

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.

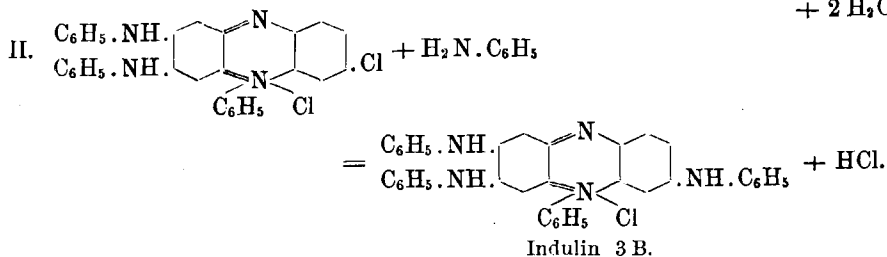
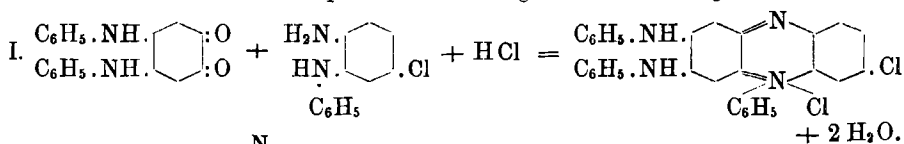
Kondensiert man Dianilino-*o*-chinon mit *o*-Amino-chlor-diphenylamin, so erhält man ein kernchloriertes Anilino-phenyl-aposafranin mit

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

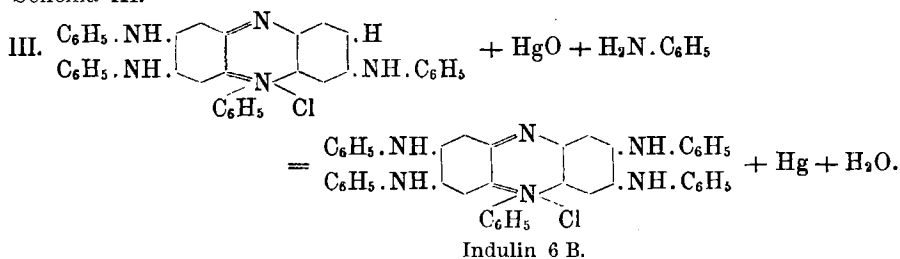
²⁾ B. 46, 3009 [1913]. ³⁾ B. 28, 2288 [1895].

leicht beweglichem Chlor, welches beim Sieden mit Anilin das Halogen gegen den Anilin-Rest austauscht und in Indulin 3 B übergeht.

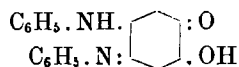
Diese Reaktionen entsprechen den folgenden Gleichungen:



Das Indulin 3 B geht in Indulin 6 B über entsprechend dem Schema III.



Man kann natürlich ebenso für die Induline die parachinoide Formel ableiten, wenn man in die Gleichungen die tautomere parachinoide Formel des Dianilino-chinons einsetzt.



Beschreibung der Versuche.

Anilino-phenyl-chlor-aposafranin.

1 g Dianilino-o-chinon und 0.8 g o-Amino-chlor-diphenylamin-Chlorhydrat⁴⁾ wurden mit etwa 20 ccm Alkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis keine Farbenänderung mehr bemerkbar war. Die darauf etwas konzentrierte Lösung ergab nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation grünglänzender Nadeln des Chlorhydrats, welches durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol ganz rein erhalten wurde. Versetzt man die alkohol. Lösung dieses Salzes mit etwas Ammoniak, so scheidet sich die Base in bräunlich-roten Nadeln fast vollständig aus. Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich mit bräunlich-orangeroter Farbe in Alkohol, Benzol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau und wird mit wenig Wasser violett, mit viel bordeauxrot; Schmp. 258°.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Base ergab:

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 76.19, H 4.45, N 11.85. Gef. C 76.02, H 5.14, N 11.74.

⁴⁾ Darstellung durch Reduktion des Laubenheimerschen Nitro-chlor-diphenylamins.

Das Bromid, aus der alkohol. Suspension der Base durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet metallisch grünlänzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol mit bordeauxroter Farbe schwer löslich sind.

Die Bestimmung des durch Atznatron abgespaltenen Halogens ergab:

$C_{30}H_{23}N_4ClBr$. Ber. Br 14.45, Gef. Br 14.36.

Indulin 3B = Anilino-diphenyl-phenosafranin.

Das Chlorid bildet sich aus dem vorhergehenden, wenn man es während einer Viertelstunde mit der doppelten Menge Anilin-Chlorhydrat und der 10-fachen Menge Anilin zu gelindem Sieden erhitzt. Die anfangs rote Lösung wird schnell violett und schließlich schön blau. Man löst in Alkohol und fällt das neue Chlorid durch Zusatz von verd. Salzsäure und Wasser. Durch Umkrystallisieren des abfiltrierten und getrockneten Niederschlags aus Alkohol oder besser aus Anilin erhält man das Salz rein. Es bildet dann kupferglänzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol schwer, leichter in Anilin mit violetter Farbe lösen. Eine Spur freier Säure färbt die Lösung blau. Erhitzt man zu lange, so bildet sich immer etwas Indulin 6B, welches beim Umkrystallisieren aus Anilin in den Mutterlaugen verbleibt, falls seine Menge nicht zu groß ist. Die Base $C_{36}H_{27}N_5$ wird erhalten, wenn man die kochende Lösung des Chlorids in Alkohol mit Alkalien fällt und den abfiltrierten, mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Sie bildet dann fast schwarze, schwach metallgrün glänzende Blättchen, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Benzol schwer mit fuchsinroter Farbe auflösen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett und wird auf Wasserzusatz rein blau, indem ein Sulfat ausfällt; Schmp. 242°.

Da die Elementaranalyse keine sichere Entscheidung zwischen Indulin 3B und 6B gestattet, so haben wir in beiden Fällen das Bromid dargestellt und in ihnen das Verhältnis zwischen Base und Säure bestimmt. Das Bromid 3B wurde durch Behandeln der Base mit alkohol. Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

$C_{36}H_{23}N_5Br$. Ber. Br 13.14, Base 86.72. Gef. Br 13.10, Base 86.51.

Die Stickstoff-Bestimmung der bei 120° getrockneten Base ergab:

$C_{36}H_{27}N_5$. Ber. N 13.23, Gef. N 13.18.

Indulin 3B, $C_{36}H_{27}N_5$, der Amino-azobenzol-Schmelze: O. Fischer und E. Hepp⁵⁾, geben folgendes Rezept zur Darstellung. »136 g Amino-azobenzol, 140 g Anilin, 65 g Anilin-chlorhydrat und 500 g Alkohol wurden im Autoklaven während 12 Stdn. auf 150–160° erhitzt.« Wir haben diese Darstellung mit geringen Quantitäten in einer zugeschmolzenen Glasröhre ausgeführt und aus dem Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Anilin ein Salz isoliert, welches sich mit dem Chlorid des vorstehend beschriebenen synthetischen Indulins 3B völlig identisch zeigte. Die Base schmolz bei 242° und zeigte Übereinstimmung der sonstigen Eigenschaften.

Indulin 6B = Dianilino-diphenyl-phenosafranin.

Die Einführung des vierten Anilin-Restes in das Molekül des Indulins 3B gelingt, wenn auch sehr unvollkommen, schon bei lang fortgesetztem Erhitzen desselben zum Sieden mit einem Überschuß von Anilin und Anilin-Chlorhydrat, ganz leicht hingegen unter übrigens gleichen Bedingungen, wenn man ein passendes Oxydationsmittel zusetzt. Als solches hat sich gelbes Quecksilberoxyd bewährt, und zwar genügt davon die theore-

⁵⁾ O. Fischer und E. Hepp, A. 266, 261.

tisch berechnete Menge. Etwa 1 g Chlorid von Indulin 3 B wurden mit etwa der 10-fachen Menge Anilin, der doppelten Menge Anilin-Chlorhydrat und der berechneten Menge HgO während 6 Stdn. rückfließend gekocht und dann von dem metallisch ausgeschiedenen Quecksilber abgegossen. Beim Verdünnen mit Alkohol bleibt das Chlorid von 6 B größtenteils in Gestalt bronzeglänzender Täfelchen ungelöst, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Um daraus die Base darzustellen, suspendiert man in heißem Methylalkohol, versetzt mit etwas methylalkoholischer Kalilauge und dann mit Wasser. Die abgesaugte, gewaschene und getrocknete Base wurde aus siedendem Xylol in fast schwarzen, metallisch grünglänzenden Kryställchen erhalten, die bei 286—288° schmolzen und in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol mit rotvioletter Farbe sehr wenig löslich sind. Die dunkelblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser grünblau, während ein Sulfat ausfällt.

Chlorid und Bromid bilden lebhaft kupferglänzende, in Wasser ganz unlösliche Kryställchen, in Alkohol spurenweise mit blauer Farbe löslich, auf Zusatz von Laugen dann rotviolett. Zur Analyse wurde das Bromid dargestellt und darin das Verhältnis von Base und Säure bestimmt. Zur Darstellung des Salzes wurde die Lösung der Base in Xylol mit ätherischer Bromwasserstoffsäure gefällt. Die Analyse dieses Niederschlages ergab einen zwischen Mono- und Dibromhydrat liegenden Brom-Gehalt. Er wurde daher nach dem Trocknen bei 140° mit Wasser aufgekocht, filtriert und von neuem bei 120° getrocknet. 0,5 g wurde in 11 kochendem Methylalkohol suspendiert, mit der eben ausreichenden Menge methylalkoholischen Lauge versetzt, die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, durch Wasserzusatz die Base völlig gefällt, auf einem bei 110° getrockneten Filter abfiltriert und gewogen. Im Filtrat wurde das Brom als Bromsilber bestimmt.

$C_{12}H_{33}N_6Br$. Ber. Br 11.43, Base 88.41. Gef. Br 10.98, Base 90.52.

Indulin 6 B nach Fischer und Hepp⁶⁾ und O. N. Witt.

Die durch 4-stdg. Erhitzen von 12 Tln. Azobenzol, 48 Tln. Anilin, 24 Tln. Anilin-Chlorhydrat und 12 Tln. Nitro-benzol auf 180° erhaltene, aus Xylol krystallisierte Indulin-Base erwies sich, wie es zu erwarten stand, mit dem Produkt aus synthetischem Indulin 3 B völlig identisch. Es war dieses deshalb vorauszu-
sehen, weil bereits bekannt ist, daß das Indulin 3 B der Amino-azobenzol-Schmelze durch längeres Behandeln mit Anilin und dessen Chlorhydrat bei höherer Temperatur in 6 B übergeht.

Die beiden Formeln eines Mono-anilino- resp. Dianilino-diphenyl-safranins für Indulin 3 B resp. 6 B erscheinen jetzt durch die Synthese bestätigt. Noch nicht ganz sicher bestimmt, wenn auch nach den vorhandenen Erfahrungen betreffend die Substitution der Azoniumkörper durch Amin-Reste kaum mehr zweifelhaft, erscheint der Ort des vierten Anilin-Restes in 6 B. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

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

⁶⁾ l. c.