

wird das Anhydro-2.4 dimethyl-7.8-disacetoxy-[1.4-benzopyranol], nach dem Trocknen im Vacuum und im Wasserstoffstrom, als gelblich-weisses, amorphes Pulver erhalten, dem dieselben Eigenschaften zukommen, wie den beiden anderen, bereits beschriebenen Acetylpyranolen.

0.1240 g Subst.: 0.2965 g CO<sub>2</sub>, 8.0576 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.7, H 5.1.

Gef. » 65.2, » 5.2.

### 189. F. Kehrman und J. Eichler<sup>1)</sup>: Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

In dem Patent No. 97639 sind einige Farbstoffe kurz beschrieben, welche durch Einwirkung von verschiedenen Aminobasen auf Flavindulin und Naphtoflavindulin erhalten werden. Wie in einer der früheren Mittheilungen<sup>2)</sup> gezeigt ist, tritt bei der Einwirkung der Amine auf Flavindulin der Aminrest in den Benzolkern in *p*-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff des Azinringes. Dass das Naphtoflavindulin<sup>3)</sup> im Naphtalinkern angegriffen wird, wobei dann Derivate des Phenanthrorosindulins entstehen, dürfte aus Nachstehendem zur Genüge hervorgehen.

Wir haben ferner die Nitrirung des Flavindulins und Naphtoflavindulins studirt, die erhaltenen Nitrokörper reducirt und die so erhaltenen grünen Farbstoffe mit denjenigen verglichen, welche früher aus Mononitro- resp. Dinitro-Phenanthrenchinon erhalten und von Kehrman und Kikine<sup>4)</sup> beschrieben worden sind.

Aus dem Flavindulin entstehen bei nur kurze Zeit, 5–10 Minuten, andauernder Einwirkung rauchender Salpetersäure mindestens drei verschiedene Mononitroderivate, von denen eines in reinem Zustande isolirt werden konnte. Dasselbe ist mit keinem der bisher bekannten Mononitroflavinduline identisch und liefert durch Reduction ein schön grün gefärbtes, ebenfalls bisher nicht erhaltenes Amino-flavindulin. Da sich das in der Nitrirungs-Mutterlauge enthaltene Gemisch durch Krystallisation nicht trennen liess, wurde es ebenfalls reducirt. Aus dem Reductionsproduct gelang es, ohne besondere Schwierigkeit, zwei weitere Amino-flavinduline zu isoliren, von denen das eine, in relativ grosser Menge erhalten, mit dem von Kehrman und Kikine<sup>4)</sup> beschriebenen identificirt werden konnte. Das andere,

<sup>1)</sup> Vergl. Josef Eichler: Dissertation. Genf. W. Kündig & Sohn. Vieux Collège. <sup>2)</sup> Kehrman und Hiby, S. 1085.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1183 [1887]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 2633 [1899].

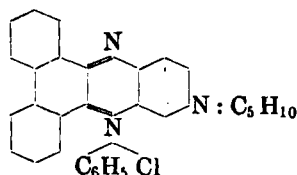
ein bisher unbekanntes Isomeres, wurde in so geringer Menge erhalten, dass seine Untersuchung noch nicht ausgeführt werden konnte.

Aus dem Naphtoflavindulin entsteht selbst bei gemässiger Einwirkung von Salpetersäure ein derartig complexes Gemisch verschiedener Nitroproducte, dass auch deren Trennung bisher nicht durchgeführt werden konnte.

Lässt man die Salpetersäure während 12 Stunden bei 0° auf Flavindulin einwirken, so entsteht ebenfalls ein kaum trennbares Gemisch, aus welchem nur ein Dinitroflavindulin isolirt werden konnte, welches von dem bisher beschriebenen<sup>1)</sup> verschieden ist.

### Experimenteller Theil.

3-Piperidino-flavindulin,



5 g Flavindulinchlorid wurden in 10 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol [heiss gelöst, abgekühlt, mit der doppelten theoretischen Menge Piperidin versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die sich zunächst grün färbende Lösung wird rasch dunkelblau. Durch Einblasen von Dampf wird nun das überschüssige Piperidin und [der Alkohol entfernt, die blaue Lösung von einer harzigen Ausscheidung abfiltrirt und diese noch wiederholt mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure ausgezogen. Auf Zusatz von viel gesättigter Kochsalzlösung zu den vereinigten Filtraten erstarren diese zu einem Brei kupferglänzender Krystalle, welche abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und durch wenig Salzsäure nochmals ausgeschieden werden. Man erhielt so lebhaft kupferglänzende, dunkelblaue Nadelchen, welche in kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Diese Lösungen sind indigoblau und zeigen anscheinend keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst orange-gelb wird und auf Zusatz von viel Wasser über grün in dunkelblau übergeht. Zur Analyse<sup>2)</sup> wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

$C_{31} H_{29} N_3 Cl + H_2 O$ . Ber. Cl 7.19, C 75.38, H 5.67.

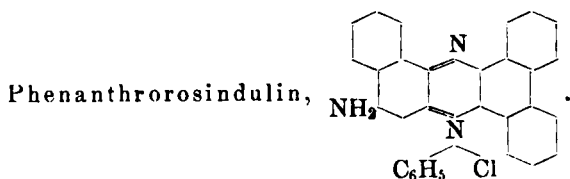
Gef. » 6.55, » 75.31, 75.55, » 6.23. 6.09.

<sup>1)</sup> l. c.      <sup>2)</sup> Die in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Eichler ausgeführt.

Die Analyse des gelegentlich der Chlor-Bestimmung erhaltenen und bei 110° getrockneten Bichromats, eines blaugrünen, in Wasser unlöslichen, flockig krystallinischen Niederschlages, ergab:

(C<sub>31</sub> H<sub>26</sub> N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Cr<sub>2</sub> O<sub>7</sub>. Ber. N 7.65, Cr 9.50.  
Gef. » 7.96, » 9.40.

Salpetersäure fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids ein schwer lösliches Nitrat in Gestalt kupferglänzender Nadelchen. Tannirte Baumwolle wird in Indigo-blauen, Säure- und Seifen-echten Tönen angefärbt, jedoch besitzt der Farbstoff wegen geringer Lichtechtheit kein technisches Interesse.



Dieser schön fuchsinrothe Farbstoff entsteht recht glatt durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft auf eine alkoholische Lösung von Naphtoflavindulinchlorid. Letzteres wurde durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Phenyl-*o*-naphtylendiaminchlorhydrat in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und durch Auflösen des abgesaugten Condensationsproductes in Wasser, Filtriren und Fällen mit etwas Kochsalzlösung gereinigt.

Zur Darstellung des Rosindulin-Derivates wurden 5 g in 80-procentigem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit gleichzeitig Ammoniak-Gas und Luft in langsamem Strome eingeleitet, wobei sich dieselbe bald dunkelroth färbt. Sobald keine Zunahme der Intensität der Farbe mehr stattfindet, wird das gelöste, überschüssige Ammoniak durch einen kräftigen Luftstrom entfernt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, stark mit siedendem Wasser verdünnt und der Alkohol mit Dampf abdestillirt. Man filtrirt siedend ab, zieht den ungelösten Rückstand mehrmals mit angesäuertem Wasser aus und versetzt die sämmtlichen vereinigten Filtrate mit 10–20 ccm starker Salzsäure. Das nach dem Erkalten in Gestalt eines halb gelatinösen, halb krystallinischen Niederschlages ausgeschiedene Chlorid saugt man ab und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält prächtige, zoll-lange, zu Drusen vereinigte, dunkelrothe Prismen von charakteristischem Bronceglanz, welche in kaltem Wasser kaum, etwas mehr in siedendem, leicht aber in Alkohol mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Letztere Lösung zeigt schwache, dunkelrothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über braungelb in roth übergeht. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110–120° getrocknet.

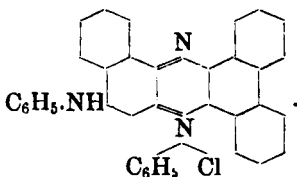
$C_{30}H_{20}N_3Cl$ . Ber. C 78.68, H 4.37, N 9.18, Cl 7.76.

Gef. » 78.55, » 5.20, » 9.03, » 7.95.

Das als dunkelrother, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhaltene Bichromat wurde zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet.

$(C_{30}H_{20}N_3)_2Cr_2O_7$ . Ber. Cr 9.81. Gef. Cr 9.81.

Phenanthrophenylosindulin,



5 g Naphtodavindulinechlorid wurden in Alkohol von 80 pCt. gelöst, 10 g Anilin hinzugefügt und das Gemisch nach 24-stündigem Stehen in einer Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Den Rückstand zieht man wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Alkohols aus, concentrirt die vereinigten Extracte und versetzt mit etwas Salzsäure, worauf nach einigem Stehen das Chlorid des Farbstoffes auskrystallisirt. Dieses wird abgesaugt und aus siedender, alkoholischer Lösung durch Zusatz von etwas Salzsäure von Neuem ausgeschieden. Es bildet prächtig kupferglänzende, grosse, dunkelviolette Krystalle, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind, sich dagegen gut in Alkohol und Essigsäure mit violetter Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst schmutzig blau, wenig Wasser färbt grün, während durch viel Wasser das darin unlösliche Sulfat als violettblauer Niederschlag unter Entfärbung der Lösung ausfällt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei  $110^\circ$  getrocknet.

$C_{36}H_{24}N_3Cl$ . Ber. C 80.97, H 4.49, N 7.87.

Gef. » 80.99, » 4.83, » 8.25,

#### Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Flavindulin.

Behufs Vermeidung von Nebenreactionen wurde das Nitrat des Farbstoffes durch Ausfällen der klar filtrirten, wässrigen Lösung des Chlorids mittels verdünnter Salpetersäure, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen des ziegelrothen, krystallinischen Niederschlages dargestellt.

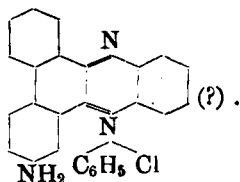
Je 5 g desselben wurden unter Kühlen mit Eis in 20 ccm stärkster, abgeblasener Salpetersäure rasch portionsweise eingetragen und die anfangs blutroth, nach 5 Minuten orangeroth gewordene Lösung auf 50 g zerkleinertes Eis gegossen.

Das anfangs ölförmige, durch Reiben schnell krystallisirende Product wurde abgesaugt, mit Eiswasser etwas gewaschen und mit der gerade ausreichenden Menge kochenden Alkohols in Lösung ge-

bracht. Während des Erhaltens der gelben Lösung beginnt bereits eine Krystallisation strohgelber, glänzender Prismen, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach einigen Stunden werden diese abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und zur vollständigen Reinigung nochmals aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten andere Nitrokörper, von denen weiter unten die Rede sein wird. Die gereinigten Krystalle sind das Nitrat eines bisher unbekannten Nitroflavindulins. Sie sind in Wasser und kaltem Alkohol wenig, etwas besser in siedendem Alkohol mit strohgelber Farbe löslich und werden durch Kochen mit reinem Wasser zersetzt. Englische Schwefelsäure löst schmutzig bluthroth, auf Wasserzusatz citronengelb. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110—120° getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_3O_4$ . Ber. N 12.06. Gef. N 12.20.

Aminoflavindulin,



Entsteht durch Reduction des eben beschriebenen Körpers. Das Nitrat wird in wässrigem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und eine Auflösung der 1½-fachen theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure hinzugefügt, welche unter der Voraussetzung berechnet ist, dass die Reduction bis zum Leukoamin-körper fortschreitet. Der anfangs entstehende, rothbraune, krystallinische Niederschlag des Leukonitrokörpers verschwindet bei fortschreitendem Kochen, und es entsteht eine klare, grünliche Lösung, welche bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingedampft und dann mit viel Salzsäure verdünnt wird. Das als grünlich- oder gelblich-graues Krystallpulver ausgeschiedene Zinndoppelsalz des Leukokörpers wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in der gerade hinreichenden Menge Alkohol siedend gelöst und mit einer concentrirten Eisenchloridlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Während des Erhaltens krystallisirte aus der tief dunkelgrünen Lösung das Eisenchlorür-Doppelsalz des Farbstoffes in kurzen, glänzenden, grünscharzen Prismen fast vollkommen aus. Diese wurden abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen, in Wasser unter Erwärmen gelöst, abgekühlt, mit so viel wässriger Natriumacetatlösung versetzt, dass dieses zur Bindung des Chlors ausreichte, und schliesslich mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Das als grünscharzer, anfangs harziger, durch Reiben krystallisirender Niederschlag ausgeschiedene Bromid wird nochmals in heissem Wasser

gelöst, filtrirt und mit gesättigter Bromnatrium-Lösung versetzt. Das nunmehr fast reine Salz wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, glänzende, dicke, dunkelgrüne Prismen, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit gelblich grüner Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe, welche auf Wasserzusatz citronengelb und nach dem Neutralisiren gelbgrün wird.

Das Chlorid wurde genau wie das Bromid aus dem Eisendoppelsalz unter Verwendung von Chlornatrium erhalten, gleicht demselben in allen Stücken und unterscheidet sich davon nur durch bedeutendere Löslichkeit. Es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$ . Ber. Cl 8.71. Gef. Cl 8.70.

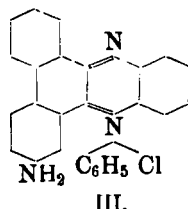
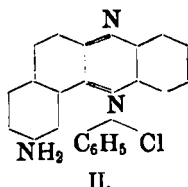
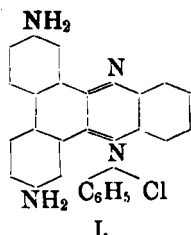
Das Bichromat, gelegentlich der Chlor-Bestimmung erhalten, ist ein krystallinischer, dunkelolivengrüner, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher bei 120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 65.00, H 3.75, N 8.75, Cr 10.83.  
Gef. » 64.95, » (verunglückt), » 8.80, » 11.35.

Das Platin-Doppelsalz gleicht ganz dem Bichromat und wurde wie dieses analysirt.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 16.92. Gef. Pt 16.42.

Das vorstehend beschriebene Aminoflavindulin besitzt grosse Aehnlichkeit einerseits mit dem von Kehrman und Kikine<sup>1)</sup> beschriebenen Diaminoflavindulin der folgenden Formel I, andererseits mit dem durch Nitriren und Reduction des Phenylisonaphtophenazoniums als Hauptproduct erhaltenen Isorosindulin, für welches die Constitutionsformel II kürzlich bewiesen worden ist<sup>2)</sup>, während es mit den übrigen bisher bekannten, im Naphtalin-Kern amidirten Isorosindulinen keine Verwandtschaft erkennen lässt.

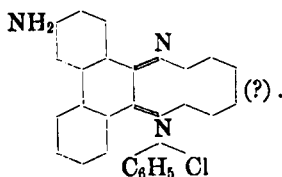


Man kann demselben daher die zum mindestens sehr wahrscheinliche Constitutionsformel III zuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2636 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1546 u. 3277 [1900].

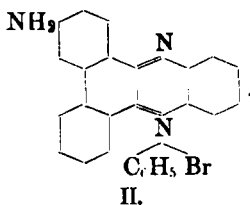
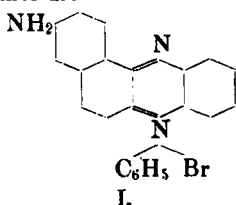
Aminoflavindulin,



Da die in der Mutterlauge von der Alkohol-Krystallisation des rohen Nitroflavindulins enthaltenen Nitate sich durch fractionirte Krystallisation nicht trennen liessen, so wurde diese Mutterlauge eingedampft und die genügend concentrirte Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure in der beschriebenen Art mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Nachdem das braunrothe Zwischenproduct in Lösung gegangen war, schied sich bereits in der Hitze ein Leuko-Zinndoppelsalz in sehr schwer löslichen, glänzenden, hellgrauen Blättchen aus. Man liess erkalten, saugte ab und concentrirte das Filtrat stark. Von dem schwer löslichen Zinndoppelsalz ist weiter unten die Rede. Das genügend concentrirte Filtrat erstarrte zum Krystallbrei, welcher ebenfalls abgesaugt wurde. Schliesslich wurde die davon erhaltene Mutterlauge mit viel verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch von Neuem eine beträchtliche Ausscheidung erhalten wurde.

Die so erhaltenen, beiden leichter löslichen Fractionen des Leuko-Körpers erwiesen sich durch die Resultate der Oxydation als identisch und nahezu einheitlich. Die heiss bereiteten, alkoholischen Lösungen derselben lieferten auf Zusatz von Eisenchlorid in genügendem Ueberschuss zolllange, haarfeine, dunkelgrüne Nadeln eines Eisenchlorürdoppelsalzes, welches in der beschriebenen Art in das Bromid übergeführt wurde. Dieses zeigte sich durchaus identisch mit dem früher beschriebenen Monaminoflavindulin aus Nitrophenanthrenchinon und Orthoaminodiphenylamin<sup>1)</sup>.

Was nun die Constitution dieses Farbstoffes betrifft, so spricht der Umstand, dass derselbe eine weitgehende Aehnlichkeit mit dem Isorosindulin der folgenden Formel I<sup>2)</sup> zeigt, mit Entschiedenheit für die Formel II.



während die beiden früher<sup>3)</sup> bevorzugten Formeln stark an Wahrscheinlichkeit verlieren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2635 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3307 [1900].

<sup>3)</sup> l. c.

Was endlich das nur in sehr geringer Menge erhaltene, schwer lösliche Leuko-Zinndoppelsalz betrifft, so konnte dasselbe leicht in ein Bromid übergeführt werden, dessen Lösungen eine blaugrüne Farbe besitzen. Leider reichte die davon bisher erhaltene Menge nicht zur weiteren Untersuchung.

Genf, den 27. März 1901.

Universitäts-Laboratorium.

# 190. F. Kehrman und B. Guggenheim: Zur Kenntniss der Fluorindine.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

Die bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse zeichnen sich zwar durch prächtige Färbungen und hervorragende Krystallisationsfähigkeit bei grosser Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus; indessen hat einerseits ihre zu geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, andererseits ihre Säure- und Seifen-Unschtheit ihrer Anwendung als Farbstoffe bisher hindernd im Wege gestanden. Vom chemischen Standpunkte aus müssen diese Eigenschaften mit der Abwesenheit ausgeprägt basischer oder auch saurer Atomgruppen in den bisher bekannten Fluorindinen zusammenhängen, und man konnte voraussehen, dass werthvollere Farbstoffe resultiren würden, sobald die Einführung derartiger Gruppen gelungen war.

Von der mitgetheilten Ueberlegung ausgehend, haben wir die nachstehend beschriebenen Versuche ausgeführt, welche, wenn auch das gewünschte Ziel noch nicht ganz erreicht werden konnte, wenigstens einen ersten Schritt nach vorwärts auf dem bisher wenig durchforschten Gebiete bedeuten.

Nachdem sich gezeigt hatte<sup>1)</sup>, dass in den aus Laubenheimerschem Chloraminodiphenylamin dargestellten Azoniumverbindungen das Halogen verhältnissmässig leicht durch Reste aromatischer und fetter Amine ersetzt werden kann, konnte man hoffen, auf ähnliche Weise Amin-Reste auch in diejenigen Fluorindine einzuführen, welche mittels desselben Chlor-*o*-phenylendiamins nach Art der bisher beschriebenen Fluorindin-Synthesen aus Orthodiaminen erhalten werden sollten.

Die Durchführung dieser Idee ist in einigen Fällen ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, und die erhaltenen Anilino-Fluorindine gehören zu den schönsten Substanzen, die wir kennen, zeigen jedoch leider nicht diejenigen Eigenschaften in ausreichendem Maasse,

<sup>1)</sup> Kehrman und Hiby, S. 1085.