

β -Naphthalin-azo-oxynaphtochinon, $C_{10}H_5O_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$.

Wurde aus β -Naphtylamin in derselben Weise dargestellt, wie das entsprechende Benzol-Derivat. Granatrothe Nadelchen vom Zersetzungspunkt $247-248^\circ$ aus Eisessig. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 73.17, H 3.66, N 8.53.

Gef. » » 73.43, » 4.16, » 8.90.

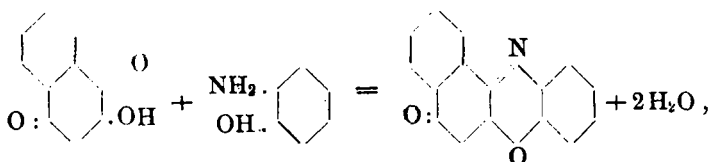
Genf, Universitätslaboratorium, 7. August 1897.

390. F. Kehrmann und Ernst Gauhe: Ueber einige Nitro- und Amino-Derivate des Phenonaphtoxazons.

(Eingegangen am 14. August.)

Die nachstehend beschriebenen Substanzen haben wir dargestellt, um den Einfluss der Gegenwart von Amino-Gruppen an verschiedenen Stellen des Moleküls auf die Farbe und die tinctoriellen Eigenschaften des Phenonaphtoxazons kennen zu lernen.

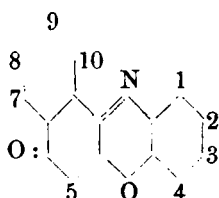
Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der von dem Einen von uns und J. Messinger mitgetheilten Methode zur Darstellung von Oxazon-Derivaten, welche auf der Kondensation von Oxychinonen mit *o*-Aminophenolen beruht¹⁾. Da Pheno-naphtoxazon selbst aus *o*-Aminophenol und Oxynaphtochinon entsprechend folgender Gleichung entsteht:



so sollte man zu Nitro- bzw. Amino-Derivaten desselben von bekannter Stellung der Substituenten gelangen können, indem man entweder *o*-Aminophenol, oder Oxynaphtochinon, oder endlich beide Substanzen durch deren Nitro-Derivate ersetzte. Wir haben diesen Weg eingeschlagen und sind so bisher zu 2 isomeren Nitropheno-naphtoxazonen gelangt, welche durch Reductionsmittel in die zu-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2375.

gehörigen Amine verwandelt wurden. Ein drittes Nitro-Derivat von noch nicht bestimmter Stellung der Nitrogruppe entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenonaphtoxazon. Dasselbe liefert durch Reduction ein drittes, von den beiden anderen ebenfalls verschiedenes Amin. Zur Ortsbezeichnung der Substituenten bedienen wir uns des folgenden, leicht verständlichen Schemas



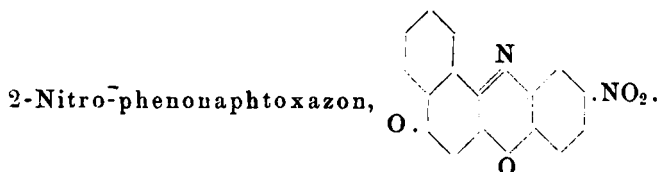
Die 3 Nitroderivate unterscheiden sich in der Farbe nicht bedeutend von der Muttersubstanz; dieselben sind etwas heller gelb gefärbt, als diese. Dagegen ist bemerkenswerth, dass nur Eines von ihnen starke Fluorescenz zeigt, und zwar dasjenige, dessen Nitrogruppe in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff steht.

Die Amino-Derivate dagegen sind rothe bis rothviolette Farbstoffe von schwachem, aber doch deutlichem, basischem Charakter; auch von diesen fluorescirt nur dasjenige, und zwar ausserordentlich stark, dessen Amino-Gruppe die *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff inne hat.

Ganz ähnliche Beobachtungen hat übrigens der Eine von uns im Laufe der letzten Jahre in der Klasse der Azin-Farbstoffe gemacht. Auch hier tritt Fluorescenz überall dann vorzugsweise auf, falls sich ein oder zwei Substituenten in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff befinden, sodass zweifellos ein enger Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Constitution besteht. Die betreffenden Thatsachen werden in einer folgenden Arbeit mitgetheilt werden.

Gerade wie die Einwirkung von *o*-Aminophenol auf Oxynaphtochinon, ausser zur Bildung von Phenonaphtoxazon, gleichzeitig auch zur Entstehung eines, dem Anilino- α -naphtochinon entsprechenden Anilids führt, bilden sich solche Anilide, und zwar als Hauptproducte aus den betr. Chinonen und den verschiedenen Nitroaminophenolen. In Folge des Phenolcharakters dieser Anilide bietet zwar ihre Trennung von den gleichzeitig entstandenen Oxazonen keine Schwierigkeit, jedoch bleibt die Ausbeute an letzteren so sehr hinter der theoretischen zurück, dass zur Erzielung genügender Quantitäten davon relativ bedeutende Substanzmengen in Arbeit genommen werden müssen.

Experimenteller Theil.



Das zur Darstellung dieses Körpers nöthige 5-Nitro-1-amino-2-phenol wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Stuckenberg¹⁾ durch Reduction des gewöhnlichen 1,2,4-Dinitrophenols mittels alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Bemerkenswerth ist, dass dieses Nitroderivat des *o*-Aminophenols einen intensiv süßen Geschmack besitzt, was bisher nicht wahrgenommen zu sein scheint.

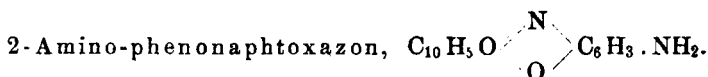
10.3 g desselben wurden mit 11.6 g Oxynaphtochinon und 100 ccm 80-procentiger Essigsäure 12 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, die Essigsäure theilweise mit Natriumcarbonat abgestumpft, der Niederschlag abfiltrirt und wiederholt mit einer verdünnten, siedend heißen Lösung von Natriumcarbonat ausgezogen, bis kein Anilid mehr mit brauner Farbe in Lösung ging. Der hierauf abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag des Oxazons wurde aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner krystallisirter Substanz betrug 1.3 g; alles Uebrige ist Anilid.

Gelbbraune Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 246—247° aus Eisessig, in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Alkohol und Aether, gut löslich in Eisessig und Benzol mit gelber Farbe, unlöslich in Laugen; die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz in gelben Flocken. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 65.75, H 2.73, N 9.58.

Gef. » » 65.37, » 3.08, » 10.15.



1 g Nitrokörper wurde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol zum Sieden erhitzt, etwas Salzsäure und dann etwas mehr, als die unter der Voraussetzung berechnete Menge Zinnchlorür hinzugefügt, dass nicht nur die Nitro-Gruppe, sondern auch die Chinonimid-Gruppe reducirt werde. Die Flüssigkeit wird zuerst roth,

¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 72.

dann violett und schliesslich farblos, wobei vollkommene Lösung eintritt und das salzsaure Salz des Leuco-aminokörpers entsteht. Hierauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und unter Abkühlung Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, wodurch das Leuco-Derivat zum Farbstoff oxydirt wird, welcher sich in Gestalt blavioletter Flocken so gut wie vollständig ausschied. Nach Zusatz von viel Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkrystallisirt.

Schwarzviolette, schwach metallisch glänzende Nadelchen vom Schmp. 255—256° aus einem Gemisch gleicher Theile Benzol und Alkohol. Unlöslich in Wasser und Laugen, schwer löslich mit rothvioletter Farbe in Alkohol und Benzol, löslich mit gelber Farbe unter Salzbildung in heissen verdünnten Mineralsäuren. Engl. Schwefelsäure löst mit violettstichig braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser zunächst orangeroth und dann gelb wird. Die noch übrige Substanz reichte nur zu einer Stickstoff-Bestimmung und wurde bei 110° getrocknet.

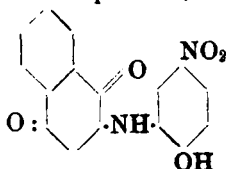
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 10.69.

Gef. » » 10.98.

Wie es häufig der Fall ist, zeigen hier die einsäurigen Salze der Aminobase mit starken Säuren fast die gleiche Farbe, wie die nicht amidirte Muttersubstanz.

Anilid aus Oxynaphtochinon und 5-Nitro-1-amino-2-phenol,



Dasselbe fällt aus seiner dunkelbraunen Lösung in Natriumcarbonat auf Zusatz von Essigsäure in rothen Flocken, welche sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig in lange, glänzende, rothe Nadeln vom Zersetzungspunkt circa 240° verwandeln. Die dunkelbraune Lösung in verdünnter Natronlauge wird beim Kochen hellroth, indem vollständige Spaltung des Körpers in die Natriumsalze des Oxynaphtochinons und des Nitroaminophenols eintritt. Dagegen verträgt die Lösung des Anilids in überschüssigem Natriumcarbonat längeres Kochen ohne Veränderung. Der Körper wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 61.93, H 3.23, N 9.03

Gef. » » 61.63, 61.79, » 3.34, 3.41, » 8.57, 8.93.

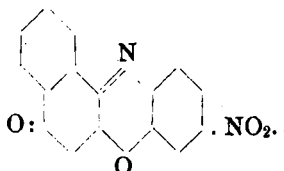
Unlöslich in Wasser, ziemlich gut löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich unter Salzbildung in wässrigen Laugen und in Alkalicarbonaten. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe; durch Wasserzusatz fällt unverändertes Anilid in rothen, flockigen Massen. Das Natriumsalz bildet fast schwarze Nadelchen, welche in Wasser leicht, wenig dagegen in einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat löslich sind. Wurde bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9N_2O_3Na$.

Procente: Na 6.93.

Gef. » » 7.04.

3-Nitro-phenonaphtoxazon.



Das zu dessen Darstellung dienende 4-Nitro-1-amino-2-phenol wurde nach dem Vorgange von Friedländer und Zeitlin¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäure aus *p*-Nitrodiazobenzolimid erhalten. Die Condensation mit dem Oxynaphtochinon und die Trennung der beiden Reactionsproducte wurde im Allgemeinen so ausgeführt, wie wir es im vorhergehenden Kapitel beschrieben haben, mit dem Unterschiede, dass das mit Wasser gefällte Reactionsproduct wiederholt mit siedendem Eisessig ausgezogen wurde, welcher fast nur Oxazon löst, während das Anilid zum grössten Theil zurückbleibt. Die vereinigten Eisessigauszüge wurden sodann mit Wasser gefällt und der abgesaugte Niederschlag so lange mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt, als sich diese noch violett färbte. Das als grünlichgelbes krystallinisches Pulver zurückbleibende Oxazon wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten.

Gelbbraune messing-glänzende Nadelchen, vom Schmp. 253—254° aus Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkalien, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich mit gelber Farbe und grünlichgelber Fluorescenz in Eisessig und Benzol. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelrothbrauner Farbe und lässt auf Wasserzusatz die Substanz unverändert in gelbgrünen Flocken ausfallen. Zur Analyse wurde bei 110—120° getrocknete, fein gepulverte Substanz verwandt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8N_2O_4$.

Procente: C 65.75, H 2.73, N 9.58.

Gef. » » 66.32, » 3.72, » 9.58.

¹⁾ Diese Berichte 27, 196.



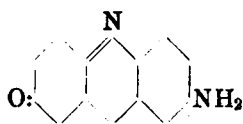
Die Reduction des Nitrokörpers und die Isolirung der Aminbase, wurde genau so ausgeführt, wie die Darstellung des weiter vorn beschriebenen Isomeren. Grüne, stark metallisch glänzende Nadelchen aus Benzol-Alkohol, welche sich gegen 280° zersetzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich mit blauvioletter Farbe und starker purpurrother Fluorescenz in heissen verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung, wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in einem Gemisch beider Flüssigkeiten mit violettstichig eosinrother Farbe und sehr starker, leuchtend zinnoberrother Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rothbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in Violetblau übergeht. Wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

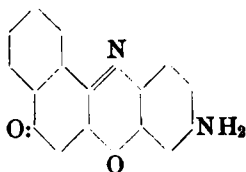
Procente: C 73.28, H 3.82, N 10.69.

Gef. » » 73.14, » 3.81, » 11.11.

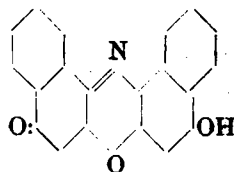
Der Körper ist das Resorufamin der Benzol-Naphtalin-Reihe und erinnert in seinem Verhalten einerseits stark an das von Nietzki beschriebene einfachste Resorufamin¹⁾, andererseits an das früher von dem Einen von uns und Mascioni dargestellte Dinaphtoresorufin²⁾, eine Aehnlichkeit, welche in analogen Constitutionsformeln ihren Ausdruck findet:



Resorufamin.



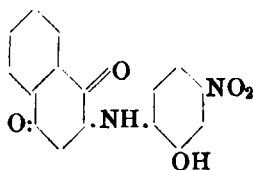
Naphtoresorufamin.



Dinaphtoresorufin.

Alle drei Substanzen sind rothviolet gefärbt und zeigen als in *p*-Stellung zum Azinstickstoffe substituirte Oxazone starke rothe Fluorescenz von sehr ähnlicher Nuance.

Anilid aus Oxynaphtochinon und 4-Nitro-1-amino-2-phenol.



Bleibt beim Auskochen des Reactionsproductes mit Eisessig grösstentheils ungelöst zurück. Krystallisirt aus sehr viel siedendem

¹⁾ Diese Berichte 23, 726.

²⁾ Diese Berichte 28, 357.

Eisessig in violetten Blättchen, welche sich, ohne zu schmelzen, gegen 270° zersetzten und in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol und Eisessig, leicht, jedoch unter theilweiser Zersetzung, in siedendem Nitrobenzol löslich sind. Kohlensäure und ätzende Alkalien lösen in der Kälte unter Salzbildung mit rothvioletter Farbe; erhitzt man zum Sieden, so tritt schnell Spaltung in die Natronsalze der Componenten ein, und die Lösung wird blutroth. Wurde zur Analyse 110 — 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_5$.

Procente: C 61.93, H 3.23, N 9.03.

Gef. » » 62.30, 61.90, » 3.33, 3.08, » 8.95.

Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe und lässt auf Wasserzusatz den Körper unverändert in rothen Flocken fallen. Das Natriumsalz bildet dunkelviolette, fast schwarze Nadelchen.

x-Nitro-phenonaphtoxazon.

Entsteht, wie bereits früher mitgetheilt¹⁾, aus Phenonaphtoxazon und concentrirter Salpetersäure.

5 g Oxazon wurden mit 20 ccm concentrirter Salpetersäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die zuerst entstandene rothe Lösung rasch zum Krystallbrei erstarrte. Dann wurde mit Wasser verdünnt, und der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. So wurden braungelbe Nadelchen vom Schmp. 234—235°²⁾ erhalten, welche in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Benzol sind. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8N_2O_4$.

Procente: C 65.75, H 2.73, N 9.52.

Gef. » » 65.57, » 2.92, » 9.78.

x-Amino-phenonaphtoxazon.

Die Reduction des Nitrokörpers wurde genau, wie in den bisher beschriebenen Fällen, ausgeführt.

Das Amin bildet dunkelrothe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen vom Schmp. 211—212° aus Benzol und Alkohol, welche in Wasser und verdünnten Laugen unlöslich, wenig löslich in Alkohol und in Benzol, besser in einem Gemisch beider Flüssigkeiten mit violetter Farbe, leicht löslich in verdünnten heissen Mineralsäuren sind. Die sauren Lösungen sind gelblich grün und zeigen keine

¹⁾ Diese Berichte 28, 354.

²⁾ Der früher angegebene Schmp. 232° ist danach zu corrigiren.

Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst rein grün und dann gelblich grün wird. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

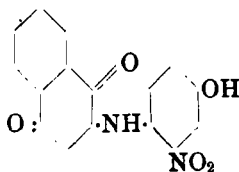
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 73.28, H 3.82, N 10.69.

Gef. » » 72.92, » 3.92, » 11.59.

Da der aus Phenonaphtoxazon mittels Salpetersäure erhaltene Nitrokörper sicher mit keinem der beiden synthetisch erhaltenen identisch ist, so fallen dadurch diese beiden an sich möglichen Structurformeln für denselben ausser Betracht. Von den noch übrigen 7 Orten im Molekül des Phenonaphtoxazons kommen die mit 7, 8, 9 und 10 bezeichneten ebenfalls nicht in Betracht, da erfahrungsgemäss in den Derivaten des Oxynaphtochinons der zweite Benzolkern nicht angegriffen zu werden pflegt, ehe der die Chinongruppe tragende vollkommen substituiert bzw. zerstört worden ist. Von den drei noch übrigen Orten 1, 4 und 5 lässt sich dagegen keiner mit einem genügenden Grad von Wahrscheinlichkeit ausschliessen, sodass die Entscheidung der Synthese überlassen bleiben muss.

Anilid aus Oxynaphtochinon und 6-Nitro-1-amino-4-phenol.



Der zuerst mit Rücksicht auf vorstehende Entwicklung angestellte Versuch, dasjenige Nitroaminophenol, welches Friedländer und Zeitlin¹⁾ aus *o*-Nitrodiazobenzolimid und Schwefelsäure erhalten haben, und welchem diese Chemiker von den beiden in Betracht kommenden Formeln die Constitution $NH_2:OH:NO_2 = 1:2:6$ als die wahrscheinlichere zuerkennen, mit Oxynaphtochinon zu condensiren, scheiterte an dem Umstand, dass hierbei überhaupt kein Oxazonderivat, sondern nur ein Anilid entsteht. Die Erklärung dieses negativen Resultates lieferte uns die Feststellung der Thatsache, dass diesem Nitroaminophenol gerade die von seinen Entdeckern für wenig wahrscheinlich gehaltene Constitution $NH_2:OH:NO_2 = 1:4:6$ zukommt. Der Beweis für diese Behauptung wird in einer anderen Abhandlung mitgetheilt werden. Es liegt also hier ein Derivat des *p*-Aminophenols vor, welches natürlich zur Oxazonbildung mit Oxynaphchinonen unfähig ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 196.

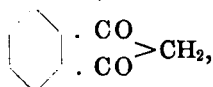
Die Condensation mit Oxynaphtochinon wurde nach dem beschriebenen Verfahren in 80-procentiger Essigsäure ausgeführt; das hierbei erhaltene Anilid wird bereits durch kalte Sodalösung in seine Componenten gespalten. Es krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Blättchen, welche jedoch noch nicht weiter untersucht worden sind. Die Versuche zur Constitutionsbestimmung des aus Phenonaphtoxazon und Salpetersäure erhaltenen Nitroderivates sollen fortgesetzt werden.

Genf, Universitätslaboratorium, 12. August 1897.

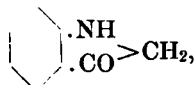
391. St. v. Kostanecki und L. Łączkowski: Ueber Mono-oxybenzalindandione.

(Eingegangen am 15. August.)

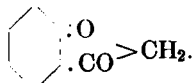
Mit dem Namen Carbindogenide hat vor Kurzem der Eine von uns¹⁾ solche Farbstoffe bezeichnet, die sich vom Indandion,



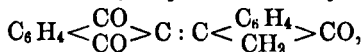
in analoger Weise ableiten wie die Indogenide vom Pseudoindoxyl,



und die Oxindogenide vom Cumaranon,



In den Carbindogeniden würde hiernach das von W. Wislicenus und Kötze²⁾ beschriebene Benzalindandion zu zählen sein, sowie dessen beizenziehender Abkömmling, das von dem Einen von uns in der erwähnten Mittheilung näher charakterisirte 3'4'-Dioxybenzalindandion, ferner das ebenfalls von Wislicenus und Kötze erhaltene Anhydrodiindandion (Anhydrobisdiketohydrinden),



das in seiner Structur eine gewisse, wenn auch keine vollständige Analogie mit dem Indirubin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO} \end{array} > \text{NH}$, besitzt, und schliesslich der Indigo der Indenreihe, das von Kaufmann³⁾ dargestellte Diphtalyläthen, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1183.

²⁾ Diese Berichte 30, 386.

³⁾ Lieb. Ann. 252, 72.