

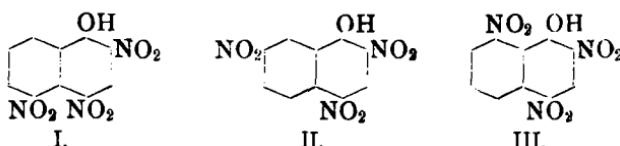
Beide Nitrofluorindine geben in alkoholischer Suspension auf Zusatz von Säuren blaue Salze, welche bereits durch wenig Wasser in Säure und Base zerlegt werden. Ueber den Ort des Eintritts lässt sich nur soviel sagen, dass derselbe wahrscheinlich im Fluorindinkern und nicht in der Phenyl-Gruppe stattfindet. 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 Fluoridine, d. h. Uebergang von violetroth in grünlichblau, resp. von feuerroth in fuchsinroth.

Genf, 29. März 1901. Universitätslaboratorium.

191. F. Kehrmann und E. Misslin¹⁾: Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 8 und einige Derivate des Trinitro- α -naphhtols, OH:NO₂:NO₂:NO₂ = 1:2:4:8.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

Nachdem es gelungen war, die Ekstrand'sche Naphtopikrinäure (Formel I) und die isomere Verbindung vom Schmp. 145° (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.

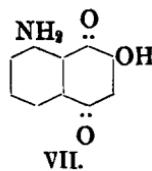
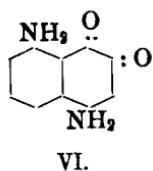
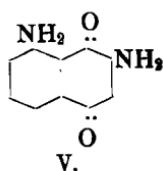
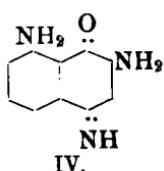


Durch Reduction und darauf folgende Oxydation wurde zunächst ein neues, bisher unbekanntes Diaminonaphtochinonimid (IV) dargestellt, welches durch Kochen mit Ammoniak in ein Gemisch von Diamino- α -naphtochinon und Diamino- β -naphtochinon (V und VI),

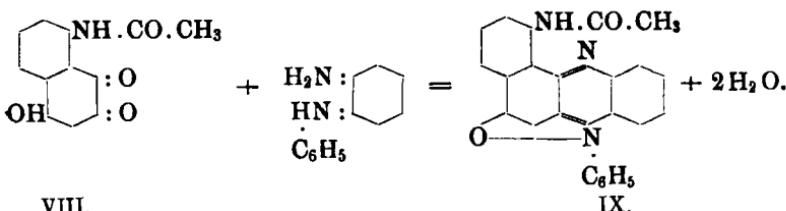
¹⁾ Vergl. Emile Misslin. Dissertation. Genf 1901. Librairie H. Kündig. Rue de la Corraterie No. 11. ²⁾ Diese Berichte 33, 3280 u. 3285 [1900].

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

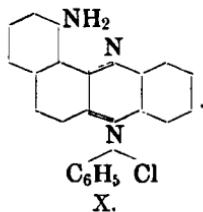
durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Amino-oxy-naphthochinon (VII) verwandelt wurde.



Letzteres condensiert sich in Gestalt seines Monacetyl-Derivates (VIII) entsprechend nachfolgender Gleichung mit *o*-Aminodiphenylamin zu 10-Acetaminorosindon (IX):



Dasselbe Acetaminorosindon wurde ferner aus dem vorläufig mit No. 8 bezeichneten, durch Nitiren und Reduciren des Phenyl-naphthophenazoniums von Kehrmann und Filatoff¹⁾ erhaltenen Isorosindulin mit bisher unbekannter Stellung der Amino-Gruppe durch Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf dessen Acetyl-Derivat erhalten. Aus der Identität beider Rosindon-Körper folgt für das Iso-rosindulin No. 8 nunmehr die Constitutionsformel des 10-Aminophenyl-naphthophenazoniums (X).



Da für das ebenfalls durch Nitrieren und Reduction des Phenyl-naphtophenazoniums von den genannten Chemikern⁵⁾ erhaltene Isorosindulin No. 9 die Constitution eines 7-Amino-Derivates des Phenyl-naphtophenazoniums kürzlich auf zwei von einander unabhängigen Wegen⁶⁾ bewiesen worden ist, so sind nunmehr mit einer Ausnahme diejenigen Isorosinduline bekannt, welche sich von den beiden Stamm-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2630 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 3280 u. 3296 [1900].

körpern durch Einführung einer Amino-Gruppe in den zweiten, nicht direct mit dem Azin-Ring verbundenen Benzolkern des Naphthalins ableiten lassen. Es fehlt hier nur noch das Isorosindulin der folgenden Formel XI:



Experimenteller Theil.

2.8-Diamino-1.4-naphthochinonimid.

Das zu den Versuchen nötige Trinitronaphtol, $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4:8$, war nach dem Verfahren des D. R. P. 91391 und den Mittheilungen von Graebe und von Friedländer aus 1.5-Dinitronaphthalin dargestellt und vermittelst des in langen, citronengelben Prismen krystallisirenden Kalium-Salzes gereinigt worden. Die Reduction zu dem Chlorhydrat des Triaminonaphtols geschah genau nach dem bereits früher¹⁾ zur Reduction der beiden isomeren Naphtopikrinsäuren benutzten und genau beschriebenen Verfahren. Der Amino-Körper wurde nicht isolirt, sondern durch seine mit Zinkstreifen entzinnte, schwach saure, kalt gehaltene, wässrige Lösung ein lebhafter Luftstrom so lange hindurch gesaugt, bis sich die Menge der ausgeschiedenen, chokoladebraunen Nadeln des Zinkdoppelsalzes vom gebildeten Diaminonaphthochinonimid nicht weiter vergrösserte, was nach etwa 24 Stunden der Fall war. Der Krystallbrei wurde abgesaugt, mit gesättigter Kochsalzlösung und zuletzt mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen, in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, filtrirt, abgekühlt und mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure versetzt. Aus der gelblich blutrothen Lösung krystallisierte dann beim Stehen das Chlorhydrat in zur Verarbeitung genügend reinem Zustande in Gestalt rothbrauner, schwach metallisch glänzender, verfilzter Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelblich blutrother Farbe auflösen.

Zur Darstellung eines ganz reinen Präparats löst man von Neuem in wenig heissem Wasser,filtrirt, kühlt ab, versetzt mit etwas verdünnter Salzsäure und lässt krystallisiren. Ein so gereinigtes, bei $110-120^\circ$ getrocknetes Präparat wurde analysirt²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3281 u. 3287 [1900].

²⁾ Die in der Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Misslin ausgeführt.

$C_{10}H_{10}N_3OCl$. Ber. C 53.70, H 4.47, N 18.79, Cl 15.88.
Gef. » 53.87, » 4.41, » 18.72, » 15.64.

Die Ausbente war sehr befriedigend, da sich das neue Diamino-naphtochinonimidchlorhydrat weit glatter bildet als seine beiden, bisher bekannten Isomeren. Von diesen unterscheidet es sich durch seine stark gelbstichige, blutrothe Farbe, während das Isomere aus der Ekstrand-Merz'schen Naphtopikrinsäure kirschroth und endlich dasjenige aus der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° schmutzig violet gefärbt sind.

Längeres Kochen verträgt die Verbindung ebenso wenig ohne theilweise Zersetzung wie ihre Isomeren. Alkalien und Ammoniak fällen aus der kalten, genügend concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats die freie Base in orangegelben Nadeln. Dieselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und ein Gemisch der beiden Diaminonaphtochinone, in welchem das β -Chinon überwiegt. Aus dem Diehl- und Merz'schen Diaminochinonimid entsteht unter denselben Versuchsbedingungen ausschliesslich das α -Chinon.

Diamino- α -naphtochinon und Diamino- β -naphtochinon erhält man leicht mit einander gemischt als braunrothes, krystallinisches Pulver oder braunschwarze Krystalle, wenn man die mit einem Aequivalent Ammoniak versetzte wässrige Lösung des Chinonimids während 5 Minuten zum Sieden erhitzt und bierauf erkalten lässt. Da eine directe Trennung beider Isomerer mittels verdünnter Natronlauge nicht durchführbar war, so haben wir zunächst die Zusammensetzung des bei 105—110° getrockneten Gemisches ermittelt.

$C_{10}H_8N_2O_3$. Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.89.
Gef. » 63.70, » 4.49, » 14.92.

In verdünnter Salzsäure löst sich das Gemisch mit violet-rother Farbe unter Salzbildung, in siedendem Wasser mit ziegelrother Farbe. In welcher Weise die Trennung gelungen ist, mag weiter unten nachgesehen werden.

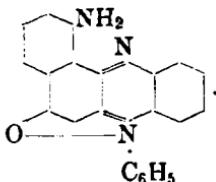
8-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon

entsteht recht glatt durch Kochen einer mit schwach überschüssiger Natronlauge versetzten, wässrigen Lösung von Diaminochinonimid oder auch des vorstehend beschriebenen Gemisches der beiden Diaminochinone bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwickelung. Die braungelbe Lösung des Natrium-Salzes scheidet auf Zusatz überschüssiger verdünnter Salzsäure das zunächst nicht ganz reine Chinon als dunkelziegelrothes, krystallinisches Pulver grössttentheils aus. Man saugt ab, löst unter Erwärmern in einer verdünnten, wässrigen Soda-

lösung, filtrirt die Lösung von einigen Flocken ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Essigsäure eben an. Das nach einem Stehen ausgefallene Chinon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so lange, metallisch grün glänzende, dunkelbraune Nadeln, welche etwas in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure mit ponceaurother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit goldgelber, durch Verdünnen heller werdender Farbe, verdünnte Laugen lösen mit rothgelber Farbe unter Salzbildung. Die Substanz besitzt kaum basische, jedoch ausgeprägt saure Eigenschaften. Von ihren bisher bekannten Isomeren unterscheidet sie sich hauptsächlich durch die Farbe ihrer Alkalosalze. Bei 225° beginnt das 8-Amino-2-oxy-1,4-naphtochinon unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren. Zur Analyse wurde es bei 105—110° getrocknet:

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.40.
Gef. » 63.35, » 3.87, » 7.59.

10-Aminorosindon,



Nachdem wir vergeblich versucht hatten, das beschriebene Aminoxy-naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylen-diamin zu condensiren, sind wir mit besserem Erfolge vom Monacetyl-Derivat des Chinons ausgegangen. Letzteres wurde durch 12-stündiges Stehenlassen des feingepulverten Chinons bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure-anhydrid, Absaugen des Reactionsproductes, Auflösen in verdünnter, kalter Natronlauge, Filtriren, Fällen mit verdünnter Salzsäure und Umkristallisiren des abgesaugten und mit Wasser gewaschenen Niederschlags aus siedendem Wasser in Gestalt dunkelbrauner, glänzender, langer Nadeln erhalten, welche in siedendem Wasser und Alkohol gut mit kirschother Farbe löslich sind. Verdünnte Laugen lösen mit orangerother Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_9NO_4$. Ber. C 62.34, H 3.63, N 6.07.
Gef. » 62.29, » 3.76, » 6.34.

Sublimirt unter theilweiser Zersetzung gegen 200°.

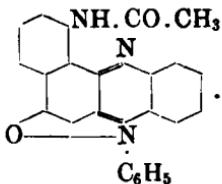
Zur Darstellung des Rosindon-Derivates wurde ein Gemisch von 1.5 g Chinon, 2 g Phenylorthophenylendiamin-chlorhydrat, 1.4 g wasserfreiem, gepulvertem Natriumacetat und 30 ccm 80-prozentiger Essigsäure während 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die anfangs gelblichrothe Farbe des Gemisches schlägt bald in fuchsroth um. Sobald die Nuance sich nicht weiter verändert, setzt man

40 ccm rauchender Salzsäure hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis die zunächst olivengrüne Lösung in Folge Verseifung des Acetyl-Derivates des Aminorosindons gelbbraun geworden ist. Man giesst die Lösung von dem harzigen, am Kolben haftenden Niederschlage ab und kocht diesen wiederholt mit 20-prozentiger Salzsäure aus. Abgegossene Lösung und Extract werden vereinigt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak die Hauptmenge der Salzsäure abgestumpft, sodass das Aminorosidon vollständig in Gestalt dunkelrother Flocken ausfällt, während überschüssig angewandtes Diamin als Chlorhydrat gelöst bleibt. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Product ist noch unrein. Es wird daher von Neuem wiederholt mit 20-prozentiger Salzsäure siedend extrahirt und diefiltrirten vereinigten Auszüge mit Ammoniak gefällt. Die ausgeschiedenen, nunmehr reiu rothen Flocken des Farbstoffs verwandeln sich schnell in Krystalle, werden abgesaugt, getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dunkelrothe, messingglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut mit gelblich fuchsinoether Farbe in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach gelblich roth. Englische Schwefelsäure löst mit goldgelber Farbe, welche durch starkes Verdünnen roth wird. Zur Analyse wurde der Körper bei 105—110° getrocknet.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.81, H 4.45, N 12.46.

Gef. » 78.48, » 4.65, » 12.54.

10-Acetaminorosindon,



Entsteht sehr leicht durch Aufkochen des beschriebenen Aminorosindons mit Essigsäureanhydrid und krystallisiert während des Erkaltens in messingglänzenden, rothbraunen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol ganz rein erhalten werden. Sublimirt gegen 300°, ohne zu schmelzen, und ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, ziemlich gut in einem Gemisch von Alkohol und Benzol mit gelblichrother Farbe und deutlicher, gelber Fluorescenz auflöslich. Die in dicker Schicht purpurfarbene, in dünner grünlichbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz zuerst hellroth und scheidet dann einen krystallinischen, granatrothen Niederschlag des Sulfats aus, welches durch viel Wasser in Säure und Base zerlegt wird. Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 75.99, H 4.49, N 11.08.

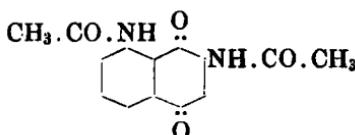
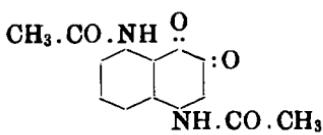
Gef. » 76.03, » 4.63, » 11.12.

Dasselbe Acetaminorosindon haben wir nun, ausgehend von dem Isorosindulin No. 8¹⁾, in folgender Art erhalten.

$\frac{1}{2}$ g des grünlichblauen Chlorids wurde fein gepulvert, mit 0.1 g gepulvertem entwässertem Natriumacetat vermischt, mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei resultirt, und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Die zuerst grünblaue Lösung färbt sich langsam violet. Tritt keine Änderung der Nuance mehr ein, so verdünnt man mit dem doppelten Volumen Wasser, erwärmt zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids, neutralisiert mit festem Natriumcarbonat und vermischt mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die violette Lösung des acetylirten Isorosindulins wird nun bis zur deutlichen alkalischen Reaction mit Aetznatron versetzt und während einer Stunde Luft durch die sich schnell roth färbende Flüssigkeit gesaugt. Das entstandene Rosindon scheidet sich langsam als braunrothes, krystallinisches Pulver aus und wird zur Reinigung nach dem Absaugen und Trocknen aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Ein so dargestelltes Präparat zeigte sämmtliche Eigenschaften des 10-Acetaminorosindons, unterschied sich dagegen scharf von sämmtlichen übrigen bekannten und damit verglichenen Isomeren. Damit ist die Stellung der Amino-Gruppe in dem Isorosindulin No. 8 endgültig festgestellt.

Ausser den beschriebenen Körpern, deren Darstellung zur Feststellung der Constitution des Isorosindulins No. 8 erforderlich war, haben wir noch einige andere Producte erhalten. So ist die Trennung der weiter vorn erwähnten beiden Diaminochinone durch Darstellung ihrer Diacetyl-Derivate geglückt. Von diesen zeigt das eine den ausgeprägten Charakter eines Orthochinons und liefert mit Orthodiaminen Azine resp. Azonium-Verbindungen, während das Isomere als Parachinon gegen diese Basen ganz indifferent ist.

4.8-Diacetamino-1.2-Naphtochinon und 2.8-Diacetamino-1.4-Naphtochinon,

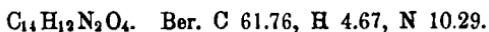


5 g des Gemisches der beiden Chinone wurden mit 20-prozentiger Salzsäure zu einem Brei verrieben und zu einer kalten Lösung der doppelten theoretischen Menge krystallisierten Zinnchlorürs in verdünnter Salzsäure hinzugegeben. Unter spontaner Erwärmung tritt Entfärbung und theilweise Auflösung des Reductionsproductes ein. Durch Abkühlung und Zusatz von concentrirter Salzsäure krystallisiert das Gemisch der Chlorhydrate der beiden Hydrochinone fast vollständig in

¹⁾ Diese Berichte 32, 2630 [1899].

Gestalt hellgrauer Nadelchen, welche abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und über Aetzkalk getrocknet werden. Man mischt das trockne Pulver mit seinem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht gepulverten entwässerten Natriumacetats und übergiesst unter heftigem Umschwenken mit Essigsäureanhydrid. Die Masse erwärmt sich plötzlich und erstarret plötzlich; man setzt nun von neuem Essigsäureanhydrid zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Zunächst geht Alles in Lösung, um gleich darauf von neuem zu erstarren. Man erhitzt schliesslich nach Zusatz einer neuen Quantität Säureanhydrid bis zum Sieden, kühl ab und vermischt mit dem mehrfachen Volumen Wasser, wodurch das überschüssige Anhydrid zerstört wird, während das Gemisch der beiden Tetracetyl-Derivate der Hydrochinone ausfällt.

Zur Umwandlung in Chinone suspendirt man die abgesaugten farblosen Nadeln in 100—200 ccm Wasser, erhitzt in einem offenen, mit Glastrichter bedeckten Kochkolben zum Sieden und giesst nach Entfernung der Flamme, die zur Verseifung der Oxacetylgruppen gerade nötige Menge verdünnter Natronlauge hinzu, wodurch schnell eine klare, etwas dunkel gefärbte, sich aber in Berührung mit Luft rapid oxydirende Lösung der beiden Diacetaminohydrochinone erhalten wird. Man säuert nun sofort durch verdünnte Essigsäure an und oxydirt, unter gleichzeitiger Abkühlung von aussen, mit verdünnter schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung. Die beiden Diacetamino-chinone fallen als Gemisch von ziegelrothen Blättchen mit goldgelben Nadeln aus, welches nach dem Abkühlen abgesaugt und getrocknet wird. Zur Trennung benutzt man den Umstand, dass das α -Chinon in heissem Alkohol mit goldgelber Farbe gut löslich ist, während das β -Chinon fast vollkommen zurückbleibt. Um das β -Chinon zu reinigen, kocht man zwei bis drei Mal mit kleinen Mengen des genannten Lösungsmittels aus und krystallisiert den ziegelrothen Rückstand aus siedendem Eisessig einmal um. Man erhält so prächtig glänzende, rothe Krystallblätter, welche nach vorheriger Dunkelfärbung zwischen 240° und 245° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurden dieselben bei 110° getrocknet.



Gef. » 61.83, » 4.77, » 9.97.

Das in den alkoholischen Extracten enthaltene α -Chinon zersetzt sich grösstentheils beim Eindampfen derselben. Man benutzt zu seiner Reindarstellung seine Nichtangreifbarkeit durch *o*-Aminodiphenylamin. Lässt man das Chlorhydrat des Letzteren auf ein Gemisch der beiden Chinone, suspendirt in wenig kaltem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur während 10—12 Stdn. einwirken, so geht das β -Chinon vollkommen als Azoniumverbindung in die alkoholische Lösung über, während das α -Chinon in Gestalt eines goldgelben

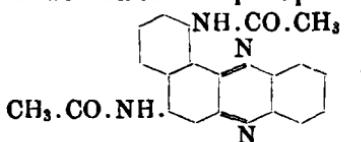
Krystallpulvers zurückbleibt und durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Alkohol von der Mutterlauge befreit wird. Durch einmaliges Umkristallisiren aus siedendem Eisessig erhält man es ganz rein in Gestalt glänzender, braungelber Blätter, welche bei 225° schmelzen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.41.

Das α -Diacetamino-Chinon löst sich in kalter englischer Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser wird die Lösung bei kurzem Erwärmen auf 100° blutroth. Bei genügender Concentration fällt darauf mehr Wasser ein chocoladebraunes Sulfat des acetylfreien Diaminochinons, während sich die Lösung fast entfärbt. Durch Ammoniak verwandelt sich dieses Sulfat in rothbraune Krystallchen des freien Diaminochinons.

Das β -Diacetamino-Chinon löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure orangeroth. Nach Zusatz des gleichen Wasservolumens und Erwärmen auf 100° wird die Lösung hellgelb. Verdünnt man jetzt stärker und neutralisiert einen Theil der Schwefelsäure durch Ammoniak, so färbt sich die Lösung rothviolett, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Nach Zusatz überschüssigen Ammoniaks krystallisiert aus der gelbroth gewordenen Lösung das freie Diamino- β -Chinon in glitzernden, dunkelrothen Nadelchen.

6.10-Diacetamino-Naphtophenazin.



1 Mol.-Gew. Diacetamino- β -Chinon wird in wenig kaltem Alkohol suspendirt, 1¼ Mol.-Gew. o-Phenyldiaminchlorhydrat in concentrirter wäsriger Lösung hinzugefügt und das Ganze während 2 Tagen unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit sind die Chinonpartikelchen verschwunden, an deren Stelle befindet sich ein dicker Brei hellgelber Nadelchen des Azins. Dieses wird abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält goldgelbe feine Nadelchen, welche abgesaugt und vor dem Trocknen zur Analyse durch Auskochen mit Alkohol von Nitrobenzol befreit werden.

Zur Analyse wurden dieselben bei 110° getrocknet.

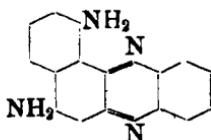
$C_{20}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.

Gef. • 69.74, • 4.55, • 15.88.

In Wasser ist der Körper unlöslich, in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol sehr wenig, gut in kochendem Nitrobenzol löslich.

Die Lösungen sind citronengelb und fluoresciren nicht merklich. Die orangegelbe Färbung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz ziegelroth.

6.10-Diamino-Naphtophenazin,



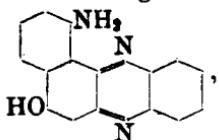
Entsteht aus dem Acetyl derivat durch Verseifen mit 50-procentiger Schwefelsäure. Hierbei bildet sich als Zwischenproduct das in Wasser fast unlösliche Sulfat des Monacetyl-Derivates, welches bei fortgesetztem Erwärmen mit der 50-prozentigen Schwefelsäure wieder in Lösung geht. Man verdünnt schliesslich die dunkelrothe Lösung mit Wasser und fällt durch Ammoniak die Base in Gestalt gelblicher gelatinöser Flocken, welche durch Erhitzen mit der Mutterlauge bald in orangerothe, goldglänzende Nadelchen übergehen. Zur Analyse wurde die abgesaugte, getrocknete und aus Nitrobenzol umkristallisierte Substanz mit Alkohol ausgekocht und bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_4$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.40.

Gelbrothe, messingglänzende Nadelchen aus Nitrobenzol, welche in Wasser unlöslich, etwas mehr in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol mit orangegelber Farbe und sehr schwacher, kaum merklicher Fluorescenz löslich sind. Die grünlich-gelbe Lösung in englischer Schwefelsäure geht auf Wasserzusatz in zinnoberroth und durch Neutralisiren in schmutzig-violetteroth über.

Mit Ortho-Aminodiphenylamin condensirt sich das Diacetamino- β -naphtochinon unter Bildung zweier Azoniumverbindungen¹⁾. Dieselben sind indessen noch nicht genügend untersucht und sollen bei anderer Gelegenheit besprochen werden.

Das in vorstehender Mittheilung beschriebene Aminoxy-naphtochinon condensirt sich mit Orthophenyldiamin. Die gebildete Substanz hat indessen unerwartete Eigenschaften und scheint nicht das Oxyaminonaphtophenazin der folgenden Formel zu sein,



dessen Entstehung einem normalen Reactionsverlauf entsprochen haben würde.

Genf, 4. April 1901.

Universitätslaboratorium.

¹⁾ Siehe Dissertation von Emil Misslin. Genf, Librairie H. Kündig, Rue de la Corraterie 11.