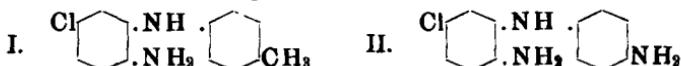


170. F. Kehrmann und S. Krazler: Ueber Chlorderivate
von Azonium-Farbstoffen. III.

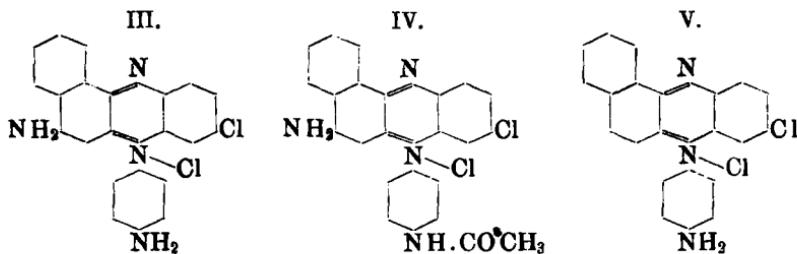
(Eingegangen am 25. März 1901.)

Zweck vorliegender Untersuchung war, zunächst einige Lücken auszufüllen, welche in der auf S. 1085 ff. mitgetheilten Arbeit von Kehrmann und Hiby geblieben waren, und sodann weitere, durch Umsetzung aus dem Laubenheimer'schen 3,4-Dinitrochlorbenzol erhältliche, chlorirte Orthodiamine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

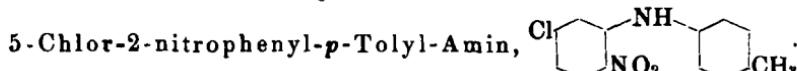
Im Besonderen wurden die Rosindulin-Derivate aus dem Chlor-p-tolyl-o-phenylen-diamin (Formel I) und dem Chlordiaminodiphenylamin (Formel II) etwas eingehender studirt und analysirt. Das aus dem



letztgenannten Diamin mit 4-Amino- β -naphtochinon erbaltene Chlormanniorosindulin (Formel III) lässt sich in Form seines Monacetyl-Derivates (Formel IV) leicht entazotiren und liefert so das Chlorderivat eines bisher unbekannten Iso-Rosindulins (Formel V), des 14. der bisher dargestellten, welches in einer der folgenden Arbeiten¹⁾ beschrieben ist.



Experimenteller Theil.

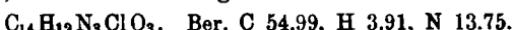


13 g Dinitrochlorbenzol (Laubenheimer), 13.5 g p-Toluidin und 5 g entwässertes gepulvertes Natriumacetat wurden gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs geschmolzene Masse kry stallinisch erstarrt war. Hierauf wurde mit Alkohol angerührt, abge saugt, gewaschen und einmal aus demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Knochenkohle umkristallisiert. Zur Darstellung eines ganz reinen Präparates zeigte sich Petroläther geeignet, aus welchem Lösungsmittel ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 126° erhalten wurden.

¹⁾ Kehrmann und Ott.



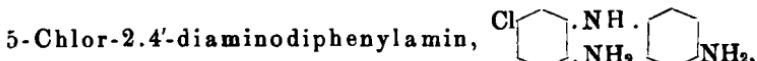
Wurde aus 1 Mol.-Gew. Chlordinnitrobenzol (Laubenheimer), 1 Mol.-Gew. Natriumacetat und 2 Mol.-Gew. *p*-Aminoacetanilid durch Erwärmen in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade dargestellt, wobei die Masse bald zu einem dicken Brei glänzend rother Krystalle wird. Dieselbe wurde abgesaugt und zur Analyse einmal aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt so gelbrothe, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol und in Essigsäure gut lösliche Nadeln vom Schmp. 221°, welche bei 110° getrocknet wurden.



Gef » 54.81, • 3.85, » 13.50.



Das Chlorhydrat dieser Base wurde durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure erhalten und durch Auflösen in siedendem Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt. Es bildet farblose Krystallblätter, welche am Licht langsam roth werden.



wird in derselben Weise, ebenfalls durch Reduction des Chlornitroacetaminodiphenylamins mit SnCl₂, Salzsäure und Alkohol erhalten. Das vorübergehend ausgeschiedene Chlorhydrat des acetylirten Amins wird durch länger fortgesetztes Erwärmen auf dem Wasserbade verseift und geht von Neuem in Lösung. Die durch geeignetes Concentriren und Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse des verseiften Zinndoppel-salzes wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnzt und das Filtrat in einem mit offenem Glastrichter bedeckten, enghalsigen Kolben durch heftiges Einkochen stark concentrirt. Man erhält dann während des Erkaltens farblose Prismen des reinen Chlorhydrates, welches abgesaugt und, nach dem Waschen mit Salzsäure, getrocknet wird. Am Lichte oxydiert es sich unter Rothfärbung.



Wir haben diesen Farbstoff aus 4-Amino- β -naphthochinon und Chlorphenyl-*o*-phenylenediamin dargestellt, um eine in der bereits mit-

getheilten Arbeit von Kehrmann und Hiby gebliebene Lücke auszufüllen.

2 g Chlorhydrat des genannten Diamins und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aminonaphthochinon wurden mit 50 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei die Componenten mit ponceauxrother Farbe in Lösung gingen, und dann bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat siedend heiss mit etwas filtrirter Kochsalz-Lösung versetzt, wobei das Chlorid des Farbstoffes sehr vollständig auskristallisiert. Dann wurde nochmals abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt so das Salz rein in messingglänzenden, granatrothen Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol mit rosindulinrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz gut lösen. Englische Schwefelsäure löst mit schwarzgrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz über reingrün in roth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet. Die Nuance ist blaustückiger als diejenige des Rosindulins. Die Chlorbestimmung wurde mit der Darstellung des Bichromates verbunden.

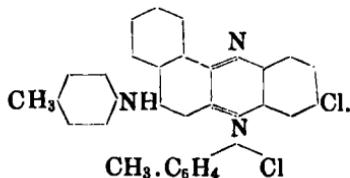
$C_{22}H_{15}N_3Cl_2$. Ber. für 1 Cl 8.91. Gef. Cl 8.81.

Das Bichromat ist ein in Wasser unlöslicher, blutrother, kry-stallinischer Niederschlag, welcher bei 100 — 120° getrocknet wurde.

$(C_{22}H_{15}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Ber. C 56.83, H 3.22, N 9.04, Cr 11.20.

Gef. » 56.58, » 3.92, » 8.99, » 11.15.

3-Chlor-6-p-Toluidino-p-To-
lylnaphophenazonium-
chlorid,

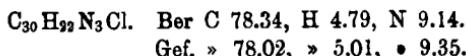


4.8 g des weiter oben beschriebenen Chlor-p-tolyl-o-phenylen-diaminchlorhydrats wurden mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. p-Toluidino-β-naphtochinon und 50 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Nachdem alles mit fuchsinrother Farbe in Lösung gegangen war, wurde etwa die Hälfte des Alkohols durch Eindampfen entfernt und die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesangt und einmal aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die resultirenden Mutterlaugen scheiden auf Zusatz von Aether weniger reine Krystallisationen ab. Das umkristallisierte Chlorid wurde in dicken, zu Drusen vereinigten, metallisch grünen, vierseitigen Prismen erhalten, welche in Wasser kaum, in Alkohol und Essigsäure leicht mit violettrother Farbe löslich sind: Englische Schwefelsäure löst gelblich-grün; auf Wasserzusatz fuchsinroth. Zur Analyse wurde das gepulverte Chlorid bei 110° getrocknet und zwar

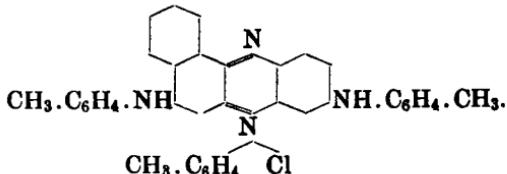
wurde aus der Lösung desselben in wässrigem Alkohol durch Natrium-carbonat die Base ausgefällt und im Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols das Chlor bestimmt.



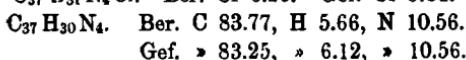
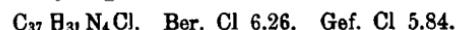
Die Base bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, messing-glänzende Nadelchen, welche der Analyse zufolge das Anhydrid sind. Sie wurde bei 110° getrocknet.



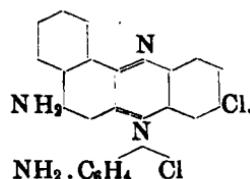
3.6-Di-*p*-toluido-
p-tolylnaphto-
phenazonium-
chlorid,



5 g des zuletzt beschriebenen Farbstoffes wurden mit 15 g *p*-Toluidin bis eben zum Sieden erhitzt. Die anfangs violette Lösung wird reinblau und scheidet goldglänzende Krystalle ab. Man lässt erkalten, versetzt mit Alkohol, saugt ab und krystallisiert einmal aus siedendem Alkohol um. Das so erhaltene Chlorid des Safranin-Farbstoffes bildet blaue goldglänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig mit indigoblauer Farbe gut löslich sind. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser violettblau. Von dem bei 110° getrockneten Chlorid wurde eine Chlor-Bestimmung und von der dabei gewonnenen Base eine Elementaranalyse gemacht.



3-Chlor-6,13-diaminophenylnaphto-
phenazoniumchlorid,



1 Mol.-Gew. des weiter vorn beschriebenen Chlor-diaminodiphenylaminchlorhydrats und 1.1 Mol.-Gew. 4-Aminonaphtochinon wurden zusammen mit der nötigen Menge Alkohol zum Sieden erhitzt, bis die ziegelrothen Partikelchen des Chinons verschwunden waren. Dann wurde die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, letztere nach 12 Stdn. abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, mit Kochsalz-Lösung gefällt und

der abgesaugte und mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So wurden dunkelbraune bronceglänzende Krystalle des reinen Chlorids erhalten, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem und in Alkohol mit dunkelrother Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt schwache braunrothe Fluorescenz. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz gelbstichig rosindulinroth, und nach dem Neutralisiren bedeutend blaustichiger. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_4Cl)_2Cr_2O_7$. Ber. 1 Cl 8.72. Gef. Cl 8.50.

Das Bichromat, welches gelegentlich der Bestimmung des Chlors erhalten wurde, bildet einen fein krystallinischen, in Wasser unlöslichen, dunkelbraunrothen Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_4Cl)_2Cr_2O_7$. Ber. C 55.05, H 3.33, Cr 10.84.

Gef. » 55.07, » 4.06, » 11.12.

Das Monoacetyl-Derivat,



des letztbeschriebenen Farbstoffes entsteht, wenn das fein gepulverte Chlorid desselben mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen wird, dass ein dünner Brei resultiert und das Gemisch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen bleibt. Die Reactionsmasse wird dann zur Zerstörung überschüssigen Anhydrids mit Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und heiß mit wässriger Chlornatrium-Lösung gefällt. Hierdurch fällt das Chlorid des Monoacetyl-Derivates als ziegelrother feinpulveriger Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhielt so rothe messingglänzende Körner, welche in Wasser leicht, schwer in Alkohol mit rother Farbe und ziegelrother Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst grün; auf Wasserzusatz wird die Lösung roth.

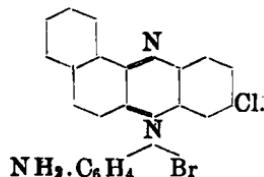
Das Bichromat bildet einen blutrothen, feinkristallinischen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{24}H_{18}N_4OCl)_2Cr_2O_7$. Ber. C 55.22, H 3.45, N 10.73, Cr 9.98.

Gef. » 55.17, » 3.45, » 10.72, » 10.09.

Wie die im Folgenden beschriebene Umwandlung beweist, ist diejenige Amino-Gruppe acetyliert, welche sich im *N*-Phenylkern befindet, da diese bei der Behandlung mit Salpetrigsäure und Alkohol intact bleibt, während die Andere eliminiert wird.

Chlor-Isorosindulin.
3-Chlor-13-aminophenylnaphto-
phenazoniumbromid,



Das vorstehend beschriebene Chlorid des Monacetyl-Derivates wurde in Wasser gelöst, und die Base mit Ammoniumcarbonat gefällt. Der anfangs flockige Niederschlag derselben verwandelt sich beim Erhitzen in der Lösung in ein rothes Krystallpulver, welches abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Dasselbe wird dann in möglichst kalter, 50-procentiger Schwefelsäure gelöst und mit wässriger Nitrit-Lösung unter Eiskühlung titriert, bis die anfangs grünblaue Lösung blutroth geworden ist. Dann wird unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung in das doppelte Volum kalten Alkohols gegossen und nach 5 Minuten zur orangegelb gewordenen Flüssigkeit etwas verdünnte Salzsäure und überschüssige concentrirte Eisenchlorid-Lösung hinzugefügt, wodurch das Eisenchlorid-Doppelsalz als anfangs flockiger, bald in kleine Krüppelchen übergehender Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, wobei das Eisen grossenteils als basisches Chlorid ausfällt, filtrirt und das Filtrat mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Der sehr vollständig ausfallende, schwere, pulvige, gelbbraune Niederschlag ist das Bromür des Acetylchlorisorosindulins. Um daraus die Acetyl-Gruppe zu entfernen, löst man in wenig kalter concentrirter Schwefelsäure, verdünnt nach dem Abblasen des Bromwasserstoffes mit Wasser bis zum Uebergang der rothvioletten Farbe der Lösung in braungelb und erwärmt nun auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz einiger Tropfen Wasser, bis keine Änderung der Farbe mehr eintritt. Schliesslich verdünnt man mit soviel Wasser, dass die Schwefelsäure etwa 5—10-procentig wird, neutralisiert theilweise mit Ammoniumcarbonat-Lösung und sättigt schliesslich wieder mit festem Bromnatrium. Das ausgefallene Bromid des Verseifungsproduktes wird abgesaugt, mit ganz wenig Wasser gewaschen, in siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoff gelöst, filtrirt und heiß mit etwa dem halben Volum filtrirter, concentrirter, wässriger Bromnatrium-Lösung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen ist das Bromid des Farbstoffes fast vollständig in schwarzgrün-metallisch glänzenden, kleinen Prismen auskristallisiert. Dieselben werden abgesaugt und durch Waschen mit kaltem Wasser von dem anhängenden Bromnatrium befreit. Zur Brom-Bestimmung, welche in bekannter Weise mit der Darstellung des Bichromates verbunden wurde, wird das gepulverte Salz bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{15}N_3ClBr$. Ber. Br 18.33. Gef. Br 17.96.

Aus Wasser krystallisiert das Salz entweder in orangegelben feinen Blättchen, oder, bei langsamer Abscheidung, in ziemlich dicken, dunkel-metallisch-grünen Körnern oder Prismen. Es ist in heissem Wasser mit bräunlich-orangegelber, in Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich; diese Lösungen schmecken deutlich bitter und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in orangegelb und durch Neutralisiren in bräunlichgelb übergeht. Die Nuance des Farbstoffes ist im Allgemeinen von derjenigen des nicht substituirten Phenylnaphophenazoniums wenig abweichend. Es bestätigt sich auch hier die in anderen Fällen beobachtete Gesetzmässigkeit, dass die Einführung von Amin-Resten in das am Azonium-Stickstoff gebundene Phenyl die Farbe der Azoniumkörper nur wenig beeinflusst. Immerhin wird in diesem Falle die Erscheinung durch die Gegenwart des Chlors im Benzolkern, wenn auch jedenfalls nicht bedeutend, mitbeeinflusst. Letzteres gilt indessen nicht mehr für das später beschriebene Isomere des Rosindulins.

Das Bichromat bildet einen in Wasser fast unlöslichen, dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag. Es wurde bei 120° getrocknet und analysirt.



Gef. » 56.57, » 3.51, » 11.49.

Der zuletzt beschriebene Farbstoff ist isomer mit dem weiter oben beschriebenen 3-Chlor-Rosindulin.

G e n f , den 20. März 1900.

Universitäts-Laboratorium.

**171. L. Marchlewski und J. Sosnowski: Zur Kenntniss
des Isatins und seiner Derivate.**

VI. Mittheilung: Ueber Cumarophenazine.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 27. März 1901.)

Wie in einer der nächsten Mittheilungen bewiesen wird, muss dem Verseifungsproduct des Condensationsproductes von Acetylisatin und *o*-Phenylendiamin eine andere Constitution zugeschrieben werden als die bis jetzt angenommene. Der Körper ist nicht *o*-Aminophenimesatin¹⁾, sondern *o*-Aminophenylhydroxychinolin. Die Zweifel, welche bezüglich der ersteren Constitutionsformel erweckt wurden, stützten sich unter Anderem auf die von dem Einen von uns ge-

¹⁾ Diese Berichte 29, 200 [1896].