

amin bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium neben Nitrophenyl-*o*-phenylendiamin eine zweite Base, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, das entsprechende Nitrophenylparaphenylendiamin.

Die Schlussfolgerung, welche Heim aus den Resultaten seiner Versuche über die Reduction aromatischer Dinitraminokörper zieht, dass nämlich die Amidirung durch Schwefelammonium in Ortho-Stellung zur Aminogruppe stattfinde, kann jedenfalls nicht länger aufrecht erhalten werden, da auch gleichzeitig und unabhängig davon die in Para-Stellung befindliche Nitro-Gruppe reducirt wird. Die Wirkung des alkoholischen Schwefelammoniums auf aromatische Dinitroaminoderivate bedarf einer erneuten eingehenden Untersuchung.

Genf, Juli 1895. Universitätslaboratorium.

356. F. Kehrman: Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.

(Eingegangen am 15. Juli.)

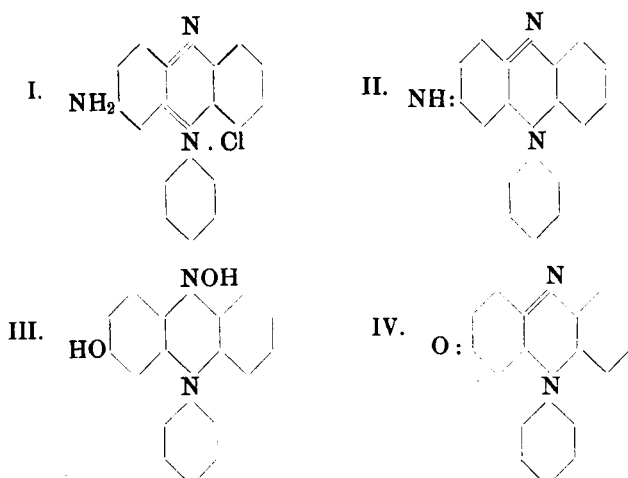
Allgemeiner Theil.

Da die kürzlich ¹⁾ von O. Fischer und E. Hepp ausführlich mitgetheilten Beobachtungen über die Umwandlung des Aposafrafrans in das einfachste Indulin der Benzol-Reihe sich mit meinen auf eine grössere Versuchsreihe gestützten Ansichten über die genetischen Beziehungen der Induline zu den Safraninen nicht in Einklang bringen liessen, bin ich veranlasst worden, die Versuche der genannten Chemiker zum Theil zu wiederholen. Hierbei hat sich herausgestellt, dass Jene ihre Versuchsergebnisse nicht richtig interpretirt haben, und dass die von ihnen vertretene Auffassung der Beziehungen beider Körperklassen nicht länger haltbar ist.

Indem ich mir vorbehalten muss, an anderer Stelle näher auf die theoretische Seite der Frage einzugehen, beschränke ich mich hier darauf, nur die den Kern der Sache berührenden Versuche von Fischer und Hepp kurz anzuführen. Die Genannten haben das von Nietzki und Otto ²⁾ beschriebene Chlorhydrat des Aposafrafrans (Formel I)

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 187.

²⁾ Diese Berichte 21, 1590.

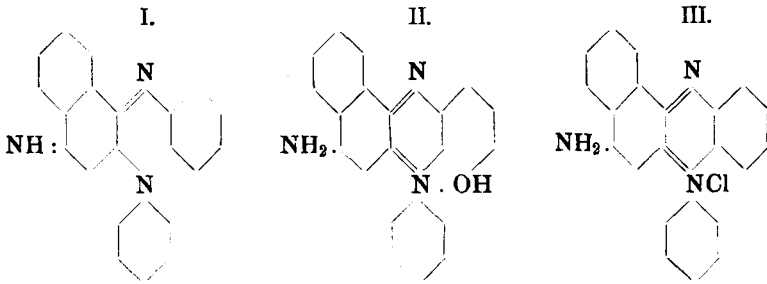


durch zweistündiges Erwärmen mit der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Anilin auf dem Wasserbade in ein neues Chlorhydrat übergeführt, welches nach ihrer Meinung mit dem Aposafrafrinchlorid isomer ist, und welches sie als das Chlorhydrat des einfachsten Benzolindulins (Formel II) auffassen. Die aus dem neuen Chlorhydrat dargestellte Base ist von der Aposafrafrin-Base ganz verschieden, bildet eine eigene, von den Aposafrafrin-Salzen verschiedene Salzreihe und wird durch Eisessig und Salzsäure bei 160–170° in einen Körper übergeführt, dem die Formel III ertheilt wird, und welcher als ein Hydrat des Benzolindons aufgefasst wird. Das Benzolindon selbst (Formel IV) erhalten sie aus der gleichen Base durch Erhitzen mit Baryt-Wasser und Alkohol auf 140–145°. Aus diesen Beobachtungen ziehen Fischer und Hepp den Schluss, dass Induline und Safranine Repräsentanten verschiedener Körperklassen sind, die durch umlagernd wirkende Agentien in einander verwandelt werden können.

Dem gegenüber war ich auf Grund eigener Versuche¹⁾ seit längerer Zeit zu der Ueberzeugung gelangt, dass die sauerstofffreien Indulin-Basen und die Indone nichts Anderes sind, als parachinoide Anhydride von Amino- resp. von Oxy-Azonium-Basen, während sich deren Salze und Hydrate von der orthochinoïden Azonium-Form ableiten.

Diese Auffassung kommt in den nachfolgenden Formeln des Rosindulins (Formel I), seines Hydrats (Formel II) und seines Chlorhydrats (Formel III) zum Ausdruck.

¹⁾ Siehe besonders diese Berichte 23, 2446; 24, 584 und 2167, 27, 3348.



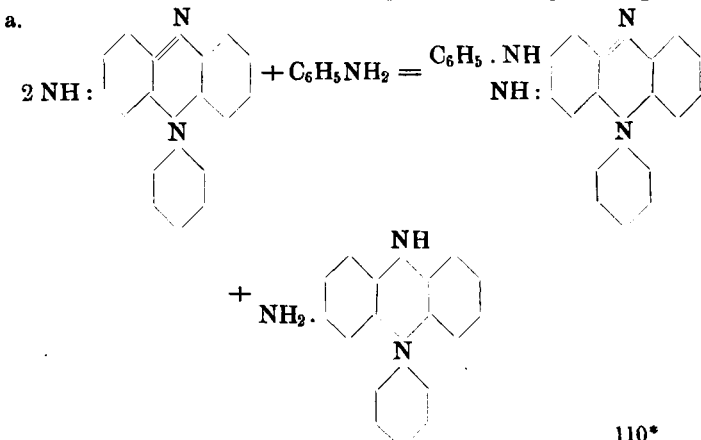
Da die Safranine allgemein als amidirte Azonium-Basen aufgefasst werden, erscheinen die sauerstofffreien Indulin-Basen als parachinoide Anhydride solcher Safranine, welche mindestens eine Amino-Gruppe in Parastellung zum nicht alkylirten Azin-Stickstoff enthalten, während solche Safranine, so gut wie die zugehörigen Indulin-Basen nur eine einzige Reihe einsäuriger Salze bilden, denen gerade wie allen übrigen Safranin-Salzen die orthochinoide Azonium-Form zukommt. Eine Bestätigung oder aber Widerlegung der Resultate von Fischer und Hepp über die Umlagerung des einfachsten Safranins, des Aposafranins, in das einfachste Benzolindulin musste eine Entscheidung zu Gunsten einer von beiden sich entgegengesetzten Auffassungen herbeiführen. Die folgenden Versuche haben nun die Unhaltbarkeit der von Fischer und Hepp vertretenen Auffassung dargethan, während sie mit der meinigen im besten Einklang sind und derselben als neue starke Stütze dienen.

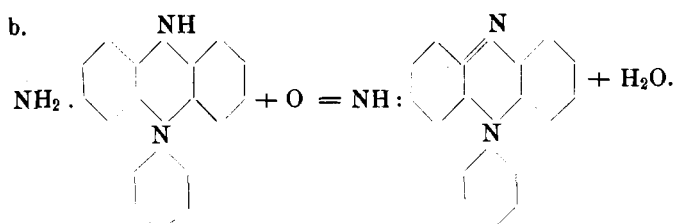
Experimenteller Theil.

(Gemeinsam mit den HHrn. M. Tikhvinsky und H. Fühner bearbeitet.)

Gemeinsam mit Hrn. Tikhvinsky habe ich das Folgende festgestellt.

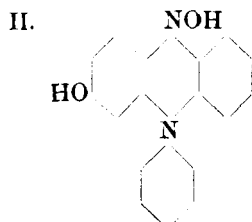
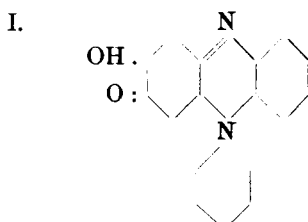
I. Die Einwirkung des Anilins auf das Aposafraninchlorid besteht in einer Anilirung und ist der Wirkung des Anilins auf Chinone vergleichbar. Dieselbe lässt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben:





Es bildet sich also Anilino-Aposafrafin neben Hydro-Aposafrafin, welches letztere, durch den Sauerstoff der Luft schnell in Aposafrafin zurückverwandelt, seinerseits weiter anilirt wird. In der That verläuft der Process unter deutlicher Wasserbildung.

II. Durch Einwirkung von Eisessig und Salzsäure im Rohre bei 160—170° wird das Anilino-Aposafrafin unter Abspaltung von Anilin in ein Oxybenzolindon übergeführt, welches identisch mit dem von Hrn. H. Fühner dargestellten Condensationsproduct des Dioxychinons mit Phenyl-*o*-phenylendiamin ist und danach die folgende Constitution (Formel I) hat. Fischer und Hepp halten diesen Körper für ein Hydrat des Benzolindons und ertheilen demselben die nachstehende Formel II.

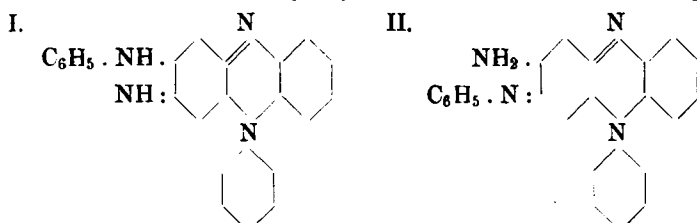


Die Bildung dieses Oxybenzolindons aus dem Anilino-Aposafrafin (Benzolindulin von Fischer und Hepp) durch Spaltung mit Salzsäure beweist, dass bei der Einwirkung des Anilins auf Aposafrafin der Anilinrest in die eine Ortho-Stelle neben der Imidgruppe eingreift, gerade wie bei der Wirkung des Anilins auf Chinone die Anilinreste in Ortho-Stellung zum Chinonsauerstoff treten.

III. Benzolindon entsteht aus Anilino-Aposafrafin mittels alkoholischer Barytlösung bei 140—145° in Folge eines Reductionsprocesses.

IV. Das Anilino-Aposafrafin ist nicht identisch, sondern isomer mit dem Oxydationsproduct des Ortho-Aminodiphenylamins. Letzteres giebt, wie Hr. Bürgin gefunden hat, durch Spaltung mit Eisessig und Salzsäure bei 160—170° das gleiche Oxybenzolindon, wie das Anilino-Aposafrafin. Da die Formel des Anilino-Aposafrafin in Folge seiner Bildungsweise und seiner Beziehung zum Oxybenzol-

indon eindeutig bestimmt ist (Formel I), so bleibt für das Oxydationsproduct des Ortho-Aminodiphenylamins nur die Formel II übrig.



V. Benzolindon bildet sich glatt aus Aposafrafin, wenn man dasselbe einige Minuten mit ganz verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt, eine Reaction, welche zeigt, dass Aposafrafin zum Benzolindon in derselben Beziehung steht, wie Rosindulin zum Rosindon.

VI. Behandelt man Aposafrafinchlorid mit Paratoluidin, so entsteht überhaupt nicht das von Fischer und Hepp für das einfachste Indulin gehaltene Product, sondern das dem Anilino-Aposafrafin entsprechende Para-Toluidinoaposafranin, welches durch Salzsäure in Paratoluidin, Oxybenzolindon und Ammoniak gespalten wird.

I. Einwirkung von Anilin auf Aposafrafinchlorid.

Der Versuch wurde genau nach der von Fischer und Hepp gegebenen Vorschrift ¹⁾ ausgeführt. Das angewandte Anilin war unmittlbar vorher fractionirt und das Aposafrafinchlorid bei 100° getrocknet worden. Nach einer Viertelstunde nimmt die Flüssigkeit grünen Schimmer an und es tritt reichlich Wasserbildung ein. Die Verarbeitung der Schmelze geschah ebenfalls entsprechend ihren Angaben. Um das neue Chlorhydrat ganz rein zu erhalten, ist es zu empfehlen, seine alkoholische Lösung mit Natronlauge zu versetzen, mit Wasser zu verdünnen, wiederholt auszuäthern, den Aether mit Wasser zu waschen, zu filtriren und die klare gelbbraune ätherische Lösung der Base mit gasförmiger oder concentrirter wässriger Salzsäure eben auszufällen. Das abgesaugte und zweimal aus Alkohol krystallisirte Chlorhydrat zeigte sämtliche dem Benzolindulinchlorhydrat zugeschriebenen Eigenschaften, ebenso die daraus freigemachte Base, deren Schmelzpunkt bei 203—204° gefunden wurde. Die Chlor-Bestimmung ergab jedoch nur 8.67 pCt. Chlor, während Fischer und Hepp 11.71 pCt. fanden. Anilinoaposafraninchlorid verlangt 8.90 pCt. Chlor, Benzolindulinchlorid dagegen 11.54 pCt. Der von genannten Chemikern gefundene zu hohe Chlorgehalt erklärt sich aus dem Umstande, dass dieselben ihr Chlorhydrat aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und so eine Mischung des ein- und des zweiseitigen Chlorhydrats erhalten und analysirt haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 189.

Das nur bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure beständige Dichlorhydrat wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen in das gegen Wasser und Alkohol beständige Monochlorhydrat verwandelt.

Die von Fischer und Hepp ausgeführte Elementaranalyse stimmt nicht nur zu ihrer unrichtigen Formel, sondern noch besser zum parachinoïden Anhydrid der Anilinoaposafranin-Base.

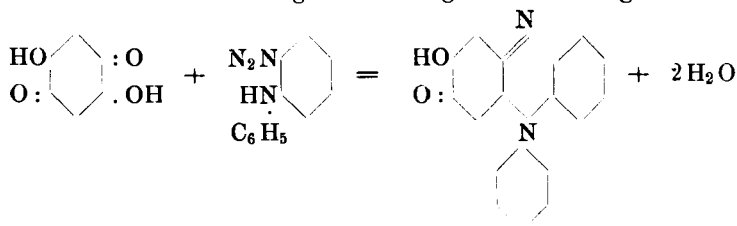
Analyse: Ber. f. Benzolindulin, $C_{18}H_{13}N_3$: Proc. C 79.7, H 4.8, N 15.5.
 » » Anilinoaposafranin, $C_{24}H_{18}N_4$: » » 79.55, » 4.97 » 15.46.
 Gef. Fischer und Hepp » » 79.4, » 5.3, » 15.5.

Die Resultate der mitgetheilten Moleculargewichts-Bestimmungen liegen in der Mitte der für die Formeln $C_{18}H_{13}N_3$ und $C_{24}H_{18}N_4$ berechneten Werthe 271 und 362 und sind daher weder für die eine noch für die andere beweisend.

II. Auch die Spaltung mit Salzsäure und Eisessig wurde nach der l. c. ¹⁾ gegebenen Vorschrift ausgeführt; um jedoch das abgespaltene Anilin zu bestimmen, wurde das gebildete Oxybenzolindon mit Essigsäure aus seiner alkalischen Lösung gefällt und das von Neuem alkalisch gemachte Filtrat mit Wasserdampf destillirt. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat gab mit Bromwasser sofort einen reichlichen krystallinischen Niederschlag von Tribromanilin. 0.7 g Anilinoaposafraninchlorid lieferten so 0.6 g Tribromanilin (nicht ganz scharf gewogen), während sich 0.58 g berechnen. Letzteres krystallisirte aus Alkohol in den charakteristischen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 120°.

Das mit Essigsäure gefällte Oxybenzolindon krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothbraunen Nadelchen und schmolz gleichzeitig mit dem unten beschriebenen synthetischen Product bei 278—280°. Mit letzterm zeigte es sich in sämtlichen Eigenschaften identisch.

Dasselbe Oxybenzolindon hat nun Hr. H. Fühner wie folgt erhalten. Gleiche Moleküle Dioxychinon und Phenyl-*o*-phenylen-diaminchlorhydrat ²⁾ wurden jedes für sich allein in siedendem Wasser gelöst und die Lösungen vermischt. Der nach 12 Stunden abgesetzene Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Condensation verläuft sehr glatt nach folgender Gleichung



¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 192.

²⁾ Diese Berichte 24, 589.

Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 75.00, H 4.16, N 9.73.

Gef. » » 75.10, » 4.23, » 9.67.

Die Substanz zeigt sämtliche Eigenschaften des vermeintlichen Benzolindonhydrats; den betreffenden Angaben von Fischer und Hepp ist nichts hinzuzufügen.

III. Die von denselben beobachtete Entstehung von Benzolindon durch Erhitzen des Anilinoaposafranins mit Alkohol und Barytwasser lässt sich nunmehr ungezwungen erklären, indem man annimmt, dass zunächst, gerade wie durch Salzsäure, Oxybenzolindon entsteht, welches weiter durch den alkoholischen Baryt zu Benzolindon reducirt wird.

IV. Gemeinsam mit Hrn. Messinger¹⁾ habe ich früher den Schmelzpunkt des Oxydationsproductes des Phenyl-*o*-phenylendiamins zu 189—190° angegeben. Nach Fischer und Heiler²⁾ soll dasselbe bei 240° noch nicht schmelzen. Hr. Fühner hat nun auf meine Veranlassung die Base von Neuem dargestellt und sorgfältig gereinigt. Dieselbe schmilzt in genauer Uebereinstimmung mit unseren früheren Angaben ganz scharf bei 189—190° und gab bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet die folgenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_4$.

Procente: C 79.56, H 4.97, N 15.47.

Gef. » » 80.07, » 5.08, » 15.22.

Diese Base und ihre Salze zeigen eine geradezu frappirende Aehnlichkeit mit dem isomeren Anilinoaposafranin und dessen Salzen, so dass ich einige Zeit hindurch an deren Identität glaubte. Dennoch sind beide sicher nicht identisch, sondern nur isomer, bei allerdings sehr weitgehender Analogie der Structur. Die Schmelzpunkte liegen 14 Grade auseinander, ferner ist Anilinoaposafranin stärker basisch; seine ätherische Lösung zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, während dies die isomere Base nur langsam thut. Auch die Chlorhydrate krystallisiren verschieden aus Alkohol; dasjenige des Anilinoaposafranins ist schwerer löslich. In allen übrigen Eigenschaften sind beide Körper zum Verwechseln ähnlich.

Die schon früher von Fischer und Heiler³⁾ ausgeführte Spaltung des Oxydationsproductes des Phenyl-*o*-phenylendiamins hat Hr. Bürgin mit Eisessig und Salzsäure nach Fischer und Hepp's⁴⁾ Vorschrift wiederholt und mit Bestimmtheit die Identität des so erhaltenen Oxybenzolindons mit dem oben beschriebenen synthetischen Product feststellen können. Da nun, wie bereits früher⁵⁾ ausgeführt wurde, für das Oxydationsproduct nur zwei Formeln in Betracht kommen

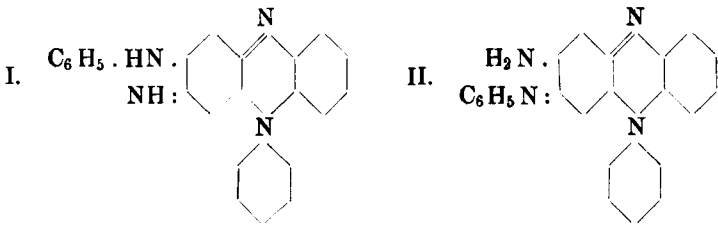
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 568.

²⁾ Diese Berichte 26, 381.

³⁾ Diese Berichte 26, 382.

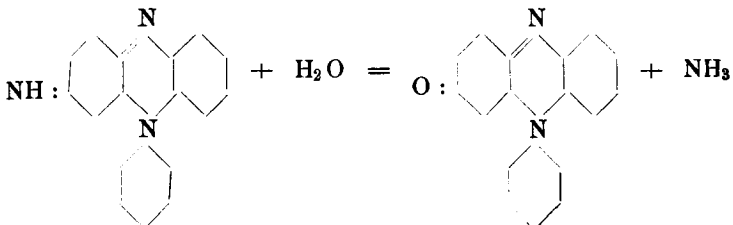
⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 350.



Formel I aber, wie bewiesen, dem Anilinoaposafranin zukommt, so bleibt für das Oxydationsproduct des Orthoaminodiphenylamins Formel II allein übrig. Die in den beiden Formeln zum Ausdruck kommende ausserordentlich weitgehende Structur-Analogie erklärt sehr gut die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften beider isomeren Substanzen (nebenbei erwähnt ist es mir kürzlich gelungen Formel II direct zu beweisen).

V. 1 g Aposafraninchlorid wird mit $\frac{1}{2}$ L Wasser gelöst, mit schwach überschüssiger Natronlauge versetzt, eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt und kochend filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt während des Erkalten reines Benzolindon in reichlicher Menge, fast vollständig nach Zusatz von etwas concentrirter Natronlauge, in dunkelrothbraunen Körnern mit grünem Metallglanz aus. Nach dieser Methode ist Benzolindon leicht in beliebigen Mengen zu erhalten. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung



Das so erhaltene Benzolindon entspricht in allen Stücken der von Fischer und Hepp gegebenen Beschreibung.

VI. $4\frac{1}{2}$ g Aposafraninchlorid wurden mit 12 g reinem Paratoluidin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Schmelze genau so verarbeitet, wie es weiter vorn für die mit Anilin ausgeführte unter I beschrieben ist.

Auch die Reinigung des Chlorhydrats und der Base geschah in derselben Weise. Das Chlorhydrat des Paratoluidinoaposafranins ist leichter löslich, wie dasjenige des Anilinderivates und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen messingglänzenden Prismen, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{21}N_4Cl$.

Procente: Cl 8.60.

Gef. » » 8.51.

Die daraus freigemachte Base ist namentlich in Aether viel schwerer löslich, wie das entsprechende Anilinderivat und krystallisirt daraus, wie aus Alkohol und Benzol, in rothbraunen, blau schimmernden Prismen vom Schmp. 219—220°.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}N_4$.

Procente: C 79.78, H 5.32, N 14.90.

Gef. » » 80.00, » 5.42, » 14.58.

Die Lösungen der Base sind gelbroth. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser nicht verändert wird.

Bei der Spaltung mit Eisessig und Salzsäure bei 160—170° lieferten 0.65 g reines Chlorhydrat 0.4 g Dibromparatoluidin, welches anfangs ölig ausfiel und nach dem Erstarren aus Ligroin krystallisirt bei 73° schmolz (Berechnet 0.418), und ferner das gleiche Oxybenzolindon, welches auch aus dem Anilinoaposafranin erhalten worden ist.

Die Einwirkung des Paratoluidins verläuft demnach ganz wie die des Anilins. Das Aposafranin wird nicht umgelagert, sondern lediglich substituirt. Zum Schluss muss bemerkt werden, dass sich eine Reihe älterer Beobachtungen der HHrn. Fischer und Hepp mit den durch die vorliegende Arbeit festgestellten Thatsachen nicht gut in Einklang bringen lassen, wie z. B. die Beobachtungen über Phenylinduline.

Genf, im Juli 1895. Universitäts-Laboratorium.

357. Hans Rupe und Georg Heberlein: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanild.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigester entsteht, wie aus der letzten über diesen Gegenstand von Reissert¹⁾ veröffentlichten Mittheilung hervorgeht, neben etwas Phenylhydrazinglyoxylsäureester ausschliesslich der symmetrische Phenylhydrazidessigester, während die entsprechende unsymmetrische Verbindung, wie von Harries²⁾ gefunden wurde, aus dem Nitrosophenylglycinester durch Reduction erhalten werden kann.

Da wir uns in der letzten Zeit damit beschäftigt haben, die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanild zu untersuchen, so möchten wir in Hinblick auf die eben genannten Arbeiten eine kurze Mittheilung über die von uns bisher gewonnenen Ergebnisse machen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1230.

²⁾ Diese Berichte 28, 1223.