

101. **Fr. Kehrmann und J. Messinger: Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Safraninen.**

I. Abhandlung.

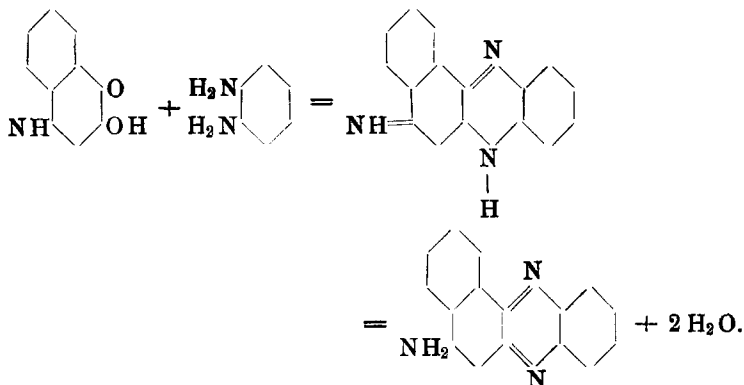
»Ueber Synthesen von Indulinderivaten aus *o*-Amidodiphenylamin und Oxychinonen.«

[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemeines.

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Einer von uns über eine glatte Bildungsweise von Hydroxyl- und Amidoderivaten des Phenazins und Naphtophenazins berichtet, welche auf der Einwirkung der *o*-Diamine auf Oxyparachinone resp. Oxyparachinonimide beruht. So entsteht z. B. nach der Gleichung:



das kurz vorher von Fischer und Hepp auf einem anderen Wege erhaltene α -Amidonaphtophenazin²⁾). Der durch vorstehende Gleichung ausgedrückte, etwas unerwartete Verlauf der Reaction war damals³⁾ für den Einen von uns die Veranlassung, es vorläufig dahingestellt sein zu lassen, ob nicht möglicher Weise dem Amidazin die in der Gleichung als Zwischenproduct figurirende tautomere Chinonimidformel zu ertheilen sei, jedoch mit der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Formel keineswegs als bewiesen anzusehen sei. Die HH. Otto Fischer und Eduard Hepp haben bald nachher⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2446.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 846.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2446.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 2788.

darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften der Amidoazine besser mit der Amidofornel als mit der Chinonimidformel im Einklang sind, glauben aber doch, dass die nicht in der Amidogruppe dialkylierten Amidoazine und die Eurhodole desmotrope Körper seien. Wir halten dieses ebenfalls für möglich, glauben indessen, dass der Beweis für die vermuthete Tautomerie noch zu liefern ist. Wiederholt gemachte Erfahrungen haben gelehrt, dass die beiden von der Theorie geforderten desmotropen Formen existenzfähig werden, sobald man das die Erscheinung der Tautomerie verursachende bewegliche Wasserstoffatom durch Alkylreste ersetzt. Zur Erreichung dieses Zieles, d. h. die Darstellung beider voraussichtlich beständiger isomerer Reihen von Alkylderivaten bieten sich zwei Wege; erstens »Anwendung eines monalkylierten *o*-Diamins an Stelle des nicht substituirten *o*-Phenylendiamins« und zweitens »Aetherificirung der Eurhodole«. Die erste Methode konnte aller Voraussicht nach nur zu einer Art von Isomeren, nämlich den am Azinstickstoff alkylierten resp. phenylierten Chinonimiderivaten der Azine, die gerade bei Anwendung der nicht alkylierten *o*-Diamine die labile Uebergangsform zu repräsentiren scheinen, führen, während die zweite Methode möglicher Weise beide Arten von Isomeren liefern könnte. Den erstgenannten Weg haben wir zunächst beschritten, und es ist uns in der That ohne Schwierigkeit gelungen, die gesuchten Substanzen darzustellen, während der zweite Theil der gestellten Aufgabe nach der Erledigung harret.

Experimenteller Theil.

Als relativ leicht zugängliches monalkyliertes *o*-Diamin haben wir das vor einiger Zeit auch von M. Schöpff¹⁾ dargestellte und beschriebene *o*-Amidodiphenylamin gewählt. Wir waren bereits mit der Darstellung und Untersuchung dieses Körpers beschäftigt, als uns Hr. Schöpff mit seiner Arbeit zuvorkam. Da wir nun in einigen Punkten zur Darstellung des Diamins ein von den Angaben Schöpff's etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen haben und ferner auch das Oxydationsproduct sowie einige andere Derivate des Diamins bereits eingehend untersucht haben, so werden wir die dort gemachten Erfahrungen in einer besonderen Abhandlung niederlegen und beschränken uns hier nur auf die kurzen Angaben, dass das von uns erhaltene *o*-Nitrodiphenylamin aus Alkohol in prächtigen, hochrothen, rhombisch umgrenzten Tafeln von constantem Schmelzpunkt 76—77⁰ krystallisirt war. Zur Darstellung des Amidoderivats haben wir den absolut reinen Nitrokörper in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure reducirt, die nach eingetretener Entfärbung mit Wasser verdünnte und alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert und den farb-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1839.

losen grosskrystallinischen Aetherrückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das *o*-Amidodiphenylamin wurde so in gut ausgebildeten, concentrisch gruppirten, schneeweissen Prismen vom Schmelzpunkt 80—81° erhalten, welche sich in trockenem Zustande bei Lichtabschluss Monate hindurch unverändert aufbewahren lassen. Ein so dargestelltes ganz reines Präparat wurde zu den folgenden Synthesen verwandt. Inzwischen sind von Th. Zincke, Otto Fischer und R. Nietzki einige andere phenylirte Orthodiamine erhalten worden, welche sich ohne Zweifel in ganz entsprechender Weise mit Oxyparachinonen condensiren lassen.

Oxynaphtochinon und Phenylorthophenylendiamin,
Synthese des Rosindulons [Rosindons] ¹⁾.

Bringt man kalte concentrirte alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Oxynaphtochinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin zusammen und säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, so färbt sich schon in der Kälte die Flüssigkeit intensiv dunkelroth und scheidet nach längerem Stehen, besonders auf Zusatz des halben Volums Aether kantharidenglänzende sechsseitige Täfelchen ab, deren Menge langsam zunimmt. Dieselben wurden abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So wurden prachtvoll rubinrothe, metallisch grün glänzende, gut ausgebildete, dünne, sechsseitige Tafeln erhalten, welche scharf bei 261—262° schmolzen. Die Substanz löst sich nicht in heissem Wasser, ziemlich schwierig mit eosinrother Farbe und deutlicher ziegelrother Fluorescenz in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig mit blutrother Farbe, aber ohne Fluorescenz, leicht in alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure mit orangerother Farbe unter Salzbildung, nicht dagegen in wässriger verdünnter Alkalilauge oder Ammoniak, was auf die Abwesenheit von Hydroxyl hinweist. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist dunkelgrün und geht beim Verdünnen in orangeroth über. Durch viel Wasser werden diese Salzlösungen unter Abscheidung des Indulons vollkommen dissociirt. Bromwasser erzeugt auch in verdünnten alkoholisch salzsauren Lösungen des Indulons sofort einen dunkel-zinnoberrothen feinpulverigen Niederschlag eines Bromderivates, welches aus siedendem Eisessig in karminrothen Nadelchen krystallisirt. Dasselbe ist noch nicht näher untersucht worden. Mit Salpetersäure entsteht in Eisessiglösung aus dem Indulon ein Nitroderivat. Die Eigenschaften des Körpers weisen darauf hin, dass er mit dem vor einiger Zeit von Otto Fischer und Eduard Hepp aus dem Rosindulin erhaltenen sogenannten Rosindon ²⁾

¹⁾ In Betreff der von uns angewandten Nomenclatur siehe die Schlussbemerkung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 233.

identisch sein müsse. Die Analysenresultate sowohl, wie der uns durch die Güte des Hrn. Prof. Otto Fischer erleichterte directe Vergleich lassen in der That an der Identität beider auf verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen keinen Zweifel. Wir verfehlen nicht, Hrn. Prof. O. Fischer an dieser Stelle für die Ueberlassung einer kleinen Probe seines Rosindons unsern besten Dank zu sagen. Zur Bestätigung der Identität haben wir uns mit einer Kohlenstoffbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz nach der Methode des Einen von uns begnügt, welche folgendes Resultat gab.

0.2843 g gaben 0.8480 g Kohlensäure (nach Messinger).

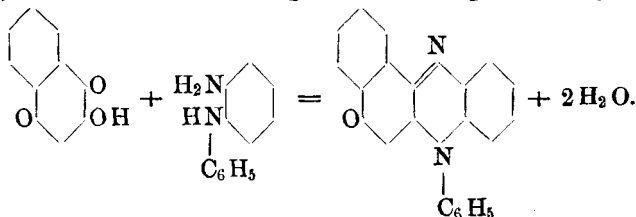
Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O$

Gefunden

C 81.90

81.35 pCt.

Unsere Synthese des Rosindulons liefert einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit der von O. Fischer und E. Hepp aufgestellten Formel dieser schönen Substanz, welcher streng noch nicht geführt war; sie beweist ferner das Zutreffende des von dem Einen von uns verfolgten Gedankenganges, als er die Formeln des Amido- und Oxynaphtophenazins in Beziehung brachte zu den von Fischer und Hepp aufgestellten Formeln des Rosindulins und des Rosindons. Die Bildung des Rosindulons aus Oxynaphtochinon und *o*-Amidodiphenylamin kann nur nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Es lag nun nahe in analoger Weise mittelst des Oxy-naphtochinonimids die directe

Synthese des Rosindulins

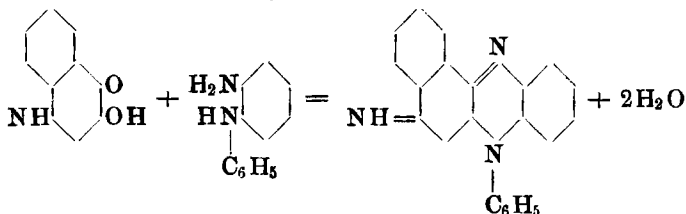
zu versuchen, und der Erfolg hat unsere Erwartung nicht getäuscht. Während sich das Oxy-naphtochinonimid mit dem Diamin unter Atmosphärendruck und bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam condensirt, geht die Bildung des Rosindulins allerdings nicht ohne Entstehung von Nebenproducten ziemlich glatt bei geringer Temperatur- und Druckerhöhung vor sich. Je 5 g Chinonimid wurden mit der äquimolecularen Menge Base, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Nach dem Verschwinden des Imids wurde die tiefrothe Flüssigkeit mit Wasser auf 3 L verdünnt, nach Zusatz von etwas Thierkohle und noch 20 ccm Eisessig eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt, durch ein Faltenfilter gegossen, mit Ammoniak alkalisch gemacht, durch Kochsalz die vom Harz befreite, aber noch nicht einheitliche Base

vollkommen ausgesalzen, abfiltrirt und mit 5 procentiger Salzsäure angerührt. Hierbei gehen die Verunreinigungen in Lösung, welche sofort von dem schon ziemlich reinen, krystallinisch zurückbleibenden, Chlorhydrat des Rosindulins abgesaugt werden. Letzteres wird nach dem Abwaschen mit 5 procentiger Salzsäure in siedendem Wasser gelöst, und das Filtrat heiss mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure versetzt. Die nach dem Erkalten quantitativ abgeschiedenen langen Nadeln wurden nochmals aus siedender wässriger Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Aus 5 g Oxy-naphtochinonimid wurden so 2–3 g reines, salzsaures Rosindulin erhalten. Die ersten salzsauren Mutterlaugen sind grün gefärbt und enthalten ein nicht näher untersuchtes basisches Nebenproduct, welches als salzsaures Salz durch Kochsalz ausgeschieden wird. Der von Fischer und Hepp gegebenen ausführlichen Beschreibung der Rosindulins¹⁾ haben wir nichts hinzuzufügen, jedoch scheint es, dass das salzsaure Salz keinen ganz constanten Wassergehalt besitzt

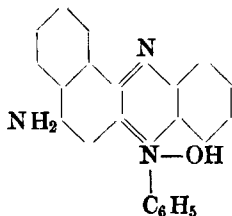
0.4047 g lufttrockenes Salz gaben 0.0482 g Wasser bei 110, was 11.91 pCt. Wasser entspricht, während Fischer und Hepp 14.5 und 14.7 fanden.

0.1642 g bei 110° getrocknetes salzsaures Salz gaben 0.0605 g Chlorsilber entsprechend 9.11 pCt. Chlor; Fischer und Hepp fanden 9.87 pCt.

Die Bildung des Rosindulins aus Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin entspricht folgender Gleichung:



und bestätigt die von Fischer und Hepp aufgestellte Formel. Wir möchten übrigens bemerken, dass auch uns die Aehnlichkeit des Rosindulins mit den bekannten Safraninen aufgefallen ist. Unter Anderem besitzen seine Salze auch den bitteren Geschmack dieser Körper. Wir glauben deshalb, dass sich die Salze des Rosindulins von einer anscheinend nicht beständigen Ammonium-Base der Formel:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 236.

ableiten, welche aus der Chinonimid-Form des Rosindulins durch Addition von einem Wassermolekül hervorgehen kann, und werden voraussichtlich bald in der Lage sein, unsere Ansicht durch Versuche stützen zu können. Bekanntlich hat Nietzki ähnliche Verhältnisse bei dem Phenosaffranin beobachtet.

Um die Tragweite der von uns aufgefundenen Reaction zwischen Oxy-para-chinonen und *o*-Amidodiphenylamin zu prüfen, haben wir ferner die Indulone aus Chlor-dioxy-chinon und Dioxy-thymochinon dargestellt und analysirt

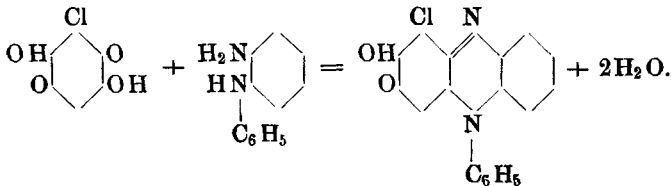
Chlor-oxy-phenindulon¹⁾.

Zur Darstellung dieses Indulons löst man 1 Molekül Chlor-Dioxy-chinonkalium in der hinreichenden Menge kalten Wassers, macht das Chinon mit Salzsäure eben frei und vermischt mit 1 Molekül Phenylphenylendiamin in alkoholischer Lösung und der aequivalenten Menge Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich roth und nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung kleiner Blättchen des Indulons, indem sich die Lösung bald entfärbt. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte ist die Umsetzung beendet und die Ausbeute ist vollkommen quantitativ. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel siedendem Eisessig, worin sich die Substanz ziemlich schwierig mit purpurrother Farbe auflöst, und während des Erhaltens fast vollständig in Gestalt chokoladebrauner lebhaft kupferglänzender Blätter auskrystallisirt, ist sie analysenrein. Bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

- I. 0.1590 g gaben 0.3885 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.
- II. 0.1767 g gaben 0.4317 g Kohlensäure (nach Messinger).
- III. 0.2029 g gaben 0.0878 g Chlorsilber.
- IV. 0.1355 g gaben 10.5 cem Stickstoff bei 18° und 764 mm.

Ber. für C ₁₈ H ₁₁ ClN ₂ O ₂		Gefunden	
C	66.98	66.63	66.63 pCt.
H	3.41	3.50	—
N	8.68	8.92	—
Cl	10.98	10.70	—

Die Bildung des Oxychlorindulons verläuft ohne jede Entstehung von Nebenproducten nach folgender Gleichung:



¹⁾ In Betreff der Nomenclatur siehe Schluss der Abhandlung.

Der Körper schmilzt bei 270—272 unter Aufblähen und Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol und kaltem Eisessig, fast unlöslich in Aether, dagegen ziemlich löslich in kochendem Eisessig. Diese Lösungen sind dunkelroth. Aus der olivengrünen Lösung in englischer Schwefelsäure und der grasgrünen in concentrirter Salzsäure fällt auf Zusatz von viel Wasser das freie Indulon, welches demnach kaum basische Eigenschaften besitzt. Es verhält sich wie ein Phenol und löst sich in verdünnter Lauge und auch in starkem Ammoniak mit rothgelber Farbe unter Bildung von Salzen, welche durch concentrirte Lauge als gelbe pulverige Niederschläge gefällt werden. Der

Benzoylaether

wird leicht nach der Methode von C. Schotten durch Schütteln der alkalischen Lösung des Indulons mit Benzoylchlorid erhalten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sich das Benzoylderivat leicht mit prächtig fuchsinrother Farbe auflöst und beim Erkalten auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in Gestalt lebhaft messingglänzender concentrisch gruppirter Nadelchen anschießt, welche bei 234—235° schmelzen, und in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind.

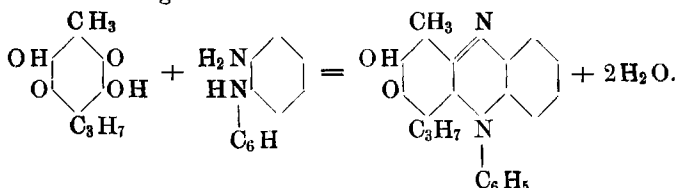
0.2680 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.6871 g Kohlensäure (nach Messinger).

Ber. für $C_{25}H_{15}ClN_2C_3$
C 70.35

Gefunden
69.92 pCt.

Oxy-Thymo-phenindulon

entsteht aus Dioxy-thymochinon und Phenyl-*o*-phenyldiamin nach folgender Gleichung.



Zur Darstellung wurden gleiche Moleküle der Komponenten in der gerade hinreichenden Menge Alkohol auf Zusatz von einigen Tropfen Eisessig gelöst und einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Aus der rothgewordenen Lösung hatten sich grosse rothe Tafeln ausgeschieden, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol analysenrein waren. Bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1968 g gaben 0.5523 g Kohlensäure (nach Messinger).

II. 0.1996 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm

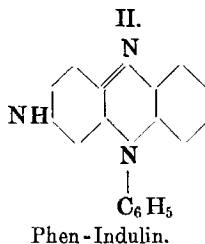
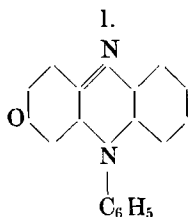
Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C 76.74	76.54 pCt.
N 8.14	8.30 »

Das Indulon schmilzt bei 174—175^o und ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Aether und leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, löslich mit gelbbrauner Farbe in ganz verdünnter Natronlauge und mit olivengrüner Farbe in englischer Schwefelsäure. Aus Alkohol krystallisirt es in durchscheinenden rubinrothen Tafeln und Prismen, welche zerrieben ein leuchtend zinnberrothes Pulver geben. Weder dieses, noch das vorher beschriebene Indulon zeigen in irgend einer Lösung Fluorescenz.

Zu Folge der unsymmetrischen Constitution des Chlordioxychinons und des Dioxythymochinons konnte man die gleichzeitige Bildung je zweier Indulone erwarten; die erhaltenen Producte zeigten indess keinerlei Eigenschaften, welche auf das Vorliegen von Gemischen schliessen liessen, so dass wahrscheinlich die begünstigte Form in weitaus vorwiegender Menge entsteht.

Otto Fischer und Eduard Hepp¹⁾ haben das von ihnen aus dem Rosindulin zuerst erhaltene Indulon mit dem Namen »Rosindon« bezeichnet. Da indessen der Name »Indon« bereits seit längerer Zeit für eine andere Körperklasse in Anspruch genommen ist, nämlich für die Ketoindenderivate, so halten wir es, um Verwechslungen vorzubeugen, für zweckmässig, die Bezeichnung »Indone« für die Ketoinduline nicht beizubehalten, sondern durch die Benennung »Indulone« zu ersetzen, welche die Beziehung zu den Indulinen ebensogut wiedergibt und den Vorzug der Unzweideutigkeit besitzt.

Als »Indulon« par excellence d. h. als »Phenindulon«, würde das dem einfachsten Indulin der Renzol-Reihe, dem »Phenindulin« II entsprechende Ketoderivat zu bezeichnen sein, welches anscheinend von Fischer und Hepp vor einiger Zeit erhalten worden ist²⁾ und folgende Formel I besitzt:



Das Rosindulin würde dann rationell als Naphtphenindulin, das Rosindulon als Naphtphenindulon zu benennen sein u. s. w. Wir

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 239.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 838.

glauben, dass der Anwendung der vorgeschlagenen Bezeichnungweise keine erheblichen Schwierigkeiten im Wege stehen, verhehlen uns indes keineswegs, dass die Einführung einer, sämmtliche bisher bekannten Azinderivate umfassenden Nomenclatur zur Zeit noch nicht gut möglich ist.

Aachen, im Februar 1891.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

102. C. Willgerodt: Nitrosirung von Nitroverbindungen durch Reduction der in ihnen enthaltenen Nitrogruppen.

(Eingegangen am 24. Februar.)

I. Dinitrosonitrophenol, $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH$.

Das Dinitrosonitrophenol lässt sich auf verschiedenen Wegen darstellen:

1. Kocht man Pikrylchlorid mit Eisessig in Gegenwart von Jodkalium, so erhält man 31—32 pCt. Dinitrosonitrophenol, wenn man auf 1 Molekül (1 g) Pikrylchlorid 2 Moleküle (1.34 g) Jodkalium zur Einwirkung bringt. Die Umsetzung der auf einander reagirenden Substanzen vollzieht sich unter Abspaltung von Jod. Eisessiglösungen, die 3 g Pikrylchlorid und 4 g Jodkalium, das vor dem Zusatz in wenig Wasser gelöst wurde, enthielten, wurden für gewöhnlich 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf mit viel Wasser versetzt und dadurch das entstandene Dinitrosonitrophenol als solches zum grössten Theil ausgefällt. Die Mutterlaugen desselben, vollständig zur Trockne verdampft, hinterlassen einen Rückstand von Dinitrosonitrophenol und Kaliumsalzen, die aus Wasser in langen, gelben explosiven Nadeln krystallisiren; dieselben scheinen ein Gemisch von Dinitrosonitro-, Dinitronitroso- und Trinitrophenolkalium zu repräsentiren, denn mit Schwefelsäure versetzt, liess sich aus ihnen reines Dinitrosonitrophenol überdies aber auch eine Substanz darstellen, die sich leicht mit gelber Farbe in Wasser löste und auf Zusatz von Kalilauge eine blutrothe Farbe annahm, die nach kurzer Zeit vollständig verschwand und einer hellgelben Platz machte.

2. Sehr leicht entsteht das Dinitrosonitrophenol, wenn man Pikrylchlorid mit Ameisensäure, der man die nöthige Menge Jodkalium einverleibt hat, zum Sieden erhitzt.