

4.819 mg Sbst.: 11.593 mg CO₂, 2.095 mg H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.83, H 4.92. Gef. C 65.61, H 4.87.

Das Semicarbazon ist sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 239—240°. Acetopiperon nach Mauthner¹⁾ dargestellt: Schmp. 87—88.5°, Semicarbazon Schmp. 238—240°. Die Misch-Schmelzpunkte der Ketone, sowie der Semicarbazone zeigen keine Depression.

Die Analysen des von Acetopiperon abgeseugten, intensiv riechenden Öles (A) geben keine befriedigenden Werte. In alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat behandelt, gaben 3 g von (A) ca. 0.4 g Acetopiperon-semicarbazon. Aus dem Filtrat davon wurde nach dem Versetzen mit Wasser und Entfernen des Alkohols unter vermindertem Druck durch Ausschütteln mit Äther ein Öl gewonnen, welches sich bei der Vakuum-Destillation weitgehend zersetzte und nur 0.6 g eines unter 10 mm Druck bei 143—150° destillierenden Öles liefert, das kein Acetopiperon mehr enthielt. Vermutlich wirkt bei diesem Versuch, wenn er auch in der Kälte ausgeführt wird, die Essigsäure oder das Semicarbazid verändernd auf die Substanz. Schließlich wurde versucht, die restlichen 6 g von (A) durch 2-maliges fraktioniertes Destillieren im Vakuum zu reinigen. Die Hauptfraktion geht unter 9 mm Druck bei 140—143° über. Ausbeute ca. 3 g.

0.1675 g Sbst.: 0.4147 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.3030 g Sbst., in 11.44 g Benzol gelöst: 0.777° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.38, H 5.66, Mol.-Gew. 178. Gef. C 67.52, H 5.38, Mol.-Gew. 174.

Doch auch aus diesem so weit gereinigten Produkt lassen sich mit Semicarbazid ganz geringe Mengen Acetopiperon abscheiden.

Zur Beurteilung, inwieweit der Zusatz von Methylalkohol die Reaktion von Piperonal mit Diazo-methan beeinflusst, wurden zwei Versuche ohne Methylalkohol durchgeführt.

Versuch I: Man läßt zu einer ätherischen Lösung von 5 g Piperonal eine ätherische Lösung von Diazo-methan unter mäßiger Kühlung zufließen. Die anfangs etwas lebhaftere Stickstoff-Entwicklung läßt bald nach, und nach 2 Wochen ist die Lösung entfärbt. Die Gesamtausbeute ist schlecht. Als Hauptprodukt entsteht Acetopiperon (2.5 g). Das nicht keton-artige Produkt tritt in so geringen Mengen auf, daß es nicht isoliert werden kann.

Versuch II: 10 g festes Piperonal werden bei —15° mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung (aus 20 ccm Nitroso-methylurethan) übergossen. Die Stickstoff-Entwicklung ist anfangs sehr lebhaft, läßt aber bald nach. Nach 2 Wochen ist die Lösung entfärbt. Auch hier ist die Gesamtausbeute der Reaktionsprodukte nicht gut (2 g Piperonyl-aceton, 1.5 g Acetopiperon und ca. 2 g nicht keton-artiger Körper). Die Ausbeute des Acetopiperons ließe sich hier vielleicht erhöhen, wenn bei der Isolierung der beiden letzteren Produkte die Vakuum-Destillation vermieden werden könnte.

212. K. Fries, W. Pense und O. Peeters: Über *lin.* [Benzo-*p*-thiazino]-chinone.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 16. Mai 1928.)

Zu den früheren Arbeiten über dieses Thema¹⁾ bringen wir im Folgenden zwei Nachträge.

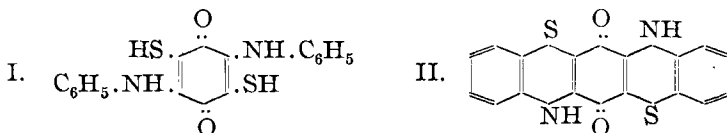
I. (Pense): In der ersten Mitteilung²⁾ wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die dort von uns beschriebene Methode zur Gewinnung von

¹⁾ F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] **116**, 321 [1927].

¹⁾ Fries und Kerkow, A. **427**, 281 [1921]; Fries und Köhler, B. **57**, 496 [1924].

²⁾ A. **427**, 284 [1921].

Küpenfarbstoffen mit dem Gerüst des *lin.* Dibenzo-*p*-thiazins sich auch zur Darstellung von solchen Farbstoffen verwenden läßt, deren einfachster Vertreter im dunkelblauen *lin.* Di-[benzo-*p*-thiazino]-*p*-chinon (II) vorliegt. Zu ihrer Gewinnung setzt man statt des Arylamino-chlor- α -naphthochinons eines der aus Chloranil darstellbaren *N, N'*-Diaryl-2.5-diamino-3.6-dichlor-*p*-chinone mit Alkalisulfiden um und oxydiert das hierbei sich bildende Dimercaptan (I), welches sich in Gestalt seines *S, S'*-Dimethyläthers festhalten läßt.



Das gleiche Ergebnis, das unsere bereits vor dem Kriege weit fortgeschrittene, aus äußeren Gründen aber erst 1922 abgeschlossene Untersuchung³⁾ erbrachte, erzielte kürzlich auch R. Shibata in einer „Studie über Dibenzo-dithiazinchinone, eine Gruppe von Küpenfarbstoffen“⁴⁾.

Mit den meisten seiner Beobachtungen und Überlegungen stimmen die unsrigen überein. Nicht hinreichend scheint uns der Beweis für die sulfid-artige Bindung des Schwefels in dem blauen Farbstoff zu sein. Er wird darin gefunden, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure für je ein Schwefelatom des Farbstoffs ein Atom Sauerstoff aufgenommen wird, und daß aus der Hyposulfit-Küpe⁵⁾ dieses Oxydationsproduktes der ursprüngliche Farbstoff wieder zu gewinnen ist. Dabei wird übersehen, daß sich analoge Vorgänge abspielen könnten, wenn in dem blauen Oxydationsprodukt des Dimercaptans I ein Disulfid vorläge. Eine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Bindungsart des Schwefels erhält man dagegen bei der kräftigen Oxydation des Farbstoffs. Es entsteht ein Disulfon und keine Sulfonsäure. Beide Schwefelatome sind hiernach sulfid-artig gebunden. Wie in den früher beschriebenen analogen Fällen⁶⁾ zeigt das Disulfon der Di-*p*-thiazinoverbindung ausgeprägte Säure-Eigenschaften; es bildet ein prächtig krystalli-

³⁾ A. 427, 284 Anm. 2 [1921]; Pense, Dissertat., Braunschweig 1922.

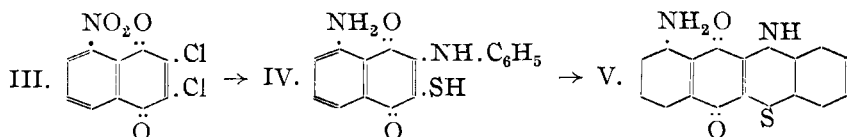
⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) 31, 28 [1928]; Techn. Reports Tohoku Imp. Univ., Japan 7, 143 [1928]. — Im Deutsch. Reichs-Pat. 263382 und einer großen Zahl von Zusatzpatenten (Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 12, 225—229) sind Farbstoffe beschrieben, die durch Einführung von Schwefel mittels Sulhydraten, Sulfiden, Polysulfiden usw. auf Anilino-halogen-chinone entstehen. Sie enthalten nicht den Thiazinring, sondern dürften Di- und Polysulfide sein. In Nr. 288823 (a. a. O., S. 229) wird für einen aus Dianilino-dichlor-chinon und Halogenschwefel erhaltenen Farbstoff die Formel II in Frage gezogen. Das Reaktionsprodukt hat aber andere Eigenschaften als der in dieser Mitteilung beschriebene Farbstoff. Dagegen dürften die im Deutsch. Reichs-Pat. Nr. 395692 und Zusatzpatenten (Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 14, 745—755) beschriebenen Farbstoffe aus Anilino-halogen-chinonen und *o*-Amino-mercaptanen zum Teil *lin.* [Benzo-*p*-thiazino]-chinone sein.

⁵⁾ Wir gebrauchen nach einem Vorschlage von K. A. Hofmann (Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., S. 171) den Namen „Hyposulfit“ für das technische „Hydrosulfit“. Es wäre zu wünschen, daß dem Vorschlag allgemein entsprochen würde.

⁶⁾ A. 427, 283 [1921].

sierendes, rotes Dinatriumsalz. In Einklang mit der Formel II für den blauen Farbstoff steht auch die Tatsache, daß er bei der Acetylierung eine Diacetylverbindung liefert, durch gleichzeitige Reduktion und Acetylierung aber in eine Tetraacetylverbindung übergeführt wird.

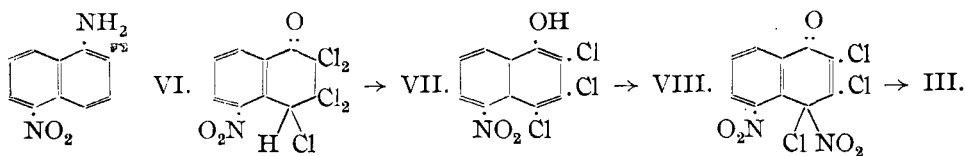
II. (Peeters): Zusammen mit Köhler hat der eine von uns (a. a. O.) einen Weg ausfindig gemacht, auf dem man zu solchen Abkömmlingen des lin. [Benzo-naphtho-*p*-thiazino]-chinons-5.10 gelangt, die in der *peri*-Stellung zum Oxo-Sauerstoff eine Alkyl- oder Arylaminogruppe enthalten, und die eine viel größere Affinität zur tierischen Faser besitzen als die Mutterverbindung. Nicht geeignet erwies sich dieser Weg zur Gewinnung des einfachen Aminoderivates V, das als ein Analogon des α -Amino-anthrachinons Interesse besitzt. Die gewünschte Verbindung haben wir nun auf eine andere, durch das folgende Schema veranschaulichte Weise erhalten:



Die Acylderivate desamins sind Küpenfarbstoffe, die auf Wolle kräftigere und echtere Färbungen liefern als die freie Base.

Setzt man das Nitro-5-dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 statt mit Anilin mit anderen Arylaminen um und verfährt im übrigen in der gleichen Weise wie es in dem obigen Schema geschieht, so erhält man mancherlei Abarten des Farbstoffs V.

Das als Ausgangsstoff verwandte Nitro-5-dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 haben wir durch unmittelbare Nitrierung des Dichlor-2.3-naphthochinons-1.4 gewonnen. Wie beim Anthrachinon so erhält man auch hier hauptsächlich die α -Nitroverbindung. Daß es sich wirklich um das α -Derivat handelt, haben wir durch seine Herstellung aus Nitro-5-amino-1-naphthalin beweisen können. Wir beschriften dabei den durch folgende Formelbilder bezeichneten Weg:



Beschreibung der Versuche.

I. (Pense): Dianilino-2.5-di-(methyl-mercapto)-3.6-chinon-1.4 (*S, S'*-Dimethyläther von I).

Unsere Darstellungs-Vorschrift deckt sich mit der von Shibata. Die in feiner Verteilung olivgrüne Verbindung krystallisiert aus Nitro-benzol in blauschwarz schillernden Blättchen. Den Schmelzpunkt fanden wir, um 20° höher als Shibata, bei 260°. Läßt sich verküpen und zieht auf Wolle.

0.2190 g Sbst.: 0.5036 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 0.1786 g BaSO₄.
C₂₀H₁₈O₂N₂S₂ (382.1). Ber. C 62.82, H 4.71, S 16.79. Gef. C 62.74, H 4.73, S 17.22.

Der Dithioäther zeigt ein merkwürdiges Verhalten bei der Oxydation mit Perhydrol in Eisessig-Lösung. Nicht ein Disulfon entsteht, sondern Dianilino-2.5-chinon-1.4, wahrscheinlich durch hydrolytische Spaltung des Oxydationsproduktes⁷⁾.

Di-[benzo-*p*-thiazino-2.3]-2'.3', 5'.6'-chinon-1'.4' (II).

In der Dissertation des einen von uns sind zwei Methoden zur Gewinnung des Farbstoffs angegeben. Die eine entspricht fast genau den von Shibata benutzten. Wir beschreiben hier die zweite, ihr ähnliche:

Zu einer Aufschlammung von 1 Tln. Dianilino-dichlor-*p*-benzochinon in 20 Tln. Alkohol fügt man eine heiße Lösung von Natriumdisulfid, die aus 1½ Tln. techn. Natriumsulfid und 0.2 Tln. Schwefel bereitet ist. Unter lebhafter Reaktion tritt Lösung ein. Nach ½-stdg. Sieden wird mit 20 Tln. Wasser verdünnt. Nun wird nochmals aufgekocht, von einem nebenher entstehenden roten Reaktionsprodukt⁸⁾ abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Die gelbbraune Fällung wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. In siedendem Nitro-benzol löst sie sich bis auf kleine Anteile, von denen abfiltriert wird. Beim Kochen der klaren Lösung färbt sie sich dunkel, und nach einiger Zeit beginnt der blaue Farbstoff sich feinkrystallin abzuscheiden. Ausbeute rund 45% d. Th. Zur Reinigung wurde der Farbstoff einmal mit Nitro-benzol und mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Er ist bei 360° noch nicht geschmolzen. Höher erhitzt, verkohlt er. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich. Aus der tiefblauen Lösung in konz. Schwefelsäure wird er auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgefällt. Von Alkalien wird er auch bei Gegenwart von Alkohol nicht angegriffen.

0.2527 g Sbst.: 0.5746 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.2036 g BaSO₄.
— 0.2186 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₈H₁₀O₂N₂S₂ (350.2). Ber. C 61.71, H 2.86, S 18.26, N 8.01.
Gef. „ 62.02, „ 3.22, „ 18.01, „ 8.15.

Mit Alkalien und Natriumhyposulfit erhält man eine klare, goldgelbe Küpe, aus der mit Luft der Farbstoff wieder ausgeblasen wird. Der in den Benzolkernen nicht substituierte Farbstoff zieht nur schwach auf Baumwolle, gut auf Wolle.

Diacetylverbindung: Mit Anhydrid und Schwefelsäure, deren Menge wesentlich größer sein muß als gewöhnlich. Blaue, bronzeglänzende Kryställchen. Reinigungsverfahren siehe Dissertat. Pense.

0.1310 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0402 g H₂O. — 0.1407 g Sbst.: 0.1505 g BaSO₄.
C₂₂H₁₄O₄N₂S₂ (434.3). Ber. C 60.81, H 3.25, S 14.76. Gef. C 60.66, H 3.43, S 14.69.

Di-[benzo-*p*-thiazino-2.3]-2'.3', 5'.6'-hydrochinon-1'.4' (analog II) wird aus der Küpe des Farbstoffs beim Ansäuern mit schwefliger Säure als schwach gelb gefärbte Verbindung erhalten, die sich aus Xylol umkrystallisieren läßt, über 360° schmilzt und an der Luft rasch wieder zur Ausgangsverbindung oxydiert wird. In reinem, fast farblosen Zustande erhielten

⁷⁾ Einen ähnlichen Fall aus der Naphthalin-Reihe findet man B. 56, 1296 [1923] beschrieben.

⁸⁾ Es liegt ein aus 2 Mol. Dichlor-dianilino-chinon entstandenes Monosulfid vor. Näheres darüber findet man in der Dissertation Pense.

wir die Tetraacetylverbindung. Der blaue Farbstoff wird in 10 Tln. Essigsäure-anhydrid verteilt, 1 Tl. wasser-freies Natriumacetat und in der Siedehitze Zinkstaub in kleinen Anteilen zugefügt, bis Entfärbung eintritt. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Fast farblose, prismatische Krystalle. Schmp. 305°.

0.1609 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 0.1026 g BaSO₄.

C₂₆H₂₀O₆N₂S₂ (520.4). Ber. C 59.98, H 3.87, S 12.32. Gef. C 59.82, H 4.44, S 12.46.

Mit Alkali erhält man eine Küpe, aus der sich mit Luft-Sauerstoff der blaue Farbstoff ausblasen läßt.

Disulfon: Zur Lösung des Farbstoffs in 20 Tln. konz. Schwefelsäure läßt man unter Rühren ein Gemisch aus 10 Tln. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. Perhydrol fließen. Aus der zuerst grünen und dann braunen Lösung scheidet sich das Disulfon aus. Das Reaktionsgemisch wird in viel Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, in heißer verd. Sodalaugelöst und aus der klaren Lösung durch Zugabe überschüssiger Sodalaugelöst das Natriumsalz ausgesalzen. Das daraus mit Säuren entstehende Disulfon wird zur Reinigung mit Nitro-benzol und dann mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Rotbraunes, krystallines Pulver. In keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel praktisch merklich löslich. Schmilzt über 360°. Verliert das Krystallwasser erst bei 120° im Vakuum.

0.2334 g Sbst.: 0.4425 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₆N₂S₂ (414.0). Ber. C 52.20, H 2.44. Gef. C 51.70, H 2.60.

Das prächtig krystallisierende, zinnoberrote Natriumsalz ist ein Dinatriumsalz. Analysen: Dissertat. Pense.

Dichlor-2.5-di-(*p*-methoxy-anilino)-3.6-chinon-1.4.

Aus Chloranil und *p*-Anisidin in der üblichen Weise erhältlich. Krystallisiert aus Nitro-benzol in rotbraunen Blättchen mit grünlichschwarzem Oberflächenlanz und schmilzt bei 291°.

0.1691 g Sbst.: 0.1152 g AgCl.

C₂₀H₁₆O₄N₂Cl₂ (419.0). Ber. Cl 16.92. Gef. Cl 16.85.

Di-[(methoxy-benzo)-*p*-thiazino-2.3]-2'.3', 5'.6'-chinon-1'.4'

(analog II).

Wird aus der vorher beschriebenen Verbindung in der gleichen Weise gewonnen wie der einfache Farbstoff. Reinigung wie dort angegeben. Blaue Kryställchen, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln kaum löslich. Schmilzt über 360°.

0.1471 g Sbst.: 0.3153 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 0.1992 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄O₄N₂S₂ (410.2). Ber. C 58.56, H 3.45, S 15.64. Gef. C 58.46, H 3.88, S 15.63.

II. (Peeters): Oxo-1-pentachlor-2.2.3.3.4-nitro-5-tetralin (VI).

1 Tl. Amino-1-nitro-5-naphthalin wird in 9 Tln. Eisessig und 1 Tl. konz. Salzsäure verteilt und so lange mit Chlor behandelt, bis kein Halogen mehr aufgenommen wird. Die schließliche hellgelb gefärbte Lösung dunstet man bei gewöhnlicher Temperatur so lange ein, bis die Ausscheidung des gelben Ketochlorids nicht mehr merklich wächst. Es wird abgesaugt, mit etwas verd. Salzsäure gewaschen und aus wenig Eisessig umkrystallisiert.

Derbe, weiße Krystalle, die bei 159° unt. Zers. schmelzen. Ausbeute an reinem Ketochlorid 50% d. Th. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Benzin, schwer in Äther. In konz. Schwefelsäure geht es unter Salzsäure-Entwicklung mit braunroter Farbe in Lösung. In Natronlauge löst es sich mit roter Farbe, wird dabei aber zerstört.

0.1353 g Sbst.: 0.2668 g AgCl. — 0.2138 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 750 mm).
 $C_{10}H_4O_3NCl_3$ (363.4). Ber. Cl 48.78, N 3.86. Gef. Cl 48.78, N 4.21.

Trichlor-2.3.4-nitro-5-oxy-1-naphthalin (VII).

1 Tl. des voranstehend beschriebenen Ketochlorids wird in 7 Tln. Eisessig gelöst und bei 80° unter kräftigem Rühren mit einer gleichtemperierten Lösung von 2 Tln. Natriumbisulfit in 4 Tln. Wasser versetzt. Dabei fällt zunächst das unveränderte Ketochlorid feinpulvrig aus, geht aber bald wieder in Lösung, aus der sich nach einiger Zeit Krystalle abscheiden. Das Ganze erstarrt schließlich zu einem dicken Brei von Natriumacetat und Trichlor-nitro-naphthol. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf das 3-fache Volumen, saugt den Rückstand ab und wäscht ihn mit Wasser nach. Zur weiteren Verarbeitung ist das Produkt genügend rein. Ausbeute 90% d. Th. Zur völligen Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Grünlich gelbe Nadelchen. Schmp. 208°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Benzin. In Alkalien mit roter Farbe löslich.

0.0962 g Sbst.: 0.1423 g AgCl. — 0.1332 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 753 mm).
 $C_{10}H_4O_3NCl_3$ (292.5). Ber. Cl 36.37, N 4.79. Gef. Cl 36.59, N 5.04.

Acetylverbindung: Mit Anhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadelchen. Schmp. 150°.

0.0828 g Sbst.: 0.1075 g AgCl.
 $C_{12}H_6O_4NCl_3$ (334.5). Ber. Cl 31.81. Gef. Cl 32.12.

Oxo-1-trichlor-2.3.4-dinitro-4.5-naphthalin-dihydrid-1.4 (VIII).

1 g des Trichlor-nitro-naphthols wird in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst und dann die Lösung unter Schütteln schnell abgekühlt, so daß sich die Trichlorverbindung sehr fein krystallin wieder ausscheidet. Unter Kühlung mit Leitungswasser werden nun 10 Tropfen rauchende Salpetersäure ($d = 1.52$) zugesetzt. Sobald nach kurzem, vorsichtigem Umschwenken — nicht Schütteln — die Hauptmenge des Naphthols in Lösung gegangen ist, wird schnell filtriert. Es scheidet sich eine reichliche Menge von derben, farblosen Krystallen aus, die abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen werden. Schmilzt bei 85° unter Gelbfärbung und Zersetzung. Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren.

0.0806 g Sbst.: 0.1030 g AgCl. — 0.1036 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 741 mm).
 $C_{10}H_3O_5N_2Cl_3$ (337.47). Ber. Cl 31.52, N 8.30. Gef. Cl 31.61, N 8.70.

In Eisessig, konz. Schwefelsäure, sowie in neutralen Lösungsmitteln erhitzt, geht das Nitro-chlor-keton in das nachfolgend beschriebene Chinon über. Schon beim Stehen an der Luft wird es in einigen Tagen gelb.

Dichlor-2.3-nitro-5-naphthochinon-1.4 (III).

1 Tl. der Oxoverbindung wird in 4 Vol.-Tln. konz. Schwefelsäure suspendiert und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung

erwärmt, was etwa $\frac{1}{2}$ Stde. dauert. Die Lösung nimmt dabei eine dunkelrote Farbe an. Beim Eingießen in Wasser fällt ein schwach gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der sich leicht zu dicken Klumpen zusammenballt. Beim Stehen über Nacht zerfallen diese Klumpen in ein hellgelbes, krystallines Pulver, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig, Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wird. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 176° . In Benzin schwer löslich.

0.1235 g Sbst.: 5.7 ccm N (19° , 763 mm). — 0.1009 g Sbst.: 0.1061 g AgCl.

$C_{10}H_3O_4NCl_2$ (272.0). Ber. N 5.15, Cl 26.07. Gef. N 5.42, Cl 26.01.

Für die Darstellung des Nitro-dichlor-naphthochinons eignet sich die

Nitrierung des Dichlor-2.3-naphthochinons-1.4:

1 Tl. Chinon wird mit $2\frac{1}{2}$ Vol.-Tln. reiner konz. Schwefelsäure und 4 Vol.-Tln. roter rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) etwa 6 Stdn. auf schwach siedendem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt. Die Reaktion beginnt mit einer Gasentwicklung, die man nicht zu stürmisch werden läßt. Nach der Umsetzung wird filtriert und das Filtrat auf Eis gegossen. Das Reaktionsprodukt saugt man scharf ab, wäscht es gut mit Wasser aus und versetzt es mit 10 Tln. 2-*n.* Natriumcarbonat-Lösung, mit der man es öfters durchschüttelt. Nach 2 Tagen wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene Nitrierungsprodukt ist ein Gemisch, aus dem man die gewünschte Nitroverbindung durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform gewinnt. Sie scheidet sich zuerst aus, und zwar in Form von Nadeln. Die Ausbeute an reinem Nitro-5-dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 vom Schmp. 175° beträgt 40—45% d. Th. Die Mutterlaugen enthalten zweifellos noch größere Mengen der gleichen Verbindung. Ihre Abtrennung von den anderen Reaktionsprodukten ist uns aber bisher nicht gelungen.

Anilino-2-chlor-3-nitro-5(8)-naphthochinon: Wird aus dem Dichlor-nitro-naphthochinon und Anilin in der üblichen Weise dargestellt. Krystallisiert aus Nitro-benzol in braunroten Blättchen. Schmp. 273° .

0.0709 g Sbst.: 0.0306 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4N_2Cl$ (327.6). Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.67.

Amino-9-[*lin.*-(benzo-naphtho)-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (V).

1 Tl. Anilino-2-chlor-3-nitro-5(8)-naphthochinon-1.4 wird in 20 Tln. siedendem Alkohol suspendiert und mit einer heißen Lösung von $3\frac{1}{2}$ Tln. krystallisiertem Natriumsulfid in $3\frac{1}{2}$ Tln. Wasser versetzt. Die alkohol. Lösung siedet dabei stürmisch auf, während das Anilino-chinon unter Blaufärbung in Lösung geht. Es wird noch 10 Min. am Rückflußkühler gekocht, dann nach Zugabe von 20 Tln. heißem Wasser nochmals aufgekocht, filtriert und das Filtrat in verd. Salzsäure gegossen. Dabei fällt das dunkelviolette Anilino-2-mercapto-3-amino-5(8)-naphthochinon-1.4 (IV) aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Nitro-benzol aufgeschlämmt und damit $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird das Reaktions-Produkt mit Hyposulfit verküpt und aus der filtrierten Küpe mit Luft wieder abgeschieden. Der Farbstoff läßt sich aus Anilin umkrystallisieren.

Blauschwarze Nadeln. Schmp. 300°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1380 g Sbst.: 0.3321 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.0768 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 746 mm). — 0.0987 g Sbst.: 0.0752 g BaSO₄.

C₁₆H₁₀O₂N₂S (294.24). Ber. C 65.28, H 3.43, N 9.52, S 10.89.
Gef. „ 65.65, „ 4.04, „ 9.59, „ 10.46.

Aus der hellgelben Küpe zieht die Verbindung auf Wolle, die braunviolett gefärbt wird.

Monoacetylverbindung: Durch 2-stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid dargestellt. Scheidet sich aus Nitro-benzol in grünen Krystallen mit schwarzem Oberflächen-glanz ab. Schmp. 300°.

0.1411 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.0765 g Sbst.: 0.0520 g BaSO₄.
C₁₈H₁₂O₃N₂S (336.3). Ber. C 64.25, H 3.59, S 9.53. Gef. C 64.11, H 3.44, S 9.33.

Zieht aus der fast neutralen goldgelben Küpe auf Wolle und liefert ein gelbstichiges Grün. Ist farbkraftiger als die freie Aminoverbindung und übertrifft diese in fast allen Echtheitsproben.

Dichlor-2.3-amino-5-naphthochinon-1.4.

27 g Dichlor-2.3-nitro-5-naphthochinon-1.4 werden in 135 ccm heißem Eisessig gelöst und 90 g Zinnchlorür, in möglichst wenig konz. Salzsäure gelöst, hinzugegeben. Die Lösung siedet auf und färbt sich dunkelviolett. Sie wird unter Luftabschluß auf dem Wasserbade erwärmt, bis die intensiv violette Farbe in eine schmutzig gelbe umschlägt. Hierauf wird mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt, wodurch das salzsaure Salz des Dioxy-1.4-dichlor-2.3-amino-5-naphthalins zur Ausfällung kommt. Durch Lösen in kaltem Wasser, Filtrieren und Fällen mit konz. Salzsäure erhält man es rein in Form langer, feiner, weißer Nadelchen. Trocken ist das salzsaure Salz beständig; die wäßrige Lösung färbt sich an der Luft rot.

Zur Gewinnung des Amino-chinons wird die filtrierte wäßrige Lösung des rohen salzsauren Salzes mit überschüssiger starker Ferrichlorid-Lösung versetzt. Man erhält so einen Niederschlag von dunkelvioletten Flocken, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisiert wird. Dunkelviolette Nadelchen, die bei 220° schmelzen.

0.0826 g Sbst.: 0.0973 g AgCl.

C₁₀H₅O₂NCl₂ (242.02). Ber. Cl 29.30. Gef. Cl 29.14.

Das Amino-chinon löst sich farblos in konz. Schwefelsäure und fällt beim Versetzen mit Wasser in violetten Flocken wieder aus. Mit Anilin bildet sich das Anilino-2-chlor-3-amino-5(8)-naphthochinon-1.4, das aus Alkohol in dunkelbraunroten Nadelchen vom Schmp. 210° krystallisiert.

0.0860 g Sbst.: 0.0419 g AgCl.

C₁₈H₁₁O₂N₂Cl (298.65). Ber. Cl 11.87. Gef. Cl 12.05.

Ist ein Küpenfarbstoff, der Wolle hellrot färbt.