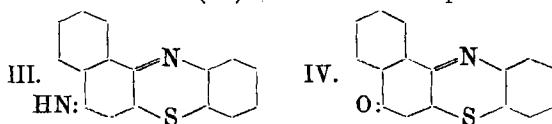
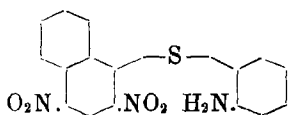


Phenonaphthothiazim (III) und Phenonaphthothiazon (IV).



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 150⁰, 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.

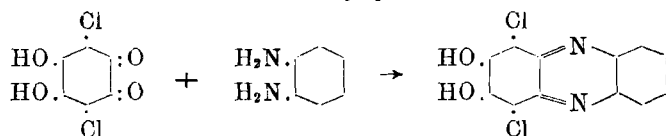
³⁾ B. 21, 3315 [1888].

keit gegen *o*-Diamine ebenso, wie gegen Hydroxylamin. So gelang es mit den in der Folge aufgeführten Chinonen nicht, Azin-Derivate zu erhalten⁴⁾. Chloranilsäure und ihre Analogen, ferner Nitranilsäure, Tolu-nitranilsäure, Nitro-chloranilsäure und noch einige nahe verwandte Oxy-chinone erzeugten in wäßriger Lösung ihrer Alkalisalze mit den Lösungen von *o*-Toluylendiamin-, *o*-Phenylendiamin-, *o*-Naphthylendiaminsalzen fast momentan schwer lösliche krystallinische Niederschläge, welche nichts anderes als Diaminsalze der Oxy-chinone waren. Sie ließen sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisieren und wurden durch starke Säuren unter Abscheidung des betreffenden Oxy-chinons, durch verd. Alkalien unter Freinachung des betreffenden *o*-Diamins zersetzt. Als chloranilsaures *o*-Phenylendiamin mit Alkohol unter Druck mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde, blieb es ganz unverändert. Andererseits war schon damals beobachtet worden, daß die 3-Halogen-Derivate des Oxy-naphthochinons zur Azin-Bildung mit *o*-Diaminen befähigt waren, also eine scheinbare Ausnahme von der allgemeinen Regel bildeten.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären, haben wir eine neue Versuchsreihe durchgeföhrt. Es zeigte sich, daß es sich, wie wir vermutet hatten, hier nicht um absolute Reaktionshemmung, sondern um relative Reaktionserschwerung handelt, indem es gelang, die bisher widerspenstige Chloranilsäure zur Kondensation zu zwingen und zwar durch passende Wahl des Lösungsmittels und entsprechende Erhöhung der Temperatur. Das gewöhnliche Chlor-oxy-naphthochinon (Laurents Chlor-naphthalinsäure) reagiert kaum bei 15°, wohl aber, wenn die Komponenten in alkohol. Lösung während mehrerer Tage rückfließend gekocht werden.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Chloranilsäure mit *o*-Phenylendiamin:
Dichlor-dioxy-phenazin.



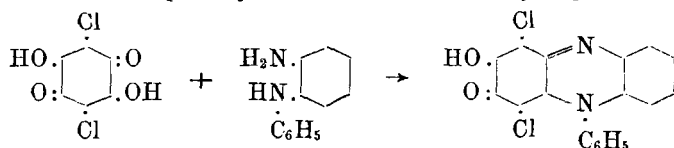
0.6 g Chloranilsäure, 0.51 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat und 10 g Benzoesäure wurden durch Verreiben innig gemischt und in einem Reagensglas während 1 Min. zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Schmelze wird noch heiß mit Alkohol behandelt, welcher die Benzoesäure auflöst, während das Reaktionsprodukt sich als braunes krystallinisches, in Alkohol kaum lösliches Pulver ausscheidet. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit Alkohol und Wasser, trocknet den Rückstand, etwa 80% d. Th., und krystallisiert aus Nitro-benzol um. So wurden dunkelbraunrote metallischglänzende Kryställchen erhalten, welche, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 310° verkohlen, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem spurenweise mit gelber Farbe löslich, in Alkohol schwer löslich sind. Zur Analyse wurde die aus Nitro-benzol krystallisierte Substanz mit Alkohol ausgekocht und bei 150° getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 9.96, Cl 25.26. Gef. N 10.13, Cl 24.70.

⁴⁾ B. 23, 2446 [1890].

Die orangegelbe Lösung in Natronlauge gibt beim Ansäuern mit Essigsäure einen roten krystallinischen Niederschlag. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist dichroitisch, braunrot in dicker, grüngelb in dünner Schicht und wird durch Wasser kirschrot gefällt.

Kondensation von Chloranilsäure
mit *o*-Amino-diphenylamin: Dichlor-oxy-aposafranon.

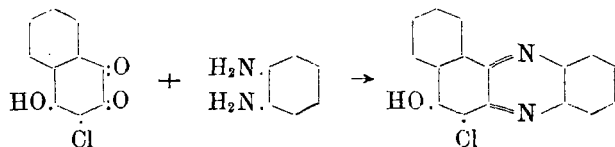


0.5 g Chloranilsäure, 0.44 g *o*-Amino-diphenylamin-Base und 10 g Benzoesäure wurden innig gemischt und einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Schmelze, noch heiß mit Alkohol vermischt, ergibt einen Krystallbrei des Kondensationsproduktes, während die Benzoesäure sich auflöst. Der abgesaugte, mit Alkohol und Wasser gewaschene Niederschlag verwandelte sich durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol in dunkelrotbraune, schwach messingglänzende Krystalle, welche in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Benzol, Eisessig usw. schwer löslich sind. Auch verd. Natronlauge löst wenig mit orangegelber Farbe, da sich das Natriumsalz ausscheidet. Die Schwefelsäure-Reaktion ist die gleiche, wie bei dem Derivat des *o*-Phenylendiamins. Beide Körper sind sich auch sonst äußerst ähnlich. Zers.-Pkt. bei ca. 285° , ohne vorherige Schmelzung.

Zur Analyse wurde bei 130° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 7.84. Gef. N 8.05.

Kondensation von Chlor-naphthalinsäure mit *o*-Phenylendiamin: 5-Chlor-6-oxy-naphthophenazin.



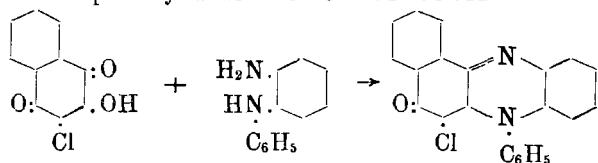
Je 1 Mol. Chlor-oxy-naphthochinon und *o*-Phenylendiamin-Dichlorhydrat wurden zusammen in der gerade ausreichenden Menge Alkohol heiß gelöst und rückfließend zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich langsam rot und begann nach einiger Zeit dunkelrote Krystalle auszuscheiden, deren Quantität langsam zunahm. Bald eintretendes starkes Stoßen nötigte zu zeitweisem Abfiltrieren der Ausscheidung. Die nach 10-tägigem Sieden erhaltene Gesamt-Ausscheidung betrug 97% d. Th. Sie bestand in dunkelroten Krystallen mit deutlichem Messingglanz, welche direkt sehr rein waren. Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol, wobei sich ihr Aussehen nicht verändert, zersetzten sie sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 280° und ergaben bei 110° getrocknet:

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 9.98. Gef. N 10.50.

In Wasser ist der Körper unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther mit roter Farbe. Verd. heiße Lauge löst ponceaurot, konz. H_2SO_4 schmutzig gelblich-grün. Letztere Lösung wird auf Zusatz von

wenig Wasser zuerst orangegelb, dann mit mehr Wasser rot, indem der Körper ausfällt.

Kondensation von Chlor-naphthalinsäure mit *o*-Amino-diphenylamin: 5-Chlor-rosindon.



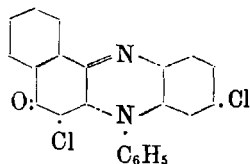
Darstellung genau gleich derjenigen des vorigen Körpers unter Verwendung von *o*-Amino-diphenylamin-Chlorhydrat. Auch hier dauerte die Reaktion mehrere Tage, und das ausgeschiedene Produkt betrug schließlich etwa 50% der Theorie. In der Mutterlauge befindet sich noch ein zweiter Körper, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurden schön rote, goldglänzende Nadeln erhalten, welche bei 255° schmolzen und zur Analyse bei 125° getrocknet wurden.

$C_{22}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 7.85, Cl 9.96. Gef. N 8.29, Cl 9.87.

In Wasser und Laugen völlig unlöslich, schwerlöslich mit roter Farbe und sehr schwacher Fluorescenz in Alkohol, Benzol und Essigsäure. Konz. H_2SO_4 löst dunkelgelblichgrün, auf Zusatz von wenig Wasser orangefarben, unter Ausscheidung eines ebenso gefärbten Sulfats, durch etwas mehr Wasser entsteht völlige Hydrolyse unter Ausscheidung der Base.

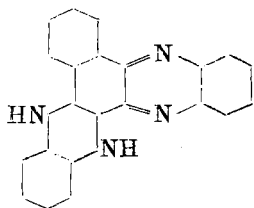
3.5-Dichlor-rosindon.

Verwendet man an Stelle des *o*-Amino-diphenylamin-Chlorhydrats dessen Chlor-Derivat von der Formel $C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2)^2(Cl)^5$, so erhält man unter übrigens gleichen Bedingungen mit einer Ausbeute von etwa 70% d. Th. das nebenstehende Dichlor-Derivat des Rosindons, während in der Mutterlauge ein



zweiter Körper vorhanden ist, der einmal in dunkelblauen Kryställchen erhalten wurde und wahrscheinlich ein Isomeres ist, welches der Klasse der Prasindone⁵⁾ angehört. Das Dichlor-rosindon bildet flache, glänzend rote Nadeln mit starkem Goldglanz, welche bei 242–243° schmelzen, in Wasser und Laugen unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig schwerlöslich sind. Diese Lösungen sind ponceaurot und fluorescieren schwach orangegelb. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist schmutzig violettrot; mit ganz wenig Wasser entsteht ein orangerotes Sulfat, welches noch leichter hydrolysiert wird als das Sulfat des Monochlor-rosindons.

Dihydro-naphtho-diphenazin.



Schmilzt man das weiter vorn beschriebene Chlor-oxy-naphthophenazin mit *o*-Phenylendiamin zusammen, so entsteht unter Austritt von 1 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Wasser ein neues Kondensationsprodukt, dessen Zusammensetzung nebenstehender Formel entspricht. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt unter Verwendung von Naphthalin als Schmelzmittel.

⁵⁾ B. 32, 939 [1899].

4.05 g Oxy-chlor-naphthophenazin, 2.33 g *o*-Phenylendiamin und 25–26 g Naphthalin wurden gut gemischt und auf einem Sandbad während 10–15 Min. auf 210° erhitzt. Die Reaktion ist zu Ende, sobald ein Tropfen der Lösung alkohol. Lauge nicht mehr rot färbt. Die Lösung der Schmelze in Alkohol wird so lange mit Wasserdampf destilliert, bis Alkohol und Naphthalin entfernt sind, dann das Ungelöste filtriert, gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahiert, wobei ziemlich viel Fluorindin im Rückstand verbleibt. Aus dem benzolischen Auszug krystallisiert der neue Körper, besonders nach längerem Stehen, in Gestalt glänzender, gelber Blättchen, welche abgesaugt und wiederholt aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Ausbeute $\frac{1}{2}$ g gereinigtes Produkt. So wurden hellgoldgelbe, messingglänzende Blättchen erhalten, die in Wasser und Alkalien unlöslich sich ziemlich gut besonders in einer Mischung von Alkohol und Benzol mit rein goldgelber Farbe auflösen und bei 263° schmelzen. Eisessig und heiße verd. Salzsäure lösen mit roter Farbe unter Salzbildung. Das Chlorhydrat bildet metallisch glänzende, dunkelrote Nadeln. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist rein grün und wird auf Zusatz von genügend Wasser rot. Ammoniak und Alkalien fällen die gelbe Base vollständig aus.

Die Analyse des bei 130° getrockneten Körpers ergab die folgenden Resultate:

$C_{22}H_{11}N_4$. Ber. C 79.04, H 4.19, N 16.76. Gef. C 78.81, H 5.26, N 16.85.

Derselbe ist demnach frei von Chlor und Sauerstoff, wodurch obige Formel bestätigt wird.

Versuche, ihn zu Naphthodiphenazin zu oxydieren, haben bisher kein befriedigendes Resultat ergeben.

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

408. F. Kehrman: Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe, III.: Synthesen der Induline 3 B und 6 B. (Gemeinsam mit Werner Klopfenstein¹⁾.)

(Eingegangen am 17. September 1923.)

Die vor längerer Zeit mitgeteilte Synthese des Dianilino-*o*-chinons²⁾ gestattete es, die Möglichkeit vor auszusehen, die bisher aus dem Studium von Spaltungsvorgängen abgeleiteten Struktur-Formeln der hauptsächlichsten Indulin-Farbstoffe auf dem Wege direkter Synthese zu bestätigen. Ein erster Erfolg in der angedeuteten Richtung war bereits im Jahre 1913 erreicht worden, insofern es gelang, durch Kondensation des genannten Chinon-Derivates mit *o*-Amino-diphenylamin das Anilino-phenyl-aposafranin, welches nach Versuchen von O. Fischer und E. Hepp³⁾ ein Produkt der Indulin-Schmelze ist, synthetisch aufzubauen. Indem wir auf dem angedeuteten Wege weitergingen, haben wir nunmehr die Synthese des Indulins 3 B, welches nach Fischer und Hepp ein Anilino-diphenyl-phenosafranin ist, durchführen können.

Kondensiert man Dianilino-*o*-chinon mit *o*-Amino-chlor-diphenylamin, so erhält man ein kernchloriertes Anilino-phenyl-aposafranin mit

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. von W. Klopfenstein, Lausanne 1923.

²⁾ B. 46, 3009 [1913]. ³⁾ B. 28, 2288 [1895].