

Riegel, Dr. Maximilian, Berlin N.W., Perlebergerstr. 54  
(durch Carl Neuberg und Felix Ehrlich);  
Halvorsen, Dr. B. F., Charlottenburg (durch C. Liebermann und H. Simonis).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

166. Penna: Annual Report of The Pennsylvania State College, Part. I und II from January 1. 1898 to June 30. 1899.  
1062. Marpmann's illustrierte Fachlexika, Band I, Lieferung 1 und 2, Leipzig 1901.

Der Vorsitzende:  
J. H. van't Hoff.

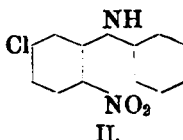
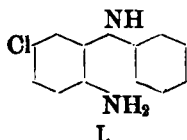
Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 168. F. Kehrmann und W. Hilby: Ueber Chlor-Derivate von Azonium-Farbstoffen. I.

(Eingegangen am 25. März 1901.)

Wir haben uns des leicht zugänglichen 5-Chlor-2-aminodiphenylamins (Formel I), welches aus dem von Laubenheimer<sup>1)</sup> beschriebenen 5-Chlor-2-nitrodiphenylamin (Formel II) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten wird, bedient, um eine Anzahl chlorirter Azonium-Farbstoffe darzustellen.



Diese haben die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass das Halogen sich im Benzolkern, in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff befindet und daher, bekannten Analogien nach, leicht gegen Amin-Reste austauschbar ist. Man konnte hoffen, mit Hülfe dieser Synthesen einerseits einige bis jetzt offen gebliebene Constitutionsfragen zu beantworten, andererseits den Einfluss des Chlors auf die Nuance hierher gehöriger Farbstoffe in einem speciellen Falle zu studiren.

Beide Hoffnungen sind in Erfüllung gegangen, indem sich zunächst zeigte, dass die durch Austausch des Chlors gegen Amin-Reste er-

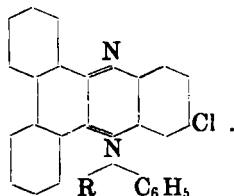
<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 771.

haltenen Producte mit anderen identisch sind, welche durch Einwirkung derselben Amine auf die entsprechenden Chlor-freien Azonium-Verbindungen früher erhalten und beschrieben worden waren. So ist das aus Chlor-phenylisonaphtophenazonium und Dimethylamin erhaltene Dimethyl-isorosindulin identisch mit dem Farbstoff aus Phenylisonaphtophenazonium und demselben Amin. Von besonderem Interesse erwies sich die Fähigkeit der erhaltenen chlorirten Rosinduline, durch Austausch des Chlors gegen Amin-Reste in Derivate des Naphtophenosafranins überzugehen, welche durch schöne blaue Nuancen und ungewöhnlich grosse Farbstärke ausgezeichnet sind.

Was schliesslich den Einfluss des Chlors auf die Nuance betrifft, so besteht derselbe durchweg in einer mehr oder weniger beträchtlichen Verschiebung des Maximums der Absorption in der Richtung nach dem rothen Ende des sichtbaren Spectrums, während in einigen Fällen eine deutliche Aufhellung im Blau hinzukommt<sup>1)</sup>. In Folge davon sind die Chlorderivate der goldgelb gefärbten Körper »Phenylisonaphtophenazonium und Flavindulin« orangerothe Farbstoffe und die gechlorten Rosinduline durchweg blautichiger als die Stammsubstanzen.

#### Experimenteller Theil.

Salze des 3-Chlor-flavindulins,



Das zu den Condensationen verwandte Chlorhydrat des 5-Chlor-2-aminodiphenylamins lässt sich leicht frei von Zinn durch Auflösen des rohen Reductionsproductes in heissem, Salzsäure-haltigem Wasser, Filtriren und Ausfällen mit rauchender Salzsäure darstellen. Man saugt nach dem Erkalten ab und trocknet auf dem siedenden Wasserbade.

10 g dieses Salzes, zusammen mit 8.2 g Phenanthrenchinon, wurden mit 80 ccm Eisessig vermischt. Die Condensation vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur und ist nach 24 Stunden vollständig. Der ziegelrothe Krystallbrei wird abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen. Das Filtrat lässt man in einer flachen Schaaale verdunsten, zieht den Rückstand mit siedendem Wasser aus und fällt aus der orangerothern Lösung mit Salpetersäure das Nitrat. Die Gesamtausbeute an Farbstoff ist so gut wie quantitativ.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Absorptions-Spectra siehe Walther Hiby, Inaugural-Dissertation. Heidelberg 1900. Buchdruckerei Hanzelky.

Chlorid,  $C_{26}H_{16}N_2Cl_2$ . Dieses Salz wird in Gestalt eines lebhaft gelblich-rothen, aus feinen Nadeln bestehenden Pulvers erhalten, welches in Wasser und Alkohol leicht mit orangerother Farbe löslich ist und aus letzterem Lösungsmittel in grossen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromats erhalten werden kann. Die violette Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser zunächst roth und dann orangegeb.

Das Nitrat krystallisirt aus Alkohol in grünglänzenden, blutrothen Prismen, welche in Wasser wenig, in sehr verdünnter Salpetersäure unlöslich sind. Es wurde zur Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_2Cl.NO_3$ . Ber. C 68.79, H 3.52, N 9.26.

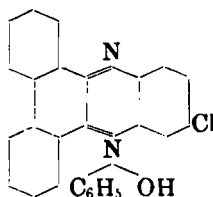
Gef. » 68.55, » 3.68, » 9.39.

Die Base fällt als gelbgrüner voluminöser Niederschlag aus der wässrigen Lösung der Salze durch Ammoniak nieder. Sie ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Ein Umkrystallisiren ist unmöglich, da hierbei Zersetzung eintritt. Die im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknete Verbindung entspricht der Formel

$C_{26}H_{16}N_2Cl.OH$ . Ber. C 76.37, H 4.72, N 6.86, Cl 8.69.

Gef. » 76.61, » 4.72, » 7.18, » 8.32.

Ein Versuch, die Base durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat der Pseudoform umzuwandeln, gelang nicht und führte zum Acetat der Azonium-Verbindung. Es liegt demnach wohl wahrscheinlich die normale Azonium-Base



vor<sup>1)</sup>.

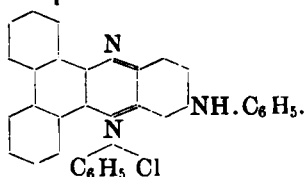
#### Einwirkung von Amin-Basen auf 3-Chlorflavindulin.

Diese Umsetzungen verlaufen meistens sehr glatt in alkoholischer Lösung, wobei Austausch des an Kohlenstoff gebundenen Chlors gegen Aminreste stattfindet. Die so erhaltenen Farbstoffe sind identisch mit denjenigen, welche früher durch Einwirkung verschiedener Amino auf Flavindulin erhalten worden sind<sup>2)</sup>. Damit ist nunmehr bestimmt bewiesen, was früher immer als sehr wahrscheinlich betrachtet worden war, dass der Angriff der Amine auf Flavindulin im Benzolkern des Phenanthrophenazins in *p*-Stellung zum dreiwertigen Azin-Stickstoff stattfindet, dass also beispielsweise das sowohl aus Flavindulin, wie

<sup>1)</sup> Bestimmter Aufschluss wird durch die Bestimmung der Leitfähigkeit sich ergeben.

<sup>2)</sup> D. R. P. No. 97639.

aus Chlor-Flavindulin mit Anilin erhaltene Anilino-Flavindulin der nachstehenden Formel entspricht:



**Einwirkung von Anilin: »3-Anilino-Flavindulin«.**

3 g Chlorflavindulinchlorid wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Anilin und 0.6 g entwässertem Natriumacetat versetzt. Durch Erhitzen verliert die Lösung ihre orangerothe Farbe und ist schliesslich rein blau gefärbt. Das Anilino-flavindulinchlorid krystallisirt beim Erkalten fast vollständig in kupferglänzenden Nadeln aus und braucht zur Reinigung nur einmal aus siedendem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt zu werden. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit dunkelblauer Farbe. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser blau. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{32}H_{22}N_3Cl$ . Ber. C 79.42, H 4.55, N 8.68.

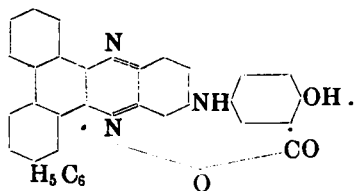
Gef. » 79.02, » 4.72, » 8.56.

Der Körper erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit einem nach den Angaben des D. R. P. No. 97639 aus Flavindulin und Anilin dargestellten Präparat.

Ferner wurde mittelst Dimethylamin sowohl aus Flavindulin, wie aus seinem Chlorderivat dasselbe, in kupferglänzenden Nadelchen krystallisirende Dimethylamino-Flavindulin erhalten. Es löst sich in Wasser mit violettblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe. Letztere Lösung geht beim Verdünnen mit Wasser über roth in blau über.

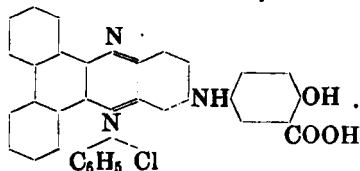
**Einwirkung von *p*-Aminosalicylsäure.**

Je 1 g *p*-Aminosalicylsäure, 2 g Chlorflavindulinchlorid und 1.2 g entwässertes Natriumacetat wurden in Alkohol gelöst und die Lösungen vereinigt. Während des Erhitzens auf dem Wasserbade verschwindet die rothe Farbe, und ein blauschwarzes Krystallpulver scheidet sich aus, das innere Salz des Substitutionsproductes, dem die folgende Formel zukommen wird:



Dieses Product ist in sämmtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, konnte daher nicht umkrystallisirt werden. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in grün übergeht, indem das Sulfat ausfällt.

Chlorid des Aminosalicyl-Derivates,



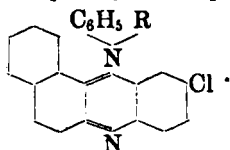
Zur Verwandlung des inneren Salzes in das Chlorid wurde seine Suspension in heissem Alkohol mit Salzsäure versetzt und die entstandene tiefblaue Auflösung schnell filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt auf Zusatz von mehr Salzsäure das Chlorid fast vollkommen in violetschimmernden Nadelchen. Diese wurden abgesaugt und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{33}H_{29}N_3O_3Cl$ . Ber. C 72.86, H 4.05, N 7.73.

Gef. » 73.17, » 4.22, » 7.97.

Zur Darstellung eines wasserlöslichen beizenziehenden Farbstoffs wurde das Product sulfonirt. Man löst es in 10-procentigem Oleum und verdünnt nach 2 Tagen mit Wasser. Die ausfallende Sulfosäure wird abfiltrirt und in Ammoniak gelöst. Diese Lösung dampft man zur Trockne und löst den Rückstand in Wasser. Man erhält mit Aluminium-Beize ein grünstichiges Blau, dagegen Grün mit Eisen-Beize.

Salze des 3-Chlor-phenylisonaphtophenazoniums,



5.5 g 5-Chlor-2-aminodiphenylamin-Base wurden mit 40 ccm Alkohol und 22 ccm 10-procentiger Schwefelsäure übergossen und unter Eiskühlung 4.5 g gepulvertes  $\beta$ -Naphtochinon hinzugefügt. Nach 7—8 Stunden wurde mit 300—400 ccm Wasser verdünnt, filtrirt und das Nitrat des Farbstoffs mit festem Natriumnitrat ausgesalzen. Aus Alkohol krystallisirt das Nitrat in braunrothen Körnern, welche in Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe löslich sind. Die Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet, wobei jedoch bereits in geringem Grade Zersetzung unter Dunkelfärbung eintrat.

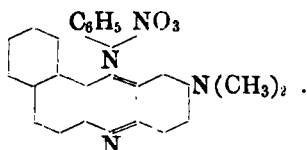
$C_{22}H_{14}N_2Cl.NO_3$ . Ber. C 65.43, H 3.48, N 10.40, Cl 8.79.

Gef. » 66.00, » 3.64, » 10.36, » 9.17.

Dass der Farbstoff sich vom Phenylisonaphtphenazonium ableitet, geht aus seinen Umsetzungen mit Amin-Basen hervor, wobei Producte erhalten werden, welche identisch sind mit den früher<sup>1)</sup> beschriebenen, durch Einwirkung von Amin-Basen auf Phenylisonaphtphenazonium erhaltenen Derivaten.

*Einwirkung von Amin-Basen auf 3-Chlorphenylisonaphtphenazonium.*

3-Dimethylamino-phenylisonaphtphenazoniumnitrat,

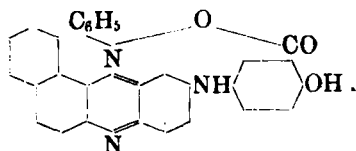


Das vorstehend beschriebene Nitrat wurde in Alkohol gelöst und mit wässriger Dimethylamin-Lösung in geringem Ueberschuss versetzt. Die nach dem Erwärmen violettblaue Lösung liess man in einer flachen Schaaale verdunsten und kochte den Rückstand wiederholt mit Wasser, dem man zuletzt einen Tropfen Salpetersäure zusetzte, aus.

Auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure zur blauen Lösung krystallisirte das Nitrat des neuen Farbstoffs in prächtig kupferglänzenden, dunkelblauen Prismen, welche sich durchaus identisch zeigten mit dem früher<sup>2)</sup> beschriebenen Farbstoff aus Phenylisonaphtphenazonium und Dimethylamin.

*Derivat der p-Aminosalicylsäure.*

0.47 g *p*-Aminosalicylsäure und 0.62 g entwässertes Natriumacetat wurden in verdünntem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 1 g Azoniumnitrat hinzugefügt. Die Mischung wurde dann zum Sieden erhitzt, wobei sie sich blau färbte. Hierauf wurde abgekühlt, wodurch das in kaltem Alkohol kaum lösliche innere Salz des Farbstoffs fast vollständig ausfiel. Mit Salzsäure liefert es in alkoholischer Suspension ein lösliches tiefblaues Salz, welches in grünschimmernden Nadeln krystallisirt. Zur Analyse wurde das innere Salz in siedendem Eisessig gelöst, durch Alkohol-Zusatz krystallinisch ausgeschieden, abgesaugt und bei 110° getrocknet. Dasselbe entspricht der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2629 [1897].

<sup>2)</sup> l. c.

$C_{29}H_{19}N_3O_3$ . Ber. C 76.14, H 4.00, N 9.19.

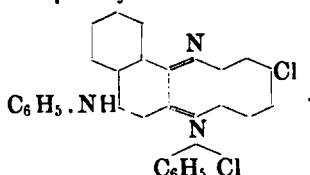
Gef. » 75.58, » 4.50, » 8.82.

Mit schwach rauchender Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche, schön blaue Sulfosäure, welche Thonerdebeize blau, Eisenbeize grün färbt.

### Ueber 3-Chlor-Rosinduline.

Diese Farbstoffe entstehen mehr oder weniger glatt durch Condensation von 5-Chlor-2-aminodiphenylamin mit Körpern vom Typus des 4-Anilino- $\beta$ -naphtochinons.

#### 3-Chlor-phenylrosindulinchlorid,



3 g 5-Chlor-2-aminodiphenylaminchlorhydrat wurden zusammen mit 2.8 g 4-Anilino- $\beta$ -naphtochinon in 50 ccm Alkohol suspendirt und auf dem Wasserbade zum beginnenden Sieden erwärmt. Sobald fast alles Chinon verschwunden ist, setzt man 2 Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzt nach  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Sieden.

Auf Zusatz von etwas Salzsäure und dem gleichen Volum Aether krystallisirt das Chlorid des Farbstoffs in metallisch glänzenden Nadeln, welche abgesaugt, mit Salzsäure enthaltendem Alkohol und dann mit Aether gewaschen und schliesslich aus reinem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält schöne dunkelgrüne Prismen, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht mit violettstichig fuchsinrother Farbe in Alkohol und Eisessig. Die Ausbeute betrug höchstens 65 pCt. Es scheint, dass in der Mutterlauge noch ein zweiter violetter Farbstoff vorhanden ist, dessen Reindarstellung jedoch nicht versucht wurde. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violetth umschlägt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei  $110^\circ$  getrocknet.

$C_{28}H_{19}N_3Cl_2$ . Ber. C 71.79, H 4.06, N 8.98.

Gef. » 71.57, » 4.15, » 8.75.

#### 3-Chlor-*p*-tolylrosindulinchlorid.

Diese Salz wurde aus 6.8 g *p*-Toluido- $\beta$ -naphtochinon und 7 g Diaminchlorhydrat genau so dargestellt wie das niedere Homologe. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine bronceglänzende Nadeln, welche in sämmtlichen Lösungsmitteln etwas leichter und mit merklich blautichigerer Nuance löslich sind als das Phenylderivat.

Auch dieses Salz wurde bei 110° zur Analyse getrocknet. Die Ausbeute betrug 67 pCt.

$C_{29}H_{21}N_3Cl_2$ . Ber. C 72.19, H 4.35, N 8.70.  
Gef. » 71.79, » 4.47, » 8.97.

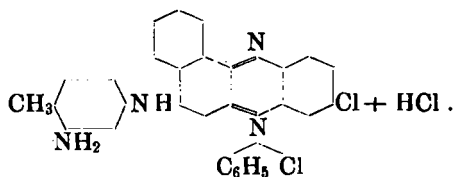
### 3-Chlor- $\beta$ -naphthyl-rosindulinchlorid.

Auch diese Verbindung wurde in analoger Art wie die beiden vorhergehenden aus 1.3 g  $\beta$ -Naphthylamino- $\beta$ -naphtochinon und 1.5 g Chlorhydrat des Diamins durch Kochen mit 250 ccm Alkohol bis zur erfolgten Auflösung erhalten.

Rothbraunes Krystallpulver, in Wasser fast unlöslich, schwer löslich mit violetter Farbe in Alkohol, etwas besser in Eisessig. Die Lösungen sind noch bläulichgrün als die der beiden vorherbeschriebenen Farbstoffe. Wegen seiner geringen Löslichkeit ist der Farbstoff schwierig vollkommen rein zu erhalten, was sich in den analytischen Resultaten der bei 120° getrockneten Substanz zeigt.

$C_{32}H_{21}N_3Cl_2$ . Ber. C 74.11, H 4.05, N 8.10.  
Gef. » 74.97, » 4.53, » 8.00.

### 3-Chlor-*m*-amino-*p*-tolyl-rosindulinchlorid-chlorhydrat,



Dieser, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen gechlorten Rosindulinderivaten in Wasser leicht lösliche, rothviolette Farbstoff wurde aus 1.7 g Chloraminodiphenylaminchlorhydrat und 2 g *m*-Toluylen-diamino- $\beta$ -naphtochinon durch Erwärmen mit 50 ccm Alkohol bis zur Auflösung dargestellt. Die Lösung liess man an der Luft verdunsten und extrahirte den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser. Die vereinigten Extracte wurden aufgeköcht, nochmals filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz und Salzsäure gefällt. Der abgesaugte braunrothe Niederschlag verwandelte sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in hübsche metallgrüne Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht mit violetter Farbe löslich sind. Die Ausbeute betrug ca. 70 pCt. der Theorie. Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle zeigte, dass ein Dichlorhydrat vorlag,

$C_{29}H_{23}N_4Cl_3$ . Ber. C 65.23, H 4.12, N 11.02.  
Gef. » 65.73, » 4.67, » 10.67,

welchem, wie besonders aus dem Resultat der nachstehenden Chlor-Bestimmung ersichtlich ist, etwas einsäuriges Chlorid beigemischt war.

$C_{29}H_{23}N_4Cl_3$ . Ber. Cl 13.31. Gef. Cl 12.50, 12.17.



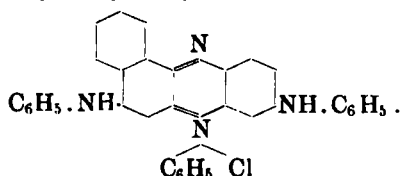
Die Analyse des gelegentlich der Chlor-Bestimmung erhaltenen Bichromats ergab für dieses die einsäurige Formel.



### Einwirkung von Aminen auf die 3-Chlor-Rosinduline.

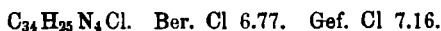
Verschiedene aromatische Amine wirken zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, auch nicht in siedender alkoholischer Lösung, leicht jedoch bei Temperaturen ein, welche im allgemeinen über  $150^\circ$  liegen, indem das Halogen meistens sehr glatt durch den betreffenden Amin-Rest ersetzt wird. Die entstehenden Derivate des Naphtophenosafranins zeichnen sich zum Theil durch recht klaren, blauvioletten bis rein indigoblauen Farbton aus, welcher dem des Krystallviolets und Triphenylrosanilins in einzelnen Fällen sehr nahe kommt. Die geringe Wasserlöslichkeit der Producte steht jedoch vielfach der technischen Verwendbarkeit im Wege.

### Diphenyl-naphto-phenosofraninchlorid,



10 g Chlorphenylrosindulin wurden mit 50 ccm Anilin bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die anfangs violetterhe Lösung färbt sich bald intensiv blau und erstarrt bereits in der Siedehitze zu einem Brei kupferglänzender Krystalle. Die Masse wird nach dem Erkalten mit Alkohol verdünnt, die Krystalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt lebhaft kupferglänzende Krystallkörner, welche in Wasser kaum, leichter in siedendem Alkohol, noch besser in Eisessig mit klarer violetter Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in blau umschlägt, indem das Sulfat ausfällt.

Zur Darstellung der Base wurde das Chlorid in siedendem Alkohol gelöst, mit etwa  $\frac{1}{3}$  des Volumens heißen Wassers versetzt und darauf sofort durch verdünnte wässrige Sodalösung gefällt. Auf Zusatz von etwas mehr Wasser krystallisirte die Base fast vollständig in grünlich messingglänzenden Nadelchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und in dem Filtrat nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade und Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor durch Silbernitrat gefällt und bestimmt.

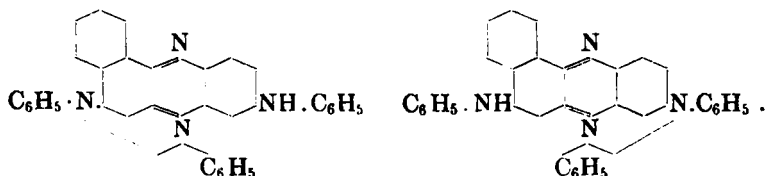


Die Base wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt und zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{34}H_{24}N_4$ . Ber. C 83.60, H 4.83, N 11.48.

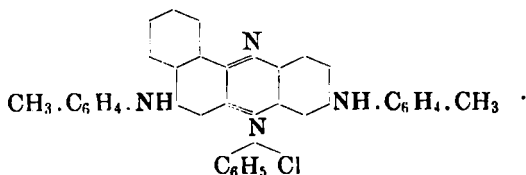
Gef. » 83.10, » 5.09, » 12.16.

Wie diese Resultate zeigen, entspricht ihre Zusammensetzung einem Anhydrid, welchem die eine oder die andere der beiden folgenden Formeln zukommen muss:



Eine Entscheidung unter diesen beiden Formeln erscheint nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse unmöglich.

Di-*p*-tolyl-naphto-phenosafraninchlorid,



Dieser prächtig blaue Farbstoff bildet sich analog dem Vorigen durch Erhitzen einer Lösung von Chlor-*p*-tolylrosindulinchlorid in geschmolzenem *p*-Toluidin zum Sieden. Die Flüssigkeit färbt sich rein blau und erfüllt sich mit messingglänzenden Krystallen, um bald darauf zum dicken Brei zu erstarren. Nach dem Erkalten wurde Alkohol zugesetzt und das nach einiger Zeit fast völlig auskrystallisirte Product abgesaugt, gewaschen und zur Reinigung einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction verläuft ganz glatt und giebt fast theoretische Ausbeuten.

Das Salz bildet broncefarbene Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Essigsäure etwas leichter löslich sind als das entsprechende Phenylderivat. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen blau.

Die mit der Darstellung der Base verbundene Chlor-Bestimmung ergab:

$C_{36}H_{29}N_4Cl$ . Ber. Cl 6.42. Gef. Cl 6.27.

Die Base krystallisirt aus Benzol-Alkohol in glänzenden metallgrünen Krystallen und wurde bei  $110^{\circ}$  zur Analyse getrocknet.

$C_{36}H_{28}N_4$ . Ber. C 83.72, H 5.42, N 10.85.

Gef. » 83.51, » 5.90, » 11.01.

Dieselbe ist, wie das niedere Homologe, ein inneres Anhydrid.

Von den beiden beschriebenen Safraninen färbt das Phenylderivat Wolle und Seide in etwas blauerer Nuance an als Krystallviolet, wohingegen das *p*-Tolylderivat fast rein blaue Töne ergibt.

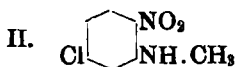
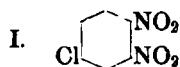
Genf, Universitätslaboratorium. 20. März 1901.

## 169. F. Kehrmann und H. Müller: Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. II.

(Eingegangen am 25. März 1901.)

In gleicher Weise wie 5-Chlor-2-amino-diphenylamin eignet sich das entsprechend constituirte 5-Chlor-2-amino-methylanilin zur Darstellung von gechlorten Azonium-Verbindungen, welche am Azonium-Stickstoff ein Methyl an Stelle des Phenyls enthalten.

Laubenheimer's 3,4-Dinitro-chlorbenzol (I) wird mittels Methylamin zunächst in 5-Chlor-2-nitromethylanilin (II) und dieses durch Reduction in Chlor-methyl-*o*-phenylendiamin [5-Chlor-2-Aminomethylanilin (III)] verwandelt.



Durch Condensation mit Chinonen vom Typus des 4-Oxynaphtochinons und 4-Amino- $\beta$ -naphtochinons wurden aus letzterer Base eine Anzahl zur Rosindulin-Gruppe gehöriger Farbstoffe erhalten, welche sich vom Methyl-naphtophenazonium ableiten.

In Betreff der Austauschbarkeit des Chlors gegen Amin-Reste zeigte sich, dass der Ersatz von Phenyl durch Methyl am Azonium-Stickstoff dieselbe bedeutend erschwert. Sind gleichzeitig eine oder mehrere Sulfo-Gruppen im Moleküle vorhanden, so scheint diese Umsetzung überhaupt nicht mehr durchführbar zu sein.

### *Experimenteller Theil,*

#### 5-Chlor-2-Nitro-methylanilin.

10 g Dinitrochlorbenzol (Laubenheimer) wurden in Alkohol (ca. 15–20 ccm) suspendirt und mit 10 g 33-procentiger Methylamin-Lösung versetzt. Die Hälfte des Methylamins kann bei Darstellungen in grossem Maassstabe zweckmässig durch Aetznatron ersetzt werden, welches in dem Maasse zugesetzt wird, wie sich Methylaminnitrit bildet. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, jedoch wird zur Beendigung derselben das Gemisch schliesslich zweckmässig auf dem Wasserbade erwärmt.