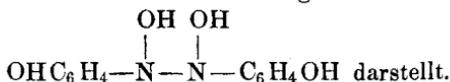


während die wasserhaltige Verbindung wahrscheinlich das Hydrat



Das Azoxyphenol zeigt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure ein der Liebermann'schen Nitrosoreaction entsprechendes Verhalten. Löst man Azoxyphenol in heissem Phenol und giebt dazu etwas Chlorzink, so entsteht eine schöne hochrothe Verbindung.

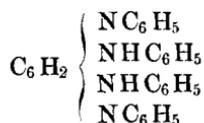
Vom Nitrosophenol unterscheidet sich das *p*-Azoxyphenol leicht dadurch, dass letzteres aus verdünnter alkalischer Lösung durch Kohlensäure viel leichter abgeschieden wird.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

483. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenin und Induline. III.

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XXI, 676) theilten wir die experimentellen Gründe mit, welche das Azophenin als Abkömmling des Chinondianilids erscheinen lassen. Wir konnten nachweisen, dass einerseits Azophenin aus Dianilidochinon entsteht, und andererseits durch Spaltung mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung ein wahrer Abkömmling des Dianilidochinons gebildet wird. Wir stellten demgemäss für das Azophenin die Formel

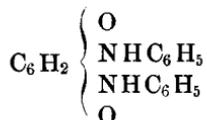


auf, welche am besten allen Synthesen und Spaltungen dieses wichtigen Körpers Rechnung trägt.

Wir sind jetzt in der Lage, noch eine weitere Stütze für diese Ansicht mitzuthellen. Wir theilten früher (diese Berichte XX, 2483) eine Spaltung des Azophenins mit Schwefelsäure und Alkohol mit, welche zur Bildung eines schön krystallisirenden Productes führte, für welches wir die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ damals annahmen.

Wir haben nun gefunden, dass diese Substanz identisch ist mit Chinondianilid. Schon die damals gefundenen Zahlen sprachen zu Gunsten dieser Auffassung, nur der Stickstoff war etwas zu hoch

ausgefallen. Wir haben nun diese Substanz in grösserem Maassstabe dargestellt und sie als identisch mit Chinondianilid



erkannt.

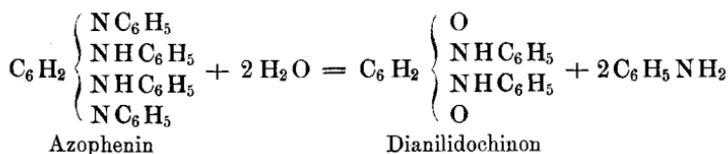
400 g Azophenin wurden mit 40 L Alkohol und 2 Kilo concentrirter Schwefelsäure (60° B.) etwa 10 Stunden zum Sieden erhitzt, das abgeschiedene Chinondianilid, welches direct rein in braunrothen Blättchen erhalten wurde, betrug 195 g. Aus der blaugefärbten Mutterlauge wurden etwa 20 g alkohollösliches Indulin gewonnen. Ausserdem war nur noch Anilin nachzuweisen. Die Bildung der geringen Menge Indulins dürfte durch die Einwirkung des abgespaltenen Anilins auf unverändertes Azophenin zu erklären sein.

Das Chinondianilid wurde aus Anilin krystallisirt und zeigte in allen seinen Eigenschaften mit aus Chinon dargestelltem Product die vollkommenste Uebereinstimmung.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
C	74.9	74.7	74.78	74.5 pCt.
H	4.9	4.9	4.95	4.8 »
N	10.8	10.0	10.1	9.7 »

frühere Analyse

Die Spaltung des Azophenins geht also in der geschilderten Weise ziemlich glatt im Sinne der folgenden Gleichung, wobei von der geringen Menge Indulin abgesehen wurde.



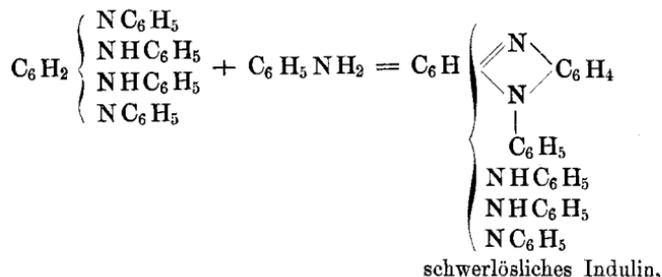
Nach dieser Gleichung hätten 400 g Azophenin 260 g Chinondianilid liefern sollen, während 195 g chemisch reines Product thatsächlich gewonnen wurden.

Nach diesen Resultaten muss wohl auch der leiseste Zweifel an der von uns gegebenen Auffassung der Constitution des Azophenins verschwinden. Auch die von E. v. Bandrowski (s. Monatshefte IX, 414) mitgetheilte interessante Synthese des Azophenins aus Diphenylparazophenylen bestätigt unsere Ansicht.

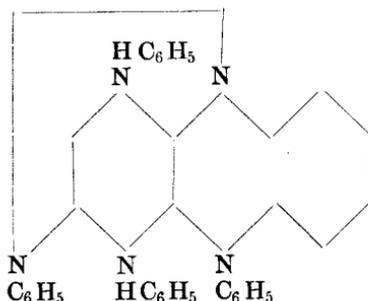
Induline. Durch die Aufklärung der Constitution des Azophenins wird auch ein neues Licht auf die Induline geworfen. Letztere

entstehen ja aus Azophenin und werden auch direct aus den Nitrosobasen gewonnen. Es ist nun fernerhin sehr wahrscheinlich, dass die Induline in naher Beziehung zu den Safraninen stehen, ähnlich wie dies ja auch für das Meldola'sche Naphtolblau nach den Untersuchungen von Nietzki ¹⁾ der Fall ist.

Das am besten charakterisirte Indulin, $C_{36}H_{27}N_5$, welches sich durch die Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit der Salze auszeichnet, entsteht aus Azophenin durch Aufnahme von Anilin und Austritt von Wasserstoff. Da auch unsere Analysen des aus Nitrosodiphenylamin dargestellten, leicht krystallisirbaren Indulins dieselben Zahlen ergaben, wie das von Witt analysirte Indulin aus Amidoazobenzol, so dürfte die Zusammensetzung dieses Körpers durch die obige Formel auszudrücken sein. Der Process seiner Bildung scheint dann demgemäss durch eine Phenazinverkettung des eintretenden Anilins hervorgerufen zu werden, wie folgendes Formelbild zeigen soll:



welche Formel man auch folgendermaassen schreiben kann:



vorausgesetzt, dass im Chinonanilid resp. Azophenin und Indulin die Anilidgruppen nicht benachbart, sondern in der Parastellung zu einander stehen. Wir werden später an anderer Stelle eine grosse Menge Material über die Induline bringen, wollen jedoch jetzt noch über einige Indulinbildungen aus Nitrosokörpern berichten.

¹⁾ Nietzki und Otto, Diese Berichte XXI, 1736.

Einwirkung von Nitrosodiphenylamin auf salzsaures Anilin.

Wie überaus leicht Induline aus Nitrosobasen gebildet werden, ergibt sich aus folgenden Versuchen: Lässt man Nitrosoanilin auf 2 Moleküle neutrales salzsaures Anilin, welches in 200 Theilen Wasser gelöst ist, einwirken, so entsteht Phenosafranin sowie ein spritlösliches Indulin. Analog entsteht aus Nitrosodiphenylamin Phenylsafranin und ebenfalls Induline.

10 g Nitrosodiphenylamin wurden mit 12 g salzsaurem Anilin und 1 L Wasser etwa 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann heiss filtrirt, wobei das Phenylsafranin mit violetter Farbe in Lösung geht, während ein Gemenge von A spritlöslichem Indulin und alkoholunlöslichem Anilinschwarz zurückbleiben.

Es bilden sich also hier drei verwandte Farbklassen in einer Operation.

Das Phenylsafranin wurde gewonnen, indem die heisse Lösung mit Ammoniak versetzt und Kohlensäure eingeleitet wurde, die abgeschiedene Masse ward dann heiss in verdünnter Salzsäure gelöst, von Harz abfiltrirt und abermals mit kohlensaurem Ammoniak heiss gefällt. Nach längerem Stehen war das kohlensaure Phenylsafranin in schönen bronceglänzenden Prismen abgeschieden.

Das lufttrockene Salz gab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4H_2CO_3 + H_2O$
C	68.5	67.8 pCt.
H	5.3	5.2 »
N	12.7	12.6 »

Die Wasserbestimmung war nicht durchzuführen, da beim Erhitzen auch Kohlensäure entweicht.

Aus dem kohlensauren Phenylsafranin wurde durch Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure und Zusatz von Chlornatrium zu der heissen Lösung das salzsaure Salz in bronceglänzenden Nadeln erhalten.

Dasselbe gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{18}N_4HCl$
N	13.6	14.0 pCt.
HCl	9.9	9.1 »

Das vorliegende Phenylsafranin zeigt die schöne Farbe des Perkin'schen Mauveïns, und ist, soviel bis jetzt durch Vergleich constatirt werden konnte, identisch mit dem von Perkin beschriebenen Pseudomauveïn. Letzteres dürfte man wohl zweckmässiger als Phenomauveïn bezeichnen, analog dem Phenosafranin.

Rosindulin. Aus Azophenin entsteht durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin das schwerlösliche Indulin; es war nun interessant, die analogen Versuche in der Naphtalinreihe auszuführen. Als Azophenin der Naphtalinreihe ist, wie wir früher gezeigt haben, das Anilidonaphtochinonanil zu betrachten. Wie wir fanden, geben eine grosse Anzahl einen Naphtalinkern enthaltender Nitroso- und Azoderivate das Anilidonaphtochinonanil, wenn man die Schmelzen bei Temperaturen ausführt, welche 100° nicht übersteigen, ausserdem entsteht, wie bereits früher mitgetheilt, ein schöner weisser Körper von noch unbekannter Constitution. Bei allen diesen Schmelzen entsteht nun auch in geringer Menge ein rother Farbstoff, den man seiner Beschaffenheit und Bildungsweise nach zu den Indulinen rechnen muss. Steigert man bei den Schmelzen die Temperatur, so verschwindet allmählich das Anilidonaphtochinonanil, indem an dessen Stelle mehr des rothen Farbstoffes abgeschieden wird. Wie man sieht, finden also hierbei dieselben Verhältnisse statt, wie bei der gewöhnlichen Indulinschmelze.

Da wir uns hauptsächlich das Studium der Nitrosobasen zum Ziele gesetzt haben, so wollen wir vorläufig nur Einiges über die Bildung des rothen Farbstoffes aus Nitrosoäthyl- α -Naphtylamin und Nitrosophenyl- α -Naphtylamin mittheilen.

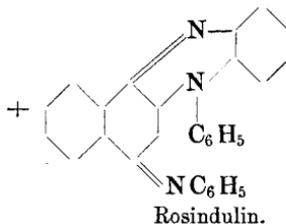
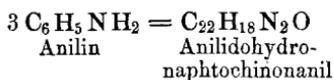
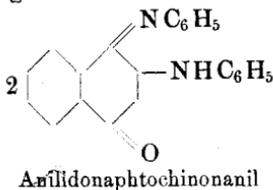
Trägt man 1 Theil dieser Nitrosobasen in ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 1 Theil salzsaurem Anilin und 3—4 Theile Anilin langsam ein und erhitzt später die Schmelze einige Stunden auf 110 — 120° ; oder aber giebt man 1 Theil salzsaures Nitrosoäthyl- α -Naphtylamin oder salzsaures Nitrosophenyl- α -Naphtylamin zu einer auf 90° erwärmten Lösung von 1 Theil Anilin in 4 Theile Eisessig und erhitzt diese Mischung längere Zeit, so erhält man eine tiefrothe Schmelze, die man zunächst mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, dann den Rückstand mit Alkohol auskocht und nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren von etwas Harz, durch Ammoniak niederschlägt. Es wird auf diese Weise die Base des neuen Farbstoffes in glänzenden, granatrothen Blättchen erhalten.

Die Base wurde aus Benzolalkohol mehrfach umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 235° und ist sehr beständig. Sie löst sich fast garnicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Benzol.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{19}N_3$
C	84.9	85.1	84.7 pCt.
H	4.2	5.3	4.8 »
N	10.8	—	10.6 »

Die Base ist also sauerstofffrei, wie die Induline. Sie entsteht in folgender Weise: Da das Anilidochinonanil als Zwischenproduct

entsteht, so wollen wir der Einfachheit halber von diesem Körper ausgehen:



Das Rosindulin, wie wir diese Verbindung nennen wollen, zeigt darin ein an die Safranine erinnerndes Verhalten, dass die neutralen Salze roth, die sauren grün sind. Letztere dissociiren sehr leicht.

Platinsalz. Dieses Salz fällt in schönen rothgelben Zwillingkrystallen mit braungelbem Reflex aus, wenn man die heisse Lösung des salzsauren Salzes in verdünntem Alkohol in Platinchlorid einträgt.

Es ist krystallwasserfrei.

Gefunden		Berechnet
		für $(\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt	16.6	16.1 pCt.

Salzsaures Salz. Löst man die Base in heissem, etwa 50procentigem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure, so scheidet sich das neutrale salzsaure Rosindulin in dicken, rothbraunen Prismen mit goldglänzender Oberfläche ab. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Es färbt etwa wie blaustichiges Fuchsin. Die Färbekraft der Rosindulinsalze ist jedoch keine besonders grosse, wie die aller Induline.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit Krystallwasser.

Gefunden		Berechnet
für die lufttrockne Substanz		für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{ aq.}$
H_2O	5.5	5.8 pCt.

Nachdem der Körper 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hatte, gab er beim Erhitzen auf 105° noch 4.1 pCt. Wasser ab, während sich für $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{HCl} + 1\text{ aq.}$ 3.9 pCt. berechnen.

Die bei 105° getrocknete Substanz gab:

Gefunden		Berechnet
HCl	8.9	5.8 pCt.

Saures Sulfat, $C_{28}H_{19}N_3 \cdot H_2SO_4$. Aus verdünntem, mit Schwefelsäure versetztem Alkohol krystallisirt, bildet dieses Salz bronceglänzende Prismen.

Es enthält im lufttrocknen Zustande 1 Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3H_2SO_4 + 1 \text{ aq.}$
H_2O	4.1	3.5 pCt.

Das getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
H_2S_4	20.5	19.8 pCt.

Das schwefelsaure Salz löst sich von allen untersuchten Salzen am leichtesten in Wasser.

Nitrat. Bildet aus Alkohol krystallisirt schöne bronceglänzende Nadeln oder Prismen. Es schmilzt bei 231° unter Zersetzung und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3HN O_3$
N	12.3	12.2 pCt.

Das Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol ohne Krystallwasser.

Pikrat. Aus absolutem Alkohol wurden sehr schwer lösliche goldbronceglänzende Blättchen dieses Salzes erhalten. In Wasser ist es unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3 + C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ OH \end{matrix} \right.$
N	13.3	13.4 pCt.

Verhalten des Rosindulins bei der Reduction. Beim Behandeln mit Zink in saurer oder alkalischer Lösung bildet sich eine Leukobase, die rasch wiederum an der Luft in den rothen Körper zurückgeht. Kocht man jedoch in salzsaurer Lösung längere Zeit mit Zink oder Zinn, so erhält man eine farblose Lösung, die nicht wieder zurückgeht, sondern Anilin enthält, dabei destillirt mit den Wasserdämpfen auch Naphtalin über.

Erhitzt man Rosindulin mit etwa 10 Theilen Jodwasserstoff (1.96) und etwas Phosphor auf 150° , so ist der Röhreninhalt in eine gelbe breiige Masse verwandelt, welche mit Krystallen von jodwasserstoffsaurem Anilin durchsetzt sind. Wäscht man letzteres mit lauwarmem Wasser fort und kocht den Rückstand mit heissem Wasser aus, so scheiden sich aus der Lösung fast schwarze Blättchen des jodwasserstoffsauren Salzes einer gelbroth gefärbten Base ab, welche nach der Analyse des Salzes durch Abspaltung von Anilin und Aufnahme von Wasserstoff aus dem Rosindulin gebildet ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}N_2HJ$
C	59.9	60.2 pCt.
H	4.5	4.3 »
N	6.37	6.4 »

Erhitzt man mit rauchender Jodwasserstoffsäure das Rosindulin auf 200° , so entsteht massenhaft jodwasserstoffsäures Anilin und ausserdem eine neutrale Substanz, die sich als stickstofffrei erwies, schwachen Naphthalingeruch besitzt und wie es scheint ein Gemenge von Dihydro- und Tetrahydronaphtalin ist.

Wir hoffen aus dem Studium des Rosindulins, welches so leicht rein darzustellen ist und dessen Derivate durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, wichtige Anhaltspunkte für die Constitution der Induline zu gewinnen. Bemerken wollen wir noch, dass Nitroso- α -äthylnaphtylamin in derselben Weise mit Ortho- und Paratoluidin reagirt, ferner dass der Nitrosokörper mit β -Naphtylamin eine prächtige, in braungelben Blättchen krystallisirende Verbindung giebt, die wir demnächst untersuchen werden.

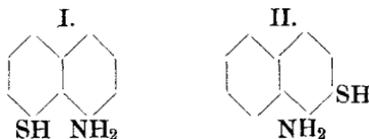
Bei der Ausführung dieser Versuche erfreuten wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Eduard Kock.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

484. P. Jacobson: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. III.¹⁾

(Eingegangen am 11. August.)

Die Oxydation von α -Thionaphtaliden hatte mich zur Darstellung einer Reihe von Abkömmlingen eines α -Amidonaphtylmercaptans geführt, welche ich in meiner letzten Mittheilung über die orthoamidirten aromatischen Mercaptane eingehender beschrieben habe. Es war damals unentschieden gelassen, ob das diesen Verbindungen zu Grunde liegende Amidonaphtylmercaptan der Peri-Reihe oder der Ortho-Reihe zuzuzählen sei. Zwischen den diesen beiden Möglichkeiten entsprechenden Formeln:



¹⁾ Frühere Mittheilungen siehe diese Berichte XIX, 1067; XX, 1895.