

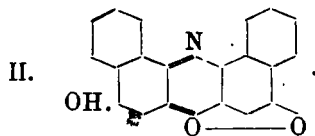
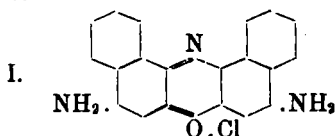
437. F. Kehrman und Dora Kissine: Eine Synthese in der Gruppe der Azoxin-Farbstoffe.

(Eingegangen am 12. November 1914.)

Die nachstehend beschriebenen Resultate sind bereits vor mehreren Jahren¹⁾ erhalten worden, jedoch hat sich deren Veröffentlichung bisher verzögert. Sie können als Fortsetzung der Studien in der Gruppe des Azoxoniums²⁾ betrachtet werden, welche in diesen Berichten einen Zeitraum von jetzt genau 20 Jahren umfassen.

Nachdem festgestellt war, daß sich die Amino-Derivate des β -Naphthochinons mit *o*-Amino-phenolen zu Abkömmlingen des Naphthophenazoxoniums bezw. des Iso-naphthophenazoxoniums kondensieren, mußte man erwarten, durch Ersetzung der *o*-Amino-phenole durch *o*-Amino-naphthole zu Dinaphthazoxonium-Derivaten zu gelangen.

In den folgenden Zeilen können wir über die Synthese eines Farbstoffes berichten, der sich entweder vom 3.4.7.8- oder vom 3.4.5.6-Dibenzophenazoxonium ableitet. R. Nietzki³⁾ hat vor einigen Jahren ein Diamino-1.2.7.8-dibenzo-phenazoxonium der folgenden Formel I beschrieben. Es ist ein stark fluorescierender, prächtig kornblumenblauer Farbstoff. Das diesem Farbstoff entsprechende Dibenzoresorufin (II.) hat der eine von uns ebenfalls vor langer Zeit gemeinsam mit B. Mascioni⁴⁾ erhalten. Es bildet kornblumenblaue Alkali-Salze.



Nachdem sich gezeigt hatte, daß gewöhnliches, durch Reduktion von Martius-Gelb dargestelltes Diamino-2.4-naphthol-1 sich zu schnell

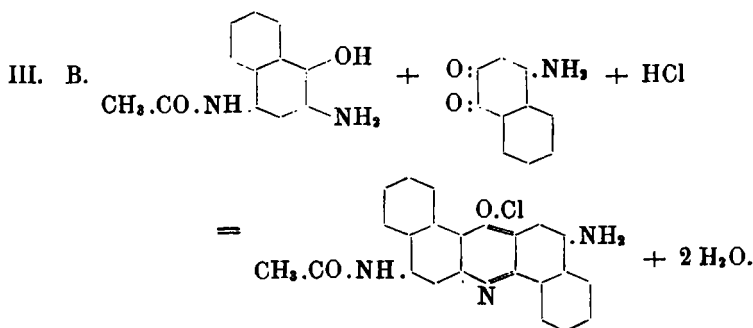
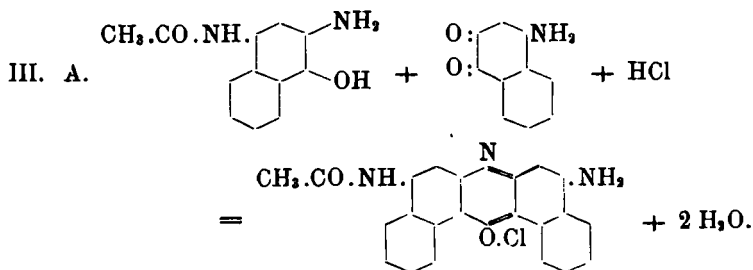
¹⁾ Vergl. Dora Kissine, »Sur quelques dérivés du 4-amino-naphthol I et de la *p*-amino-oxy-*p*-quinone.« Genève 1908. Imprimerie Zoellner.

²⁾ B. 26, 2375 [1893]; 28, 353 [1895]; 29, 2076 [1896]; 30, 2130 [1897]; 32, 2601 [1899]; 33, 3067 [1900]; 34, 1623 [1901]; 35, 341 [1902]; 36, 475 [1903]; 38, 2574, 2952, 3604 [1905]; 39, 134 [1906]; 40, 613, 1960, 2071 [1907]; 42, 347, 1275 [1909]; 44, 3006 [1911]; 45, 3333 [1912]; A. 322, 1 [1902]; 372, 352 [1910].

³⁾ R. Nietzki und Victor Becker, B. 40, 3397 [1907]. Der dort gebrauchte Name »Diamino-naphthoxazon« dürfte wohl auf einem Versehen beruhen.

⁴⁾ B. 28, 357 [1895].

an der Luft oxydiert, haben wir ein Monoacetyl-Derivat von der Formel III dargestellt. Es kondensiert sich glatt mit 4-Amino-1.2-naphthochinon, entsprechend einer der beiden folgenden Gleichungen:



Wir konnten bisher nicht sicher bestimmen, welcher der beiden möglichen Formeln das von uns erhaltene Oxonium-Salz entspricht.

Experimenteller Teil.

Das nötige Diacetyl-1.4-amino-naphthol stellten wir nach den Angaben von Liebermann und Jacobson¹⁾ und von E. Grandmougin²⁾ dar.

6 g davon wurden in einem gut verschlossenen Fläschchen mit 4 g Stangen-Natron und 40 ccm Wasser bei Zimmertemperatur mit der Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war, wozu etwa 3 Stunden erforderlich waren. Die dunkelgrüne Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach sauer gemacht, der Niederschlag durch Erhitzen zum Sieden von dem ungelöst gebliebenen Oxydationsprodukte getrennt, filtriert und das Filtrat unter zeitweiligem Einleiten einiger Blasen H₂S eingedampft. Die bei beginnender Krystallisation abgekühlte rötliche Lösung schied ebensolche Kryställchen ab, welche

¹⁾ A. 211, 61.

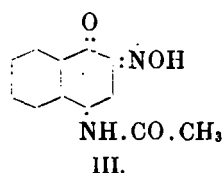
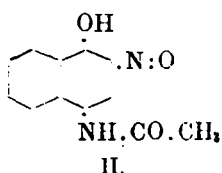
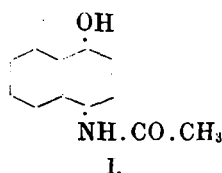
²⁾ B. 25, 978 [1892].

zur Analyse aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet wurden.

$C_{12}H_{11}NO_2$. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.96.

Gef. » 71.89, » 6.30, » 7.02.

Monoacetylamino-4-naphthol-1 (nachstehende Formel I) bildete in ganz reinem Zustande farblose Krystalle, welche bei 178° schmolzen und in kaltem Wasser kaum, ziemlich leicht in siedendem und in Alkohol löslich waren.



Zur Überführung in das Nitroso-Derivat (II.) wurden je 2 g in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, mit 1 g Natriumnitrit und 3 ccm Eisessig versetzt und in verstopftem Kölbchen während einiger Zeit in Eiswasser stehen gelassen. Der grünlich-gelbe Niederschlag wurde dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus Methylalkohol umkrystallisiert. So wurden kleine, braungelbe Krystalle erhalten, welche sich gegen 190° zersetzten, ohne zu schmelzen, in Wasser unlöslich, ziemlich schwierig in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe löslich sind. Mit löslichen Kobalt-Salzen entsteht ein violetter Lack. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 62.61, H 4.35, N 12.17.

Gef. » 62.78, » 4.14, » 12.23.

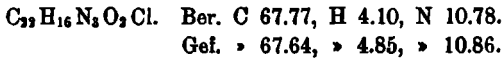
Dieses Nitroso-Derivat ist natürlich identisch mit dem einen der beiden Oxime, welches aus 4-Acetamino-1.2-naphthochinon durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen könnte (III.), jedoch auf letztgenanntem Wege bisher nicht dargestellt worden ist.

3 g krystallisiertes Schwefelnatrium, gelöst in wenig kaltem Wasser, wurden mit 1 g Nitrosokörper in Anteilen unter Schütteln und Kühlen mit Eiswasser versetzt. Die Lösung wird zuerst grün, dann braun. Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel ein Gemisch des Amins mit Schwefel aus, welches abfiltriert und mit ganz verdünnter Salzsäure extrahiert wurde. Auf Zusatz von etwas kalter, rauchender Salzsäure zum Filtrat krystallisierte das Chlorhydrat in langen, hellgrauen Nadeln, welche in kaltem Wasser leicht löslich, schon durch sehr wenig Salzsäure fast völlig abgeschieden werden.

Versetzt man die wäßrige Lösung mit Eisenchlorid, so krystallisiert sogleich 4-Acetamino-1,2-naphthochinon aus. In einer im Exsiccator getrockneten Probe wurde gefunden:

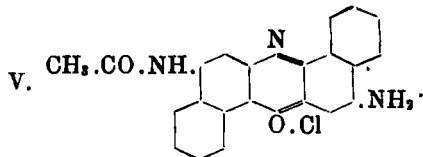
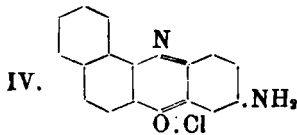


Zur Darstellung des Farbstoffes wurden 1.4 g dieses Chlorhydrats, 1.2 g Amino-naphthochinon¹⁾ und 40 ccm Methylalkohol während 1 Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt, wobei alles mit violetter Farbe in Lösung geht. Während des Abkühlens krystallisierte dann das Chlorid des Farbstoffes in blauvioletten Nadelchen, welche abgesaugt, mit wenig kaltem Methylalkohol gewaschen und bei 120° getrocknet wurden.



In Wasser unter teilweiser Hydrolyse und Ausscheidung der orangegelben Base mit bordeauxroter Farbe schwer löslich. Die Hydrolyse wird durch eine Spur freier Säure aufgehoben. Die alkoholische Lösung ist ebenfalls bordeauxrot und fluoresciert ganz schwach aber deutlich orange. Die durch Alkalien, auch Bicarbonate, in Freiheit gesetzte Base ist in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Die Lösung in Benzol + Alkohol ist orangegelb mit gelblicher Fluorescenz.

Konzentrierte Schwefelsäure löst schwärzlich-grün, durch Wasser bordeauxrot. Erwärmt man die mit etwas Wasser verdünnte, schwefelsaure Lösung während einiger Minuten auf dem Wasserbade, so wird die Acetyl-Gruppe abgespalten und, wenn man dann mit Bicarbonat neutralisiert, so fällt ein violettes Sulfat des Diaminokörpers aus, welches sich in heißem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löst. Die Eigenschaften des acetylierten Farbstoffes, besonders die Farben-Reaktionen sind sehr ähnlich denjenigen des 3-Amino-naphthophenazoniums (IV.), welches selbst fuchsinrot, in der Bildung einer orangefarbenen Imid-Base und in der grünen Schwefelsäurereaktion übereinstimmt.



Man kann daraus den Schluß ziehen, daß in dem hier beschriebenen Farbstoff eine Amino-Gruppe in *para* zum Azin-Stickstoff steht,

¹⁾ B. 27, 3337 [1894].

daß ihm danach die Formel V zukommt. Ist dieser Schluß richtig, so verläuft die Kondensation zwischen Amino-naphthochinon und Acetyl-diamino-naphthol entsprechend der weiter oben gegebenen Gleichung III B.

Genf, Organ. Laboratorium der Universität, 1908. Lausanne, 4. Januar 1914.

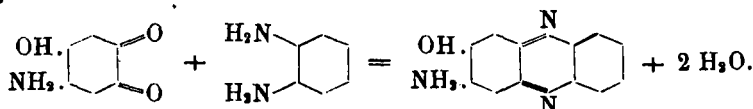
**488. F. Kehrmann und Dora Kissine: Synthese des
2-Amino-8-oxy-phenazins.**

(Eingegangen am 12. November 1914.)

F. Ullmann und F. Mauthner¹⁾ haben diesen Körper neben dem bereits bekannten 2,3-Diamino-phenazin durch Oxydation von *o*-Phenylendiamin mit Eisenchlorid erhalten. Der Mechanismus dieses Oxydationsvorganges ist bis jetzt nicht aufgeklärt, wenn es auch nicht schwer ist, dafür Hypothesen aufzustellen.

Wir haben dieselbe Substanz auf dem Wege glatter Synthese durch Kondensation von Amino-oxy-*o*-chinon²⁾ mit *o*-Phenylendiamin dargestellt, wodurch die Formel von Ullmann und Mauthner eine neue Bestätigung findet.

Die Bildung aus dem Chinon und dem Diamin entspricht folgendem Schema:



1 g Amino-oxy-chinon, 1.3 g *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat und 20 ccm Alkohol wurden rückfließend zum Sieden erhitzt, bis alles klar gelöst war. Auf Zusatz von etwas Salzsäure schieden sich braunviolette Nadeln aus, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen und im Exsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Eine Chlor-Bestimmung ergab:

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 14.34. Gef. Cl 14.46.

Die nähere Untersuchung der aus diesem Chlorhydrat freigmachten Base ergab völlige Identität mit dem von Ullmann und Mauthner²⁾ entdeckten, durch Oxydation von *o*-Phenylendiamin neben Diamino-phenazin entstehenden Amino-oxy-phenazin. Eine Analyse

¹⁾ B. 35, 4302 [1902].

²⁾ B. 40, 1237 [1907].

³⁾ loc. cit.