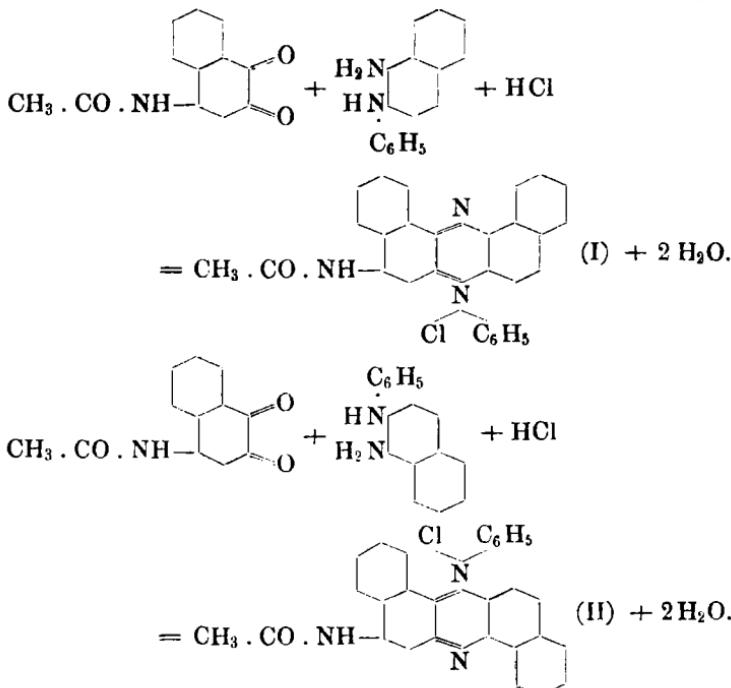


136. F. Kehrmann und W. F. Sutherst<sup>1)</sup>:  
Ueber Naphtinduline und Naphtazonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 28. März.)

## Allgemeiner Theil.

4-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon condensiert sich mit Phenyl-*o*-naphthylendiaminchlorhydrat entsprechend den beiden folgenden Gleichungen:



Die nach Gleichung I entstandene Verbindung ist nichts anderes als das Acetyl derivat des von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> durch Zusammenschmelzen von Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin mit  $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydrat und Anilin, neben anderen Verbindungen, erhaltenen sogen. Naphthindulins und geht durch Abspaltung der Acetylgruppe in dieses über.

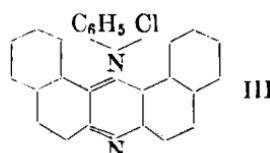
Dass dieses Naphtindulin kein wirkliches Indulin, sondern ein Aminoderivat des Phenyldinaphthazoniums ist, folgt daraus, dass es durch Behandlung seiner schwefelsauren Lösung mit Natriumnitrit und Alkohol glatt in diese neue Azonium-Verbindung übergeht. Letztere muss als die Stammsubstanz der ganzen Reihe von sogen. Naphtindulinen, welche von den genannten Forschern als Anilino-

<sup>1)</sup> W. F. Sutherst, Thèse, Genf 1899.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 332.

naphtindulin, Naphtylviolet, Naphtylblau beschrieben worden sind, angesehen werden.

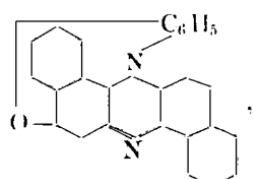
Die entsprechend Gleichung II entstandene Verbindung ist das Acetyl derivat eines Isomeren des Naphtindulins, welches als ein Amino-phenylisodinaphtazonium aufzufassen ist, da es durch Entamidiren die Salze des Phenylisodinaphtazoniums liefert. Den beiden so erhaltenen Naphtazoniumchloriden kommen die in obigen Gleichungen enthaltenen Structurformeln (Formel I und II) zu, während das dritte, theoretisch mögliche Isomere:



noch zu suchen bleibt.

Ausser vorstehenden dreien, sich von den beiden  $\alpha\beta$ -Dinaphthazinen ableitenden Azonium-Typen, müssen noch eine ganze Anzahl existiren, die sich von den isomeren Naphtazinen ableiten lassen, mit welchen wir uns jedoch einstweilen nicht zu beschäftigen brauchen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren tauscht das nach Gleichung II entstandene Product leicht die Aminogruppe gegen Hydroxyl aus, und es entstehen die blutroth gefärbten Salze des entsprechenden Oxyazoniumkörpers. In freiem Zustande existirt dieser nur in Form eines lebhaft grün gefärbten Anhydrids der Formel



welches als Dinaphthophenylprasindon (vergl. die voranstehende Mittheilung) zu bezeichnen ist.

#### Experimenteller Theil.

##### Condensation von 4-Aacetamino-1,2-naphtochinon<sup>1)</sup> mit Phenyl-*o*-naphtylendiaminchlorhydrat<sup>2)</sup>.

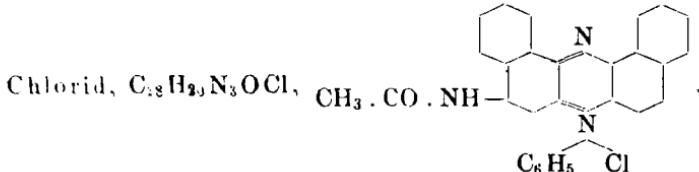
Ein Gemisch von 9 g Chinon, 10.25 g Chlorhydrat und 70 ccm 95-procentiger Essigsäure wurde in einem Kochkolben während 4 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, indem zeitweise umgeschüttelt wurde. Hierbei krystallisiert das schwerlösliche der beiden Isomeren zum grössten Theil aus; die tief roth

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3342.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1170.

gefärbte Mutterlauge enthält die Hauptmenge des leicht löslichen Isomeren. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und zur Entfernung der Mutterlauge mit Eisessig gewaschen. Um dieselben ganz rein zu erhalten, krystallisiert man zweimal aus siedendem Alkohol um, wobei die letzten Spuren des leichter löslichen Isomeren in der Mutterlauge bleiben. Um Letzteres zu gewinnen, wurde die dessen Hauptmenge enthaltende, dunkelroth gefärbte Eisessig-Mutterlauge mit 20 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit destillirtem Wasser auf  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnt. Nach zweistündigem Stehen wird von dem aus Harz und schwerlöslichen Isomeren bestehenden Niederschlag abfiltrirt, das dunkelrothe Filtrat mit festem Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem erwähnten, aus Harz und schwerlöslichem Isomeren bestehenden Niederschlag kann der Farbstoff durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Filtriren, Fällen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol gewonnen werden. Bisweilen ist den so erhaltenen Krystallisationen noch etwas von dem leichter löslichen Farbstoff beigemengt. So wurden im Ganzen 8.9 g reines schwerlösliches und 3.8 g reines leichtlösliches Chlorid erhalten, was einer Gesamtausbeute von 77 pCt. der Theorie entspricht,

Salze des Acetamino-phenyldinaphthazoniums.



In reinem Zustande bildet das aus Alkohol krystallisierte, schwerer lösliche Chlorid ziegelrothe, grünmetallisch glänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, dagegen in der Hitze in letzteren Lösungsmitteln leicht mit gelblich-eosinrother Farbe löslich sind. Diese Lösungen, besonders die verdünnte alkoholische, zeigen starke, orangegelbe Fluorescenz. Engl. Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in gelblich-eosinroth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei  $150^{\circ}$  getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_3OCl$ . Ber. C 74.75, H 4.43, N 9.36, Cl 7.89.  
Gef. „ 74.32, „ 4.54, „ 9.25, „ 7.82.

Nitrat,  $C_{28}H_{20}N_3O \cdot NO_3$ , bildet in Wasser kaum lösliche, ziegelrothe Nadeln.

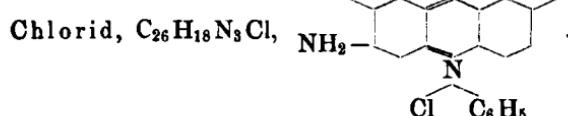
Das Platindoppelsalz, rothe, goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen, wurde zur Analyse bei  $150^{\circ}$  getrocknet.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 15.77. Gef. Pt 15.48.

Das Bichromat, ein rother, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, wurde ebenfalls bei 150° getrocknet, und analysirt.  
 $(C_{28}H_{18}N_3O)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_3$  9.96. Gef.  $Cr_2O_3$  9.82.

Salze des Amino-phenyldinaphthazoniums.

Chlorid,  $C_{26}H_{18}N_3Cl$ ,



Zur Abspaltung des Acetys aus dem Acetaminochlorid wurde dieses in alkoholischer Lösung mit ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure so lange zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit fuchsinroth geworden und keine Nuancenänderung mehr bemerkbar war. Dann wurde der grösste Theil des Alkohols verjagt, mit Kochsalz ausgesalzen, der abgesaugte Niederschlag des Chlorids wiederholt in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden. Schliesslich wurde dann das Salz aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt so dunkelrothe, glänzende Nadeln mit grünem Metallschimmer, welche in Wasser, Alkohol und Eisessig nicht sehr leicht mit fuchsinrother Farbe und prächtiger, feurigrother Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit rein dunkelblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über Olivengrün in Fuchsinroth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 125° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$ . Ber. Cl 8.71. Gef. Cl 9.04.

Das Nitrat, welches gelegentlich der Chlorbestimmung gewonnen wurde, ist in Wasser kaum löslich und krystallisiert aus Alkohol in schönen, metallgrünen Nadeln. Es wurde zur Stickstoffbestimmung bei 130° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3NO_3$ . Ber. N 12.72. Gef. N 12.94.

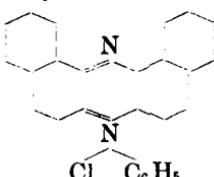
Dass die vorstehend beschriebenen Salze mit denjenigen des von Fischer und Hepp<sup>1)</sup> erhaltenen Naphtindulins identisch sind, wurde durch einen genauen Vergleich der Eigenschaften der freien Base bewiesen. Dieselbe fällt als violetter, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung des Chlorids aus, wurde abfiltrirt und zwei Mal aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert. So wurden dunkelviolette, messingglänzende Blättchen erhalten, welche, abgesehen von dem einige Grade höheren Schmelzpunkt, welcher bei 253—255° gefunden wurde (Fischer und Hepp geben 248—250° an), in sämmtlichen Reactionen mit der Naphtindulinbase der genannten Forscher übereinstimmten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 332.

Aus der folgenden Umwandlung geht hervor, dass der Körper eine Azonium-Verbindung ist und als das »Rosindulin« des Dinaphazoniums aufgefasst werden muss.

Salze des Phenyl dinaphazoniums.

Chlorid,  $C_{26}H_{17}N_2Cl$ ,



Zu dessen Darstellung kann man von dem Acetyl derivat ausgehen, welches man zunächst durch Erwärmen mit 50-prozentiger Schwefelsäure verseift. Die grüne Lösung wird dann abgekühlt und tropfenweise unter Umschütteln mit eiskalter Natriumnitrit-Lösung versetzt, bis sie violet geworden ist. Dann giesst man in dünnem Strahle unter Abkühlen in das doppelte Volum Alkohol, wobei unter Stickstoffentwickelung die Diazo-Gruppe spontan eliminiert wird. Die Lösung nimmt dabei gelbrothe Farbe und sehr starke, hellgrüne Fluorescenz an. Sobald die Gasentwickelung zu Ende ist, verdünnt man einfach mit viel Wasser und fällt das Chlorid durch Zusatz von festem Kochsalz so gut wie vollständig aus. Dann saugt man ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und fällt die orangegelbe Lösung mit Salzsäure. Das ausgeschiedene Salz ist durch einmaliges Krystalliren aus Alkohol analysenrein. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Es bildet rothbraune, goldglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem, ziemlich gut in siedendem Alkohol löslich sind. Besonders letztere Lösung zeigt eine sehr starke, an diejenige des Fluoresceins erinnernde, gelbgrüne Fluorescenz und orangerothe Farbe, welche in sehr dünner Schicht zart rosenroth erscheint. Zur Analyse wurde das Salz bei  $120^{\circ}$  getrocknet. Englische Schwefelsäure löst mit rein blauer Farbe, welche auf Wasserzusatz direct in Orangeroth übergeht.

$C_{26}H_{17}N_2Cl$ . Ber. C 79.49, H 4.33, Cl 9.04, N 7.13.

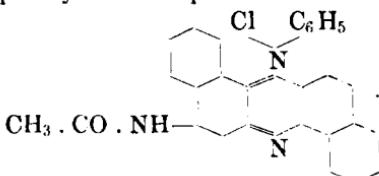
Gef. » 79.07, » 4.56, » 8.85, » 7.04.

Das Nitrat fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids durch verdünnte Salpetersäure vollständig als hell ziegelrother krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus Alkohol in zweierlei Formen, durchscheinenden, orangerothen Nadeln und undurchsichtig grünen Körnern, krystallisiert.

Das Platindoppelsalz, braune, goldglänzende Blättchen, ist in Wasser unlöslich, wurde bei  $120^{\circ}$  getrocknet und analysirt.

$(C_{26}H_{17}N_2)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 17.37. Gef. Pt 17.57.

## Salze des Acetaminophenylisodinaphthazoniums.

Chlorid,  $C_{28}H_{20}N_3OCl$ ,

Es ist dieses das leichter lösliche von den beiden Condensationsproducten aus 4-Acetamino-1,2-naphtochinon und Phenylnaphthylendiaminchlorhydrat. Aus Alkohol krystallisiert es in ziegelrothen, verfilzten Nadelchen, welche in diesem Lösungsmittel, sowie in Essigsäure und Wasser, mit dunkelrother Farbe weit löslicher sind, als das Isomere. Diese Lösungen fluoresciren nicht; englische Schwefelsäure löst mit violetblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Dunkelgrün in Roth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei  $110^0$  getrocknet.

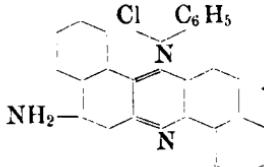
$C_{28}H_{20}N_3OCl$ . Ber. C 74.75, H 4.43, Cl 7.89, N 9.36.  
Gef. » 75.02, » 4.23, » 8.01, » 9.60.

Das Nitrat wurde gelegentlich der Chlorbestimmung als in salpetersäurehaltigem Wasser fast unlösliche, dunkelrothe Nadelchen erhalten.

Das Bichromat ist ein violetrothes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

$(C_{28}H_{20}N_3O)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_7$  9.96. Gef.  $Cr_2O_7$  9.92.

## Salze des Aminophenylisodinaphthazoniums.

Chlorid,  $C_{26}H_{18}N_3Cl$ ,

Das Chlorid des Acetylnderivates wird in möglichst wenig englischer Schwefelsäure kalt gelöst und langsam in Antheilen soviel Wasser hinzugesetzt, dass die Flüssigkeit grün wird. Die dabei frei werdende Wärme genügt nur zur theilweisen Verseifung. Um diese zu vervollständigen, wird noch 5 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von viel Wasser wird die Lösung schmutzig-blauviolet und das Sulfat des Aminokörpers krystallisiert rasch und vollständig in Gestalt dunkelgrüner Nadeln. Um daraus das Chlorid zu erhalten, löst man wiederholt in Wasser und fällt mit festem Kochsalz. Schliesslich krystallisiert man das Chlorid aus siedendem Alkohol um. Man erhält grüne Nadeln, welche sich in Alkohol mit grünblauer, in Wasser mit violetblauer Farbe ziemlich leicht

lösen. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.



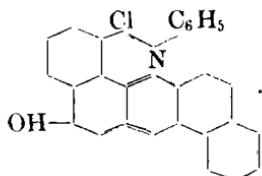
Englische Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über Reingrün und Braungelb in Violettblau übergeht.

Das Nitrat fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure in feinen, blaugrünen, in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure ganz unlöslichen Nadelchen. Aus Alkohol krystallisiert es in hübschen, grünblauen, schwach kupferglänzenden Prismen. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

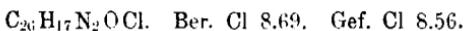


Durch Entamidiren entsteht aus den vorstehend beschriebenen blauen Salzen eine gelbe, deutlich fluorescirende Azoniumverbindung, welche jedoch noch nicht eingehender untersucht werden konnte und daher später zu beschreiben ist.

#### Salze des Oxyphenylisodinaphthazoniums.

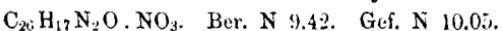


Die Salze dieses Körpers bilden sich mit theoretischer Ausbeute, wenn man die mit überschüssiger Mineralsäure versetzten Lösungen der vorstehend beschriebenen Aminoverbindungen einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man braucht letztere indessen nicht zu isoliren, sondern kocht die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Suspension des Aminosulfats, so wie man dieselbe durch Verseifen der Acetylverbindung erhalten hat, so lange, bis Alles mit fuchsinrother Farbe in Lösung gegangen ist. Lässt man nun erkalten, so krystallisiert das Sulfat der Oxyverbindung vollständig in braunrothen Nadeln, welche man absaugt und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit verdünnter Salzsäure in das Chlorid überführt. Dasselbe bildet chokoladenfarbene Nadelchen, welche in Wasser und Alkohol nicht leicht mit rein rother Farbe löslich sind. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.



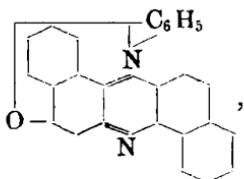
Englische Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz in Hellroth übergeht.

Das Nitrat fällt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in violetbraunen, in Wasser fast unlöslichen Nadelchen aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Base scheint nur in der Anhydridform des

Dinaphtoprasindons,



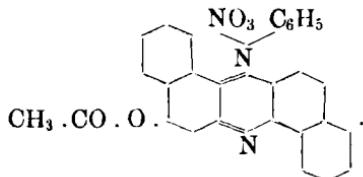
zu existiren. Letzteres scheidet sich als lebhaft smaragdgrün gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösungen seiner Salze mit überschüssigem Ammoniak oder mit Alkalicarbonaten versetzt. Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in blaugrünen glänzenden Blättchen.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknete, fein gepulverte Substanz angewendet.

$C_{26}H_{16}N_2O$ . Ber. C 83.87, H 4.30, N 7.52.  
Gef. » 84.02, » 4.79, » 7.20.

Salze des Acetoxyphenylisodinaphthazoniums.

Nitrat,



Essigsäureanhydrid wirkt auf das Prasindon unter Aufhebung der Anhydrid-Bindung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Leichtigkeit ein, indem das Acetat des Acetoxyphenylisodinaphthazoniums entsteht. Zur Darstellung des Nitrats übergiesst man 2 g Indon mit 10 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelt zeitweise um, bis Alles mit roth-gelber Farbe in Lösung gegangen ist, vermischt mit dem 10-fachen Gewicht Wasser, filtrirt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde durch ein Faltenfilter und versetzt tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure, wodurch das Nitrat krystallinisch ausfällt. Zur Reinigung wird dieses nach dem Abfiltriren in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung letzterer Operation bildet das Salz messingglänzende braunrothe Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelbrother Farbe und starker gelber Fluorescenz auflösen. Zur Analyse musste das Salz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. da es sich bei höherer Temperatur zersetzt.

$C_{28}H_{19}N_3O_5$ . Ber. N 8.38, Gef. N 8.69.

Das Platin-Doppelsalz, aus der wässrigen Lösung des Nitrats mittels Platinchlorwasserstoff gefällt, bildet gelbrothe, goldglänzende Blättchen, welche, in Wasser unlöslich, sich ohne Zersetzung bei 105° trocknen lassen.

$(C_{28}H_{19}N_2O_2)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 15.75. Gef. Pt 15.60.

Genf, 19. März 1899. Universitätslaboratorium.

137. Julius Schlinck: Zur Kenntniss des Pyrrolidins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 29. März.)

Das Pyrrolidin, welches bei der Reduction des Pyrrolins<sup>1)</sup>, des Aethylencyanids<sup>2)</sup> und des Succinimids<sup>3)</sup> entsteht, ferner aus salzaurem Tetramethylendiamin durch Destillation<sup>4)</sup> und durch Alkali aus  $\delta$ -Chlorbutylamin<sup>5)</sup> erhalten wird, ist ziemlich schwer zugänglich und daher noch wenig untersucht.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. S. Gabriel habe ich einige Versuche ausgeführt, welche auf eine bequemere Herstellungsmethode des Pyrrolidins, sowie auf die Darstellung einiger bis jetzt unbekannter Pyrrolidinderivate abzielten.

I. Pyrrolidin aus  $\delta$ -Phenoxybutylamin.

Die von S. Gabriel angegebene Darstellungsmethode geht vom Trimethylenchlorobromid,  $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , aus, das zunächst durch Cyankalium in  $\gamma$ -Chlorbutyronitril,  $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ , übergeführt und dann mit Phenolnatrium in Phenoxybutyronitril,  $C_6H_5O \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$ , verwandelt wird. Letzteres führt man durch Reduction mittels Natrium in alkoholischer Lösung in das Phenoxybutylamin,  $C_6H_5O \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$ , über, welches mit concentrirter Salzsäure bei 180–185° salzaures  $\delta$ -Chlorbutylamin,  $Cl \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$ , ergiebt. Diese Base wird durch Kali in Pyrrolidin verwandelt. Bei Wiederholung dieses Verfahrens habe ich aus 200g Trimethylenchlorobromid ca. 15 g Pyrrolidin, also nur ca. 17 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. Ich versuchte daher, diese Darstellungsweise rationeller zu gestalten.

II. Pyrrolidin aus  $\delta$ -Methoxybutylamin.

Es lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass die Abspaltung einer Oxyalkylgruppe durch Salzsäure sich leichter vollziehen würde, als

<sup>1)</sup> Ciamician und Magnaghi, Gazz. chim. 15, 483.

<sup>2)</sup> A. Ladenburg, diese Berichte 19, 782.

<sup>3)</sup> Ders. ebend. 20, 2215.

<sup>4)</sup> Ders. ebenda 20, 442.

<sup>5)</sup> S. Gabriel, ebend. 24, 3234.