

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-Unrechtheit 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.

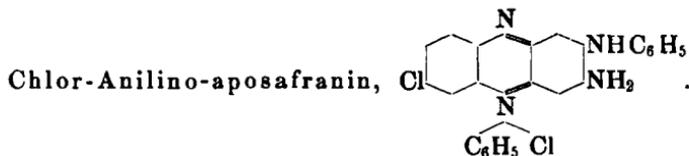
Nachdem sich gezeigt hatte¹⁾, dass in den aus Laubenheimerschem Chloraminodiphenylamin dargestellten Azoniumverbindungen das Halogen verhältnissmässig leicht durch Reste aromatischer und fetter Amine ersetzt werden kann, konnte man hoffen, auf ähnliche Weise Amin-Reste auch in diejenigen Fluorindine 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,

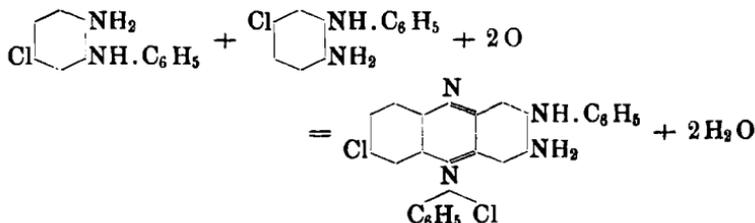
¹⁾ Kehrman und Hiby, S. 1085.

die zur Verwendung der Producte als Farbstoffe unerlässlich sind, wenn auch im Vergleich mit den übrigen ein Fortschritt unverkennbar ist.

Ein anderer, von uns eingeschlagener Weg geht über die Nitro-Fluorindine, welche zu Amino-Fluorindinen reducirt werden sollten. Wir sind indessen in der Verfolgung dieses Gegenstandes bisher nur zur Darstellung einiger Nitro-Fluorindine gelangt, während deren Reduction noch nicht oder doch kaum studirt worden ist.



Dieser Farbstoff entsteht durch Oxydation von Chloraminodiphenylamin mit Eisenchlorid in gleicher Weise wie aus *o*-Aminodiphenylamin das Anilino-aposafranin entsteht. Er ist bereits vor mehr als 10 Jahren von O. Ernst¹⁾ erhalten, indessen seiner Natur nach nicht erkannt worden. Nachdem das Oxydationsproduct des *o*-Aminodiphenylamins, dank seiner Synthese aus Aposafranin und Anilin, als Anilino-aposafranin erkannt war, konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass hier ein Chlorderivat des Letzteren vorlag. Da der Entdecker des Farbstoffs denselben nicht analysirt hat, so haben wir zunächst diese Lücke ausgefüllt, und hierdurch festgestellt, dass die Bildung desselben in analoger Weise, wie diejenige des Anilino-aposafranins erfolgt, entsprechend der Gleichung:



Zur Darstellung wurde die kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats des Diamins so lange unter Rühren tropfenweise mit concentrirter wässriger Eisenchloridlösung versetzt, bis dieselbe zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war und erneuter Zusatz des Oxydationsmittels keine Vermehrung der Ausscheidung bewirkte. Nun wurde abgesaugt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Da sich zeigte, dass die Krystalle ein Eisendoppelsalz darstellten, wurden dieselben in siedendem Alkohol gelöst, mit Ammoniak bis zur schwach

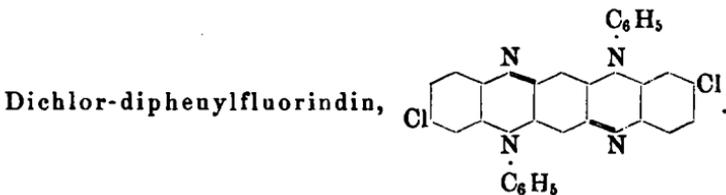
¹⁾ Diese Berichte 23, 3426 [1890].

alkalischen Reaction versetzt und siedend filtrirt. Während des Abkühlens krystallisirte die reine Base in compacten, pechscharzen, stark glänzenden, tafelartigen Formen. Zur Verwandlung in das reine Chlorür braucht man nur deren siedende, braunrote, alkoholische Lösung mit Salzsäure bis zur dunkelrothen Färbung zu versetzen und zur Krystallisation einzudampfen. Das Salz krystallisirt dann während des Abkühlens in grünlich metallglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in siedendem und in Alkohol mit blutrother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst bräunlichroth; auf Zusatz von wenig Wasser schlägt die Farbe in rothviolett um und bleibt so auch bei starkem Verdünnen. Ammoniak und Carbonate fällen die Base als in Wasser unlöslichen, braunrothen, krystallinischen Niederschlag. Base und Chlorid wurden zur Analyse bei 110—120° getrocknet¹⁾.

$C_{24}H_{18}N_4Cl_2$. Ber. 1 Cl 8.18. Gef. 1 Cl 8.21.

$C_{24}H_{17}N_4Cl$. Ber. C 71.45, H 4.53, N 14.09, Cl 8.93.

Gef. » 72.65, » 4.67, » 13.94, » 9.24.



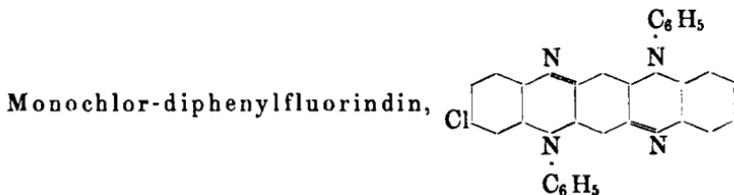
1 g Chloranilino-aposafrafinchlorid, 0.5 g Laubenheimer'sches Diamin und 10 g Benzoësäure wurden innig gemischt und in einem kleinen Kolben im Paraffinbade rasch bis zum Sieden der Benzoësäure erhitzt. Die nach einigen Minuten rein blau gewordene Schmelze wurde noch heiss in eine durch kaltes Wasser gekühlte Porzellanschale gegossen, nach dem Erstarren gepulvert, mit etwa 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, mit etwas Ammoniak versetzt, um die Salzsäure zu neutralisiren und der Niederschlag der Fluorindin-Base abgesaugt. Zur Reinigung löst man denselben in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und versetzt die siedende blaue Lösung vorsichtig mit Ammoniak, wobei das schwach basische Dichlorfluorindin zuerst ansfällt, während einige Nebenproducte zunächst in Lösung bleiben und durch mehr Ammoniak ebenfalls niedergeschlagen werden können. Der abgesaugte Niederschlag wird nochmals in Alkohol und Salzsäure heiss gelöst und die blaue Lösung zur Krystallisation eingedampft. Man erhält prächtig kupferfarbene Schuppen des Dichlorhydrats oder, bei Gegenwart von wenig Salzsäure, messing-

¹⁾ Die in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Guggenheim ausgeführt.

glänzende Nadeln des Monochlorhydrats, welche sich in Wasser fast nicht, leicht dagegen in Alkohol mit rein blauer Farbe und rother Fluorescenz auflösen. Englische Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe. Versetzt man die siedend heisse, alkoholische Lösung mit Ammoniak, so entfärbt sich die zunächst roth gewordene Flüssigkeit sehr rasch vollständig, indem die Base in violettgrauen Nadelchen unlöslich ausfällt. Dieselbe wurde zur Analyse bei 120° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°.

$C_{30}H_{18}N_4Cl_2$. Ber. C 71.29, H 3.56, N 11.09, Cl 14.06.
Gef. » 71.12, » 3.87, » 11.49, » 13.90.

Die Base des Dichlordiphenylfluorindins ist in den bekannten Lösungsmitteln nur spurenweise auflöslich, konnte daher nur in Gestalt ihrer gut krystallisirenden Salze gereinigt werden.



Wurde nach demselben Verfahren erhalten, wie das Dichlorderivat, unter Ersatz des Laubenheimer'schen Diamins durch Orthoaminodiphenylamin. Die blaue alkoholische Lösung der Schmelze wurde mit wässrigem Ammoniak schwach alkalisch gemacht, die Fluorindin-Base abgesaugt, in Alkohol und etwas Salzsäure siedend gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Auch hier erhält man je nach der zugesetzten Säuremenge ein kupferrothes Dichlorhydrat oder ein messingfarbenes Monochlorhydrat, während ein zur Reihe der Isofluorindine¹⁾ gehörender Farbstoff, dessen Base grün gefärbt ist, in den Mutterlaugen bleibt. Falls das Chlorhydrat desselben mitauskrystallisirt, muss man dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen.

Das Dichlorhydrat des Monochlordiphenylfluorindins ist in Wasser spurenweise, leicht in siedendem Alkohol mit rein blauer Farbe löslich. Ammoniak färbt die verdünnt-alkoholische Lösung prächtig fuchsinroth, indem eine sehr intensive, zinnoberrothe Fluorescenz auftritt. Da die Base weit löslicher ist als diejenige des Dichlorderivates, so entsteht nur bei einer gewissen Concentration ein Niederschlag derselben. Aus Nitrobenzol und Benzoëssäureester kann man die Base gut umkrystallisiren; dieselbe bildet rothviolette, metallisch glänzende Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2442 [1898].

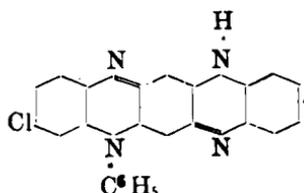
Dichlorhydrat und Base wurden zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$C_{30}H_{21}N_4Cl_3$. Ber. 2Cl 13.06. Gef. 2Cl 13.48.

$C_{30}H_{19}N_4Cl$. Ber. C 76.51, H 4.04, N 11.90, Cl 7.54.

Gef. » 76.52, » 3.99, » 12.44, » 7.36.

Monochlor-monophenylfluorindin,



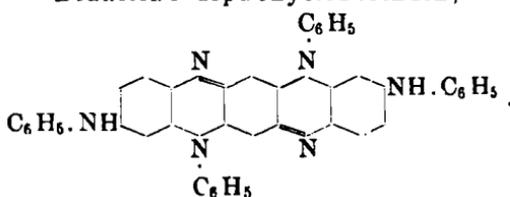
Wurde aus Chloranilino-apsafraninchlorid und Orthophenylen-diamindichlorhydrat nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt. Beim Behandeln der gepulverten Schmelze mit heissem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bleibt das Chlorhydrat des Fluorindins in Gestalt grüner Kryställchen ungelöst, wird abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel siedend umkrystallisirt. Man erhält so metallgrüne verfilzte Nadelchen, welche in Wasser fast unlöslich, in salzsäurehaltigem Alkohol kaum, ziemlich gut dagegen in reinem Alkohol mit grünlichblauer Farbe löslich sind. Auf Zusatz von Ammoniak zur concentrirten alkoholischen Lösung fällt die Base als dunkelrothes krystallinisches Pulver aus, während ein Theil in Lösung bleibt und derselben eine schön rothe Farbe und sehr starke ziegelrothe Fluorescenz ertheilt. Ein Dichlorhydrat scheint nicht zu existiren. Zur Analyse wurden Monochlorhydrat und Base bei 110—120° getrocknet.

$C_{24}H_{16}N_4Cl_2$. Ber. 1Cl 8.23. Gef. 1Cl 8.56.

$C_{24}H_{15}N_4Cl$. Ber. C 73.00, H 3.80, N 14.19, Cl 9.00.

Gef. » 72.82, » 3.83, » 13.71, » 9.19.

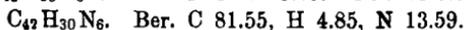
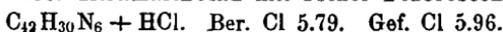
Dianilino-diphenylfluorindin,



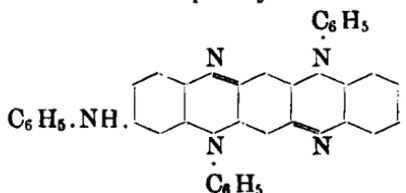
Das Chlorhydrat dieser schönen Substanz wurde erhalten, als 1 g Dichlordiphenylfluorindinchlorhydrat, 1 g Anilinchlorhydrat und 10 g Anilin-Base während 4—5 Stunden im Paraffinbade zu gelindem Sieden erhitzt wurden.

Die anfangs rein blaue Lösung färbte sich langsam dunkelgrün. Nachdem durch stärkeres Erhitzen die Hauptmenge des Anilins ab-

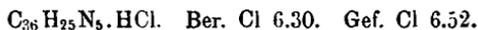
destillirt war, hinterblieb eine goldglänzende Krystallmasse, welche durch Verreiben mit wenig Alkohol, Absaugen und Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel von dem überschüssigen Anilin getrennt wurde. Aus siedendem Alkohol lässt sich das Salz umkrystallisiren und erscheint dann in Gestalt bronceglänzender Blättchen, welche in Wasser unlöslich, wenig in kaltem Alkohol, ziemlich gut in siedendem Alkohol mit malachitgrüner Farbe löslich sind. Die saure Lösung zeigt keine merkliche Fluorescenz. Versetzt man dieselbe aber mit Ammoniak, so wird sie prachtvoll blau und zeigt eine äusserst intensive, zinnoberrothe Fluorescenz, indem bei genügender Concentration die Base in dunkelblauen Kryställchen theilweise ausfällt. In Aether löst sich dieselbe mit violettblauer Farbe und derartiger Fluorescenz, dass die bis zur Farblosigkeit bei durchfallendem Licht verdünnte ätherische Lösung leuchtend roth fluorescirt. Zur Analyse wurde die Base aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Englische Schwefelsäure löst ultramarinblau mit rother Fluorescenz.



Monanilino-diphenylfluorindin,



Das in prächtig broncefarbenen Blättern krystallisirende Chlorhydrat wurde nach dem gleichen Verfahren aus dem Monchlordiphenylfluorindin erhalten, wie das Dianilid aus dem Dichlorderivat. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle lösen sich nicht in Wasser, ziemlich schwierig in heissem Alkohol mit rein grüner Farbe. Bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure zeigt die Lösung keine Fluorescenz. Ammoniak setzt die Base in Freiheit, indem sich die alkoholische Lösung violettstichig blau färbt und eine äusserst intensive, feurig purpurrothe Fluorescenz annimmt. Noch stärker feuerroth fluorescirt die bis zur Farblosigkeit verdünnte Benzol- oder Aether-Lösung der Base. Letztere krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in dunkelblauen, grün glänzenden Blättchen. Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe und sehr starker purpurrother Fluorescenz. Zur Analyse wurden Chlorhydrat und Base bei 120° getrocknet.



Von dem Dianilidoderivat unterscheidet sich das Monanilid durch geringere Löslichkeit des Chlorhydrats in Alkohol und den stark violetten Ton der blauen Lösungen der Base in Alkohol, Aether und Benzol.

Schwach rauchende Schwefelsäure verwandelt beide Anilino-fluorindine rasch schon in der Kälte in krystallinische, in Wasser mit blaugrüner, in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe lösliche Sulfosäuren. Die alkalischen Lösungen fluoresciren sehr stark feuerroth. Die Ausfärbungen auf Wolle sind jedoch wegen Seifen- und Säure-Unechtheit praktisch ohne Werth.

Nitro-diphenylfluorindin, $C_{30}H_{19}N_4.NO_2$

und Nitro-monophenylfluorindin, $C_{24}H_{15}N_4.NO_2$

entstehen recht glatt durch Eintragen von einem Mol.-Gew. gepulvertem Salpeter in die kalten Lösungen von Diphenylfluorindin¹⁾ resp. Monophenylfluorindin²⁾ in englischer Schwefelsäure und 12-stündiges Stehen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur. Die blauen Lösungen giesst man auf Eis, saugt die ausgefallenen Sulfate ab, verreibt diese zur Verwandlung in die Basen mit verdünntem Ammoniak, saugt neuerdings ab, wäscht gut mit siedendem Wasser, trocknet und krystallisirt zweimal aus siedendem Nitrobenzol. Die nach dem Erkalten des Lösungsmittels ausgeschiedenen Krystalle kocht man zur Entfernung des Nitrobenzols wiederholt mit Alkohol aus, welcher kaum Spuren davon löst und trocknet zur Analyse bei 120°.

Das so dargestellte Mononitrodiphenylfluorindin ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol spurenweise, in siedendem Nitrobenzol ziemlich gut lösliches, aus grünlichgrauen, mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver, dessen Schmelzpunkt nicht bestimmbar ist. Die Lösung in Nitrobenzol ist dunkelblau und zeigt deutliche rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schön grünblauer Farbe, welche sich durch Verdünnen nicht ändert.

$C_{30}H_{19}N_4.NO_2$. Ber. C 74.84, H 3.95, N 14.34.

Gef. » 74.60, » 4.35, » 14.48.

Das Mononitromonophenylfluorindin ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol merklich, in siedendem Nitrobenzol ziemlich gut lösliches, braunrothes, goldglänzende Schüppchen bildendes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt ebenfalls nicht bestimmbar ist. Die Lösung in Nitrobenzol ist fuchsinroth, diejenige in englischer Schwefelsäure dunkelblau.

$C_{24}H_{15}N_4.NO_2$. Ber. C 71.11, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 71.22, » 3.85, » 17.39.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1251 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1248 [1896].

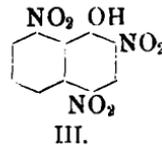
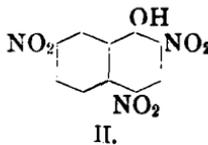
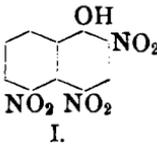
Beide Nitrofluorindine geben in alkoholischer Suspension auf Zusatz von Säuren blaue Salze, welche bereits durch wenig Wasser in Säure und Base zerlegt werden. Ueber den Ort des Eintritts lässt sich nur soviel sagen, dass derselbe wahrscheinlich im Fluorindin-Kern und nicht in der Phenyl-Gruppe stattfindet. Hierfür spricht, dass sowohl das einfachste Fluorindin, wie das Triphenyldioxazin ähnliche Nitroderivate geben, von welchen später die Rede sein wird, und ferner der grosse Einfluss der Nitro-Gruppe auf die Farbe der Fluorindine, d. h. Uebergang von violetroth in grünlichblau, resp. von feuerroth in fuchsinroth.

Genf, 29. März 1901. Universitätslaboratorium.

191. **F. Kehrmann und E. Misslin**¹⁾: Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 8 und einige Derivate des Trinitro- α -naphthols, OH:NO₂:NO₂:NO₂ = 1:2:4:8.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

Nachdem es gelungen war, die Ekstrand'sche Naphtopikrinsäure (Formel I) und die isomere Verbindung vom Schmp. 145^o) (Formel II) in Aminorosindone von bekannter Stellung der Amino-Gruppe überzuführen und deren Beziehungen zu zwei Isomeren des Rosindulins festzustellen²⁾, haben wir es unternommen, auch das dritte isomere Trinitro- α -naphthol (Formel III), welches kürzlich von Graebe³⁾ und fast gleichzeitig von Friedländer⁴⁾ erhalten worden ist, zu Constitutions-Bestimmungen auf dem Gebiete der Isorosinduline heranzuziehen.



Durch Reduction und darauf folgende Oxydation wurde zunächst ein neues, bisher unbekanntes Diaminonaphtochinonimid (IV) dargestellt, welches durch Kochen mit Ammoniak in ein Gemisch von Diamino- α -naphtochinon und Diamino- β -naphtochinon (V und VI),

¹⁾ Vergl. Emile Misslin. Dissertation. Genf 1901. Librairie H. Kündig. Rue de la Corraterie No. 11. ²⁾ Diese Berichte 33, 3280 u. 3285 [1900].

³⁾ Diese Berichte 32, 2879 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 3530 [1899].