden.

Das Chlorid wurde wie folgt dargestellt. 1 g Pseudobase wurde in 10 ccm Methylalkohol unter Erwärmen gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 5 ccm verdünnter Salzsäure (von 10%) und dann unter Reiben mit einem Glasstab tropfenweise mit Wasser versetzt. Sobald die bald beginnende Ausscheidung ziegelroter Kryställchen nicht weiter zunahm, wurde abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet. Erhalten 0.93 g reines Chlorid.



Gef. » 63.18, » 4.54.

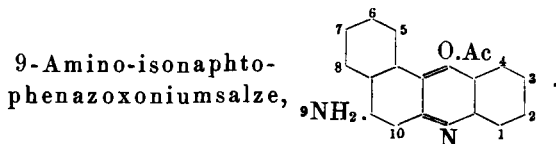
In kaltem Wasser löst sich das Salz zunächst ohne Veränderung mit orangegelber, etwas grünstichiger Farbe. Erhitzt man zum Sieden, so trübt sich die Lösung und scheidet Flocken der Pseudobase aus.

#### 4-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon und *o*-Aminophenolchlorhydrat.

Je 1 g der Komponenten und 10 ccm Methylalkohol wurden gemischt und in einem Kölbchen während zweimal 24 Stunden unter zeitweisem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierauf wurden die ausgeschiedenen Kryställchen des Chlorids abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag braunroter Kryställchen wurde abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.



Das Chlorid zeigte sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem weiter vorn beschriebenen, aus der Pseudobase dargestellten Salze. Von dem Acetylderivat der isomeren Verbindung, welches sich durch seine intensiv fuchsinrote Farbe hätte verraten müssen, schienen nicht einmal Spuren entstanden zu sein.



Die Bezifferung der Derivate des Isonaphtophenazoxoniums ist nach demselben Prinzip durchgeführt, wie diejenige der Derivate des Isonaphtophenazoniums.



Versucht man nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren aus den vorstehend beschriebenen Acetylderivaten die Acetylgruppe abzuspalten, so tritt vor der Verseifung fast völlige Spaltung in Acetaminochinon und *o*-Aminophenol ein.

Es gelingt jedoch auf einem Umwege, die gewünschte Verseifung ohne gleichzeitige Spaltung herbeizuführen, nämlich mit Hilfe der Leukoverbindung, wenn man folgendermaßen operiert:

3 g Pseudobase werden in 30 ccm Methylalkohol suspendiert und eine kalte Lösung von 6 g krystallisiertem Zinnchlorür in 20 ccm 25-prozentiger Salzsäure hinzugefügt. Zunächst entsteht das orangefarbene Oxoniumsalz; dasselbe verschwindet jedoch sehr rasch und macht einer grünen Ausscheidung Platz. Man erwärmt jetzt auf dem Wasserbade, wodurch auch diese bald verschwindet unter Bildung einer klaren, gelbbraunen Lösung. Man destilliert nun den Methylalkohol ab, während dessen die Verseifung des Leukokörpers stattfindet. Sobald die Masse nach reichlicher Krystallausscheidung zu stoßen beginnt, versetzt man mit Wasser und verdünnter Salzsäure, kühlt ab, saugt ab und wäscht zunächst mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit etwas Eiswasser. Der Niederschlag besteht aus dem Zinndoppelsalz der verseiften Leukoverbindung; derselbe oxydiert sich in feuchtem Zustande schnell an der Luft unter Braunfärbung. Zur Darstellung des Oxydationsproduktes löst man denselben in der eben ausreichenden Menge Methylalkohol und schüttelt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Luft oder läßt einige Tage ruhig stehen.

Zur Vervollständigung der Ausscheidung des Zinnhydroxyds versetzt man dann mit etwas Natriumacetat, filtriert die grünlich-braunrote Lösung und sättigt das Filtrat mit festem, gepulvertem Kochsalz, wodurch das Chlorid des Oxydationsproduktes in zum Teil violetten, zum Teil grünlichgelben Kryställchen sehr vollständig ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung, löst in lauwarmem Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit schwach überschüssigem Natriumcarbonat. Hierdurch entsteht sofort eine Ausscheidung dunkelolivengrüner Flocken, welche sich jedoch sehr rasch in hellgelbe Krystallkörner verwandeln. Dieselben bestehen aus der Pseudobase des Oxoniumkörpers, werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält schwefelgelbe, nach dem Trocknen durch Reiben stark elektrisch werdende Nadelchen, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 72.72, H 4.54, N 10.66.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ . » » 73.33, » 5.04, » 10.07.

Gef. » 72.98, » 5.16, » 10.11.

Es liegt danach anscheinend das Methylat der Pseudobase vor. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dasselbe, gleich wie die nicht aus Methylalkohol umkrystallisierte Base, mit trüb fuchsinroter Farbe, welche auf Zusatz von Eis zunächst blutrot wird und dann langsam in orange gelb übergeht.

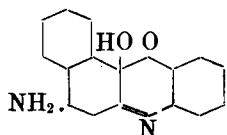
Das Chlorid erhält man zweckmäßig, indem man die Suspension des Methylats in Methylalkohol mit Salzsäure in geringem Überschuß versetzt und die Lösung an der Luft eindunstet. Es scheiden sich schwarzviolette Kryställchen aus, welche sich in Wasser, besonders in der Wärme, leicht ohne merkliche Hydrolyse zu einer warm blutroten, kalt braungelben Flüssigkeit lösen. Die Lösung reagiert auf Lackmus neutral und gibt beim Schütteln mit Äther an diesen nichts ab. Nach Zusatz von Natriumacetat geht etwas Base mit gelber Farbe in diesen über. Ammoniumcarbonat bewirkt völlige Ausscheidung der Pseudobase.

Das Chloroplatinat krystallisiert nach Zusatz von Platinchlorwasserstoff langsam, aber ziemlich vollständig in glänzend violetten, konzentrisch gruppierten Nadelbüscheln, welche nach dem Trocknen einen violetten Filz bilden. Es wurde zur Analyse bei 140° getrocknet.

$(C_{16}H_{11}N_2O)_2PtCl_6$ . Ber. C 42.57, H 2.44, Pt 21.61.

Gef. » 42.56, » 3.42, » 20.07.

Löst man das violette Chlorid in warmem Wasser, so erhält man eine blutrote Lösung. Läßt man diese bei niederer Temperatur verdunsten, so wird die Lösung bräunlichgelb und scheidet neben violetten auch gelbe Krystalle aus, welche sehr wahrscheinlich nichts anderes sind, als das Chlorhydrat der Pseudobase von der neben-



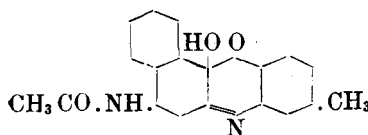
stehenden Formel, während die violetten Krystalle der Oxoniumform entsprechen, wie die Zusammensetzung des der violetten Reihe angehörigen Platindoppelsalzes beweist. In der Lösung besteht anscheinend ein von der Temperatur und vielleicht auch von der Konzentration abhängiger Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen. Ob diese Annahmen haltbar sind, darüber müssen weitere Versuche Aufschluß geben.

#### Kondensation von 4-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon mit *o*-Amino-*m*-kresol.

Je 1 g der Komponenten wurde mit 10 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Sobald das Chinon gelöst ist, beginnt die Krystallisation des Kondensationsproduktes in Gestalt kanariengelber Nadelchen. Man kühlt ab, saugt ab und wäscht mit

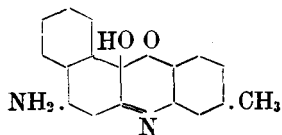
kaltem Methylalkohol die Mutterlauge weg. Erhalten wurden 1.4 g, welche sich, ohne zu schmelzen, zwischen 170—180° zersetzten. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Zusatz von Eis durch rot in gelb übergeht. Zur Analyse wurde diese Pseudobase bei 100° getrocknet.

$C_{19}H_{16}N_2O_3$ . Ber. N 8.75. Gef. N 8.70.



Der Verbindung kommt sehr wahrscheinlich die nebenstehende Konstitutionsformel zu. Verdünnte Mineralsäuren lösen dieselbe in der Kälte leicht mit orangeroter Farbe unter Bildung der Oxoniumsalze, welche durch überschüssige Säure krystallinisch ausgeschieden werden. Durch Behandeln mit reinem Wasser werden diese Salze partiell hydrolysiert.

Pseudobase des 2-Methyl-  
9-amino-isonaphthophenazoxoniums,



Auch hier gelingt die direkte Abspaltung der Acetylgruppe durch Erhitzen mit Säuren nicht. Wir verfahren daher genau, wie wir weiter vorn für das niedere Homologe eingehend beschrieben haben. Das Chlorid der verseiften Base ist in Wasser leicht mit in der Kälte grünlichgelber, in der Hitze blutroter Farbe löslich. Äther nimmt aus den Lösungen beim Schütteln direkt nichts auf, wohl aber etwas Pseudobase nach Zusatz von Natriumacetat mit gelber Farbe. Ammoniumcarbonat dagegen erzeugt in der kalten konzentrierten Lösung zunächst einen dunkelgrünen, flockigen Niederschlag, welcher rasch krystallinisch und zeisiggrün wird. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit wenig Methylalkohol, in welchem diese Pseudobase wenig löslich ist, siedend extrahiert. Das abgesaugte und getrocknete Krystallpulver löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche durch Eiszusatz über rotbraun in grünlichgelb übergeht. Es schmilzt nicht und beginnt bei ca. 160° sich zu zersetzen.

Zur Analyse wurde es bei 90° getrocknet.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ . Ber. N 10.07. Gef. N 10.16.

Genf, 13. April 1907. Universitätslaborium.