

durch Aufkochen mit wenig Essigsäureanhydrid acetyliert und das in prächtig glänzenden, pfirsichblüthrothen Blättchen sich bereits in der Hitze ausscheidende Acetamino-Rosindon abfiltrirt, mit Aether gewaschen und zur Analyse bei 120° getrocknet.



Der Körper ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether mit rosindulinrother Farbe. Englische Schwefelsäure löst zu einer in dünner Schicht bei durchfallendem Licht grünen, in dicker Schicht rothen Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz zunächst braunrothviolet und durch sehr starkes Verdünnen rosafarben wird, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt zwischen 325° und 335°.

Von dem später zu beschreibenden¹⁾ 8-Acetamino-Rosindon ist das Product total verschieden, dagegen vollkommen identisch mit demjenigen Acetamino-Rosindon, welches durch kurzes Stehen an der Luft einer mit etwas Natronlauge versetzten alkoholischen Lösung von 9-Acetamino-phenylnaphthonazoniumchlorid erhalten wurde, au Zusatz von Wasser ausfiel und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden war. Nach letzterwähnter Bildungsweise ist der Körper als 9-Acetamino-Rosindon aufzufassen.

Die Identität der eintheils ausgehend von der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145°, anderentheils ausgehend vom 7-Acetamino-β-naphtochinon erhaltenen Azoniumkörper unter sich und deren Verschiedenheit von den analogen Azonium-Derivaten des 6-Acetamino-β-naphtochinons beweisen übereinstimmend für die Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° die Constitution eines 2.4.7-Trinitro-1-naphtols.

Genf, 15. September 1900. Universitatslaboratorium.

545. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff: Ueber Farbstoffe der Thioningruppe.

(Eingegangen am 9. November.)

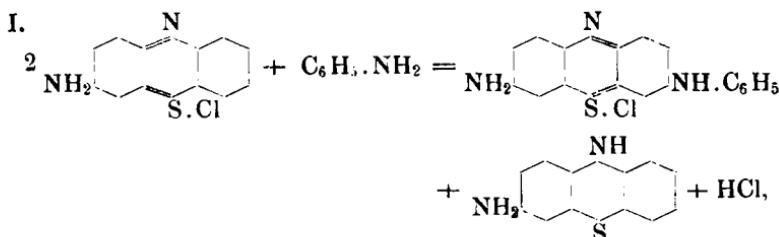
Wie wir vor einigen Jahren²⁾ gefunden haben, wirken Ammoniak, fette und aromatische Aminbasen mit grosser Leichtigkeit auf das von Berndsen³⁾ entdeckte sogenannte Imidothiodiphenylimid, welches nach neuerer Auffassung⁴⁾ rationell als 3-Aminophenazthionium (Formel I) zu benennen und als Stammsubstanz der Farbstoffe der Thionin-

¹⁾ Kehrmann und Silberstein, S. 3303.

²⁾ D. R.-P. No. 96859 vom 15. Mai 1897.

³⁾ Ann. d. Chem. 230, 103. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 2601.

und Methylenblau-Gruppe anzusehen ist, substituiren ein; und zwar wird hierbei das im nicht substituirten Benzolkern in Parastellung zum Azinstickstoff befindliche Wasserstoffatom durch den Rest des angewandten Amins ersetzt. Die Reaction entspricht beispielsweise der folgenden Gleichung:



indem sich neben dem substituirten Thionin gleichzeitig Aminothiodiphenylamin bildet. Da dieses Letztere leicht durch Luftsauerstoff in Aminophenazthionium zurückverwandelt wird, so hat man zur Vollendung der Reaction behufs Erzielung einer vollkommenen Umwandlung in substituirtes Thionin nur während einiger Zeit Luft durch die Reactionsmasse zu saugen.

Wir haben uns dieser Reaction bedient, um einige bisher unbekannte, aromatisch substituirte Thionine darzustellen und deren Eigenschaften zu studiren. Dabei hat sich gezeigt, dass die Einführung einer einzigen Phenylgruppe in die eine Aminogruppe des Thionins die gleiche tinctorielle Wirkung ausübt wie vier Methylgruppen. Das Phenylthionin, d. h. das einfach phenylirte Lauth'sche Violet, ist in seiner Nuance vom Methylenblau nicht merklich verschieden, jedoch, wie das nicht anders zu erwarten stand, eine relativ schwache Base, deren Salze zwar nicht durch Wasser, jedoch durch Ammoniak leicht zerlegt werden.

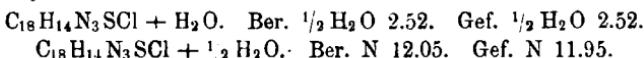
Was die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden 3-Aminophenazthioniums betrifft, so hat der Eine von uns seine Erfahrungen hierüber bereits an anderer Stelle¹⁾ mitgetheilt, sodass hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht, und wir uns auf die Beschreibung einiger von uns untersuchter Thioninderivate beschränken können^{2).}

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 230—248: W. Schaposchnikoff, »Ueber neue blaue Farbstoffe aus der Reihe der Thiazine.« Chem. Centralbl. 1900, II, 341.

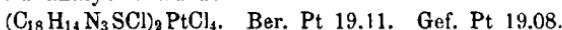
²⁾ Gemeinsam mit Hrn. Wesely habe ich das Studium des 3-Aminophenazthioniums und des Lauth'schen Violets in anderer Richtung fortgesetzt und werde demnächst über einige neue Resultate berichten.

Salze des Phenylthionins (3-Amino-6-anilino-phenazthioniums).

Chlorid. Dasselbe erhält man in Gestalt eines grün metallisch glänzenden Krystallbreies durch Verreiben von fein gepulvertem Amino phenazthionumchlorid mit der ungefähr 10-fachen Gewichtsmenge Anilin, bis sich die Masse nicht mehr weiter verdickt. Zur Reinigung saugt man ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus siedendem Alkohol um. Man erhält kleine, goldgrün glänzende Nadelchen, welche sich in heissem Wasser und in Alkohol leicht mit prächtig grünstichig blauer Farbe lösen. Diese Lösungen fluoresciren nicht merklich. Ammoniak und Alkalien färben die Lösungen violet, indem sich die Base flockig abscheidet. Dieselbe ist mit fuchsinoether Farbe in Aether löslich. Englische Schwefelsäure löst mit dunkel olivengrüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser über blau-grün in blau übergeht. Das im Exsiccatoren bis zu constantem Gewicht getrocknete Salz enthält 1 Molekül, das bei 130° getrocknete $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.



Chloroplatinat. Dieses Salz bildet einen in Wasser unlöslichen, dunkelblauen, flockigen Niederschlag, welcher bei 120° getrocknet und analysirt wurde.

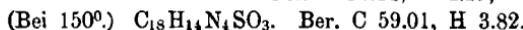


Bromhydrat. Dasselbe gleicht vollständig dem Chlorhydrat und enthält exsiccatortrocken ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser.



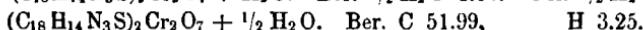
Nitrat. Dieses Salz krystallisiert recht hübsch aus Alkohol in metallgrünen Nadelchen und wird am einfachsten durch Hinzufügen von der nötigen Menge Salpetersäure zu einer siedenden alkoholischen Lösung oder Suspension der Base erhalten. Bei 110° getrocknet enthält es noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser und wird erst bei 150° wasserfrei. (Bei 110°) $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}. \quad \text{Ber. C } 57.60, \text{ H } 4.00, \text{ N } 14.93.$

Gef. » 57.84, » 4.29, » 14.83, 14.52.

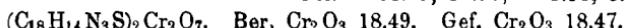


Gef. » 59.18, » 3.97.

Das Bichromat fällt auf Zusatz von wässriger Kaliumbichromatlösung zur wässrigen Lösung des Chlorids oder Nitrats in dunkelblauen, in Wasser unlöslichen Flocken aus, welche bei 120° noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser zurückhalten, das erst bei längerem Erwärmten auf 150° entweicht.



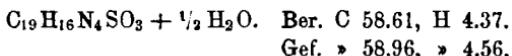
Gef. » 51.99, 51.90, » 3.58, 3.42.



Orthotolylthionin.

Chlorid. Dieses Salz wurde nach dem gleichen Verfahren wie Phenylthioninchlorid durch Verreiben von 3-Aminophenazthioniumchlorid mit Orthotoluidin erhalten. Es bildet feine, kupferglänzende Nadelchen, welche in Alkohol und in siedendem Wasser leicht mit lebhafter, grübstichig blauer Farbe löslich sind. Zur Analyse wurde daraus das

Nitrat dargestellt. Es bildet ebenfalls metallisch glänzende Nadelchen, welche bei 100° noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser zurückhalten.



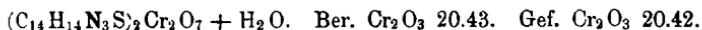
Dimethylthionin.

Das Chlorid wurde durch Einwirkung von Dimethylamin auf eine alkoholische Lösung des 3-Aminophenazthioniumchlorids, Verdunsten des Alkohols, Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Wasser und Aussalzen mit Kochsalz in Gestalt feiner Nadelchen erhalten, welche sich in Wasser mit violetblauer, in Alkohol mit rein blauer Farbe lösen. Diese Lösungen fluoresciren roth, jedoch schwächer als Lauthsches Violet. Wie ein directer Vergleich zeigte, ist der Farbstoff identisch mit dem »Gentianin« der Firma Geigy & Co. in Basel.

Das in siedendem Wasser gut lösliche, in kaltem wenig lösliche Chloroplatinat enthält, bei 110° getrocknet, kein Krystallwasser.



Das Bichromat gleicht durchaus dem Chloroplatinat und ist ebenfalls in siedendem Wasser löslich. Da dieses Salz sich bei 100° unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt, wurde es über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.



Gegenüber Alkalien und Ammoniak sind die wässrigen und alkoholischen Lösungen des Farbstoffs sehr empfindlich, indem unter Abspaltung von Dimethylamin, durch Ammoniak Thionin, durch Alkalien zuerst Dimethylthionolin und schliesslich Thionol entsteht.

Indem wir bezüglich sonstiger Einzelheiten auf die fröhre gemeinschaftliche Veröffentlichung¹⁾, sowie auf die ausführlichen Mittheilungen des Einen von uns²⁾ verweisen, mag hier schon erwähnt werden, dass die Darstellung des Diphenylthionins und analoger Substanzen aus den beschriebenen einfach substituirten Thioninen durch

¹⁾ D. R.-P. No. 96859.

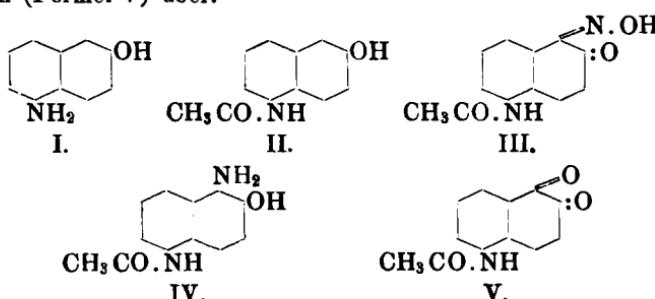
²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 230—248. Chem. Centralbl. 1900, II, 341.

Elimination der Aminogruppe und darauf folgende Behandlung mit Aminbasen von dem Anderen von uns¹⁾ bereits in Angriff genommen worden ist.

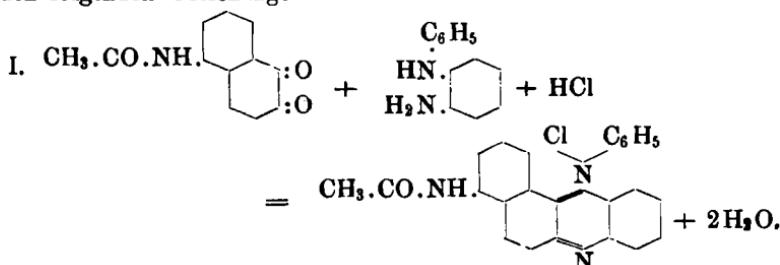
Genf, Universitätslaboratorium, und St. Petersburg, Technologisches Institut, 15. October 1900.

546. F. Kehrmann und A. Denk: Ueber 5-Acetamino- β -naphtochinon und die daraus erhaltenen Iso-Rosinduline.
(Eingegangen am 9. November.)

5-Amino-2-naphtol, Formel I, von welchem wir eine Probe dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Firma Cassella & Co. in Frankfurt a. M. verdanken, verwandelt sich unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in das Monoacetyl-derivat, Formel II. Das daraus durch Salpeterigsäure erhaltene Chinonoxim (Formel III) geht durch Reduction in das entsprechende Aminonaph-tol (Formel IV) und dieses durch Oxydation in 5-Acetamino- β -naphto-chinon (Formel V) über.



Letzteres ist das fünfte, nunmehr dargestellte der sechs theoretisch möglichen Acetaminoderivate des β -Naphtochinons. Es condensirt sich sehr glatt mit dem Chlorhydrat des Orthoaminodiphenylamins unter Bildung der beiden möglichen Acetyl-Isorosinduline, entsprechend den folgenden Gleichungen:



¹⁾ F. Kehrmann.