

Mischung zweier in ihrem Löslichkeitsgrade von einander verschiedener Substanzen erwarten.

Ein weiterer Beweis für die gemischte Natur der Substanzen wurde gewonnen durch Behandeln von X mit einer zur vollständigen Lösung gänzlich ungenügenden Menge Wasser und mehrtägiges Schütteln. Nachdem sich der ungelöste Niederschlag abgesetzt hatte, zeigte es sich, dass an Stelle des bei Beginn des Versuchs vorhandenen homogenen Pulvers zwei verschiedene Schichten deutlich zu erkennen waren, eine dunkelrothe, welche der ursprünglichen Substanz entsprach, und eine von hellgelber Farbe, welche dem Kaliumplatinchlorid sehr ähnlich sah. Das Wasser hatte also das löslichere dunkelrothe Bromid in grösserer Menge aufgelöst als das weniger lösliche gelbe Chlorid. Die Analyse bestätigte diese Anschauung. Der ungelöste, mit Y bezeichnete Rückstand wurde vollständig getrocknet und innig durchgemischt. Seine Analyse ergab verglichen mit derjenigen der ursprünglichen Substanz X folgende Werthe.

	Pt pCt.	Cl pCt.	Br pCt.
X	35.48	29.96	18.80.
Y	35.87	30.98	17.80.

Nach all diesen angeführten Beweisen scheint es mir kaum noch einem Zweifel zu unterliegen, dass in der von Pitkin dargestellten Reihe von Substanzen isomorphe Mischungen und nicht wirkliche chemische Verbindungen vorliegen.

#### 75. George P. Jaubert:

#### Beiträge zur Nomenclatur der Farbstoffe der Phenazinreihe.

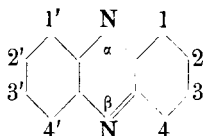
(IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit theilte ich an dieser Stelle<sup>1)</sup> die Synthese verschiedener Safraninabkömmlinge mit. — Beim Ausarbeiten des ganzen Gebietes ist die Anzahl dieser Phenazinderivate in der Weise gewachsen, dass ich, die Nomenclatur betreffend, auf Schwierigkeiten gestossen bin. Was bedeuten die Ausdrücke: Eurhodin, Safranin, Indulin, Mauveïn u. s. w.? Wie können wir den einen von dem anderen Farbstoff unterscheiden? Bestimmt wissen wir nur, dass alle diese Farbstoffe das Phenazin als Muttersubstanz enthalten, dass ausserdem ein fester Zusammenhang zwischen denselben existirt. Wie werden wir diese Phenazinderivate formuliren und diesen Zusammenhang deutlich hervortreten lassen?

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 270, 508, 1578.

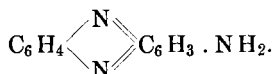
Vor Allem möchte ich für den Phenazinkern dieser Farbstoffe die Numerirung vorschlagen, welche neulich Graebe<sup>1)</sup> für das Acridin angewendet hat, nämlich:



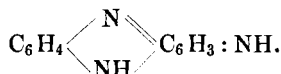
Ferner werde ich die beiden Stickstoffatome mit den griechischen Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen. — Wie wir gleich sehen werden, spielt der  $\alpha$ -Stickstoff in den Indulinfarbstoffen dieselbe Rolle wie der Methankohlenstoff in den Derivaten des Triphenylmethans.

Die Phenazinderivate lassen sich leicht in zwei Klassen trennen, nämlich die Eurhodine und die Induline.

I. Die Eurhodine, Körper mit einer orthochinoïden Bindung von folgender Constitution:



II. Die Induline, Körper mit einer parachinoïden Bindung von folgender Form:



Wie ich schon früher erwähnt habe<sup>2)</sup>, sind die einfachsten Repräsentanten der Eurhodine und Induline isomere Körper.

Diese Formeln erklären sehr gut das verschiedene Verhalten beider Farbstoffklassen, insbesondere die stärkere Basicität der Eurhodine den Indulinen gegenüber, und ferner die Diazotirbarkeit der Eurhodine und die Nichtdiazotirbarkeit der Induline.

Die alte Eintheilung in Mauveïne und Safranine fällt fort; wie gesagt<sup>3)</sup> sind die Mauveïne als Safranine und die Safranine als Aminoderivate der Induline aufzufassen.

#### I. Eurhodine. — Orthochinoïde Derivate.

Die Muttersubstanz dieser Gruppe (siehe beistehende Tabelle) ist das einfachste Eurhodin oder Aminophenazin mit basischem Charakter, diazotirbar u. s. w. Wird in diesem Derivat die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht das einfachste Eurhodol oder Oxyphenazin, ein Körper mit ausgeprägtem phenolartigen Charakter. Wird in das Eurhodin in die Parastellung zum  $\alpha$ -Stickstoff eine Amino-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3066.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1585.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1584.

gruppe eingeführt<sup>1)</sup>, so entsteht das Aminoeurhodin (Phenylenroth), ein Körper, der zwei Mal diazotirbar ist und mit starkem basischen Charakter, dessen Dimethylderivat unter dem Namen »Neutralviolet« (Cassella) in den Handel kommt. Beim Ersetzen der einen Aminogruppe gegen Hydroxyl erhält man das Oxyeurhodin, beim Ersetzen beider Aminogruppen gegen Hydroxyl das Oxyeurhodol.

## II. Induline. — Parachinoide Derivate.

Die Muttersubstanz der ganzen Gruppe ist das vorläufig noch nicht dargestellte einfachste Indulin (siehe beistehende Tabelle). Körper mit basischem Charakter, jedoch wegen der wenig basischen Iminogruppe und der sauren  $\beta$ -Iminogruppe des Hydrophenazinkerns weniger basisch wie das isomere Eurhodin. Die Induline, wenigstens bei den zur Zeit bekannten Derivaten, sind nicht diazotirbar. Durch Ersetzen der Iminogruppe des Indulins gegen Sauerstoff erhält man das einfachste Indulon<sup>2)</sup>, einen Körper mit schwachem basischen Charakter. (Das Phenoindulon oder Safranon löst sich nämlich in Mineralsäuren, wird aber durch Zugabe von Natriumacetat vollständig niedergeschlagen.) Die Indulone, wie die Indophenole, enthalten sehr wahrscheinlich den Sauerstoff als Chinogruppe.

Wird in diesen einfachsten Derivaten der Azinwasserstoff durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$  u. s. w. ersetzt, so erhält man eine ganze Reihe von Farbkörpern, welche zum Theil schon dargestellt worden sind. Um diese Substitutionen in der Azingruppe von denjenigen in der Iminogruppe (bei den Indulinen) oder in der Imino- und Aminogruppe (bei den Safraninen) zu unterscheiden, werde ich, dem Wittschen Phenosafranin ähnlich, für die Substitution in der Azingruppe die Präfixe: Metho, Aetho, Pheno,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtho u. s. w., für die Substitution in den Imino- und Aminogruppen dagegen die gebräuchlichen Benennungen: Methyl, Aethyl, Phenyl u. s. w. anwenden. Demgemäss wird das Aposafranin Phenoindulin und das Safranon Phenoindulon heissen.

Wird im einfachsten Indulin eine Aminogruppe in die Parastellung zum  $\alpha$ -Stickstoff eingeführt, so erhält man das einfachst denkbare Safranin. Die Safranine sind Körper mit starkem basischen Charakter und geben eine Monodiazoverbindung. Wird die Iminogruppe des Safranins durch Sauerstoff ersetzt, so entsteht das Aminoindulon, ein Körper mit basischem Charakter. Das Amino-

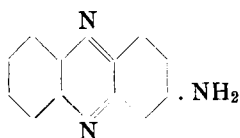
<sup>1)</sup> Betreffend die Substitution im Phenazinkern, so erfolgt dieselbe selbstverständlich stets in der *p*-Stellung zum  $\alpha$ -Stickstoff. Substitutionen in andere Stellungen haben für die Safranintheorie (wie beim Triphenylmethankern für die Rosanilintheorie) vorläufig kein Interesse.

<sup>2)</sup> Warum, nach Fischer und Hepp, Indon? Naturgemäss giebt Indulin ein Indulon.

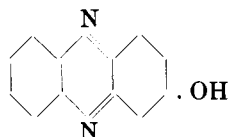
phenoindulon (Aposafraニン) giebt ein krystallisirtes salzsaures Salz und eine blaue Diazoverbindung<sup>1)</sup>.

Wird die Aminogruppe des Aminoindulons durch Hydroxyl ersetzt, so entsteht das Oxyindulon oder Safranol, ein Körper mit ausgeprägtem phenolartigem Charakter, welcher einsäurige Salze bildet. Verschiedene Glieder dieser Klasse sind bereits, wie das Aetho-, Pheno-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtosafranol, dargestellt<sup>2)</sup>.

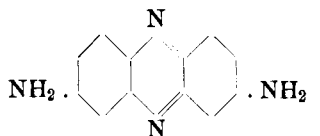
Eurhodine:



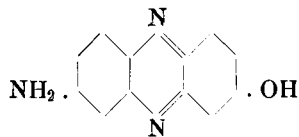
Eurhodin



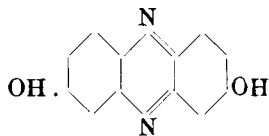
Eurhodol



AminoEurhodin (Phenylenroth)

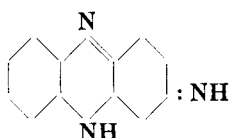


AminoEurhodol

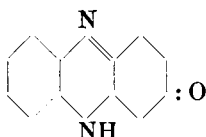


OxyEurhodol

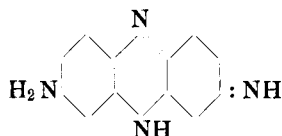
Induline:



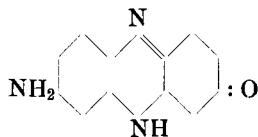
Indolin



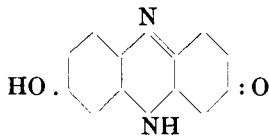
Indulon



Aminoindulin (Safranin)



Aminoindulon



Oxyindulon (Safranol).

Es sei mir noch gestattet, auf die Analogie zwischen Malachitgrün und *p*-Rosanilin, Indulin und Safranin hinzudeuten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 270.

<sup>2)</sup> George F. Jaubert, Compt. rend. 121, 947; Chem.-Ztg. Jan. 1896.

Wird im frei bleibenden Benzolkern des grünen Farbstoffes aus Diaminotriphenylmethan (unmethyliertes Malachitgrün) in die Parastellung zum Methankohlenstoff eine Aminogruppe eingeführt, so entsteht das *p*-Rosanilin. Wird diese Aminogruppe in irgend eine andere beliebige, z. B. *o*- oder *m*-Stellung eingeführt, so entstehen Farbstoffe, welche mit dem *p*-Rosanilin nichts Gemeinschaftliches haben. Dasselbe gilt für die Bildung von Safranin aus Indulin. Die Einführung einer Aminogruppe in den Indulinkern ergiebt ein Safranin nur in dem Fall, wo der Eintritt in die *p*-Stellung zum  $\alpha$ -Stickstoff erfolgt.

Die Safranine sind also als einfache Induline zu betrachten. Der  $\beta$ -substituirte Stickstoff hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, das Molekül zu befestigen (wie die Schwefel- und Sauerstoffatome, beim Methylen- oder Nilblau), und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufzuheben.

Paris, December 1895.

Laboratoire de M. Friedel à la Sorbonne.

## 76. E. Beckmann und H. Eickelberg: Zur Kenntniss der Menthone, Ueberführung in Thymol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Univ.-Labor. für angew. Chemie zu Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

### Dibrommenthon.

Im Anschluss an Versuche, welche von H. Mehrländer und dem Einen von uns <sup>1)</sup> ausgeführt sind, haben wir das Verhalten der Menthone gegenüber Brom auf's Neue studirt.

Dabei hat sich ergeben, dass durch Auflösungen von 1 Mol. Links- bzw. Rechts-Menthon in der 4fachen Gewichtsmenge Chloroform bereits bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Brom schnell entfärbt werden. Wird hierauf mit Aether verdünnt und mit Sodalösung gewaschen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten ein rothbraunes Oel, welches in kurzer Zeit an der Luft unter ständiger Entwicklung von Bromwasserstoff kleine Krystallnadeln abzuschneiden beginnt, die sich mit der Zeit in dem Maasse vermehren, dass die Ausbeute die Menge des angewandten Mentbons übertrifft. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird ein farbloses, luftbeständiges, bei 79—80° schmelzendes Präparat gewonnen, welches nicht sauer reagirt und nicht in Wasser, dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 376.