

Schwefelsäure und Dichromat tritt Chinongeruch auf. Mit Zinn und Salzsäure entsteht *p*-Amidophenol. Am wichtigsten ist die

Spaltung durch Phenylhydrazin. Man übergiesst die Verbindung mit der 20-fachen Menge Alkohol, fügt etwas verdünnte Essigsäure und die doppelte Menge Phenylhydrazin zu und kocht, bis nach kurzer Zeit eine braungelbe Lösung entstanden ist, aus welcher durch Wasser das gebildete Glyoxalosazon ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es bei 178°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 70.6, H 5.9, N 23.5.

Gef. » 70.3, » 6.4, » 23.5.

Das Osazon zeigte alle charakteristischen Reactionen, namentlich wird es durch Essigsäure und Dichromat-Lösung glatt zum Osotetrazon oxydirt, welches aus kochendem Alkohol in rothen, rhombischen Blättchen vom Schmp. 151° krystallisirt.

Chinonoximmethyläther

ist in dem ätherischen Filtrat von dem bei der Einwirkung von Diazomethan und Nitrosophenol entstehenden Niederschlag enthalten. Zur Isolirung wird der Aether abdestillirt und der Rückstand, eine dunkelbraune harzige Masse, mehrmals mit Ligroïn ausgekocht. Beim Einengen der vorher mit Thierkohle behandelten Lösung krystallisirt die Verbindung in gelben Nadeln aus, welche den Schmp. 82—83° und alle von Bridge angeführten Eigenschaften besitzen. 4 g Nitrosophenol lieferten ca. 2.0 g.

55. Otto Fischer und Eduard Hepp:

Ueber die Beziehungen von Safraninen, Isorosindulinen und Rosindulinen.

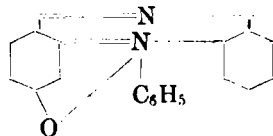
(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor etwa 7 Monaten (diese Berichte 30, 1827) haben wir gezeigt, dass Rosindon sowie Aposafraon beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in Chlornaphtophenazoniumchlorid resp. Chlorphenylphenazoniumchlorid übergehen. Das Sauerstoffatom dieser Indone wird durch zwei ungleichartig gebundene Chloratome ersetzt, von welchen das eine als Azoniumchlor wirkt, das andere sich im Chinon-Kern befindet. Wir haben damals bemerkt, dass diese Umwandlung sich besser mit der Anhydridformel als mittels der *p*-Chinonformel dieser Indone erklären lasse.

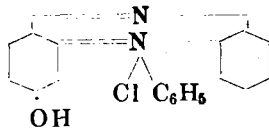
Inzwischen haben wir nun gefunden, dass die betr. Reaction eine allgemeine ist, da alle bisher untersuchten Indone sich gegen Phosphor-pentachlorid ebenso verhalten, wie das Rosindon. Da durch

diese Untersuchungen die Nietzki'sche Anhydridformel der Safranine für uns an Bedeutung gewann, so haben wir versucht, weitere Anhaltspunkte für ihre Wahrscheinlichkeit zu gewinnen und solche auch in dem Verhalten der Indone und Safraninbasen zu Halogenalkylen gefunden.

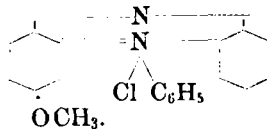
Ist nämlich das Aposafranon z. B. als Anhydrid von der Formel



aufzufassen, so müssen Halogenalkyle sich in derselben Weise hinzuzulagern wie Säuren bei der Salzbildung. Dem salzsauren Salz

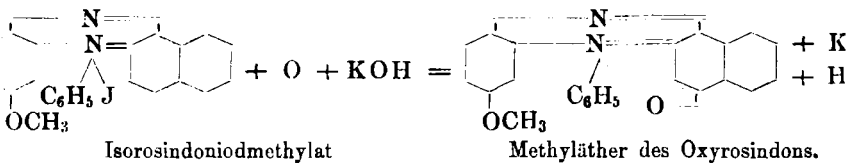


z. B. müsste also eine Methylverbindung entsprechen von der Formel



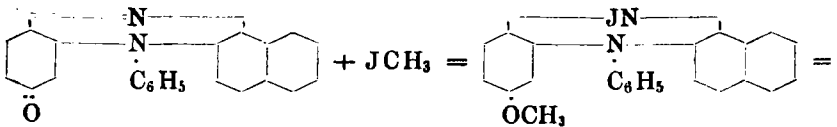
Mit Erfolg wurden bisher solche Versuche beim Isorosindon sowie beim Phenylrosindulin und Phenylisosindulin ausgeführt, während sich das Rosindon auffallend indifferent verhält.

Bei dieser Gelegenheit haben wir dann auch einen neuen Uebergang von der Isorosindulin- in die Rosindulin-Reihe gefunden. Isorosindonjodmethylat z. B. geht mit alkoholischem Kali behandelt in den Methyläther des Oxyrosindons über.

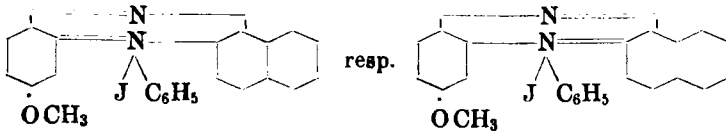


Uebrigens kann durch die Versuche die *p*-Chinonformel nicht als beseitigt gelten. Es könnte die Addition von Halogenalkyl in zwei Phasen verlaufen, indem sich Alkyl und Halogen zunächst an die

doppelte Bindung des *p*-Chinons addiren und dann Wanderung des Halogens stattfindet:



Parachinonformel des Isorosindons



Safranol und Phosphor-pentachlorid. 1 Th. Safranol wurde mit 4 — 5 Theilen Phosphoroxychlorid übergossen und dann 2 Mol. Phosphor-pentachlorid zugesetzt. Es beginnt sofort starke Salzsäure-entwicklung und das Safranol geht nach und nach in Lösung. Man erhitzt nun noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, kühlt ab und fällt das Reactionsproduct mit wasserfreiem Aether als gelbrothe krystallinische Masse aus. Dieselbe wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst und eventuell von etwas Harz filtrirt. Aus der stark concentrirten goldgelben Lösung fällt Kochsalz das Chlorid als feinen krystallinischen Niederschlag. Aus wenig Alkohol krystallisirt die Verbindung in röthlichgelben Nadeln, welche einen bläulichen Reflex besitzen.

Schwerer löslich und daher leichter rein zu gewinnen ist das Nitrat, welches auf Zusatz von Salpeterlösung zur lauwarmen concentrirten Lösung des Chlorids in' prächtigen, stahlblauschimmernden Blättchen ausfällt.

Analyse des Nitrats ($\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_3$):

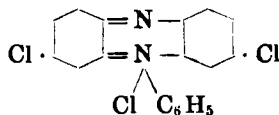
Ber. Cl 18.3, N 10.8.

Gef. » 17.9, » 10.7.

Goldsalz. Dasselbe fällt aus der Lösung des Chlorids in verdünntem Alkohol in schönen, goldglänzenden Blättchen aus, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

($\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3 + \text{AuCl}_3$). Ber. Au 29.5. Gef. Au 29.0.

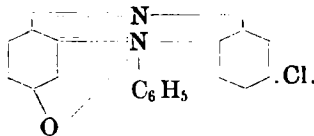
Nach seinen Reactionen kommt dem Chlorid aus Safranol die folgende Formel zu:



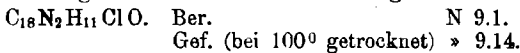
= Dichlorophenylphenazoniumchlorid.

Alle drei Chloratome haben in dieser Verbindung eine verschiedene Reactionsfähigkeit. Das Azoniumchlor tauscht sich leicht gegen Brom, Jod, NO_3 -gruppe etc. um. Von den beiden anderen ist nur das eine in manchen Fällen leicht zu ersetzen.

So wird schon beim anhaltenden Kochen in wässriger Lösung, rasch bei Gegenwart von Natriumacetat, das Chlorid in Chloraposafranon,



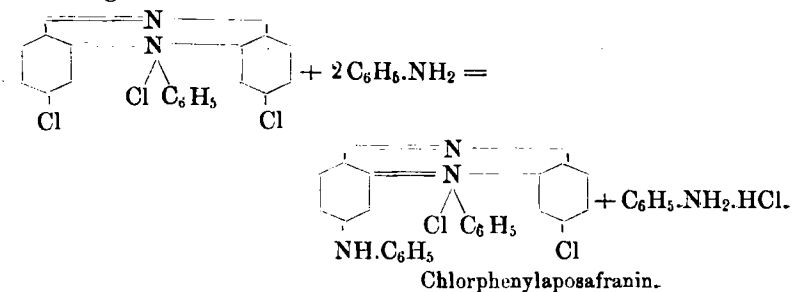
umgewandelt, welches schöne, bronceglänzende, braune Prismen oder concentrisch gruppirte Nadeln aus Alkohol bildet. Dasselbe löst sich, wie das Aposafanon, in Wasser nur sehr wenig, reichlich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braungelb mit grünlichem Dichroismus aufgenommen.



Genau so wie das früher beschriebene Rosindonchlorid giebt auch das Chlorid aus Safranol mit Amidverbindungen unter Austausch des einen Chloratoms gegen $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ etc. Safraninfarbstoffe.

Uebergießt man das Chlorid mit Anilin, sei es trocken oder in Lösung, so wird sofort Chlorphenylaposafranin gebildet — ein schöner, blauvioletter Farbstoff. Diese Reaction ist sehr charakteristisch und für den Nachweis des Safranolchlorids, selbst in sehr verdünnten Lösungen, brauchbar.

Zur Reindarstellung des Farbstoffs wurde die alkoholische Lösung des Chlorids mit 2—3 Theilen Anilin versetzt. Die schön blauviolette Lösung wurde nach einigen Stunden mit Aether gefällt, wobei das salzsaure Chlorphenylaposafranin mit salzsaurem Anilin zusammen ausfällt. Das krystallinische violette Pulver wurde nun zur Entfernung des salzsauren Anilins mit kaltem Wasser gewaschen, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so den Farbstoff in Form von schönen messingglänzenden Nadeln, deren Bildung folgende Gleichung erklärt:



Ber. N 9.7, Cl 16.8.

Gef. (Subst. bei 110° getrocknet) » 10.0, » 16.9.

Der Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure schön grün, in Wasser und Alkohol blauviolett. Sein Platinsalz bildet schwerlösliche, fast schwarze, schwach metallglänzende Blättchen.

(C₂₄H₁₇N₃Cl₂)₃PtCl₄. Ber. Pt 17.0. Gef. Pt 17.2.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isorosindon,
(bearbeitet von S. Meyer).

1 Theil Isorosindon (Ber. 29, 2755) wurde mit 5 Theilen Phosphoroxychlorid übergossen und dann 1 Molekül Phosphorpentachlorid nach und nach eingetragen. Man liess eine Stunde stehen, destillirte dann das meiste Oxychlorid bei 110—115° ab und wusch das zurückbleibende rothgelbe Pulver mit Aether. Dasselbe wurde nun in absolutem Alkohol gelöst und die goldgelbe Lösung mit Aether versetzt. Nach und nach schied sich das gebildete Chlorid in braungelben, centimeterlangen Spiessen ab, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Alkohol leicht lösen.

Die aus der wässrigen Lösung mit Chlornatrium ausgefällten Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser.

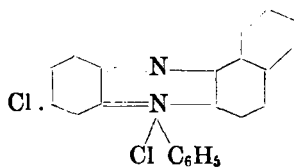
Analyse der lufttrocknen Substanz:

C₂₃H₁₄N₃Cl₂ + H₂O. Ber. H₂O 4.55.

Gef. (bei 110° getrocknet) » 4.6.

Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 17.8.

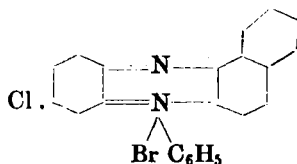
Die Verbindung muss ihrem Verhalten gemäss als Chlorphenyl-naphthophenazoniumchlorid



betrachtet werden.

Auch in diesem Chlorid ist das eine Chlor leicht durch Brom, Jod, NO₃ etc. auszutauschen.

Das Bromid



durch Umsatz des Chlorids mit Bromkalium gewonnen, bildet bräunlichrothe, glänzende Tafeln.

Cl + Br. Ber. 27.4. Gef. 27.61.

Das schwerlösliche Jodid bildet dunkelgrüne Kryställchen.

Das Nitrat (aus heisser Chloridlösung mit KNO_3 gefällt), bildet braune Tafeln. Es ist in Wasser beträchtlich schwerer löslich, als das Chlorid und Bromid.

$\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{ClO}_3$. Ber. C 65.4, H 3.4, N 10.4.

Gef. (bei 110° getrocknet) » 65.3, » 3.2, » 10.57.

Platinsalz. In heisser wässriger Lösung dargestellt, bildet dieses Salz feine ziegelrothe Nadelchen.

Ber. Pt 17.83. Gef. Pt 17.92.

Goldsalz. In heisser wässriger Lösung gewonnen, bildet einen schwerlöslichen, krystallinischen, rothen Niederschlag.

Ber. Au 28.9. Gef. Au 28.7.

Sehr leicht reagirt auch das zweite Chloratom des Isorosindonchlorids. Genau so wie beim Rosindonchlorid, Aposafraonchlorid, dem oben beschriebenen Safranolchlorid tauscht sich das im Chinonkern befindliche Chloratom leicht gegen basische Reste wie $-\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ etc. aus. Mit Anilin entsteht daraus das Phenylisosindulin, welches früher (diese Berichte 29, 2754) aus Nitrosodiphenylamin und Phenyl- β -naphtylamin gewonnen wurde.

3 g Chlorphenylnaphtophenazoniumchlorid wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und mit 3 g Anilin versetzt. Die gelbe Lösung wird sofort schön blauviolett. Nach längerem Stehen waren kupferglänzende Krystallkrusten des salzsauren Salzes des Phenylisosindulins abgeschieden, welche, nochmals aus verdünntem Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet, 8.11 pCt. Chlor enthielten, während sich 8.18 pCt. für $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl}$ berechnen.

Aus der Lösung des Salzes in Alkohol wurde mit Ammoniak die Base gefällt; dieselbe krystallisirte aus Benzol-Ligroin in schönen bronceglänzenden Prismen oder in warzenförmigen kupferrothen Krystallen vom Schmp. $168-170^\circ$.

Einwirkung von Alkylhalogenen auf Basen und Indone der Safraninreihe.

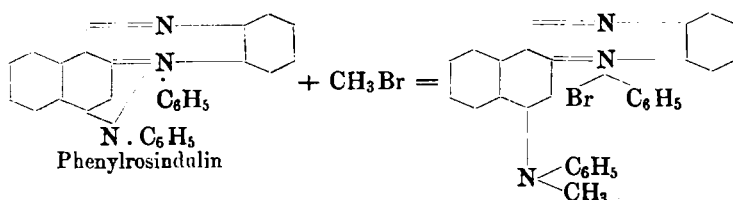
Wir haben schon zahlreiche Versuche in dieser Richtung ausgeführt, hier seien nur einige Beispiele erwähnt, welche den Mechanismus der Reactionen erläutern sollen.

Phenylrosindulin und Brommethyl.

Phenylrosindulin wurde mit etwa 3 — 4 Theilen Brommethyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Im Rohr waren nun schöne grünlichbraune Krystalle abgeschieden, die wir in Alkohol lösten und mit Aether wieder abschieden.

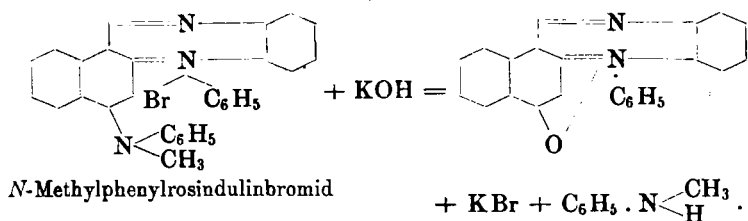
Die Analyse zeigte, dass die Verbindung durch Addition von Brommethyl entstanden war.

Ber. Br 16.2. Gef. Br 16.3.



Diese Verbindung wird sehr leicht in Rosindon und Methylanilin gespalten, zeigt also in dieser Beziehung die Zersetzlichkeit der zweifach am Stickstoff substituirten Rosinduline, wie z. B. des Dimethylrosindulins, welches sich nach Kehrman und Schaposchnikoff (diese Berichte 30, 2628) ebenfalls sehr leicht in Dimethylamin und Rosindon spaltet.

Wird das erwähnte Brommethylat mit Alkohol und etwas Kalilauge kalt digerirt, so geht die fuchsinrothe Farbe rasch in Orange-roth über, nach längerem Stehen scheidet sich (eventuell nach Zusatz von Wasser) Rosindon in schönen Blättchen (Schmp. 259°) ab. Die alkalische Lösung gab bei der Destillation mit Wasserdampf Monomethylanilin, welches durch Ueberführung in das Nitrosamin nachgewiesen wurde.

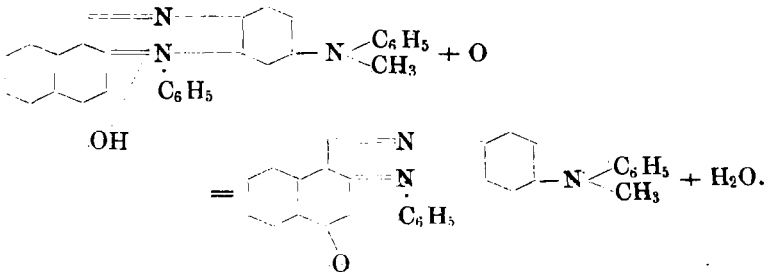


Phenylisorosindulin und Jodmethyl. Das dem Phenylrosindulin isomere Phenylisorosindulin (diese Berichte 29, 2754) addirt ebenfalls leicht Halogenalkyle, z. B. Jodmethyl, wenn man dasselbe mit 4—6 Theilen JCH₃ auf 100° erhitzt. Es waren broncefarbene Blättchen abgeschieden, welche mit wenig Alkohol gewaschen wurden.

C₂₉H₂₉N₃J. Ber. J 23.5. Gef. J 24.0.

Das Methylphenylisorosindulin verhält sich durchaus anders als das isomere Methylphenylrosindulin; während Letzteres, wie oben bemerkt, sehr leicht in Rosindon gespalten wird, zeigt die Isoverbindung das Verhalten derjenigen Azoniumbasen, welche unbeständige Hydrate

bilden, die durch Oxydation in Indone übergehen. Das Methylphenylisorosindulin geht dabei in Methylphenylamidorosindon über.



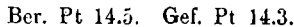
Hierin liegt ein bemerkenswerther Unterschied zwischen Rosindulin und Isorosindulin.

Das oben beschriebene Jodmethylat wurde in Alkohol gelöst und dann kalt mit Kalilauge versetzt. Die Lösung wird schön roth. Nach etwa 24-stündigem Stehen war eine krystallinische braunrothe Masse abgeschieden, welche keine Jodreaction mehr zeigte. Aus Alkohol wurde der Körper in derben grünschimmernden Krystallen gewonnen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Erwärmen blau wird, beim Verdünnen mit Wasser violett werdend. Die alkoholische Lösung ist roth mit brauner Fluorescenz.

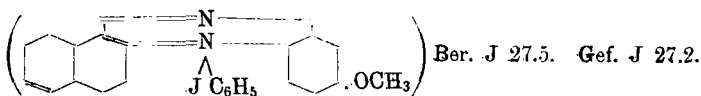
Die Lösung in Benzol fluorescirt feurigroth. Der Schmelzpunkt wurde bei 235–237° beobachtet.



Das Platinsalz des Methylphenylamidorosindons, in heisser alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt in schönen grünschimmernden Prismen.

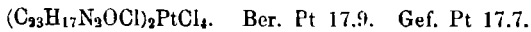


Isorosindon und Jodmethyl. Das Indon wurde mit dem 5–10-fachen Gewicht Jodmethyl (der grosse Ueberschuss des Jodmethyls dient als Lösungsmittel) einige Stunden auf 100° im Rohr erhitzt. Die rothe Farbe des Indons war verschwunden und dafür die Lösung rothgelb geworden. Die abgeschiedene krystallinische Masse wurde mit etwas Alkohol herausgespült, das Jodmethyl verjagt und der Rückstand aus 60-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so schöne, grünmetallisch-glänzende Nadeln, die sich in verdünntem Alkohol braunroth lösen. Die Substanz lässt sich bei 100° unzersetzt trocknen, geht aber bei 170–180° unter Verlust von Jodmethyl wieder in Isorosindon über.

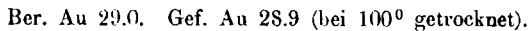


Wird die alkoholische Lösung des Jodids mit Chlorsilber digerirt, so erhält man das Chlorid, welches sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit gelber Farbe löst. Daraus wurden dann noch das Platin- und Gold-Salz gewonnen.

Das Platinsalz wurde aus siedender Lösung des Chlorids in rothbraunen glänzenden Nadeln gewonnen.

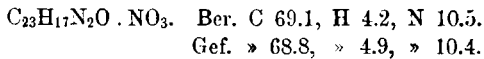


Das Goldsalz wird in derselben Weise wie das Platinsalz gewonnen, jedoch wird es erst nach längerem Stehen vollständig krystallinisch und bildet dann schöne rothe Nadeln.



Nitrat. Dasselbe wurde durch Umsetzen des Jodmethylats in verdünnter alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber unter Zufügung von etwas Salpetersäure in schönen, prächtig grünschillernden Blättchen erhalten, welche beim Zerreiben rothgelb sind.

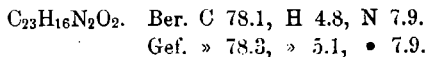
Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:



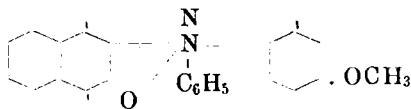
Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Löst man das Isorosindonjodmethylat in verdünntem Alkohol und setzt dann der kalten Lösung Kalilauge zu, so wird dieselbe unter Rückbildung von etwas Isorosindon schön fuchsinroth, bald aber scheiden sich braune Flocken ab, die nach und nach krystallinisch werden. Die neue Verbindung krystallisirt sehr schön aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in rothbraunen Blättchen, welche Krystallbenzol enthalten und bei $264 - 265^\circ$ schmelzen. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure violettblau, beim Verdünnen braune Flocken abscheidend. Das salzsaure Salz bildet rothbraune Nadeln.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.



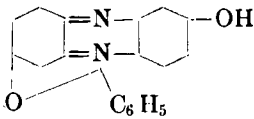
Seinem Verhalten gemäss muss der Körper als Methoxyrosindon



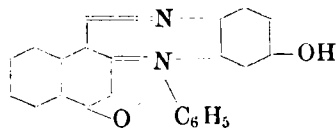
betrachtet werden.

Um ihn zu spalten, wurde er mit 5—7 Theilen concentrirter Salzsäure einige Stunden unter Druck auf 170° erhitzt. In der Röhre

waren nun die schönen grünlänzenden Blättchen oder Tafeln des bekannten salzsauren Salzes vom Oxyrosindon, dem von uns schon öfter erhaltenen (Ann. d. Chem. 272 und 286) Analogon des Safranols, abgeschieden.



Safranin.



Oxyrosindon (Naphthosafranin).

Die nochmals aus Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure umkrystallisirte Verbindung ergab:

Ber. N 7.5, Cl 9.4. Gef. N 7.8, Cl 9.4.

Der oben beschriebene Methyläther des Oxyrosindons vermag nochmals Jodmethyl zu addiren, wenn man denselben unter Druck mit überschüssigem Jodmethyl auf 145—150° erhitzt. Die grün-schimmernden Kryställchen wurden in Alkohol gelöst und mit Aether daraus gefällt. Es wurden so schöne braune Kryställchen mit grünem Reflex gewonnen, welche im Vacuum getrocknet 25.8 pCt. Jod enthielten, während sich für $C_{24}H_{19}N_2O_2J$ 25.7 pCt. berechnen.

Dieses Jodmethylat ist allerdings sehr unbeständig und verliert schon bei 100° fast alles Jodmethyl.

Wie man aus diesen und früheren Untersuchungen ersehen kann, sind die Isorosindulinderivate leicht in solche der Rosindulinreihe überzuführen, während umgekehrt die Rosinduline keine besondere Neigung besitzen, in die Iso-Verbindungen überzugehen. Wir werden demnächst noch weitere Uebergänge der einen Reihe in die andere bringen, so z. B. die Ueberführung des Isorosindulins in Amidophenylrosindulin mittels Anilin.

Hrn. Dr. Walter Reess sind wir für Unterstützung bei dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

Erlangen und Höchst a. Main.