

132. Otto Fischer: Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März.)

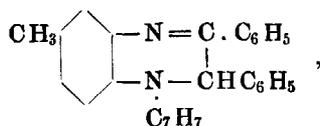
In Folge der Aufklärung der Constitution der Safranine und Induline gewinnen insbesondere solche Azine an Interesse, deren Stickstoff noch Phenyl oder ein anderes Radical enthält.

Die einfachsten Typen solcher Moleküle müssen sich von dihydrierten Chinoxalinen oder Phenazinen ableiten lassen, deren eine Imidogruppe durch Phenyl u. s. w. substituirt ist.

Nun sind allerdings nach den Versuchen von O. Hinsberg die Dihydrochinoxaline durch Reduction der Azine schwer zugänglich. Nach einer zufälligen Beobachtung beim *o*-Amidoditolyllamin lassen sich jedoch derartige Körper mit Leichtigkeit aus den α -Ketonalkoholen und Orthodiaminen gewinnen.

Als ich gelegentlich der Versuche, welche ich mit L. Sieder¹⁾ über *o*-Amidoditolyllamin ausführte, letztere Base mit Benzoïn zusammenschmolz, fand ich, dass sich dabei ein prächtiger gelber fluorescirender Körper bildet, dessen Salze mit concentrirten Säuren schön roth sind.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffs entspricht der Formel:



welche aus 1 Molekül Base und 1 Molekül Benzoïn durch Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet ist.

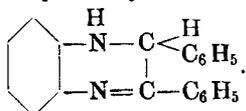
Bei Verfolgung analoger Reactionen fand es sich, dass nach diesem Princip eine allgemeine Synthese solcher Azine ausführbar ist.

So reagirt unter geeigneten Bedingungen Benzoïn auch mit *o*-Phenylendiamin und *o*-Toluyldiamin, wobei die entsprechenden Dihydrochinoxaline entstehen.

Interessant ist, dass diese Dihydroproducte lebhaft gefärbt sind und in neutralen Lösungen, wie Aether oder Benzol, prächtig gelb- oder braungrün fluoresciren — Eigenschaften, welche den einfachen Chinoxalinen nicht zukommen. So ist das analoge Diphenylchinoxalin farblos und giebt keine fluorescirenden Lösungen. Bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dass beim Harmin und Harmalin ähnliche Verhältnisse obwalten; Harmin ist farblos, Dihydroharmin (Harmalin) giebt lebhaft gefärbte Salze, welche gelbgrün fluoresciren.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3798.

1. Diphenyldihydrochinoxalin,



Gleiche Moleküle Benzoin und *o*-Phenylendiamin wurden im offenen Gefäß während etwa 3 Stunden auf 160—170° erhitzt, wobei sich reichlich Wasserdampf entwickelt. Die gelbgefärbte Schmelze wurde mit Alkohol ausgekocht, worin sie sich leicht löst.

Beim Erkalten krystallisirten zuerst erhebliche Mengen eines farblosen Körpers, welcher sich in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ausschied und nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 126° schmolz. Derselbe löst sich in concentrirten Mineralsäuren mit gelber Farbe und zeigt keine Fluorescenz. Diese Eigenschaften liessen die Substanz unschwer als Diphenylchinoxalin erkennen.

Wir stellten uns letzteres zum Vergleich nach der Hinsberg'schen Methode aus Benzil und *o*-Phenylendiamin dar und konnten so die Identität feststellen.

Das Diphenylchinoxalin ist also unter diesen Umständen das Hauptproduct. Dies steht in Uebereinstimmung mit analogen Versuchen von Hinsberg über die Einwirkung von α -Ketonhalogenverbindungen¹⁾ auf *o*-Diamine, wobei ebenfalls die Chinoxaline entstehen. In dem alkoholischen Filtrat vom Diphenylchinoxalin findet sich jedoch auch in geringer Menge (etwa 15% der Theorie) das Dihydrodiphenylchinoxalin. Dasselbe wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus Ligroïn in schönen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 148—149° erhalten.

Von der Erwägung ausgehend, dass das leichtoxydirbare Hydroderivat durch den Sauerstoff der Luft während der Schmelze in Diphenylchinoxalin übergeführt werden könne, wurde nun der Versuch unter Luftabschluss durchgeführt, indem moleculare Mengen von Benzoin und *o*-Phenylendiamin im zugeschmolzenen Rohre während 3 Stunden auf 170° erhitzt wurden. In der That trat der wünschenswerthe Erfolg ein. Das Hauptproduct war jetzt die Hydroverbindung (etwa 60% der Theorie), während nur wenig Diphenylchinoxalin gebildet war.

Das bei 148—149° schmelzende Dihydroproduct krystallisirt in dicken, säulenförmigen, wohlausgebildeten dunkelgelben Krystallen, von denen einige Flächen das Licht schön grün reflectiren. Es löst sich leicht in Benzol und in heissem Alkohol, schwerer in Aether und sehr schwer in Ligroïn, während es in Wasser unlöslich ist.

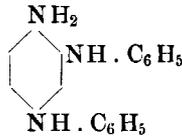
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 368.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$
C	86.81	86.6 pCt.
H	6.05	6.2 »
N	7.4	7.2 »

Die Formel $C_{28}H_{24}N_2$ wurde auch noch durch die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult controllirt, wobei in einer Lösung von 0.135 g Substanz in 20 g Benzol nahezu entsprechende Werthe gefunden wurden.

3. Diphenyl-1, 3, 4-triamidobenzol und Benzoïn.

Das von O. Fischer und E. Hepp aus Paranitrosodiphenyl-*m*-phenylen-diamin (Ann. Chem. Pharm. 255, 144) durch Reduction erhaltene Amidproduct

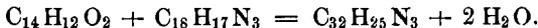


reagirt mit Benzoïn nach ca. dreistündigem Erhitzen auf 160° ebenfalls unter Bildung eines gelben, fluorescirenden Körpers. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze wurde mit wenig heissem Alkohol behandelt, wobei das neu gebildete Product in fast reinem Zustande zurückblieb; dasselbe wurde aus einer grossen Menge absoluten Alkohols umkrystallisirt und so in grünlich gelben, schön glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 223° erhalten. Die Substanz ist löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn. Die gelben Lösungen — namentlich in Alkohol und Benzol — zeigen eine prachtvolle, tiefgrüne Fluorescenz.

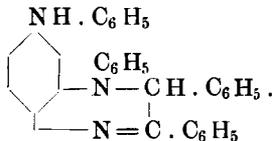
Die Salze sind schön rosaroth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{25}N_3$
C	85.1	85.1 pCt.
H	5.4	5.5 »

Der Process vollzieht sich also nach der Gleichung:



Die Constitution des Körpers wird ausgedrückt durch folgendes Schema:

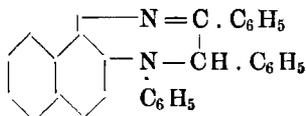


4. β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin und Benzoïn.

Molekulare Mengen der genannten Körper wirken beim Erhitzen auf 200° unter Wasserentwicklung auf einander ein; die Reaction ist

nach ca. 2stündigem Erhitzen beendet. Die Schmelze wurde in etwa der 30 fachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst; aus dieser Lösung krystallisirte dann nach längerer Zeit ein gelbes Product aus, das nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in schönen, intensiv gelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 163—164° und lösen sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin. Mit concentrirten Mineralsäuren bildet die Substanz tiefroth gefärbte Salze, die bei Zusatz von Wasser dissociiren. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Aether zeigen eine grünelbe Fluorescenz.

Dem Körper kommt der Analyse gemäss folgende Constitution zu:



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2$
C	87.6	87.8 pCt.
H	5.2	5.36 »

Obige Constitutionsformel wurde noch bestätigt durch eine nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung, welche annähernd entsprechende Werthe ergab.

Diese Versuche werden fortgesetzt und auf einige andere Ketonalkohole, z. B. Benzoylcarbinol etc., ausgedehnt werden.

Hrn. Dr. Max Busch bin ich für eifrige Unterstützung bei vorliegenden Versuchen zu Dank verpflichtet.

133. Otto Fischer und Gustav Fischer: Zur Geschichte der *p*-Amidocarbinole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen; mitgetheilt von Otto Fischer.]

(Eingegangen am 11. März.)

Nach den vor mehr als 10 Jahren entwickelten Ansichten über die Constitution der färbenden Salze der Triphenylmethanfarbstoffe beruht die Farbwirkung dieser Körper auf der unter dem Einfluss von Säuren stattfindenden Wasserabspaltung zwischen dem Carbinolhydroxyl und einer *p*-Amidogruppe des Benzolkernes.

Es schien nun von Wichtigkeit zu untersuchen, ob eine derartige Wasserabspaltung auch bei anderen Amidocarbinolen, wie z. B. bei