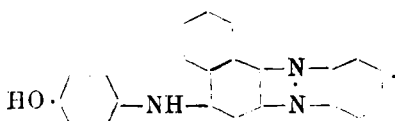


Oxy-anilido-naphthazin,



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).

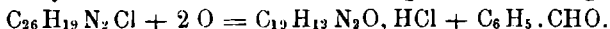
$C_{22}H_{15}ON_3$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.47.

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

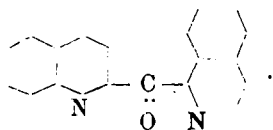
[Mitteilung aus dem Techn. Chem. Institut der Universität Jena.]

(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:

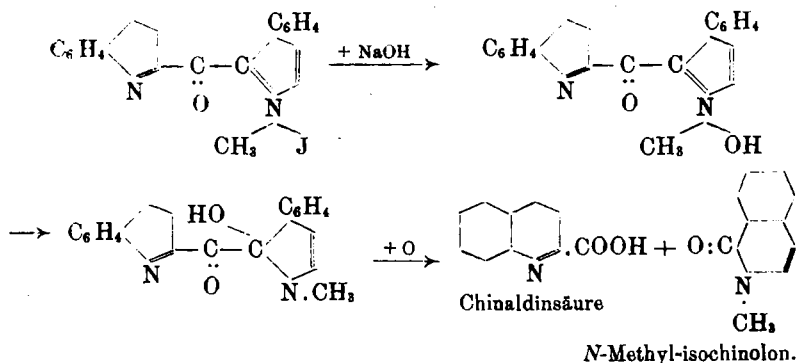


Die Base $C_{19}H_{13}N_2O$ gab beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Chinaldinsäure und Isochinolin. Es gelang, eine glattere Spaltung durchzuführen mit Zuhilfenahme des leicht entstehenden Jodmethylats der Base. Dieses Jodmethylat zerfällt beim Behandeln seiner wäßrigen Lösung mit Natronlauge, unter Beifügung 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].

Die Spaltung erfolgt nach folgendem Schema:



Das Jodmethyl tritt also unzweifelhaft an den Stickstoff des Isochinolinkerns.

Diese neuen Beobachtungen werfen auf das bisher noch dunkle Gebiet der Konstitution des Isochinolinrots helles Licht. Durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Chinaldin und Isochinolin entsteht Isochinolin-Rot. Vertauscht man Isochinolin mit Chinolin, so erhält man in viel geringerer Ausbeute einen roten Farbstoff, der dem Isochinolinrot nahe verwandt zu sein scheint. Ebenso verhält sich *o*- und *p*-Toluchinolin¹⁾. Ersatz von Chinaldin durch Lepidin gab keinen Farbstoff.

A. W. Hofmann hat sich vor langer Zeit über die Konstitution des Isochinolinrots ausgesprochen. Die Grundlagen hierzu boten ihm folgende, von ihm gemachte Beobachtungen:

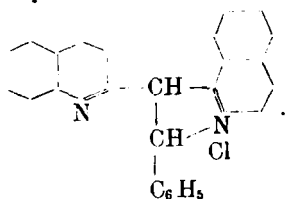
1. Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium gab neben Benzylmercaptan eine Base $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$.
2. Hydrolyse mit Salzsäure gab neben einem nicht definierbaren Basengemisch Benzaldehyd.
3. Destillation mit Zinkstaub gab eine Base $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ von unbekannter Konstitution.

Wir müssen dahingestellt sein lassen, ob in der Hofmannschen Base $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ein Chinolyl-isochinolyl-methan, wie Hofmann andeutet, vorliegt. Wir haben weder durch Oxydation derselben ein entsprechendes Keton, noch durch Reduktion unseres Ketons die Hofmannsche Base erhalten können. Auch scheint uns die starke

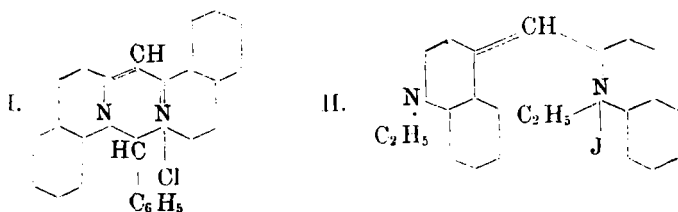
¹⁾ A. W. Hofmann (B. 20, 4 [1887]) gibt an, daß *o*- und *p*-Toluchinolin an Stelle von Chinolin mit Chinaldin und Benzotrichlorid keine Farbstoffe liefern.

Gelbfärbung der Base, ihre sehr schwache Basizität und ihr hoher Schmelzpunkt (231°) gegen diese Annahme zu sprechen. Dagegen steht die Bildung von Benzylmercaptan aus dem Isochinolinrot mit der hydrolytischen Bildung von Benzaldehyd aus ihm in völliger Analogie. Die mit Zinkstaub erhaltene Base ist verschieden von dem allenfalls zu erwartenden Benzyl-chinaldin, könnte aber mit Benzyl- α -methyl-isochinolin identisch sein.

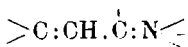
Für unsere Auffassung des Isochinolinrots scheinen uns nach dem Gesagten vor allem folgende Tatsachen maßgebend zu sein. Chinaldin kann bei der Isochinolinrotbildung weder durch Lepidin noch durch andere methylierte Chinoline ersetzt werden; im Molekül des Farbstoffs ist der Rest des Benzaldehyds enthalten, denn dieser wurde bei Hydrolyse und Oxydation beobachtet, ferner der sauerstofffreie Rest des α, α -Chinoly-isochinoly-ketons. Im Hinblick auf die von A. W. Hofmann bei der Destillation mit Zinkstaub erhaltene Base könnte man an ein Haften des Benzaldehydrestes am Methyl-Kohlenstoff, der vom Chinaldin herrührt, denken und etwa folgende Formel konstruieren:



Es ist uns aber nicht gelungen, vom Benzyliden-chinaldin ausgehend, durch eine nabeliegende Synthese zum Isochinolinrot zu gelangen. Wir geben daher folgender Formel (I) den Vorzug:

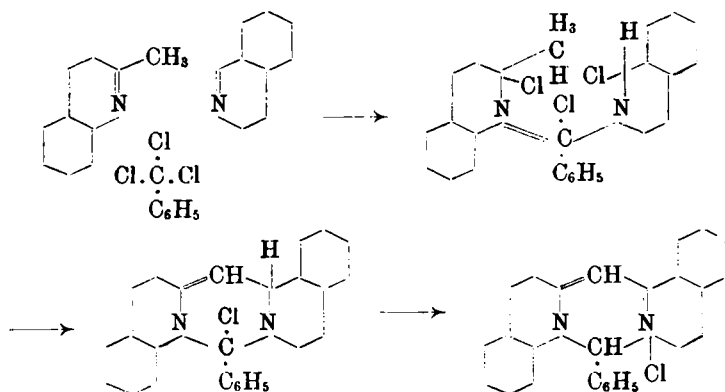


Ein Vergleich mit der von A. Kaufmann und E. Vonderwahl¹⁾ für das Äthylrot gefundenen Formel (II) zeigt eine gewisse Analogie. Beide Formeln haben diese chromophoren Elemente gemeinschaftlich:



¹⁾ A. Kaufmann und E. Vonderwahl, B. 45, 1404 [1912].

Sowohl die Entstehung der Ketobase als die des Benzaldehyds findet mit Formel (I) die einfachste Erklärung. Die Bildung des Isochinolinrots läßt sich durch Anlagerung von Benzotrichlorid an Isochinolin und Chinaldin etwa in folgender Weise denken:



Experimenteller Teil.

Darstellung des Isochinolin-Rots.

25 g Isochinolin und 26 g Chinaldin wurden mit 12.5 g wasserfreiem Zinkchlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Zu dem Gemisch flossen aus einem Tropftrichter 38 g Benzotrichlorid. Darauf wurde der Kolben in einem Ölbad langsam auf 150° erwärmt, wobei früher oder später eine heftige Reaktion einsetzte, die man durch Entfernen des Kolbens aus dem Ölbad mildern konnte. Es entwich dabei viel gasförmige Salzsäure. Das Gemisch wurde nun dickflüssig und erstarrte beim Erkalten.

Mit kochender Kalkmilch (1 : 10) wurde der Kolbeninhalt herausgelöst und die harzigen Massen unter Kalkzusatz der Wasserdampfdestillation ausgesetzt. Die nicht in Reaktion gegangenen Basen wurden in der Vorlage aufgefangen und bei weiteren Ansätzen verwendet. Die rote Lösung des Farbstoffs wurde filtriert und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Isochinolinrot schied sich beim Erkalten in schönen Kristallen aus.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen z. T. harzigen Massen wurden beim Erkalten hart und konnten, fein zerkleinert mit Calciumoxyd gemischt, von neuem der Dampfdestillation unterworfen werden. Die Gesamtausbeute an Farbstoff beträgt 25—30 %, bezogen auf das angewandte Basengemisch. Benutzt man genügend Kalk zur Destillation, so erhält man auf die beschriebene Weise ein sehr reines, einheitliches Produkt.

Oxydation des Farbstoffes.

Unter Röhren ließ man zu einer Lösung von 6 g Isochinolinrot in 1.5 l kochendem Wasser nach Zusatz von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure 4 g Kaliumbichromat in 100 ccm Wasser langsam zutropfen. Die rote Lösung entfärbte sich bald, es waren 3—4 Sauerstoffatome pro Mol. Farbstoff zur Oxydation nötig. Nach dem Eindampfen der Lösung auf $\frac{1}{4}$ ihres ursprünglichen Volumens konnte das α, α -Chinolyloisochinolyloketon auf Zusatz von Natriumbicarbonat bis zur schwach sauren Reaktion erhalten werden. Es scheidet sich in bräunlichen, harzigen Massen ab und krystallisiert aus Methylalkohol in grauen, warzenartigen Drusen. Schmp. 125—126°. Ausbeute wechselnd 3—4 g.

Spaltung des α, α -Chinolyloisochinolyloketons durch konzentrierte Kalilauge.

1 g des Ketons wurde mit wenig Kalilauge 1:1 auf freier Flamme destilliert. In die Vorlage ging mit den Wasserdämpfen ein Öl über, das ausgeäthert und getrocknet mit Chinaldin, Benzotrichlorid und Chlorzink Isochinolinrot lieferte, also mit Isochinolin identisch war.

Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure und einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat versetzt. Es fiel ein grau-grünes Salz aus, das nach dem Abfiltrieren mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Aus der vom abgeschiedenen Schwefelkupfer befreiten Lösung krystallisierten beim Eindampfen schöne, lange Nadeln, Schmp. 155—156°, die aus Chinaldinsäure bestanden.

Darstellung des Jodmethylats und des Jodäthylats vom α, α -Chinolyloisochinolyloketon.

Einige Gramm des Ketons wurden im Einschlußrohr mit überschüssigem Jodmethyl etwa 2 Stdn. auf 100° erhitzt und der Inhalt des Rohrs mit heißem Wasser herausgelöst. Aus dieser Lösung krystallisieren beim Erkalten feine, verfilzte Nadeln eines Produktes, dessen wäßrige Lösung mit Silbernitrat und Salpetersäure einen Niederschlag von AgJ ergab.

Diese Krystalle — im Exsiccator getrocknet tiefgelb — waren in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich. Eine kalte, wäßrige Lösung gab mit Natronlauge eine Fällung, die in Benzol mit gelber Farbe löslich war. Mit Ammoniak entstand eine Trübung, die von gelb über grün und braun nach rot übergang und zuletzt sich aufhellte. Natriumcarbonat erzeugte keine Veränderung; mit feuchtem Silberoxyd entstand eine wasserhelle Flüssigkeit, die stark alkalisch reagierte. Die Substanz erlitt bei etwa 120° Zersetzung und ergab über Phosphorpentoxyd getrocknet:

0.1660 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 0.1068 g AgJ. — 0.1522 g Sbst.: 8.8 ccm N₂ (15°, 757 mm).

$C_{20}H_{15}N_2JO$. Ber. C 56.34, H_2 3.52, J 29.81, N 6.57.
Gef. » 56.29, » 3.72, » 30.21, » 6.71.

Es liegt also ein Monojodmethylat vor.

In analoger Weise wurde das Jodäthylat erhalten, konnte aber aus wäßriger Lösung nur ölig erhalten werden. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen durch Äther wurde es krystallinisch gefällt. Es erleidet gleichfalls bei etwa 160° Zersetzung.

0.1248 g Sbst.: 0.0646 g AgJ.

$C_{21}H_{17}N_2JO$. Ber. J 28.86. Gef. J 27.98.

Auch hier liegt ein Monoderivat des Ketons vor. Beide Jodalkylate entstehen auch, wenn man das Keton längere Zeit mit dem betreffenden Jodalkyl stehen läßt, das Äthylat aber schwieriger und in geringerer Ausbeute. Das Jodmethylat ist bereits in wenigen Tagen quantitativ entstanden.

Spaltung des Keton-jodmethylats durch verdünnte Kalilauge. Oxydation der Spaltprodukte.

Durch Umsetzung mit Silbersulfat konnte aus dem in der Kälte schwer in Wasser löslichen Jodmethylat das entsprechende Sulfat gebildet werden. Nach dem Einengen der Flüssigkeit wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und die berechnete Menge Ferricyankalium zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde sehr stark eingedampft und darauf mit heißem Benzol ausgezogen.

Nach dem Trocknen mit Natriumhydrat wurde das Benzol verjagt und das zurückbleibende Öl, das beim Reiben mit dem Stab krystallinisch erhärtete, mit Ligroin aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich die Krystalle des *N*-Methyl-isochinolons ab, die zwischen 39° und 40° schmolzen. Aus 2 g Jodmethylat wurden 0.3 g des Produkts gewonnen.

0.1238 g Sbst.: 8.8 ccm N (7° , 559 mm).

$C_{10}H_9NO$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.6.

In einem anderen Ansatz wurde die Lösung des Methylsulfats nach der Spaltung mit Natronlauge sofort mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Auf Zusatz von Kupferacetat entstand das graugrüne Kupfersalz der Chinaldinsäure, die in derselben Weise wie oben isoliert wurde. Schmp. $155-156^\circ$. Durch Kochen mit Calciumcarbonat entstand aus wäßriger Lösung ihr Calicumsalz.

0.0952 g Sbst.: 0.0138 g CaO.

$Ca(C_{10}H_8NO_2)_2$. Ber. CaO 14.5. Gef. CaO 14.5.

Eine wäßrige Eisenvitriol-Lösung gab mit Chinaldinsäure die charakteristische rote Färbung.

Reduktion des Farbstoffs durch alkoholisches Schwefelammonium.

Einige Gramm des Isochinolinrots wurden mit alkoholischem Schwefelammonium 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 200° erhitzt. Es resultierten Krystallgebilde, die durch Absaugen von der Mutterlauge (Benzylmercaptan) getrennt werden konnten. Sie lösten sich in heißem Alkohol und krystallisierten in goldgelben Blättchen (Schmp. 231°). Ausbeute etwa 12 %. Das Produkt war schwer löslich in verdünnten Säuren und ergab bei einem Oxydationsversuch fast unlösliche, braune chromhaltige Massen, die durch starke Natronlauge kaum Zersetzung erlitten. Ein Oxydationsprodukt konnte nicht isoliert werden.

459. A. Schaarschmidt und A. Stahlschmidt:
Über 1-Amino-2-methyl-anthrachinon- α -chinoline.

(Eingegangen am 22. November 1912.)

Gliedert man an das Anthrachinon einen Chinolinring an, so entstehen Anthrachinon-chinoline, die schwach gelb gefärbt sind, sich also in der Farbe vom Anthrachinon nur wenig unterscheiden.

Es schien nun interessant, zu untersuchen, welchen Einfluß der Chinolinring in den bereits intensiv rotgefärbten α -Amino-anthrachinonen ausüben würde. Für die Darstellung von Amino-anthrachinon-chinolinen kamen zwei Möglichkeiten in Betracht. Einmal konnte man nach einer Angabe des D. R.-P. 189234 an α -Diamino-anthrachinone, z. B. 1.5-Diamino-anthrachinon, durch Behandeln mit einem Molekül Glycerin nur eine Aminogruppe in die Chinolinbildung einbeziehen, andererseits konnte man Amino-anthrachinon-chinoline erhalten durch Reduktion der Nitro-anthrachinon-chinoline des D. R.-P. 218476. Da aber in dem zuerst genannten Verfahren die Bildung von Dichinolinen nicht ausgeschlossen ist, und ferner über die Stellung der Nitrogruppen in dem zweiten Verfahren keine Klarheit herrscht, so haben wir uns entschlossen, solche α -Diamino-anthrachinone zu verwenden, bei denen eine der beiden Aminogruppen für die Chinolinbildung nicht in Betracht kommt, und fernerhin die Stellung der NH_2 -Gruppen bekannt ist. Solche Verbindungen liegen vor in den Diamino-2-methyl-anthrachinonen, die aus den Dinitro-2-methyl-anthrachinonen auf bequeme Weise dargestellt werden können. Nitriert man 2-Methylanthrachinon, so entsteht bekanntlich zuerst 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon, während bei der Dinitrierung