

Der Schmelzpunkt der Äthylesters lag bei 199°. Ein Gemisch mit dem Äthylester der δ -Pikrotinsäure schmolz ebenfalls bei 199°. Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$$c = 4.082, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = 6^\circ 25', [\alpha]_D^{17.5} = 78^\circ 36'.$$

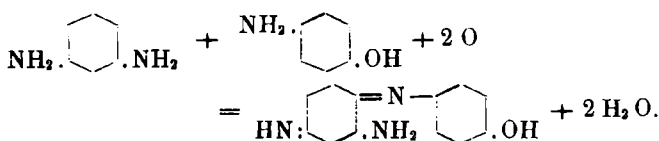
0.1388 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.2890 g CO₂, 0.0864 g H₂O.
— 0.1397 g Sbst.: 0.2909 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

$$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8. \quad \text{Ber. C } 57.3, \quad \text{H } 6.8. \\ \text{Gef. } > 56.8, 56.8, > 7.0, 6.9.$$

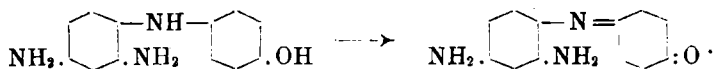
457. Fritz Ullmann und Johann Gnaedinger: Über Indamine.

(Eingegangen am 18. November 1912.)

Fügt man zu einer verdünnten, wäßrigen Lösung von *m*-Phenylendiamin die äquivalente Menge salzsaures *p*-Amino-phenol und hierauf verdünnte Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit an der Oberfläche rapid blau. Beim Einblasen von Luft scheiden sich alsbald metallisch glänzende, violette Nadeln aus unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit. Die Untersuchung dieses Körpers ergab, daß die Reaktion in nachstehender Weise vor sich gegangen ist:



Die Substanz ist als ein Abkömmling der von Otto N. Witt¹⁾ im Jahre 1879 entdeckten Indamine anzusprechen. Nietzki²⁾ hat den gleichen Körper durch Oxydation von 2.4-Diamino-4-oxy-diphenylamin gewonnen und betrachtet ihn als ein Amino-indo-phenol von nachstehender Formel:



Da aber die Substanz in kalter, verdünnter Lauge sehr leicht löslich ist und beim Behandeln mit Säuren kein Chinon nachgewiesen werden konnte, so dürfte dem Produkt wohl die Indamin-Formel zukommen.

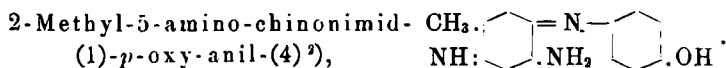
Die oben geschilderte Bildungsweise dieser Indamine aus *p*-Amino-phenol und *m*-Phenylendiamin ist, wie im experimentellen Teil gezeigt

¹⁾ B. 12, 933 [1879].

²⁾ B. 28, 2974 [1895].

wird, allgemeiner Anwendung fähig. Die Indamine lassen sich mit Hydrosulfit sehr leicht zu dem entsprechenden Diamino-oxy-diphenylaminen reduzieren und liefern beim Erhitzen mit Wasser unter gleichzeitigem Einblasen von Luft nach der von Otto N. Witt¹⁾ bei dem Toluylenblau aufgefundenen Reaktion, die korrespondierenden Amino-oxy-phenazine. Diese außerordentlich hoch schmelzenden Substanzen wurden durch ihre scharf schmelzenden und gut krystallisierenden Diacetyl-derivate charakterisiert.

Experimenteller Teil.



Vorstehende Verbindung wurde durch gemeinsame Oxydation von *m*-Toluylendiamin und *p*-Aminophenol in alkalischer Lösung mittels Luft erhalten. Die Ausbeute hängt wesentlich von der Konzentration der Reaktionsflüssigkeit ab. Folgende Vorschrift lieferte 98 % der Theorie.

6.1 g (1 Mol.) *m*-Toluylendiamin und 7.3 g (1 Mol.) salzsaures *p*-Aminophenol wurden in 500 ccm Wasser gelöst und die filtrierte Lösung in einem weiten Filtrierstutzen auf 1000 ccm verdünnt. Nach dem Erkalten wurden 4 g (2 Mol.) in Wasser gelöstes Natriumhydrat zugegeben und die Flüssigkeit gut durchgerührt, wobei sich die Lösung blau färbte. Ein Überschuß an Alkali ist zu vermeiden. Die zur Oxydation nötige Luft wurde durch ein Einleitungsrohr eingeblasen, welches in eine mit zahlreichen feinen Öffnungen versehene Kugel mündete. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von glänzenden Krystallnadeln, die sich rasch vermehrten. Das Ende der Reaktion kann sehr leicht durch die Tupfprobe festgestellt werden. Ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier gebracht, färbt dieses nur ganz schwach an, und die Färbung nimmt beim Liegen an der Luft nicht an Intensität zu, während bei noch nicht ganz beendeter Reaktion der Fleck durch Luftoxydation dunkelblau wird. Nach etwa drei Stunden war die Oxydation gewöhnlich beendet und das Chinonimid in bronzegläänzenden Nadeln abgeschieden. Die Krystalle wurden filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 13.8 g = 98 % der Theorie.

Das Rohprodukt ist sehr rein und kann direkt zur Analyse benutzt werden. Es zersetzt sich gegen 165°, es enthält 3 Mol. Krystall-

¹⁾ B. 12, 937 [1879].

²⁾ Die Benennung erfolgt entsprechend dem freundlichen Vorschlag von Hrn. Prof. P. Jacobson.

wasser und bildet grüne, metallisch glänzende Nadeln, die beim Verreiben violett werden. In kaltem Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in heißem Wasser mit blauer Farbe. Kocht man die wäßrige Lösung, so wird sie mißfarbig und schließlich braunrot unter Abscheidung einer roten Substanz (Azin). In Alkohol löst es sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzol und Toluol erst in der Siedehitze schwer mit blauer Farbe. In Ligroin ist es unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit trüber, grüner Farbe aufgenommen, die bei Zugabe von einigen Tropfen Wasser in violett und bei stärkerer Verdünnung in rot umschlägt. Kalte, verdünnte Natronlauge löst mit bordeauxroter Farbe, die bei starkem Verdünnen mit Wasser violett wird, während wäßriges Ammoniak und Soda nicht gefärbt werden.

1.6856 g Sbst. verloren bei 120° 0.3197 g H₂O.

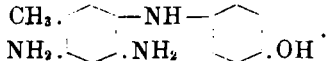
C₁₃H₁₃ON₃ + 3 H₂O. Ber. H₂O 19.21. Gef. H₂O 18.96.

Die Analyse der krystallwasserfreien Substanz ergab:

0.1225 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1021 g Sbst.: 16.3 ccm N (19°. 759 mm).

C₁₃H₁₃ON₃. Ber. C 68.72, H 5.72, N 18.50.

Gef. » 68.66, » 5.91, » 18.47.

5-Methyl-2.4-diamino-4'-oxy-diphenylamin, 

Vorstehende Verbindung entsteht aus dem Chinonimid durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

10 g wurden in 250 ccm Wasser suspendiert und durch Zugabe von 2 g Natronhydrat gelöst. Hierauf wurden unter Schütteln ca. 9 g Natriumhydrosulfit hinzugefügt, wodurch die blaue Lösung schwach gelb wurde. Zur Beendigung der Reduktion wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt und hierauf abgekühlt; auf Zusatz von Natriumbisulfidlösung schied sich das Diphenylaminderivat als weiße, krystallinische Masse aus, die filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 8.4 g = 80 % der Theorie.

Das Methyl-diamino-oxy-diphenylamin schmilzt bei 215° und ist relativ beständig, jedoch nimmt es bei längerem Liegen an der Luft eine rötliche Farbe an. Es ist in heißem Wasser etwas löslich, die Flüssigkeit absorbiert Sauerstoff und färbt sich blau. Die Substanz ist in Benzol und Ligroin unlöslich, wird aber gut von Eisessig und Alkohol aufgenommen. Läßt man eine alkalische Lösung des Oxydiphenylaminderivates an der Luft stehen, so färbt sie sich intensiv blau unter gleichzeitiger Ausscheidung von Indamin.

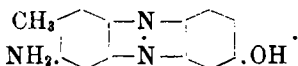
0.2280 g Sbst.: 35.8 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{15}ON_2$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.18.

Beständiger als die Base sind die Salze. Das Sulfat entsteht leicht beim Kochen des Diphenylaminderivats mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure. Aus der Lösung scheidet sich das Sulfat beim Abkühlen in farblosen Nadeln ab. Sie schmelzen bei 202° und sind gut in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Eisessig löslich. Gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und Alkalien verhält es sich wie die Base.

0.2260 g Sbst.: 0.1612 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{15}ON_3 + H_2SO_4$. Ber. S 9.78. Gef. S 9.79.

7-Methyl-6-amino-3-oxy-phenazin, 

Es wurde eine Anzahl von Versuchen angestellt, um das in verdünnter Natronlauge gelöste Indamin in vorstehende Verbindung überzuführen, jedoch waren die dabei erhaltenen Produkte nicht sehr rein. Bedeutend bessere Resultate werden bei Abwesenheit von Alkali erzielt.

8 g Indamin wurden in 500 ccm Wasser suspendiert und unter Einleiten von Luft auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Indamin mit blauer Farbe teilweise in Lösung geht. Bei längerem Erhitzen schlägt die blaue Farbe in rot um. Man setzt das Erhitzen unter Einleiten von Luft so lange fort, bis ein Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier gebracht, dieses rein rot ohne blauen Rand anfärbt, was nach Verlauf von etwa drei Stunden eintritt. Man läßt erkalten und filtriert das in Wasser nur wenig lösliche Azin ab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, worauf nach längerem Stehen sich noch geringe Mengen von salzsaurem Azin abscheiden. Die Hauptmenge des Roh-azins wurde mit verdünnter Salzsäure ebenfalls in das gut kristallisierende salzsaure Salz übergeführt, dieses in wäßrigem Alkohol gelöst und mit Natriumacetatlösung versetzt. Bei längerem Stehen der Lösung schieden sich prachtvolle, rote Nadeln mit grünem Reflex ab. Die Ausbeute betrug 4.2 g = 84 % der Theorie. Das getrocknete Produkt ist schön rot gefärbt und schmilzt oberhalb 360°. Die Base ist in Wasser, selbst in der Siedehitze unlöslich, ebenso in Benzol, Toluol und Ligroin. Kochender Alkohol löst schwierig mit orangegelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Essigsäure löst mit orangeroter Farbe. Die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Methyl-amino-oxyphenazin mit blau-violetter Farbe aufgenommen, die beim Verdünnen mit Wasser braunrot wird. In verdünnten Alkalien löst es sich mit oranger Farbe.

0.0905 g Subst.: 14.4 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{13}H_{11}ON_3$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.52.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Wasser in roten Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Es ist in wäßrigem Alkohol schwer mit roter Farbe löslich. Sein Schmelzpunkt liegt wie derjenige der Base oberhalb 360°. Im übrigen zeigt es die gleichen Farbenreaktionen wie das Methyl-amino-oxyphenazin.

0.3064 g Subst.: 0.1698 g AgCl.

$C_{12}H_{11}ON_3 + HCl$. Ber. Cl 13.55. Gef. Cl 13.60.

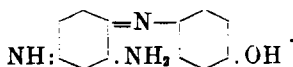
Erhitzt man das salzsaure Azin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so löst es sich mit roter Farbe, die bei längerem Erhitzen schließlich in hellgelb umschlägt. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Diacetylderivat in gelben Krystallen ab, die filtriert und mit Alkohol gewaschen werden. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man gelbe Blättchen, die sich bei 282° schwärzen und bei 291° schmelzen. Sie werden von Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin nicht aufgenommen und sind schwer, mit gelber Farbe, in heißer Essigsäure löslich. Englische Schwefelsäure löst mit gelbroter, trüber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in orange umschlägt.

0.1376 g Subst.: 0.3341 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.1313 g Subst.: 15.4 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 66.02, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 66.20, » 5.20, » 13.70.

5-Amino-chinonimid-(1)-*p*-
oxy-anil-(4),



Durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Diamino-*p*-oxy-diphenylamin mittels Luft gelangte schon Nietzki¹⁾ zu vorstehender Verbindung. Nietzki ging vom 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol aus, verwandelte dieses durch Kondensation mit *p*-Aminophenol in Dinitro-oxy-diphenylamin, reduzierte zu Diamino-oxy-diphenylamin und oxydierte schließlich letzteres mittels Luft in ammoniakalischer Lösung. Bedeutend einfacher kann man zu dieser Verbindung gelangen, wenn man *m*-Phenylendiamin und *p*-Aminophenol in alkalischer Lösung mittels Luft oxydiert. Die Ausbeuten waren nicht so befriedigend als bei Verwendung von *m*-Tolylendiamin, betragen aber trotzdem ca. 70 % der Theorie. Wie aus den Versuchen hervorgeht, gelingt die Reaktion am besten bei Verwendung ganz verdünnter Lösungen.

Aus einer Lösung von 8.24 g *m*-Phenylendiamin-sulfat und 6 g *p*-Aminophenol-chlorhydrat in 5 l Wasser schieden sich auf Zusatz von 5.2 g Natriumhydroxyd und Einblasen von Luft, nach 4 Stunden, 7.0 g Kondensationsprodukt aus, das sind 70 % der Theorie.

Es bildet violettblaue, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 133°, enthält 2 Mol. Krystallwasser, wird von Alkohol mit blauer Farbe aufgenommen und besitzt im übrigen die gleichen Eigenschaften wie sein Homologes.

0.1638 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₁₂H₁₁ON₃ + 2HO. Ber. C 57.83, H 6.02.

Gef. » 57.81, » 6.17.

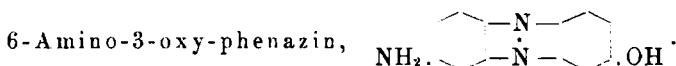
Das 2,4-Diamino-4-oxy-diphenylamin hat R. Nietzki¹⁾ in Form des Chlorhydrats aus dem 2,4-Dinitro-oxy-diphenylamin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Zweckmäßiger verwendet man hierzu Hydrosulfit. Auch aus dem Indamin läßt es sich leicht gewinnen.

Es bildet, frisch bereitet, farblose, bei 204° schmelzende, gut in Alkohol lösliche Nadeln, die sich durch Oxydation nach und nach dunkel färben.

0.1186 g Sbst.: 0.2910 g CO₂, 0.0678 g H₂O.

C₁₂H₁₃ON₃. Ber. C 66.97, H 6.05.

Gef. » 66.91, » 6.35.



Diesen Farbstoff erhielt Nietzki²⁾ durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Diamino-oxy-diphenylamin mit Braunstein in 50-prozentiger Ausbeute. Oxydiert man dagegen das Indamin mit Luft, so steigt die Ausbeute auf 70 %.

4 g Amino-chinonimid-*p*-oxy-anil wurden in 30 ccm 24-prozentigem Ammoniak gelöst, mit Wasser bis auf 400 ccm verdünnt und unter Luftenblasen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in rot umgeschlagen ist. Aus der filtrierten Lösung wurde das Amino-oxy-phenazin mit Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt und dieses in die Base verwandelt (2.4 g = 70 % der Theorie). Sie ist in Benzol und Ligroin unlöslich und wird gut von heißem Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz gelöst. Sie beginnt bei 358° zu sintern und schmilzt über 360° und nicht bei 268° wie Nietzki³⁾ angibt. Im übrigen ist das Produkt völlig identisch mit der nach seinen Angaben hergestellten Substanz.

0.1326 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₂H₉ON₃. Ber. N 19.90 Gef. N 19.60.

Das Diacetylderivat schmilzt bei 275°, während Nietzki 258° angibt. Es krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben Blättchen, löst sich schwer in Al-

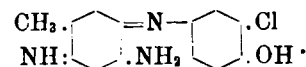
¹⁾ B. 28, 2974 [1895]. ²⁾ B. 28, 2975 [1895]. ³⁾ B. 28, 2975 [1895].

kohol mit gelber Farbe und ist unlöslich in Wasser, Benzol und Toluol. Aus der heißen gelben Lösung in Eisessig scheidet es sich beim Erkalten wieder aus

0.1066 g Sbst.: 0.2534 g CO₂, 0.0443 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃N₃. Ber. C 65.08, H 4.40.

Gef. » 64.83, » 4.61.

2-Methyl-5-amino-chinonimid-(1)-oxy-chlor-anil-(4), 

Ähnlich dem *p*-Aminophenol reagiert auch das 2-Chlor-4-aminophenol mit *m*-Toluyldiamin in alkalischer Lösung unter Einfluß der Luft. In konzentrierter Lösung entstehen jedoch harzige Produkte. Bei sehr starker Verdünnung dagegen erhält man bis 78 % Ausbeute. Aus 4.88 g *m*-Toluyldiamin, 5.74 g 2-Chlor-4-aminophenol, 5 Liter Wasser und 1 g Ätznatron entstanden 8.7 g Indamin.

Es krystallisiert gleichfalls in violetten, metallisch glänzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln, schmilzt bei 185° und zeigt die gleichen Reaktionen wie die Muttersubstanz.

0.1109 g Sbst.: 0.2265 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₁₃H₁₂ON₃Cl + H₂O. Ber. C 55.81, H 5.00.

Gef. » 55.70, » 5.22.

Das durch Reduktion daraus gewonnene 5-Methyl-2,4-diamino-3-chlor-4-oxy-diphenylamin schmilzt bei 212°, bildet farblose Nadeln, die gut in Alkohol und Eisessig löslich sind und sich an der Luft rötlich färben.

0.1344 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 773 mm).

C₁₃H₁₄ON₃Cl. Ber. N 15.93. Gef. N 15.75.

Die Umwandlung in das 7-Methyl-6-amino-2-chlor-3-oxyphenazin wurde wieder in wäßriger Suspension vorgenommen. Die Ausbeute betrug nur 40% der Theorie. Das Azin schmilzt oberhalb 360° und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das halogenfreie Produkt.

0.1067 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

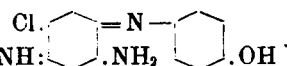
C₁₃H₁₀ON₃Cl. Ber. C 60.11, H 3.85.

Gef. » 59.93, » 3.90.

Das Diacetylderivat dagegen bildet gelbe, bei 274° schmelzende Nadeln, die gut in Eisessig und Nitrobenzol in der Siedehitze löslich sind.

0.1000 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₃Cl. Ber. N 11.68. Gef. N 11.52.

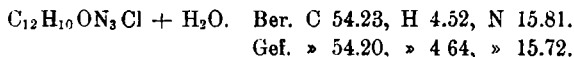
3-Chlor-5-amino-chinonimid-(1)-*p*-oxy-anil-(4), 

Bei der Oxydation eines Gemisches von 7.12 g 1-Chlor-2,4-diamino-benzol und 7.25 g salzsaurem *p*-Aminophenol bei

Gegenwart von 3 g Natriumhydroxyd und 6 l Wasser entstanden 8.2 g metallisch glänzendes, violett gefärbtes Indamin, d. s. 62% der Theorie.

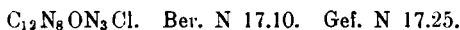
Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich gegen 108°.

0.0963 g Sbst.: 0.1914 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 769 mm).



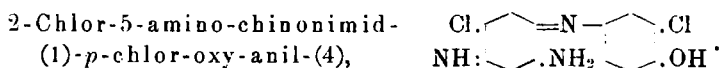
Das durch Erhitzen mit Wasser unter gleichzeitigem Einleiten von Luft hergestellte 3-Oxy-6-amino-7-chlor-phenazin bildet rotbraune, verfilzte Nadelchen, die über 360° schmelzen.

0.0846 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 768 mm).



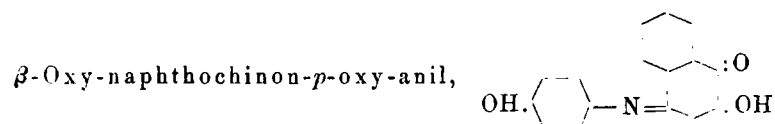
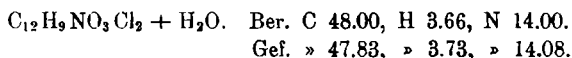
Die Diacetylverbindung dagegen sintert bei 290° und schmilzt bei 307°. Sie bildet gelbe verfilzte Nadeln, die in Alkohol, Benzol unlöslich sind, gut dagegen von Eisessig und Nitrobenzol in der Siedehitze gelöst werden.

0.0900 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 768 mm).



Zur Herstellung wurden 7.12 g 1-Chlor-2.4-diamino-benzol und 7.2 g 2-Chlor-4-amino-phenol in 6 l Wasser gelöst und eine Lösung von 2 g Ätznatron hinzugefügt. Nach zweistündigem Einblasen von Luft war die Oxydation beendet. Das metallisch glänzende violette Indamin enthält 1 Mol. Krystallwasser und zersetzt sich gegen 128°.

0.1345 g Sbst.: 0.2359 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 751 mm).



Das *p*-Amino-phenol ließ sich auch in alkalischer Lösung mit α -Naphthol umsetzen. Das Reaktionsprodukt war aber nicht das erwartete Indophenolderivat, sondern es bildete sich Oxy-naphthochinon-*p*-oxy-anil. Dies wurde noch dadurch bewiesen, daß die

gleiche Substanz aus der 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure¹⁾ und *p*-Amino-phenol sich bildet.

a) Aus α -Naphthol und *p*-Amino-phenol.

4.8 g α -Naphthol wurden in 4 g Natronhydrat und 500 ccm Wasser gelöst, 200 g Eis und eine Lösung von 4.83 g salzsaurem *p*-Aminophenol in 300 ccm Wasser hinzugefügt. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit sofort tiefblau und diese Farbe blieb auch beim Durchblasen von Luft während der ersten Stunden bestehen. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Eis dazugegeben und nach Ablauf von 3 Stunden war die Lösung rotviolett. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß sich aus einer gezogenen Probe auf Zusatz von Essigsäure kein unverändertes α -Naphthol mehr ausscheidet, sondern eine rein rote Substanz. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun filtriert und das Kondensationsprodukt aus dem Filtrat mit Essigsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 6.6 g = 75%. Das Rohprodukt wurde mit Benzol ausgekocht, um geringe Mengen von α -Naphthol zu entfernen. Der Rückstand ließ sich fast ohne Verlust aus Pyridin umkrystallisieren.

Man erhält hierbei grüne, glänzende Blättchen, die bei 120° ihren Glanz verlieren und in ein rotes Pulver übergehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 298°. Die Substanz ist in Wasser, Benzol, Toluol und Äther unlöslich, Alkohol und besonders Pyridin lösen sie leicht mit tieferer Farbe. In siedender Essigsäure ist sie sehr schwer löslich. Verdünnte Alkalien lösen mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser keine Veränderung erleidet. Konzentrierte Schwefelsäure wird braunrot gefärbt.

0.0970 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0464 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₃N. Ber. C 72.45, H 4.15, N 5.28.
Gef. » 72.48, 72.71, » 4.30, 4.35, » 5.12.

b) Aus 1.2-naphthochinon-4-sulfonsaurem Kalium und *p*-Amino-phenol.

6.9 g (1 Mol.) 1.2-naphthochinon-4-sulfonsaures Kalium und 3.63 g (1 Mol.) salzsaures *p*-Aminophenol wurden getrennt in je 400 ccm Wasser gelöst, die Lösungen abgekühlt und dann langsam zusammengewaschen, worauf sofort ein roter Körper ausfiel, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 4.8 g = 72% der Theorie.

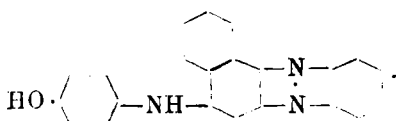
Durch Umkrystallisieren aus Pyridin erhält man grünlänzende Blättchen, die bei 298° schmelzen. Die Eigenschaften stimmen mit denen des schon beschriebenen Körpers überein.

0.1228 g Sbst.: 0.3262 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₃N. Ber. C 72.45, H 4.15.
Gef. » 72.44, » 4.32.

¹⁾ B. 24, 3163 [1891]; 27, 25 [1894].

Oxy-anilido-naphthazin,



Durch Kondensation des, nach beiden Methoden hergestellten, Oxynaphthochinon-oxyanils mit *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung, entstand das gleiche Naphthazinderivat. Es krystallisiert aus Alkohol in derben Krystallen von oranger Farbe und schmilzt bei 291°.

Es ist in Wasser, Benzol und Toluol unlöslich. Von Alkohol wird es in der Siedehitze nur schwierig mit roter Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird grün und Eisessig purpurrot gefärbt.

0.1114 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 768 mm).

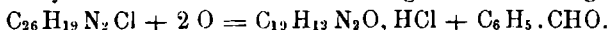
$C_{22}H_{15}ON_3$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.47.

458. E. Vongerichten und W. Homann: Die Konstitution des Isochinolin-Rots. II.

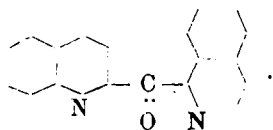
[Mitteilung aus dem Techn. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 23. November 1912.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde durch Oxydation des Isochinolin-Rots mit Chromsäure ein basischer Körper gewonnen, der sich bei eingehender Untersuchung als α, α -Chinolyl-isochinolyl-keton erwiesen hat. Er entsteht aus dem Isochinolinrot unter Abspaltung von Benzaldehyd bzw. Benzoesäure nach folgender Gleichung:



Die Base $C_{19}H_{13}N_2O$ gab beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Chinaldinsäure und Isochinolin. Es gelang, eine glattere Spaltung durchzuführen mit Zuhilfenahme des leicht entstehenden Jodmethylats der Base. Dieses Jodmethylat zerfällt beim Behandeln seiner wäßrigen Lösung mit Natronlauge, unter Beifügung eines Atoms Sauerstoff für 1 Mol. Base in Form von Ferricyankalium, in der Kälte glatt in Chinaldinsäure und *N*-Methyl-isochinolon. Da sie ferner mit Leichtigkeit ein wohlcharakterisiertes Oxim liefert, so bleibt kein Zweifel mehr übrig, daß hier eine α, α -Chinolyl-isochinolyl-keto-Base folgender Konstitution vorliegt:



¹⁾ Vongerichten und Krantz, B. 43, 128 [1910].