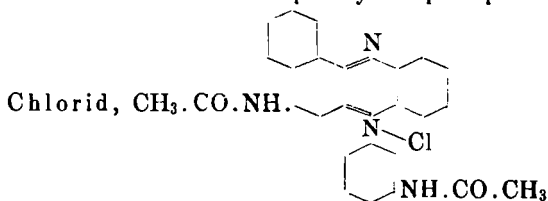


473. F. Kehrmann und P. Nüesch: Ueber das 15. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Salze des 6.12-Diacetamino-phenyl-naphtophenazoniums.



6.2 g 4-Amino-1.2-naphtochinon und 6.8 g des in der zweitvorhergehenden Arbeit von Kehrmann und Steiner<sup>1)</sup> beschriebenen Chlorhydrats des 2.3'-Diaminodiphenylamins werden gepulvert und mit ca. 300 ccm Alkohol unter Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure so lange zum gelinden Sieden erwärmt, bis sämtliches Chinon in Lösung gegangen ist. Die dunkelblutrothe Lösung wird etwa auf die Hälfte eingekocht, noch warm mit etwas Aether versetzt und so lange im verstopften Kolben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, als noch eine Vergrösserung der Quantität der bald beginnenden Krystallausscheidung stattfindet. Dann saugt man ab, wäscht erst mit wenig Alkohol, dann mit Aether-Alkohol und schliesslich mit reinem Aether die Mutterlange weg und trocknet die noch ziemlich unreinen Krystalle bei 100°. Nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen, das Product direct durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol zu reinigen, zeigte es sich, dass die Ueberführung in das Diacetylderivat die Entfernung sämtlicher Verunreinigungen gestattet.

Man erwärmt zu diesem Zweck das bei 100° getrocknete, fein zerriebene Diaminochlorid mit der Hälfte seines Gewichtes Natriumacetat und soviel Essigsäureanhydrid, dass während kurzen Siedens des Letzteren vollkommene Lösung unter Umschlag der anfangs blutrothen Farbe des Reactionsproducts in orangeroth eintritt. Alsdann verdünnt man mit etwa dem 10-fachen Volumen Wasser, erwärmt zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids kurze Zeit auf dem Wasserbade und kühlt ab. Hierauf wird von den unlöslich gewordenen, in Gestalt dunkler Flocken sehr vollständig ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirt und mit festem Kochsalz unter Umschütteln bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nun wartet man, bis sich diese anfangs ölige Ausscheidung durch Reiben der Kolbenwandungen und Schütteln in gelbrothe, körnige Krystalle verwandelt hat und sättigt nun erst vollends mit festem Kochsalz. Der fast quantitativ ausgeschiedene Farbstoff

<sup>1)</sup> Siehe S. 3089.

wird abgesaugt und zur Entfernung der Mutterlange so lange mit Eiswasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat sich deutlich zu färben beginnt. Durch Umkrystallisiren des abgesaugten Products aus siedendem Alkohol erhält man das Chlorid ganz rein in grün metallisch glänzenden, zinnoberrothen Nadelchen, welche in heissem Wasser und Alkohol nicht sehr leicht mit orangerother Farbe löslich sind. Diese Lösungen fluoresciren nicht merklich. Die rothviolette Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz orangegeb. Ammoniak und Alkalien fällen aus den gelbrothen Salzlösungen einen violetrothen, flockigen Niederschlag der Base. Zur Analyse<sup>1)</sup> wurde das Chlorid bei 110–120° getrocknet.

$C_{26}H_{21}N_4ClO_2$ . Ber. Cl 7.76, N 12.24.

Gef. » 7.55, » 12.17.

Das gelegentlich der Chlorbestimmung erhaltene Bichromat bildet einen in Wasser unlöslichen, fein krystallinischen, ziegelrothen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

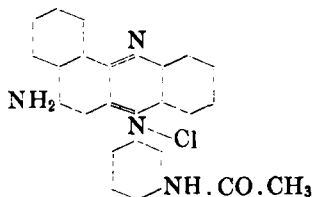
$(C_{26}H_{21}N_4O_2)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 58.97,  $Cr_2O_3$  14.37.

Gef. » 59.40, » 14.43.

#### 6.12-Diamino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid.

Dieses Salz wird in reinem Zustande durch Einkochen einer mit etwas Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des Diacetylderivates auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer krystallinischen Ausscheidung erhalten und scheidet sich aus der Lösung durch Abkühlen fast vollkommen aus. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt es in kugeligen, dunkelrothen Nadelaggregaten und ist in diesen Lösungsmitteln leicht mit rosindulinrother Farbe löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach ziegelroth. Englische Schwefelsäure löst grün, auf Wasserzusatz roth. Zum Zweck der Verwandlung in das neue Isorosindulin wurde es in das Monacetylderivat verwandelt.

#### 12-Acetamino-6-amino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid,



4.8 g des gereinigten Diaminochlorids wurden mit Essigsäureanhydrid zum dünnen Brei vermischt und während einiger Tage unter

<sup>1)</sup> Die in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Paul Nüesch ausgeführt.

zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man saugt ab, wäscht mit Aether, trocknet und krystallisirt aus siedendem Alkohol um.

So wurden hochrothe, metallgrün schimmernde, körnige Krystalle erhalten, welche in Alkohol und Wasser mit derselben Farbe wie das acetylfreie Product ziemlich schwer löslich sind. Die alkoholische Lösung besitzt eine sehr kräftige, gelblich-rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rein grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth umschlägt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

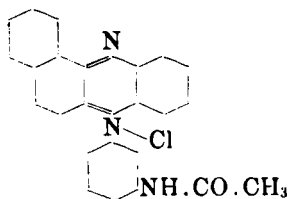
$C_{24}H_{19}N_4OCl$ . Ber. Cl 8.55. Gef. Cl 8.34.

Das als Nebenproduct gelegentlich der Chlorbestimmung erhaltene Bichromat bildet einen hochrothen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher bei 110—120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{24}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_3$  15.60, N 11.49.  
Gef. » 15.66, » 11.64.

#### Acetyl-Isorosindulin No. 15.

##### 12-Acetamino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid,



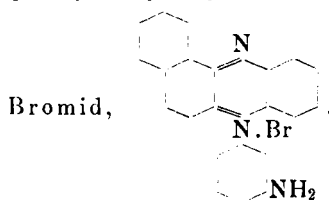
3.3 g des vorstehend beschriebenen Acetylderivates wurden in etwa 25 ccm eines durch Eiswasserkühlung auf 0° gehaltenen Gemisches gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Schütteln gelöst, und die blaugrüne Flüssigkeit mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit bis zum Farbumschlag in gelblich-roth titirt. Die Diazolösung wurde nun unter Schütteln in dünnem Strahle in das doppelte Volumen auf 0° gehaltenen Alkohols gegossen, nach beendigter Stickstoffentwicklung die nunmehr braungelbe Lösung mit etwas Salzsäure und dem doppelten Volumen Eiswasser verdünnt und hierauf sofort mit einer stark überschüssigen, frisch bereiteten Lösung von Zinntetrachlorür in verdünnter Salzsäure vermischt.

Die Fällung des alsbald entstehenden, rothgelben, flockigen Niederschlages des Zinndoppelsalzes des neuen Farbstoffs wird durch Sättigen mit festem Kochsalz, nöthigenfalls nach vorheriger nochmaliger Verdünnung mit Wasser, so gut wie vollständig. Man saugt ab, wäscht zuerst mit Kochsalzlösung und dann mit reinem Wasser, bis

sich der Niederschlag zu lösen beginnt. Dieser wird hierauf durch Schütteln in einem Kolben in etwa 100 ccm Wasser suspendirt und eben zum Sieden erhitzt, wodurch das Zinndoppelsalz zersetzt und sämtliches Zinn als Hydroxyd niedergeschlagen wird. Die filtrirte rothgelbe Lösung des Farbstoffchlorids wird nun mit festem Bromnatrium nahezu gesättigt, wodurch das Bromid als anfangs harzige, durch Reiben krystallinisch werdende Masse ausfällt, welche abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Um dieses Product von harzigen Beimengungen zu befreien, löst man es in möglichst wenig kaltem Alkohol und fällt fractionirt mit Aether, welcher zuerst das Harz ausfällt. Da diese Fällung noch Farbstoff enthält, muss Lösen und Füllen öfters wiederholt werden. Die vom Harz befreiten ätherisch-alkoholischen Extracte werden vereinigt und in einem grossen Kolben mit sehr viel Aether,  $1\frac{1}{2}$ —2 L, versetzt. Von dem nach 24 Stunden ausgefallenen Farbstoff wird abgegossen und dieser im Kolben mit etwas Aether abgewaschen. Das solchergestalt in genügend reinem Zustande erhaltene Bromid des Acetylisorosindulins ist in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe sehr leicht löslich. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Englische Schwefelsäure löst mit roth-violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in goldgelb umschlägt. Das Product wurde nicht analysirt, sondern direct durch Verseifung in das zugehörige Isorosindulin verwandelt.

#### Isorosindulin No. 15.

#### 12-Amino-phenyl-naphtophenazonium-Salze.



Das im Kolben befindliche Acetylderivat wurde zunächst in thunlichst wenig englischer Schwefelsäure kalt gelöst und die sich entwickelnden Dämpfe von Bromwasserstoff weggeblasen. Dann wurde unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise Wasser hinzugesetzt, wobei die anfangs violette Lösung rothgelb wurde und der Geruch nach Essigsäure auftrat. Nachdem etwa das doppelte Volumen Wasser hinzugesetzt war, wurde noch eine Viertelstunde erwärmt, hierauf mit dem 5—6-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit festem Bromnatrium die rothgelbe Lösung vollkommen gesättigt. Nach 24-stündigem Stehen saugte man das als dunkelbraunes Pulver ausgeschiedene Bromid des Farbstoffs ab, wusch mit ganz wenig

Wasser die Mutterlauge weg, löste in wenig kaltem Wasser, filtrirte und versetzte mit dem doppelten Volumen kalt gesättigter und filtrirter Bromnatrium-Lösung. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich das nunmehr schon sehr reine Bromid von neuem in Gestalt rothbrauner Krystallkrusten fast vollkommen ausgeschieden. Es wurde abgesaugt und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen chemisch rein erhalten. Die Ausbeute betrug 1 g reines Salz, ausgehend von 3.3 g Monacetyldiaminophenylnaphtophenazoniumchlorid. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz bildet dunkelgelbbraune, grün-metallisch glänzende Körner, welche sich in Alkohol mit rothbrauner, in Wasser mit gelbrother Farbe nicht sehr leicht lösen. Diese Lösungen fluoresciren nicht und vertragen kurzes Sieden ohne Veränderung. Sie besitzen ferner deutlich bitteren Geschmack. Englische Schwefelsäure löst mit rein violetter Farbe. Zur Analyse wurde das Bromid bei 105° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$ . Ber. Br 19.90. Gef. Br 19.65.

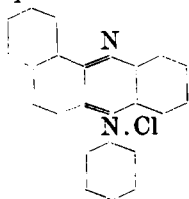
Das gelegentlich der Brom-Bestimmung dargestellte Bichromat bildet in heissem Wasser etwas lösliche, goldgelbe, glänzende Krystallfitter. Es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ . Ber. C 61.39, H 3.72, N 9.76, Br 12.09.  
Gef. » 60.83, » 3.85, » 9.70, » 12.09.

### Absorptions-Spectra.

Der geringe Einfluss der im Phenyl in Meta- resp. in Para-Stellung befindlichen Amino-Gruppe auf die Farbe geht sehr deutlich aus der Vergleichung der Absorptions-Spectra verdünnter alkoholischer Lösungen der beiden, in vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Isorosinduline mit deren Stammsubstanz, dem Salz des Phenylnaphtophenazoniums, hervor. In Betreff der angewandten Versuchsbedingungen verweisen wir auf frühere Bemerkungen<sup>1)</sup>.

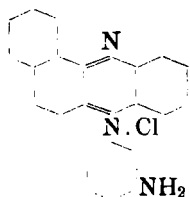
Phenylnaphto-  
phenazonium



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; scharfe Grenze bei  $\lambda = 512 \mu\mu$ . Der Rest des Spectrums ist nicht merklich beeinflusst.

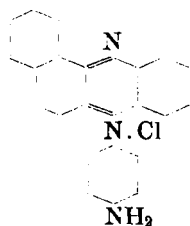
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2610 [1899].

## Isorosindulin No.15.



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; scharfe Grenze bei  $\lambda = 503 \mu\mu$ . Der Rest des Spectrums ist nicht merklich beeinflusst.

## Isorosindulin No.14.



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; wenig scharfe Grenze, die den allmählichen Uebergang zur hellen Zone vermittelt, zwischen  $\lambda = 508 \mu\mu$  und  $\lambda = 498 \mu\mu$ . Der Rest des Spectrums ist gleichmässig kaum merklich verdunkelt.

Interessant ist hierbei die Beobachtung, dass, während der Einfluss der in Meta-Stellung zum Azonium-Stickstoff befindlichen Amino-Gruppe fast unmerklich klein ist, dieselbe Gruppe in Para-Stellung eine recht deutliche, die Absorption verstärkende Wirkung auf die weniger brechbaren Strahlen ausübt.

Genf, Juli 1901, Universitätslaboratorium.

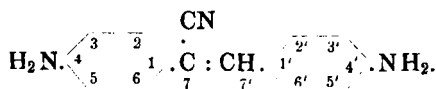
#### 474. Martin Freund: Ueber einige isomere Diamidobasen des 7-Cyanstilbens.

(Nach Versuchen von Hrn. G. de Ridder.)

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. des physical. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Bekanntlich liefert das *p*-Diamidostilben, analog dem Benzidin, substantive Tetrazofarbstoffe<sup>1)</sup>. Ebenso verhält sich, wie ich gelegentlich beobachtet habe, das 4,4'-Diamido-7-cyanstilben,



Zu Letzterem gelangt man durch Condensation von *p*-Nitrobenzylcyanid mit *p*-Nitrobenzaldehyd und Reduction des dabei entstehenden Dinitrocyanstilbens. Da auch die Ortho- und Meta-Nitroderivate der

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 39756, Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie, Bd. I, S. 513.