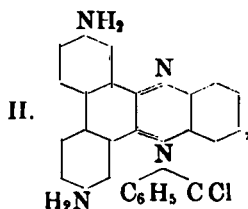
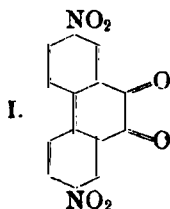


zweite Naphtalinkern, also eine der Stellen 7, 8, 9 und 10 bei der Nitrirung<sup>1)</sup> betheiligt, ist. Phenanthrenchinon liefert durch Nitriren ein Dinitroderivat der Formel I,



aus welcher eine grün gefärbte Azonium-Verbindung der Formel II erhalten wurde. Dieselbe ist in der folgenden Mittheilung beschrieben.

Weitere Versuche werden die Richtigkeit obiger Schlussfolgerungen ergeben müssen.

Genf, Universitätslaboratorium. September 1899.

#### 413. F. Kehrmann und Zenaide Kikine: Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.

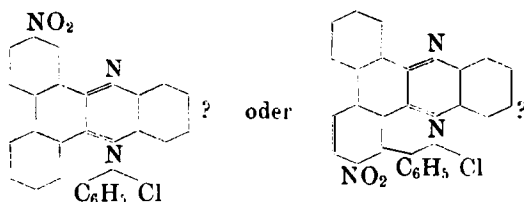
(Eingegangen am 9. October.)

Phenanthrenchinon liefert durch entsprechende Behandlung mit rauchender Salpetersäure mehrere Nitroderivate<sup>1)</sup>, von denen hauptsächlich ein Mono- und ein Di-Derivat isolirt worden sind. Wir haben ein bei 161—162° schmelzendes Mononitroproduct in annähernd reinem Zustande und ein bei 279° schmelzendes Dinitroproduct erhalten. Letzteres war leicht vollkommen zu reinigen und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Graebe<sup>2)</sup> beschriebenen Körper überein. Dagegen konnte das von Anschütz beschriebene Mononitrophenanthrenchinon vom Schmp. 257° nicht erhalten werden. Das Nähere über diese Nitroderivate findet sich in der Dissertation des Einen von uns. Hier soll darauf nicht näher eingegangen und lediglich die daraus mittels Phenyl-*o*-phenylendiamin erhaltenen Azoniumverbindungen beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Anschütz und Schultz, diese Berichte 9, 1404; Schmidt, diese Berichte 12, 1156; Strasburger, diese Berichte 16, 2346; Schultz, Ann. d. Chem. 203, 108.

<sup>2)</sup> C. Graebe, Ann. d. Chem. 167, 144.

## Mononitroflavindulin,



10 g des bei  $161^{\circ}$  schmelzenden, feingepulverten Mononitroderivates wurden in ungefähr 50 ccm Eisessig suspendirt, 1 Mol.-Gew. Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur das Gemisch unter zeitweiligem Schütteln sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war klare Lösung eingetreten. Nun wurde stark mit Wasser verdünnt, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt und der geringe flockige Niederschlag durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Beim Sättigen mit festem Kochsalz fällt nunmehr die Azoniumverbindung ziemlich vollständig als gelbes Krystallpulver aus, welches abgesaugt und mit ganz wenig Eiswasser gewaschen wurde. Dann wird dasselbe in einem Kolben in ganz wenig kaltem Alkohol gelöst und tropfenweise Aether zugesetzt. Enthielt das angewandte Mononitrophenanthrenchinon etwas Dinitroderivat, so bleibt beim Aufnehmen mit Alkohol ein schwer löslicher Antheil ungelöst und man kann durch vorsichtigen Aetherzusatz die Dinitroazoniumverbindung fast vollkommen zur Ausscheidung bringen, ohne dass das Mononitroproduct auskrystallisirt. Glaubt man diesen Punkt erreicht zu haben, so lässt man absetzen, giesst dann ab und versetzt mit soviel Aether, dass der Mononitrokörper zu krystallisiren beginnt. Nach einigen Tagen haben sich alsdann aus der zur Verhinderung der Aetherverdunstung verstopft gehaltenen Lösung concentrisch gruppirte, dicke Krystalle abgesetzt, welche von der Mutterlauge und der geringen Quantität gleichzeitig etwa ausgeschiedenen Dinitrokörpers getrennt und nochmals aus ganz wenig Alkohol krystallisirt werden. Man erhält schliesslich dicke, bernsteingelbe, durchsichtige Prismen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Diese Lösungen sind goldgelb gefärbt und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, beim Verdünnen mit Wasser durch Braunroth in Citronengelb übergehender Farbe. Zur Analyse wurde das Salz bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_3ClO_2$ . Ber. C 71.41, H 3.70, N 9.61, Cl 8.12.

Gef. » 71.30, » 3.81, » 9.09, » 8.30.

Das Platindoppelsalz bildet einen in Wasser unlöslichen, rothgelben, krystallinischen Niederschlag, welcher bei  $110^{\circ}$  getrocknet wurde.

$(C_{26}H_{16}N_3ClO_2)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 16.00. Gef. Pt 16.34.

Das Bichromat, rothgelber, flockiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{26}H_{16}N_3O_2)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_3$  14.90. Gef.  $Cr_2O_3$  14.81.

#### Monaminoflavindulin.

Das Bromid dieser Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{26}H_{18}N_3Br$  wurde auf folgende Art erhalten. Die concentrirte alkoholische Lösung des Nitrochlorids wurde mit einer concentrirten Lösung von 5 Mol.-Gew. krystallisirtem  $SnCl_2$  in starker Salzsäure versetzt. Sofort färbte sich die Masse unter starker Erwärmung dunkel und schied ein braunrothes Zwischenproduct in Form eines dicken Krystallbreies aus. Nach Zusatz von mehr Alkohol verschwindet dieses bei fortgesetztem Erwärmen, die Flüssigkeit wird hellgelb und scheidet dann während des Erkaltes und besonders reichlich auf Zusatz von Salzsäure das Zinndoppelsalz des Leukoaminokörpers in Gestalt grünlich-gelber Nadeln ziemlich vollständig aus. Zur Ueberführung in den Farbstoff wurde das Salz abgesaugt, in reinem Alkohol suspendirt und mit einer concentrirten wässrigen  $FeCl_3$ -Lösung in geringem Ueberschuss versetzt. Fast sofort erstarrte die ganze Masse zu einem Brei grünschwarzer Nadelchen, ein Gemisch von Zinndoppelsalz und Eisendoppelsalz des Farbstoffs. Zur Entfernung von Eisen und Zinn löst man die abgesaugten und mit Aether-Alkohol gewaschenen Krystalle in Wasser, versetzt mit einem geringen Ueberschuss von Natriumacetat, lässt einige Zeit stehen und filtrirt. Das Filtrat wird mit festem Bromnatrium ausgesalzen, das abgesaugte Salz nochmals in Wasser gelöst und ausgesalzen und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält schliesslich das reine Salz in Gestalt langer, dunkelgrüner Nadeln, welche sich in reinem Wasser leicht mit grünbrauner Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst schmutzig purpurfarben. Durch Verdünnen mit Wasser wird dann die Lösung citronengelb und nach dem Neutralisiren olivenbraun. Alkohol löst mit olivengrüner Farbe ohne sichtbare Fluorescenz.

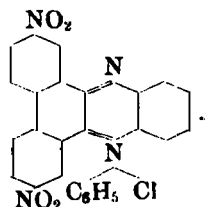
Zur Analyse wurde das Salz bei 110—120° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Br$ . Ber. C 69.02, H 3.98, N 9.29, Br 17.70.  
Gef. » 68.74, » 4.38, » 9.54, » 17.99.

Das Bichromat,  $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ , ist ein grüner, flockiger, bald krystallinisch werdender, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher bei 110—120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_3$  15.85. Gef.  $Cr_2O_3$  15.84.

## Dinitroflavindulinchlorid,



50 g des bei  $279^{\circ}$  schmelzenden, gut gereinigten Dinitrophenanthrenchinons wurden in etwa 200 ccm Eisessig suspendirt, mit 1 Mol.-Gew. Orthoaminodiphenylaminchlorhydrat versetzt und das Ganze unter zeitweisem Schütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis in dem auskrystallisirten Condensationsproduct keine Partikelchen des Chinons mehr sichtbar waren. Dann wurde die Krystallmasse abgesaugt, mit etwas Eisessig gewaschen und aus diesem Lösungsmittel zweimal umkrystallisirt. So wurden citronengelbe, kleine, prismatische Krystalle erhalten, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, ziemlich gut in siedendem Alkohol und weit besser in heissem Eisessig löslich sind. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit bräunlich-blutrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser in citronengelb übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei  $120-130^{\circ}$  getrocknet.

$C_{20}H_{13}N_3O_4Cl$ . Ber. C 64.66, H 3.10, N 11.60.

Gef. » 64.59, » 3.42, » 10.70.

In Folge grosser Schwerverbrennlichkeit des Salzes fiel eine Reihe von Stickstoffbestimmungen um ca. 1 pCt. zu niedrig aus.

## Diaminoflavindulinsalze.

Die Reduction des Dinitrochlorids vollzieht sich unter denselben Bedingungen und unter ähnlichen Erscheinungen, wie diejenige des Mononitrokörpers. Die als Zwischenproduct auftretenden rothbraunen Krystalle wurden abgesaugt und durch längeres Erwärmen mit Alkohol, Zinnchlorür und Salzsäure in Lösung gebracht. Nachdem eine hellgrünlich-gelbe Lösung entstanden war, wurde der grösste Theil des Alkohols verjagt, abgekühlt, mit Salzsäure versetzt und die graugelbe Krystallmasse des Zinndoppelsalzes vom Leukokörper abgesaugt. Zur Ueberführung in den Farbstoff wurden die Krystalle in wenig Alkohol suspendirt und tropfenweise eine concentrirte Eisenchloridlösung hinzugefügt, wodurch zunächst Alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging, um auf Zusatz von mehr Eisenchlorid und viel Salzsäure fast vollkommen wieder in Gestalt eines Gemenges der Zinn- und Eisen-Doppelsalze des Farbstoffs auszufallen. Der abgesaugte Niederschlag wird in Wasser gelöst, die braungrüne Lösung

mit Natriumcarbonat fast neutralisirt, zum Sieden erhitzt, wodurch Zinn und Eisen als Hydroxyde ausfallen, und das dunkelgrüne Filtrat mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Man saugt ab, löst in siedendem Wasser, salzt nochmals mit Bromnatrium aus und wiederholt diesen Process noch ein drittes Mal. Schliesslich krystallisirt man einmal aus Alkohol um. Man erhält so stahlgänzende, kurze, dicke Prismen von schwarzgrüner Farbe, welche sich in Wasser und Alkohol nicht gerade leicht mit gelblich-grüner Farbe auflösen. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Englische Schwefelsäure löst bräunlich-blutroth; durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung goldgelb und durch Neutralisiren gelbgrün. Zur Analyse wurde das Bromid bei 120° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_4Br$ . Ber. C 66.80, H 4.06, N 11.99, Br 17.13.

Gef. » 66.87, » 4.19, » 10.70, » 17.23.

Auch hier gelang es nicht, sämmtlichen Stickstoff auszutreiben, sodass durchschnittlich 1 pCt. zu wenig erhalten wurde.

Das Bichromat,  $(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$ , bildet einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, pulverigen Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_3$  15.44. Gef.  $Cr_2O_3$  15.44.

#### Constitution der Aminoflavinduline.

Die Constitution des Monaminokörpers ist einstweilen hypothetisch, weil diejenige des zu seiner Darstellung dienenden Mononitrophenanthrenchinons noch unbekannt ist. Dagegen ist die Structurformel des Diamins durch den Umstand bestimmt, dass, wie Schultz<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, im Dinitrophenanthrenchinon von Graebe die beiden Nitrogruppen die Parastellung zur Diphenylbindung einnehmen.

Genf, September 1899. Universitätslaboratorium.

#### 414. Carl Bülow: Ueber das [inact. b. p-Nitranilin-azo]-benzoyl-aceton und seine Abkömmlinge.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 2. Oct., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe<sup>2)</sup>, verhält sich eine alkalische Lösung des *p*-Nitroisodiazobenzolnatriums (Nitrosaminroth der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) graduell verschieden gegen die mit Soda versetzten Lösungen von »Componenten« der aromatischen Reihe — z. B. dem R-Salz — einerseits, und gegen die der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 203, 108.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3123.