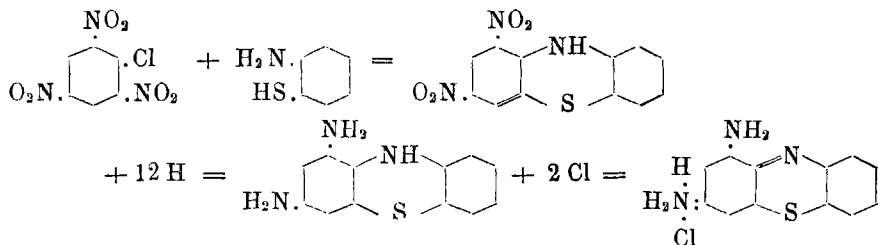


406. F. Kehrmann: Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe, I.: Synthesen unter Verwendung von Chlor-1-dinitro-2.4-naphthalin. (Gemeinsam mit Alexander van Baerle¹⁾.)

(Eingegangen am 17. September 1923.)

Chinonimid-Farbstoffe der Benzol-Reihe sind bisher, ausgehend von Halogen-nitro-benzolen, durch Kondensation mit *o*-Amino-phenol, *o*-Amino-thiophenol oder *o*-Amino-alkyl- resp. -aryl-phenylamin in Anzahl erhalten worden. Z. B.



Isomer mit Lauthschem Violett.

Wir haben nun die Methode auf die Naphthalin-Reihe übertragen und das von Ullmann und Bruck²⁾ beschriebene Chlor-1-dinitro-2.4-naphthalin mit einer Anzahl passender Basen umgesetzt. So sind wir ohne Schwierigkeit zu teils neuen, teils schon bekannten Chinonimid-Farbstoffen der Naphthalin-Reihe gelangt. An Stelle von Chlor-dinitro-naphthalin konnte mit Vorteil der zu dessen Darstellung dienende, ebenfalls von Ullmann und Bruck³⁾ beschriebene Toluolsulfonester des Martiusgelbs verwendet werden, wie es bereits die Entdecker festgestellt haben.

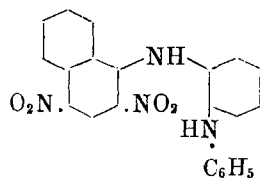
Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Chlor-dinitro-naphthalin auf *o*-Amino-diphenylamin: Neue Synthesen von Rosindulin und Rosindon. 2.4-Dinitro-naphthyl-phenyl-*o*-phenylendiamin.

Entsteht mit theoretischer Ausbeute, wenn 1 Mol. des erwähnten Esters oder 1 Mol. Chlor-dinitro-naphthalin mit etwas mehr als 1 Mol. *o*-Amino-diphenylamin-Base und der nötigen Menge Alkohol so lange gekocht werden, bis keine Farbenänderung mehr zu beobachten ist, was einige Stunden erfordert. Nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols und Erkalten bildet sich eine reichliche Ausscheidung bisweilen orangeroter Nadeln, bisweilen fast schwarzer, kurzer Prismen, zweier verschiedener Ausbildungsformen desselben Körpers, welche häufig auch nebeneinander auftreten. Zur völligen Reinigung hat sich einmaliges Unkrystallisieren aus Benzol bewährt, woraus große braunrote Krystalle erhalten werden, die langsam an der Luft oder rasch bei 70° Krystall-Benzol verlieren und in die schwarze Form übergehen. Letztere schmilzt bei 140°.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

C₂₂H₁₆O₄N₄. Ber. C 66.00, H 4.00, N 14. Gef. C 66.02, H 3.95, N 13.64.

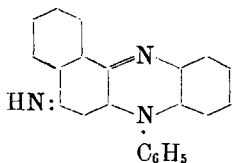


¹⁾ Auszug aus der Dissertat. von A. van Baerle, Lausanne 1923.

²⁾ B. 41, 3932 [1908]. ³⁾ l. c., S. 3933.

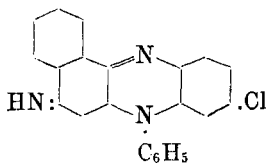
Die Lösungen in Alkohol und Benzol sind dunkelbraun. Auf Zusatz von Natronlauge wird die alkoholische Lösung viel dunkler rot, jedoch tritt auch beim Sieden keine Ringschließung unter Abspaltung von Salpetrigsäure ein, wie es bisher in einigen ähnlichen Fällen beobachtet worden ist⁴⁾. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser zuerst heller gelb und läßt dann den Körper in braunroten Flocken ausfallen.

Rosindulin.

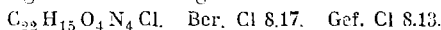


Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird der Körper ganz glatt in Rosindulin umgewandelt; die dabei jedenfalls auftretenden Zwischenprodukte wurden nicht isoliert. In der Benzol-Reihe entspricht dieser Reaktion die Verwandlung des Trinitrophenyl-phenyl-*o*-phenylendiamins in Isophenosafranin⁵⁾. Man hat nur die alkoholische Lösung, mit der nötigen Menge Zinnchlorür und Salzsäure versetzt, einige Minuten zum Sieden zu erhitzen um die Reaktion zu Ende zu führen. Verjagt man den Alkohol durch Eindampfen, so krystallisiert bald das Zinndoppelsalz des Farbstoffs in langen, dunkelroten Nadeln. Die daraus frei gemachte Base erwies sich in allen Eigenschaften mit Rosindulin aus Oxynaphthochinonimid und Phenyl-*o*-phenylendiamin⁶⁾ identisch. Die Ausbeute ist theoretisch.

3-Chlor-rosindulin.

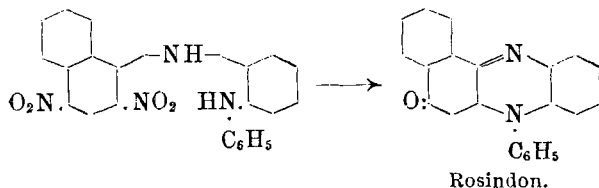


Verwendet man zur Kondensation mit Chlordinitro-naphthalin an Stelle des *o*-Amino-diphenylamins dessen Chlorderivat⁷⁾, so wird ganz entsprechend wie vorstehend beschrieben zunächst Dinitronaphthyl-chlor-*o*-amino-diphenylamin erhalten und daraus durch Reduktion das Chlor-rosindulin. Letzteres ergab sich als identisch mit dem früher⁸⁾ aus Oxynaphthochinonimid erhaltenen Präparat. Das Dinitronaphthyl-chlor-phenyl-*o*-phenylendiamin, welches aus Benzol in dunkelbraunroten, blättrigen Krystallen ohne Krystall-Benzol anschießt, ergab bei 110° getrocknet:



Rosindon.

Der eine von uns und H. Bürgin⁹⁾ haben früher mitgeteilt, daß Dinitrophenyl-*o*-amino-diphenylamin durch Schmelzen mit Benzoesäure ziemlich glatt in Aposafraon übergeht. Das Gegenstück dieser Reaktion in der Naphthalin-Reihe ist die Verwandlung des Dinitronaphthyl-*o*-amino-diphenylamins unter denselben Bedingungen in Rosindon.



⁴⁾ Soc. 59, 714 [1891]; B. 26, 2372 [1893]. ⁵⁾ B. 33, 3074 [1900].

⁶⁾ B. 24, 584 [1891]. ⁷⁾ B. 34, 1085 [1901].

⁸⁾ B. 34, 1102 [1901]. ⁹⁾ B. 29, 1819 [1896].

1 g der Verbindung wurde mit 10 g Benzoesäure gemischt und rasch zum Sieden erhitzt. Nachdem die Entwicklung von Stickstoffoxyd zu Ende war, wurde der gepulverte Rückstand mit heißem verd. Ammoniak extrahiert und das Ungelöste nach dem Waschen mit Wasser zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen charakteristischen roten, messingglänzenden Täfelchen zeigten Schmelzpunkt und alle sonstigen unverkennbaren Eigenschaften des Rosindons¹⁰⁾.

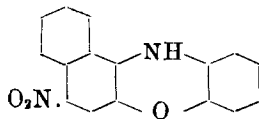
Einwirkung von *o*-Amino-phenol auf den Toluolsulfonsäure-ester des Martiusgelbs.

Ullmann und Bruck¹¹⁾ haben das hierbei entstehende *N*-[Dinitro-2',4'-naphthyl-1]-*o*-aminophenol bereits vor längerer Zeit dargestellt, jedoch bei ihren Versuchen, daraus durch Ringschließung unter Abspaltung von Salpetrigsäure Nitro-naphthophenazoxin¹²⁾ zu erhalten, kein Glück gehabt. Und doch gelingt diese Umwandlung ganz leicht, wenn man die Einwirkung der Lauge nicht zu lange vor sich gehen läßt.

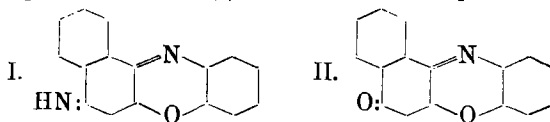
6-Nitro-naphthophenazoxin.

1 g Dinitronaphthyl-*o*-aminophenol wurde in 100 ccm Wasser suspendiert und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit soviel verd. Natronlauge versetzt, daß eben alles in Lösung ist. Die anfangs braunrote Farbe der Lösung schlägt ziemlich rasch in violett um. Sobald der Ton dieser Farbe konstant geworden ist, neutralisiert man mit etwas Essigsäure und filtriert das in violetten Flocken ausfallende Nitro-azoxin ab. Auch bei vorsichtigem Arbeiten enthält die Mutterlauge Dinitro-naphthol in geringer Menge. Erhitzt man mit zuviel Lauge und zu lange, so kann die Ausbeute an Azoxinkörper auf Null fallen. Beim Versuche, das Azoxin-Derivat umzukrystallisieren, wurden die anfangs roten Lösungen schnell mißfarbig, indem eine nicht näher studierte Zersetzung eintrat. Auch während des Aufbewahrens bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen auf etwa 115° tritt Zersetzung ein. Eine Stickstoff-Bestimmung der über H₂SO₄ getrockneten Substanz stimmt auf die angenommene Zusammensetzung.

C₁₆H₁₀O₃N₂. Ber. N 10,07. Gef. N 10,24.



Pheno-naphthazoxim (I) und Pheno-naphthazoxon (II),



Erwärmt man den Nitrokörper mit Alkohol, Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht eine gelbe Lösung des entsprechenden Amins, die auf Zusatz von genügend Eisenchlorid orangefarbig wird. Sie enthält nun Pheno-naphthazoxim (I), welches nach Verjagen des Alkohols und Wasserzusatz durch NaCl als Chlorid aussalzbar ist. Die daraus frei gemachte citronengelbe Base erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem früher¹³⁾ beschriebenen Körper.

¹⁰⁾ B. 24, 584 [1891]. ¹¹⁾ l. c., S. 3938.

¹²⁾ siehe nächstfolgende Formel. ¹³⁾ B. 40, 2081 [1907].

Wegen der geringen Beständigkeit des Nitronaphtho-phenazoxins versuchten wir es durch Überführung ins Acetylderivat zu stabilisieren, indem wir es mit Essigsäure-anhydrid erhitzen. Wider Erwarten erhielten wir jedoch so kein Acetylderivat, sondern unter heftiger Entwicklung von Stickstoffoxyden in nahezu quantitativem Reaktionsverlauf das seit langem bekannte Pheno-naphthazoxon¹⁴⁾ (II).

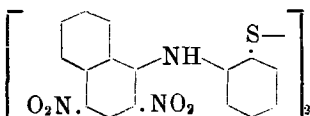
Die nach dem Aufhören der Gas-Entwicklung goldgelb gefärbte Lösung in Essigsäure-anhydrid wurde mit Wasser gefällt, der gelbe krystallinische Niederschlag getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 192°.

Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf den Toluolsulfon-ester des Martiusgelbs.

Die ersten Versuche, die mit einem mehrere Jahre alten Präparat von Amino-thiophenol und bei Anwesenheit von Natriumacetat angestellt waren, ergaben ein schwer trennbares Gemisch von 4 verschiedenen Substanzen. Drei davon erwiesen sich im Verlauf der Untersuchung als die folgenden: *N*-Dinitronaphthyl-*o*-aminothiophenol, das zugehörige Disulfid und Nitronaphtho-phenthiazin. Bezüglich der Natur des vierten Körpers, der in sehr geringer Menge erhalten wurde, können wir nur vermuten, daß er das *S*-Dinitronaphthyl-*o*-aminothiophenol ist. Wir haben daher, um einen einfachen Verlauf zu sichern, einerseits die Reaktion mit frisch dargestelltem, von Disulfid freiem *o*-Amino-thiophenol, andererseits mit dessen Disulfid getrennt studiert. Wir beginnen mit der Beschreibung der zuletzt genannten Reaktion.

Einwirkung des Esters auf *o*-Diamino-diphenyldisulfid.

Bis-[(dinitro-naphthyl)-amino]-diphenyldisulfid.



1g durch Oxydation mit Eisenchlorid aus *o*-Amino-thiophenol dargestellten Disulfids wurde mit 1.6g Ester und 20g Alkohol während 1 Stde. rückfließend zum Sieden erhitzt. Wenn der Alkohol dann teilweise abdestilliert wurde, erschienen orangegelbe Krystalle, deren Ausscheidung durch Abkühlen vervollständigt wurde. Aus dem Filtrat wurde noch eine zweite Krystallisation durch Eindampfen erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol war die Substanz rein. Orangegelbe, blättrige Krystalle, in kaltem Alkohol schwer mit hell-orangegelber Farbe, mehr in siedendem löslich. Die blutrote Lösung in alkohol. Lauge bleibt auch bei längerem Kochen unverändert. Konz. H_2SO_4 löst gelbbraun, auf Wasserzusatz gelbbraune Flocken, anscheinend unveränderte Substanz. Schmp. 169°.

Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

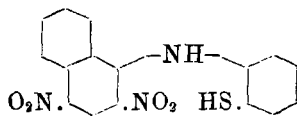
$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}_2$. Ber. N 12.35. Gef. N 12.54.

Chloroform löst sehr leicht mit intensiv orangeroter Farbe.

¹⁴⁾ B. 28, 354 [1895].

Einwirkung des Esters auf *o*-Amino-thiophenol:
N-Dinitronaphthyl-*o*-aminothiophenol.

Beim ersten Versuch mit 1 g Ester, 0.6 g frisch dargestelltem *o*-Amino-thiophenol und 10 ccm Alkohol, welchem zur Bindung der frei werdenden Toluol-sulfonsäure 0.3 g Natriumacetat hinzugefügt worden waren, schied sich schon während des Siedens ein Gemisch gelber Körnchen und schwarzer, glitzernder Flitter aus, deren Quantität während des Einengens noch zunahm. Durch langwieriges Fraktionieren aus Alkohol + Benzol ließen sich die Körper trennen. Läßt man das Natriumacetat weg, so entsteht der gelbe Körper fast ausschließlich. Er entspricht, wie Studium der Eigenschaften und Analyse ergeben, der vorstehenden Formel. Zur Reinigung löst man zweckmäßig das Reaktionsprodukt in heißem Chloroform und fällt mit dem 6-fachen Volum Alkohol. Man erhält so ein citronengelbes, sandiges Krystallpulver, in Alkohol fast unlöslich, in Chloroform, besonders beim Sieden löslich, Schmp. 198°.



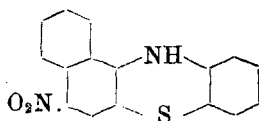
Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{11}O_4N_3S$. Ber. N 12.32. Gef. N 12.39.

Die blutrote Lösung in alkoholischer Natronlauge wird bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Sieden, rotviolett und enthält dann den folgenden Körper. Kalte konz. H_2SO_4 löst nicht; beim Erhitzen damit entsteht unter Zersetzung eine schmutzig braune Lösung.

6-Nitro-naphthophenthiazin.

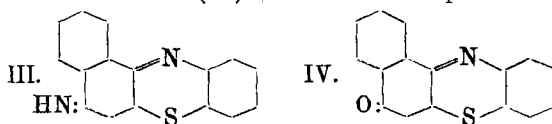
Läßt man die blutrote Lösung, welche man erhält, wenn man zu einer Suspension der vorigen Verbindung tropfenweise wäßrige Natronlauge setzt, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erhitzt sie während einiger Minuten zum Sieden, so wird sie rotviolett, und verdünnte Essigsäure fällt das Thiazin-Derivat in Gestalt dunkelblau-violetter Flocken. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht fast kein Dinitro-naphthol, wohl aber in beträchtlicher Menge bei längerem Sieden. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag, ein braunviolett Pulver, läßt sich aus viel siedendem Benzol umkrystallisieren und verwandelt sich alsdann in fast schwarze, messingglänzende Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 156° unter Zersetzung beobachtet wurde.



$C_{16}H_{10}O_2N_2S$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.56.

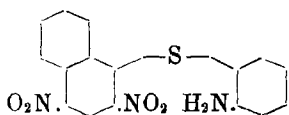
In Alkohol und in Benzol ist der Körper auch in der Hitze sehr schwer löslich; erstere Lösung ist kirschrot, letztere orangerot gefärbt. Er ist viel beständiger als das weiter vorn beschriebene, analog gebildete Azoxin-Derivat, da sich diese Lösungen längere Zeit kochen resp. verdampfen lassen, ohne daß Zersetzungserscheinungen beobachtet wurden. In Wasser und verd. wäßrigen Laugen unlöslich, leicht löslich mit intensiver und klarer rotvioletter Farbe in alkalischen Laugen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im ersten Moment violett, wird aber fast momentan mißfarbig und schnell dunkelgrün. Hierbei entsteht hauptsächlich Naphtho-phenthiazon, neben sonstigen nicht* studierten Zersetzungsprodukten.

Phenonaphthothiazim (III) und Phenonaphthothiazon (IV).



Unterwirft man den Nitrokörper in ganz gleicher Weise der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, wie das weiter vorn beschriebene Azoxin-Derivat, so erhält man auch hier einen gelben Leukokörper, welcher durch Oxydation mit Eisenchlorid in Naphthophenthiazim (III) übergeht. Letzteres wurde in Form seines dunkelroten Chlorhydrats und der orange gelben freien Base isoliert und mit dem früher¹⁵⁾ beschriebenen Produkt identifiziert. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid hingegen verwandelt den Nitrokörper unter Entwicklung von Stickoxyden in das ebenfalls bereits bekannte Thiazon-Derivat (IV)¹⁶⁾.

S-Dinitronaphthyl-*o*-aminothiophenol.



Aus den alkoholischen Mutterlaugen der Kondensationsprodukte aus *o*-Amino-thiophenol und Martiusgelb-toluolsulfonester wurden einmal in sehr geringer Menge hellgelbe, glänzende Kryställchen isoliert, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte. Sie schmolzen bei 150°, waren in Wasser und kalter konz. H₂SO₄ unlöslich, schwer löslich mit schwach gelber Farbe in Alkohol. Die Lösung in alkohol. Lauge war goldgelb und wurde durch Kochen hellgelb, durch Ansäuern dann fast entfärbt. Erwärmen mit konz. H₂SO₄ gab ebenfalls eine anfangs gelbe, dann fast farblose Lösung. In beiden Fällen war offenbar durch Spaltung Dinitro-naphthol entstanden. Diese Eigenschaften widersprechen nicht der an sich wahrscheinlichen Annahme, daß das Amino-thiophenol auf den Ester z. T. mit der Sulfhydryl-Gruppe reagiert, was zu einem Körper obiger Formel führen müßte.

Lausanne, Organ. Laborat. d. Universität, September 1923.

407. F. Kehrman:

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe,

II.: Über räumliche Beeinflussung bei der Kondensation der Oxy-chinone mit *o*-Diaminen. (Gemeinsam mit Charles Buffat¹⁾.)

(Eingegangen am 17. September 1923.)

Das im Jahre 1887²⁾ begonnene Studium der Einwirkung der Oxy-chinone auf *o*-Diamine hatte ergeben, daß sich manche Oxy-chinone unter den damals angewandten Bedingungen indifferent verhalten. Es bestanden hier ähnliche Verhältnisse, wie sie zuerst gelegentlich der Oximierung der *p*-Chinone beobachtet³⁾ und ausführlich untersucht worden waren. War nämlich der Kernwasserstoff der Oxy-chinone vollständig durch größere Radikale substituiert, so verschwand in vielen Fällen ihre Reaktionsfähig-

¹⁵⁾ B. 54, 652 [1921]. ¹⁶⁾ A. 322, 55 [1902]; B. 54, 651 [1921].

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. von Ch. Buffat, Lausanne 1923.

²⁾ B. 20, 3150 [1887]; F. Kehrman, Gesammelte Abhandlungen, Bd. I, S. 88—199.

³⁾ B. 21, 3315 [1888].