

4.42 g Substanz wurden mit Eisenvitriollösung titirt, welche in 300 ccm genau 28 g Vitriol enthielt, so dass 30 ccm 1 Aeq. H entsprechen.

Ursprüngliche Substanz	Farbe der Lösung	Farbe in conc. Schwefelsäure	Eisenniederschlag
+ 120 ccm = 4 H 10 Min. gekocht	hellroth	blau	braun
+ 130 ccm	gleich	»	»
+ 140 »	heller	violetblau	»
+ 150 » = 5 H	etwas heller	violet	dunkelbraun
+ 170 » = 5 $\frac{2}{3}$ H	fast farblos	röthlich violet	»
+ 180 » = 6 H	farblos	schwach röthlich	»

Wir bleiben demnach dabei, dass unsere Substanz genau 6 Wasserstoffatome zur Ueberführung in das farblose Hydrazoderivat bedarf, dass sie also keine Azoxystilbendisulfosäure ist.

Noch ein anderer Punkt muss die Auffassung Bender's als sehr zweifelhaft erscheinen lassen. Es ist dies die Oxydation der *p*-Nitrosostilbendisulfosäure mit Chromsäure. Wie wir fanden, bildet sich dabei glatt *p*-Dinitrostilbendisulfosäure, was Bender bestätigt. Wenn man nun auch weiss, dass Anilin sich zu Nitrobenzol oxydiren lässt, so ist doch eine Umwandlung von Azoxybenzol in 2 Mol. Nitrobenzol noch nicht gelungen. Wir haben uns selbst davon überzeugt, dass man Azoxybenzol sowohl mit Eisessig und Chromsäure <sup>1)</sup> als mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure stundenlang kochen kann, ohne dass es möglich wäre, auch nur eine Spur Nitrobenzol nachzuweisen. Nach Bender müsste aber die Azoxygruppe der Stilbensulfosäure glatt in 2 Nitrogruppen übergehen.

#### 459. Otto Fischer und Eduard Hepp:

##### Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.

(Eingegangen am 14. August.)

Erfreulicher Weise werden unsere Bemühungen, die Constitution der Safranine und Induline aufzuklären, in neuerer Zeit <sup>2)</sup> durch Arbeiten von Fachgenossen unterstützt und möchten wir deshalb heute auch unseren jetzigen Standpunkt in der Frage klarlegen.

Nachgewiesen ist, dass die Mauveine, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau sowie die Magdalarothfarbstoffe alle derselben

<sup>1)</sup> Azoxybenzol wird hierbei in einen festen, mit Wasserdampf flüchtigen Körper übergeführt, der noch näher untersucht wird.

<sup>2)</sup> G. F. Jaubert, diese Berichte 28, 270; 508 und 528; 1578; R. Nietzki, diese Berichte 28, 1354; F. Kehrman, Chem.-Ztg. 19, 1229; diese Berichte 28, 1809.

Klasse von Farbstoffen angehören. Da die Mauveine phenylirte Safranine sind, so wird die Zugehörigkeit des Phenosafranins und seiner Abkömmlinge zu dieser Gruppe ebenfalls anzunehmen sein, dies wird des Weiteren dadurch bestätigt, dass das alkalische Spaltungsproduct des Phenosafranins, nämlich das von Nietzki und Otto entdeckte Safranol, als Oxyaposafranon zu betrachten ist, wie dies sowohl von uns als auch von Jaubert dargethan worden ist. Wir führten diesen Beweis durch die Bildung eines Monomethylresp. -äthyläthers<sup>1)</sup>, während Jaubert, analog unserer Mauvindonsynthese<sup>2)</sup>, aus *p*-Nitrosophenol und Diphenyl-*m*-phenylendiamin, Safranol aus *p*-Nitrosophenol und *m*-Oxydiphenylamin darstellte. Da das Safranol nur eine Hydroxylgruppe enthält, muss man annehmen, dass auch die Phenosafraninbase, wenigstens bei 100°, wasserfrei ist, dass also dieses Safranin dieselbe Constitution besitzt wie die Mauveine, Indazine und Rosinduline. Auch die Salzbildung muss bei allen diesen Farbstoffen in ähnlicher Weise erfolgen. A. W. v. Hofmann und Geiger, Witt und Nietzki haben bekanntlich die Safraninsalze als Ammoniumsalze erklärt. Man kann sich dieser Annahme anschliessen, muss jedoch dabei berücksichtigen, dass bei den Ammoniumverbindungen ringförmiger Stickstoffverbindungen besondere Eigenthümlichkeiten obwalten, wie dies z. B. für die am Stickstoff methylirten Chinolinbasen durch die Versuche von Roser, Decker und Andern constatirt worden ist. Echte Ammoniumsalze sind die Safranine schon deshalb nicht, weil die Basen aus den Salzlösungen durch kohlenensäurefreies Alkali ausfallen und mit Aether, Methylal u. s. w. extrahirbar sind. Die gegentheiligen Angaben von A. W. v. Hofmann und Geiger (diese Berichte 5, 529) sind demnach zu corrigiren.

Durch Entamidirung des Phenosafranins entsteht nun das Aposafranin, welches in seinen Salzen ebenfalls den Indazinen, Rosindulinen u. s. w. durchaus analog ist und daher als das einfachste, dem Rosindulin  $C_{22}H_{15}N_3$  entsprechende *meso*-Phenylderivat der Reihe zu betrachten ist. Wenn wir diese Schlussfolgerung in unserer letzten Abhandlung (Ann. d. Chem. 286) noch nicht gezogen haben, so geschah dieses, weil eben noch einige Bedenken vorlagen. Zunächst die viel grössere Basicität der Aposafraninbase gegenüber der Rosindulinbase, dann der Wassergehalt der Base, endlich drittens gab es bis dahin keine vollständig befriedigende Erklärung für die so leicht stattfindende Umwandlung vom Aposafranin in das Anfangsglied der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 211. Das von uns beschriebene Amidobenzolindon (S. 211) ist aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem sogen. Safraninon von Jaubert (diese Berichte 28, 274) identisch.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1195; Ann. d. Chem. 286, 208.

Reihe der Benzolinduline (Induline der Amidoazobenzolschmelze). Hr. Jaubert hat nun einige dieser Bedenken zerstreut und durch Auffindung des Safranons (richtiger Aposafraon) eine wichtige Stütze für die Analogie des Aposafranins mit den Indazinen u. s. w. geliefert. Was den ersten Punkt der obigen Bedenken betrifft, so haben wir die Frage nach der Zusammensetzung der Aposafraoninbase zu entscheiden gesucht. Wie wir (Ann. d. Chem. 286, 188) mittheilten, gab die aus Methylal umkrystallisirte Base (im Vacuum getrocknet):

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}N_3O$  Procente: C 74.7, H 5.2.

» »  $C_{18}H_{13}N_3$  » » 79.3, » 4.8.

Gef. » » 78.17<sup>1)</sup>, » 5.2.

Da die Base rasch Kohlensäure anzieht, so ist es möglich, dass die Differenz durch diesen Umstand zu erklären ist. Jedenfalls aber enthält die Substanz weniger wie ein halbes Molekül Wasser und ist daher wohl als wasserfrei zu betrachten. Dies wird weiter bestätigt durch die Zusammensetzung ihrer Benzoylverbindung.

Benzoylaposafraonin. Salzsaures Aposafraonin wurde in Wasser gelöst, dann etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid zugefügt, unter Luftabschluss nach und nach verdünnte Natronlauge zugesetzt und das Gemisch kalt gut durchgeschüttelt. Die Benzoylverbindung scheidet sich als violette Masse ab, welche man rasch mit Methylal extrahirt. Die mit Aetzkali getrocknete Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne dunkelviolette Blättchen, die beim Kochen mit Mineralsäuren wieder in Benzoësäure und Aposafraoninsalze zerfallen. Die Base hat also bei diesem Process keine Umlagerung erlitten.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{17}N_3O + C_6H_6$ .

Procente: C 82.10, H 5.07.

Gef. » » 82.01, » 5.11.

Die Verbindung enthält demnach Krystallbenzol. Nach dem Trocknen bei 110° erhielten wir:

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{17}NO_3$ .

Procente: C 80.00, H 4.53, N 11.20.

Gef. » » 79.33, » 5.00, » 10.40, 10.35.

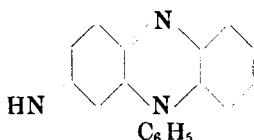
Das Benzoylaposafraonin ist noch stark basisch und bildet gelbe Salze.

Was nun die Constitution dieser ganzen Gruppe anbetrifft, so kann man darüber folgende Annahme machen: entweder sind alle diese Substanzen Parachinonderivate des Phenazinringes — hierfür spricht die Bildung vieler dieser Substanzen aus *p*-Nitrosobasen, *p*-Ni-

<sup>1)</sup> Es ist dort loc. cit. die Wasserstoffzahl irrthümlich zu 9.2 pCt. angegeben.

trosophenol u. s. w. — oder man kann annehmen, dass die Safraninbasen tautomere Körper sind, welche bald wie Ortho-, bald wie Parachinonderivate reagiren<sup>1)</sup> — hierfür spricht die Salzbildung, sowie die Thatsache, dass manche der Basen Hydrate bilden.

Somit muss dem Aposafranin die Formel



zukommen, die wir früher für das einfachste Benzolindulin angenommen hatten, und die bisherigen Ansichten über die Constitution der Benzolinduline sind nicht mehr befriedigend. Diese Farbstoffe unterscheiden sich bekanntlich von den Safraninen, Rosindulinen u. s. w. nicht nur durch geringere Basicität und geringere Lebhaftigkeit der Nuancen, sondern vor Allem durch die Eigenthümlichkeit, dass Base und Salze — wie bei den Amidophenazinen (Eurhodinen) — verschiedenfarbig sind, während bei den Safraninen die Lösungen von Base und Farbsalzen meist genau dieselbe Farbe besitzen.

Ueber die Beziehungen der Induline zu den Safraninen hat das Studium des Aposafranons die gewünschte Aufklärung gebracht. Es war a priori anzunehmen, dass dieser Körper sich zum Benzolindon ebenso verhalten würde wie das Aposafranin zum einfachsten Benzolindulin und demnach musste man erwarten, beim Erhitzen von Aposafranon mit Anilin und salzsaurem Anilin Benzolindon zu erhalten. Dies ist in der That der Fall.

Zur Darstellung des Aposafranons erhitzen wir eine wässrige Aposafraninlösung unter Druck auf 180°, kochten den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus und fällten die Lösung mit essigsäurem Natron<sup>2)</sup>.

Wird nun das Aposafranon mit der gleichen Menge salzsaurem Anilin und der 2—3fachen Menge Anilin auf dem Wasserbad digerirt, so geht die schöne rothe Farbe der Lösung allmählich in Orange über. Verändert sich die Farbe nicht mehr, so wird das Anilin entfernt

<sup>1)</sup> Hr. Kehrman glaubt nach neueren Versuchen (Chem.-Ztg. 19, 1229), dass z. B. Rosindulinbasen unter 100° Orthochinonkörper, über 100° Parachinonderivate seien. Beide Formen geben aber identische Salze.

<sup>2)</sup> Auch beim Erhitzen von Aposafranin mit verdünnten Alkalien unter Druck konnten wir neben etwas blauem Farbstoff nur Aposafranon erhalten; beim Kochen von Aposafranin mit verdünnter Natronlauge im offenen Gefäss wird dagegen der Körper ausserordentlich langsam verändert und sind uns deshalb die Angaben des Hrn. Kehrman (diese Berichte 28, 1716), der auf diesem Weg Benzolindon in reichlicher Menge gewinnen will, nicht recht verständlich.

und der Rückstand nach dem Auskochen mit Alkohol aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen ziegelrothen Nadeln schmolzen bei  $256^{\circ}$  und erwiesen sich als identisch mit dem früher als Benzolindon<sup>1)</sup> beschriebenen Körper. Charakteristisch für denselben ist die schmutzig-grüne Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, die nicht wie diejenige des Aposafranons dichröitisch ist (roth mit grün). Die nunmehr leicht zugängliche Verbindung wurde nochmals analysirt. Während Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung mit den früheren Resultaten stimmten, gab die Stickstoff-Bestimmung ein anderes Resultat.

Analyse: Ber. für Benzolindon  $C_{18}H_{12}N_2O$ : Proc. C 79.4, H 4.4, N 10.3.  
 » » Anilidoaposafranon  $C_{24}H_{17}N_3O$ : » » 79.3, » 4.7, » 11.6.  
 Gef. früher (Ann. d. Chem. 266, 254): » » 78.9, » 5.0, » 10.2.  
 » jetzt » » 79.1, » 4.6, » 11.7.

Die Substanz ist demnach als Anilidoaposafranon zu betrachten. Die Anilidogruppe lässt sich durch kurzes Kochen mit 75procentiger Schwefelsäure leicht wieder abspalten und es wird so der als Benzolindonhydrat beschriebene Körper erhalten, der nunmehr als Oxyaposafranon bezeichnet werden muss.

Derselbe Körper entsteht direct aus dem Aposafranon beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Das Kochen muss so lange fortgesetzt werden bis die Farbe der Lösung gelb geworden ist und auf Zusatz von Wasser der grösste Theil der Substanz in Lösung bleibt. Das mittels Essigsäure aus der Lösung abgeschiedene Product krystallisirt aus Benzolalkohol in goldbronceglänzenden Nadeln, die beim Erhitzen gegen  $230^{\circ}$  erweichen, dann einen braunen Dampf austossen und gegen  $280^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen (s. Ann. d. Chem. 266, 252).

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}N_2O_2$ .  
 Procente: C 74.5, H 4.8.  
 Gef. » » 74.53, » 4.8.

Diese Bildung von Oxyaposafranon aus Aposafranon ist offenbar durch die Chinonnatur des Körpers bedingt und mit der unter ähnlichen Verhältnissen stattfindenden Umwandlung von Juglon in Oxyjuglon<sup>2)</sup> oder von Thymochinon in Oxythymochinon<sup>3)</sup> zu vergleichen.

Das Anilidoaposafranon lässt sich aber auch in Aposafranon zurückführen. Löst man den Körper kochend in 60procentiger Essigsäure und fügt Zinkstaub zu, so wird die rothgelbe Lösung alsbald schön grün; — in diesem Zustand ist nur Küpe gebildet. Wird dagegen längere Zeit mit Zinkstaub gekocht, so tritt vollständige Reduction

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 266, 254.

<sup>2)</sup> F. Mylius, diese Berichte 18, 469.

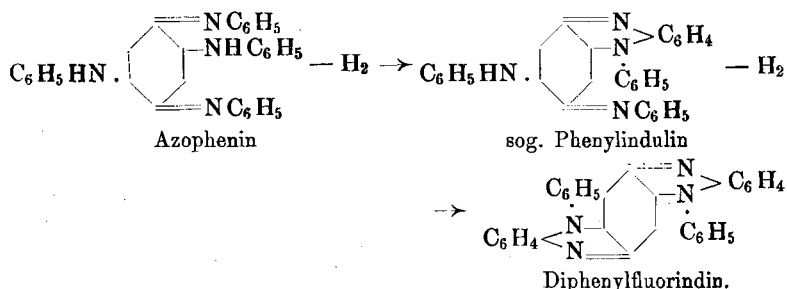
<sup>3)</sup> M. Kowalski, diese Berichte 25, 1658.

ein, die Lösung wird gelb und durch Kochen mit Bleisuperoxyd nach dem Abgiessen vom Zinkstaub wird eine schöne rothe Lösung erhalten, die Aposafraanon enthält. Letzteres wurde durch Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in grünschimmernden Nadeln gewonnen, die mit concentrirter Schwefelsäure den charakteristischen Dichröismus zeigen.

In ähnlicher Weise lässt sich das aus dem Aposafraanin erhaltene einfachste Indulin, das Kehrmann richtig als Anilidoaposafraanin auffasst<sup>1)</sup>, in Aposafraanin zurückverwandeln. Die Erscheinungen bei der Reduction sind die gleichen.

Nachdem nunmehr die Constitution des einfachsten Indulins und des entsprechenden Indons bestimmt festgestellt ist, kann auch über die Natur der anderen Induline der Amidoazobenzolschmelze kein Zweifel mehr bestehen.

Vom Benzolindon leitet sich das sog. Phenylindulin durch Ersatz von einem Sauerstoffatom durch eine Anilgruppe ab; somit muss demselben die Formel  $C_{30}H_{22}N_4$  statt der früher angenommenen  $C_{24}H_{17}N_3$  zukommen. Die Bildung des Körpers durch Erhitzen von Azophenin mit Salzsäure ist also durch blosse Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen zu erklären. Ferner wird nun aber auch die Ueberführbarkeit von Phenylindulin in Diphenylfluorindin leicht begreiflich. Folgende Formelbilder veranschaulichen den Vorgang:



Die früher ausgeführten Elementaranalysen stimmen ebenfalls für die neue Formel.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{17}N_3$ :	Procente: C	82.9,	H	4.9,	N	12.2.
» » $C_{30}H_{22}N_4$ :	»	» 82.2,	» 5.0,	» 12.8.		
Gef. (Ann. d. Chem. 262, 258):	»	» 82.6,	» 5.3,	» 12.6.		
» ( » » 286, 194):	»	» —	» —	» 12.4.		

<sup>1)</sup> Ebenso wie Anilin wirkt auch *p*-Toluidin substituierend auf das Aposafraanin ein und wurden wir durch das Studium des Reactionsproductes zuerst auf die Unhaltbarkeit unserer früheren Hypothese aufmerksam gemacht. Doch brauchen wir auf den Körper nicht näher einzugehen, da Kehrmann denselben inzwischen auch dargestellt und beschrieben hat (diese Berichte 28, 1716).

Da zudem das Phenylindulin auch aus Amidophenylindulin durch Entamidiren gewonnen wurde, so kommt letzterem nunmehr die Formel  $C_{30}H_{23}N_5$  zu, welche mit der Bildung des Körpers aus Azophenin, salzsaurem *p*-Phenylendiamin und Anilin<sup>1)</sup>, in erfreulicher Uebereinstimmung steht. Das in saurer Lösung erhaltene Spaltungsproduct<sup>2)</sup> wäre demnach als Amidooxyaposafranon zu bezeichnen, während die in alkalischer Lösung vorgenommene Spaltung noch genauer studirt werden muss. Von dem neuen Gesichtspunkte ausgehend, werden wir unsere früheren Angaben revidiren; doch kann jetzt schon als feststehend angenommen werden, dass die Induline ganz allgemein als Anilidosafarine betrachtet werden müssen und dadurch wird erst die so oft auftretende gleichzeitige Bildung der beiden Farbstoffgruppen leicht verständlich. In der Rosindulinreihe sind die vom Trianilidonaphtalin sich ableitenden Farbstoffe wahre Safranine, während die Abkömmlinge des Tetranilidonaphtalins als Induline bezeichnet werden müssen. Ein wahres Indulin ist auch der blaue Farbstoff<sup>3)</sup>, den wir durch längeres Kochen von Phenylrosindulin mit Anilin und salzsaurem Anilin darstellten.

Herrn Dr. R. Albert sind wir für seine Unterstützung bei diesen Versuchen zu vielem Dank verpflichtet.

Erlangen und Höchst a. Main.

#### 460. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zwölfte<sup>4)</sup> vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Adolf Baeyer und Fritz Blau:

Ueber Derivate des  $\Delta^{4,8}$ -Terpenols.

Das  $\Delta^{4,8}$ -Terpenol gehört zu den wenigen Gliedern der Terpenreihe, deren Constitution in diesem Augenblick als vollständig festgestellt betrachtet werden kann. Das Interesse, welches demselben aus diesem Grunde zukommt, dürfte noch vermehrt werden durch die im Folgenden beschriebene Reduction eines wahren Nitrosoderivates zu einer Hydroxylaminverbindung, welche in ähnlicher Weise zu verlaufen scheint, wie die von Bamberger und Wohl beobachtete Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 195.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 256.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 272, 319.

<sup>4)</sup> Die elf ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485; 28, 639, 652, 1586.