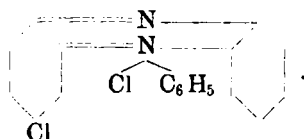


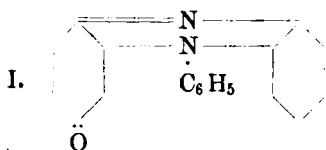
240. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der
Safranine und Rosinduline.

(Eingegangen am 17. Mai.)

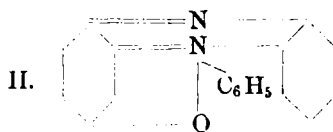
Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen bilden eine Ergänzung früherer Arbeiten auf diesem Gebiete und beziehen sich hauptsächlich auf die Constitution der Indone (Safranone, Isorosindone und Rosindone). Wie wir früher gezeigt haben¹⁾, erleiden diese Körper unter dem Einfluss von Phosphorchloriden eine derartige Veränderung, dass der Indonsauerstoff durch zwei sich ungleichartig verhaltende Chloratome ersetzt wird. Nur das eine davon wirkt salzbildend und ist leicht ionisierbar, während das andere sich im Kern befinden muss. Demnach kommt dem Aposafraninchlorid z. B. folgende Formel zu:



Diese Reaction, welche, wie auch aus dem folgenden experimentellen Theile sich des weiteren ergibt, eine durchaus allgemeine ist, war im Verein mit der Additionsfähigkeit von Halogenalkylen an die Indone, für uns die Veranlassung, neben der früher angenommenen Parachinonformel, nunmehr auch die Orthochinonanhydridformel in Betracht zu ziehen (diese Berichte 31, 1, 307).



Parachinonformel

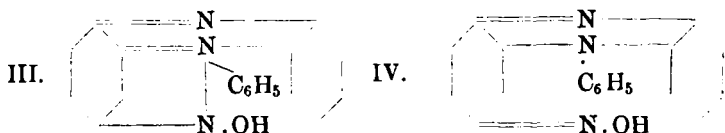


Orthochinonformel.

Jedenfalls ist man danach berechtigt, für diese Indone bei gewissen Reactionen die Phase II anzunehmen; es ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, dass sie unter Umständen nicht auch nach Formel I reagiren könnten, welche ihrer Bildung aus *p*-Nitrosophenolen besser entspricht. Es handelt sich also darum, ob nicht manches Verhalten der Indone und selbstverständlich auch der entsprechenden Basen (Safranine, Isorosinduline und Rosinduline) durch Tautomerie eine Erklärung finden könne. Wir haben deswegen unser Augenmerk wiederholt auf die Einwirkung von Hydroxylamin gerichtet. Die zuerst untersuchte Verbindung, das Rosindon, konnten wir jedoch bisher ebensowenig,

¹⁾ Diese Berichte 31, 300.

wie Fr. Kehrmann, in ein Oxim verwandeln. Dagegen waren wir überrascht, mit welcher Leichtigkeit sich gerade die einfachsten Indone (Aposafra non und Isorosindon) in Oxime verwandeln lassen, wenn man in stark alkalischer Lösung arbeitet — nach dem Recept der Bildung des Phenolphthaleinoxims. Diese Oxime sind alkalisch unlöslich, wie auch manche andere, z. B. dasjenige des Amidoacetophenons (diese Berichte 24, 2374). Wenn nun auch die Möglichkeit vorhanden ist, dass diesen Indon-Oximen eine der Orthochinonformel analoge Structur, also z. B. dem Aposafra nonoxim die Formel III, zukommt, so ist doch zu bemerken, dass dies nicht gerade sehr wahrscheinlich ist. Vielmehr scheint es uns richtiger, anzunehmen, dass unter dem Einfluss des starken Alkalis diese Indone in der Parachinonform reagiren und demgemäss dem obigen Oxim die

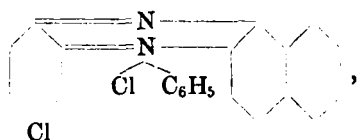


Formel IV zukommt. Es wird ja, wie auch namentlich die physikalischen Untersuchungen von A. Hantzsch¹⁾ zeigen, immer wahrscheinlicher, dass bei den meisten Farbstoffbasen dieser und anderer Gruppen verschiedene Phasen anzunehmen sind, von denen selbstverständlich die stabilsten am leichtesten erhältlich und daher bisher am besten bekannt sind.

Dass Rosindon und Isorosindon sich bei manchen Reactionen verschieden verhalten, zeigte sich auch darin, dass man aus Rosindonchlorid leicht wieder Rosindon regeneriren kann, während die entsprechende Umwandlung vom Isoderivat nur schwer gelingt, sowie darin, dass Rosindonchlorid mit Kaliumsulfhydrat glatt in Thiorosindon übergeht, während beim Isorosindonchlorid eine complexe Reaction eintritt.

Gefunden wurde ferner ein neuer Uebergang vom Isorosindon in die Rosindongruppe, welcher sich den früheren Umwandlungen (diese Berichte 31, 299) an die Seite stellt.

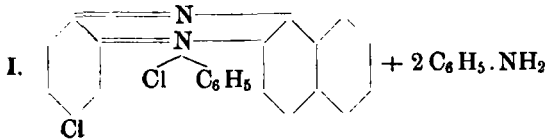
Dieser neue Uebergang bildet ferner einen hübschen Vorlesungsversuch, um die verschiedene Ionisirung in Lösungsmitteln augenfällig zu machen. Das Isorosindonchlorid,



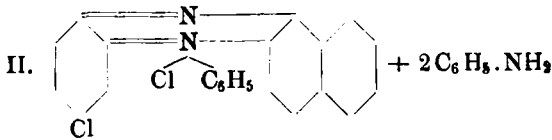
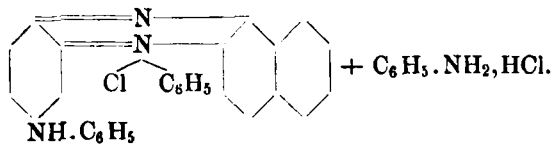
¹⁾ Diese Berichte 33, 278, 752.

giebt nämlich in concentrirter alkoholischer Lösung, wie früher gefunden wurde (diese Berichte 29, 2755), mit Anilin fast nur salzsaures Phenylisrosindulin (schöne blauviolette Lösung), indem das Kernchloratom mit dem Anilin reagirt. Wenn man dagegen das Iso-rosindonchlorid in wässriger Lösung, in welcher es stark dissociirt ist, mit Anilin schüttelt, so bildet sich neben salzsaurem Anilin vorwiegend die rothe Base des Chlorphenylrosindulins, die sich mit Aether ausschütteln lässt.

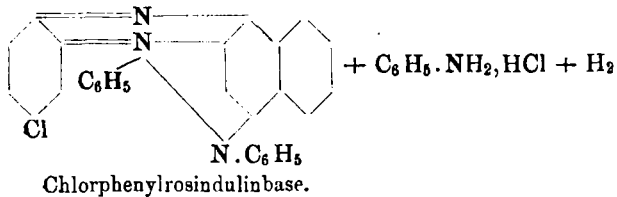
Giesst man die Lösungen auf Papier, so erhält man also im ersteren Falle einen fast blauen Fleck, im zweiten einen rothen. Die Vorgänge lassen sich demnach folgendermaassen formuliren:



geben in alkoholischer Lösung hauptsächlich



geben in wässriger Lösung



Experimenteller Theil.

I. Zur Kenntniss des Aposafracons.

(Bearbeitet von Dr. Fried. Linnemann; s. dessen Dissert. Erlangen 1899.)

Als Ausgangsmaterial diente Aposafracon, welches in bekannter Weise aus Aposafraclin dargestellt war. Bisher wurde zu diesem Zweck das Aposafraclin entweder als Chlorid oder Sulfat verwandt.

Besser ist es, das Aposafrafin durch Umsetzung mit Bromkalium in das bedeutend schwerer lösliche und darum leichter rein erhältliche, bromwasserstoffsäure Salz zu verwandeln. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, grünlich schimmernden, dunkelrothen, meist drusenartig vereinigten Prismen.

$C_{18}H_{14}N_3Br$. Ber. Br 22.7. Gef. 22.3. (Substanz bei 100° getrocknet.)

Aposafraanonchlorid. Dasselbe wurde nach der früher gegebenen Vorschrift (diese Berichte 30, 1830) gewonnen. Da das Chlorid sehr leicht löslich ist, so ist es auch hier zweckmässig, durch Umsetzen mit Bromkalium das schwer lösliche Bromid (Chlorphenylphenazoniumbromid) darzustellen. Dasselbe fällt aus der mit Bromkalium versetzten wässrigen Lösung in rothen, stahlblau schillernden, derben Krystallen aus, während es aus Methylalkohol in braunrothen, glänzenden Blättchen gewonnen wurde.

$C_{18}H_{12}N_2ClBr$. Ber. Br + Cl 31.00.

Gef. » 31.14 (bei 110° getrocknet).

Platinsalz des Aposafraanonchlorids. Dasselbe bildet aus lauwarmer, wässriger oder verdünnter alkoholischer Lösung ziemlich schwer lösliche, dunkelrothbraune, bläulich schillernde Nadeln.

$C_{18}H_{12}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.66. Gef. Pt 19.56.

Golddoppelsalz. Aus lauwarmer, verdünnt-alkoholischer Lösung scheidet sich dieses Salz in schwer löslichen, bläulich schimmernden, langen Nadeln ab, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

$C_{18}H_{12}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3 + H_2O$. Ber. Au 30.38.

Gef. » 30.24. (Substanz im Vacuum getrocknet.)

$C_{18}H_{12}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 31.25. Gef. Au 31.1 (bei 110° getrocknet).

Schön krystallisirt auch das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches sich aus der wässrigen Lösung in braungelben, farnkrautartig erscheinenden Blättchen abscheidet.

Das Jodid (Chlorphenylphenazoniumjodid) ist ein sehr schwer löslicher, meist amorpher Niederschlag, der beim Mischen von Aposafraanonchlorid in wässriger Lösung mit Jodkalium-Lösung entsteht.

Die Salze vom Chlorphenylphenazonium reagiren, wie früher mitgetheilt wurde, leicht mit Anilin, indem das früher beschriebene Phenylaposafrafin gebildet wird (diese Berichte 30, 1831). In derselben Weise tritt mit anderen primären Basen leicht Reaction ein; mit Ammoniak entsteht in wässriger Lösung Aposafrafin. Die mit Methylamin, *o*-Toluidin und den Naphtylaminen entstehenden substituirten Aposafrafine — Farbstoffe, die in der Nuance zwischen roth und blauviolett variiren, — wurden nur qualitativ untersucht. Nur das leicht erhältliche, schön krystallisirende *p*-Tolylaposafrafin wurde analysirt. Dasselbe wurde aus dem oben beschriebenen Chlor-

phenylphenazoniumbromid und *p*-Toluidin in molekularem Verhältniss durch kurzes Erwärmen in verdünnt-alkoholischer Lösung gewonnen. Die prächtig blauviolette Tinte schied nach und nach das bromwasserstoffsäure *p*-Tolylaposafranin in schillernden Nadeln ab. Dieselben wurden getrocknet, dann zur Entfernung von etwas Paratoluidin mit Ligroïn gewaschen und schliesslich aus der warmen wässrigen Lösung durch Bromkaliumlösung abgeschieden. Man erhielt so bronceglänzende Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit blauvioletter Farbe lösen, während concentrirte Schwefelsäure die Verbindung grün aufnimmt.

Nach nochmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol wurde erhalten:

$C_{25}H_{20}N_3Br$. Ber. Br 18.0. Gef. Br 17.8. (Substanz bei 100° getrocknet.)

Versetzt man die Lösung des Salzes in verdünntem Alkohol mit Ammoniak und kocht kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten die Base in dunkelvioletten, schwach bronceglänzenden Nadeln aus, welche in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, leicht löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Benzol-Alkohol schmolz das Paratolylaposafranin bei 196° .

$C_{25}H_{19}N_3$. Ber. C 83.0, H 5.3, N 11.66.

Gef. » 82.6, » 5.5, » 11.17 (bei 130° getrocknet).

Von den Salzen dieser Base ist das chlorwasserstoffsäure Salz leicht löslich, das Nitrat bildet ziemlich schwer lösliche, glänzende Blättchen.

Das Platinsalz fällt aus der warmen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes in mässig verdünntem Alkohol mit Platinchlorid alsbald in goldglänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen aus.

$(C_{25}H_{20}N_3Cl_2)PtCl_4$. Ber. Pt 17.2. Gef. Pt 17.19 (bei 110° getrocknet).

Aposafranoxim. Aposafranon wurde in heisser alkoholischer Lösung mit concentrirter Kalilauge (etwa 3 Th. auf 1 Th. des Aposafranons) versetzt und nun warm überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt alsbald in Braunroth um und es scheiden sich aus der erkalteten Lösung nach und nach kleine blaugrün glänzende Spiesse in reichlicher Menge ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Oxim ist in Wasser fast unlöslich, zeigt sehr hohen Schmelzpunkt und bildet mit starken Säuren Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ähnlich wie Aposafranon dichroitisch (im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden schmutzigröth). Diese Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser zunächst orangefarbig, dann gelb. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löst sich das Oxim ziemlich leicht mit braungelber Farbe.

$C_{18}H_{13}N_3O$. Ber. C 75.26, H 4.57, N 14.68.

Gef. » 75.1, » 4.9, » 14.15 (bei 140° getrocknet).

Erwärmt man Aposafraanonoxim mit alkoholischer Salzsäure, so geht es mit braunrother Farbe in Lösung, Goldchlorid scheidet hieraus das basische Golddoppelsalz in dunklen, grün glänzenden, meist warzenfarbigen Krystallen ab. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Alkohol-Aether ausgewaschen, bei 110° getrocknet und analysirt.

$(C_{18}H_{13}N_3O)_2HAuCl_4$. Ber. Au 21.56. Gef. Au 21.25, 21.6.

Hier anknüpfend seien die Oxime von Isorosindon und *ms*-Aethylisosorosindon beschrieben, welche Hr. Dr. A. Gutbier analysirt hat.

Isorosindonoxim. Wird die fuchsinrothe Lösung des Indons in Alkohol mit Aetzkali versetzt und dann Hydroxylaminsalz zugefügt, so schlägt die Farbe bald in Braun um. Man liess etwa 2 Stdn. stehen, setzte etwas Wasser hinzu und liess über Nacht das Oxim auskrystallisiren. Dasselbe scheidet sich aus verdünntem Alkohol in grünlich schimmernden Prismen ab. Es ist in Alkali unlöslich; von den Salzen ist das salzsaure leicht in bläulichen Nadeln erhältlich. Die alkoholische Lösung des Oxims ist braun, setzt man viel Salzsäure zu, so wird sie dichroitisch (im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden bräunlich-roth). In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxim violetroth, beim Verdünnen zunächst grün, dann unter Abscheidung von braunen Flocken hellbraun werdend. Die Eisessiglösung ist braunroth.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.2, H 4.5, N 12.4.

Gef. » 78.1, » 5.1, » 11.9.

Das ebenso gewonnene *ms*-Aethylisosorosindonoxim zeigt ähnliche Eigenschaften. Analysirt wurde das schön in bläulich schimmernden Nadeln krystallisirende Hydrochlorat. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und ergab:

$C_{18}H_{15}N_3O, HCl$. Ber. Cl 10.88. Gef. Cl 11.1.

Kocht man das Isorosindonoxim mit alkoholischer Kalilauge, so wird Isorosindon regenerirt, daneben aber entsteht auch durch das alkoholische Kali etwas Oxyrosindon (Naphtosafranol), welches sich aus der rothen alkoholischen Lösung mit Essigsäure ausfallen lässt.

II. Ueber *ms-o*-Tolyliisosorosindon

(bearbeitet von Fr. Linnemann).

Zu einer Mischung von 18 g *p*-Nitrosophenol, 23 g *o*-Tolyl- β -Naphthylamin und 200 g Alkohol wurden 15 g concentrirter Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich unter schwachem Erwärmen gelbroth. Nach längerem Stehen war eine reichliche Menge grün schillernder Krystalle des salzsauren *ms-o*-Tolyliisosorosindons abgetrennt, die mit etwas Alkohol ausgewaschen wurden. Die in mässig

verdünntem Weingeist gelösten Krystalle schieden nach Erwärmen mit Ammoniak die Base in dunkelrothen Nadeln ab. Das Indon löst sich leicht in Alkohol mit bläulich-rother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure violet, beim Verdünnen gelb werdend, in concentrirter Salzsäure braunroth. Die Base schmilzt bei 148° . Ihr Verhalten gleicht, wie zu erwarten, vollkommen dem des Isorosindons.

$C_{23}H_{16}N_2O$. Ber. C 82.1, H 4.8, N 8.35.
Gef. » 82.04, » 4.95, » 8.22 (bei 110° getrocknet).

Das salzsaure Salz krystallisirt aus stark verdünnter Salzsäure in schönen, orangerrothen Blättchen.

$C_{23}H_{16}N_2O.HCl$. Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.7 (bei 100° getrocknet).

Das bromwasserstoffsäure Salz, durch Umsetzen des salzsauren Salzes mit Bromkalium in wässriger Lösung gewonnen, bildet grün glänzende, körnige Krystalle.

$C_{23}H_{16}N_2O.HBr$. Ber. Br 19.18. Gef. Br 19.38 (Sbst. bei 110° ge rocknet).

Das Nitrat bildet, aus der warmen Lösung des Chlorhydrats in verdünntem Alkohol mit Salpeterlösung dargestellt, rosettenartig vereinigte gelbe Nadeln.

Das Goldsalz wurde in schön ausgebildeten, dunkelrothen, glänzenden Nadeln gewonnen.

$C_{23}H_{17}N_2OCl.AuCl_3$. Ber. Au 29.16. Gef. Au 28.83 (bei 110° getrocknet).

Auch das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt gut und zwar in braunrothen Nadeln.

ms-o-Tolyllisosindonoxim. Das Indon wurde in starker alkoholischer Kalilauge gelöst, mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und die Masse schwach erwärmt. Nach einiger Zeit wurde etwas Wasser zugesetzt, worauf sich das Oxim als grünlich schillernde, harzige Masse abschied, die nach und nach hart wurde.

Da sie schwierig krystallisirt, wurde das schön krystallisirende salzsaure Salz analysirt. Dasselbe bildet aus Alkohol-Aether cantharidenglänzende Prismen. Es löst sich in Alkohol gelbrosa, in concentrirter Schwefelsäure violet, durch Verdünnen mit Wasser grünlich-gelb werdend.

$C_{23}H_{18}N_3OCl$. Ber. Cl 9.14. Gef. Cl 9.5 (bei 110° getrocknet).

Golddoppelsalz. Dasselbe bildet aus heissem Wasser wohl ausgebildete, grün glänzende Nadeln.

$(C_{23}H_{17}N_3O)_2.HAuCl_4$. Ber. Au 18.83. Gef. Au 19.04 (bei 110° getrocknet).

Das Salz ist also auch anormal zusammengesetzt, wie das oben beschriebene Goldsalz des Aposafraonoxims. Ueberhaupt begegnet

man in der Safraningruppe nicht selten derartigen basischen Goldsalzen, die ja auch in der neueren Zeit häufiger beobachtet wurden¹⁾.

Chlor-*ms-o*-tolylnaphtphenazoniumchlorid.

Dasselbe wird genau wie Isorosindonchlorid (diese Berichte 31, 303) dargestellt und verhält sich ganz entsprechend. Aus Alkohol-Aether krystallisirt das Chlorid in gelbbraunen, bläulich schimmernden, derben Kryställchen.

$C_{23}H_{16}N_2Cl_2$. Ber. Cl 18.1. Gef. Cl 18.4 (bei 110° getrocknet).

Das Chlorid ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, die verdünnte, röthlich-gelbe Lösung in Alkohol zeigt schwache braungelbe Fluorescenz. Mit Basen, wie Anilin, Naphtylamin usw., reagirt es wie Isorosindonchlorid.

Platinsalz. Dasselbe bildet sternförmig gruppirte, orangegelbe, längliche Täfelchen, die an den Enden schwalbenschwanzartig ausgeschnitten sind (aus Wasser resp. verdünntem Alkohol krystallisirt). $(C_{23}H_{16}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.4. Gef. Pt 17.2 (bei 130° getrocknet).

Goldsalz. Dasselbe bildet aus verdünntem Alkohol oder Wasser schöne, gelbbraune, goldglänzende Blättchen.

$C_{23}H_{16}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 28.38. Gef. Au 28.3 (bei 110° getrocknet).

III. Ueber Rosindon-, *i*-Rosindon- und Naphtindon-Chloride.

(Bearbeitet von Dr. Walther Dilthey.)



Dieses geschwefelte Rosindon wurde aus Rosindonchlorid (diese Berichte 30, 1828) mittels Kaliumsulfhydrat gewonnen. 1 Thl. des Chlorids wurde in wenig absol. Alkohol gelöst und mit der 6–7-fachen Menge von alkoholischem Kaliumsulfhydrat versetzt. Die rotgelbe Lösung wird alsbald violett, später nach lebhaftem Schütteln fast blau, indem sich ein Theil des Thioproductes abscheidet. Die Masse wurde nun aufgeköcht und mit viel heissem Wasser versetzt, der abgeschiedene blaue Körper gut gewaschen, getrocknet und dann aus Pyridin in metallglänzenden dunkelblauen Blättchen erhalten, dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol,

¹⁾ Gabriel und Maass, diese Berichte 32, 1271; Tafel und Fenner, diese Berichte 32, 3220.

Chloroform, Ligroin und Benzol, leichter in heissem Pyridin mit tief blauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure ist die Farbe grün, beim Verdünnen schmutziggelb, dann braun und gelb werdend. In concentrirter Salzsäure löst sich Thiorosindon braun, in verdünnter gelb bis grün.

$C_{22}H_{14}N_2S$. Ber. C 78.1, H 4.14, S 9.43.

Gef. » 77.8, » 5.00, » 9.65 (bei 110° getrocknet).

Das Thiorosindon ist sehr beständig, es verträgt mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, auch durch 3-stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck wurde es nur unvollständig zersetzt. Die dabei, neben unverändertem Thiorosindon, gewonnene harzige Masse gab beim Auskochen mit Ammoniak eine rothe Lösung von salzsaurem Rosindulin, welches durch Erhitzen mit Salpeterlösung in das schwerer lösliche Nitrat umgesetzt wurde.

Die gewonnenen goldglänzenden Nadeln desselben gaben nach dem Trocknen bei 100 — 110° folgenden Stickstoffgehalt:

$C_{22}H_{16}N_4O_3$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.2.

Die durch Erwärmen mit Alkali aus dem salpetersauren Salz abgeschiedene und mit Aether extrahirte Base zeigte den Schmelzpunkt (198°) sowie die charakteristischen Eigenschaften des Rosindulins. Die Spaltung mit concentrirter Salzsäure verläuft also so, dass das Thiorosindon Schwefelwasserstoff abspaltet und sich intermediär ein Chlorid bildet (wahrscheinlich Rosindonchlorid), welches mit dem Ammoniak Rosindulin bildet.

Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Nach 8-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Thiorosindon mit 10 Thl. verdünnter Schwefelsäure auf 170 — 180° unter Druck war das Product vollkommen gespalten. Schon in der Röhre waren Krystalle von schwefelsaurem Rosindon abgeschieden (gelbe Blättchen). Beim Eindampfen schied sich noch mehr ab. Die Krystalle wurden mit Alkohol ausgekocht und das Rosindon mit Alkali gefällt, wobei die charakteristischen goldgelben Blättchen vom Schmp. 259° erhalten wurden.

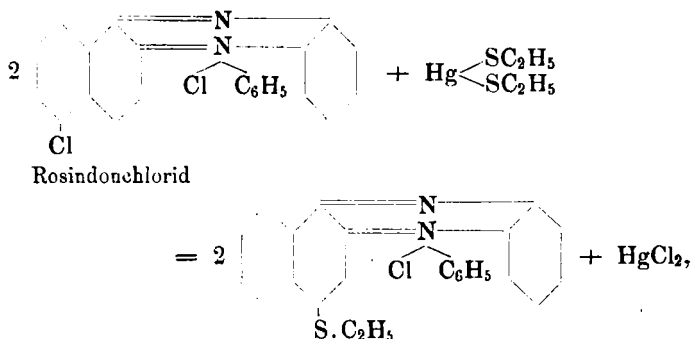
Aethylthiophenylnaphthophenazoniumchlorid.

Dasselbe wurde in Form seines sehr schön krystallisirenden Quecksilberchloriddoppelsalzes gewonnen durch Zusammengiessen von 2 Mol. Rosindonchlorid mit 1 Mol. Quecksilbermercaptan in heisser alkoholischer Lösung. Das schwer lösliche Product wurde aus siedendem Alkohol in schönen, messingglänzenden, braunen Nadeln erhalten, welche bei 110° getrocknet wurden.

$C_{24}H_{10}N_2SHgCl_3$. Ber. Hg 29.7, S 4.71, Cl 15.8.

Gef. » 29.6, » 5.1, » 15.37.

Die Bildung dieser Substanz dürfte also so verlaufen:



wobei dann ein Mol. des Thioäthers mit dem gebildeten Quecksilberchlorid das schwer lösliche Doppelsalz giebt. Die Ausbeute an demselben ist daher auch nicht gut.

Isorosindonchlorid. Zur Darstellung dieses Chlorids aus Isorosindon, welche Berichte 31, 303 beschrieben ist, sei noch bemerkt, dass man scharf getrocknetes Isorosindon zweckmässig mit etwa 5 Theilen Phosphoroxychlorid übergiesst und dann etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid zusetzt. Die Masse wird etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad digerirt, bis die Salz-äureentwicklung aufgehört hat, dann entweder mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, das Chlorid gefällt, oder dieses Verfahren erst nach dem Abdestilliren des meisten Oxychlorids eingeschlagen. Aus wenig absolutem Alkohol krystallisirt das Chlorid meist in grünlich schillernden, gelbrothen Nadeln oder derben Krystallen. Seine Reinheit erkennt man daran, dass seine wässrige Lösung mit Alkali nicht violett werden darf, da es in diesem Falle noch unverändertes Rosindon enthält.

Von den Salzen des Isorosindonchlorids wurden noch einige dargestellt, so das aus warmer alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid als gelber Niederschlag ausfallende Eisenchloriddoppelsalz, welches aus heissem Alkohol in schönen, gelben, fächerförmigen Nadeln gewonnen wurde, ferner das analog bereitete Quecksilberchloridsalz, welches gelbrothe, ziemlich schwer lösliche Nadeln bildet, endlich auch das in braunen Nadeln krystallisirende Rhodanat, welches aus concentrirter lauwarmer Lösung des Chlorids mit wässriger Rhodanammonium-Lösung entweder sofort oder nach einigem Reiben mit dem Glasstabe sich absetzt.

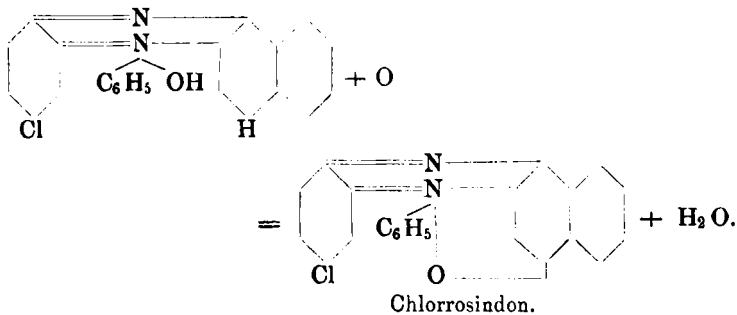
Das Rhodanat wurde bei 110° getrocknet und analysirt:

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{ClS}$. Ber. S 8.0, N 10.5.

Gef. » 8.13, » 10.24.

Während Rosindonchlorid sehr leicht wieder in Rosindon überführbar ist, zeigt das Isoderivat ein wesentlich anderes Verhalten.

Nur durch Erhitzen mit Wasser auf 200—250° unter Druck wurde ziemlich glatt Isorosindon zurückgebildet, welches in Form seines salzsauren Salzes (goldglänzende Blättchen) in der Röhre abgeschieden war. Die daraus erhaltene Base war jedoch etwas chlorhaltig und daher mit etwas Chlorrosindon verunreinigt. Dieses Letztere ist stets ein Umwandlungsproduct des Isorosindonchlorids mit Alkalien oder Natriumacetat oder alkalisch wirkenden Salzen wie Natriumphosphat. Seine Bildung beruht darauf, dass das ionisirte Chlorid mit Hydroxylionen liefernden Substanzen intermediär die Azoniumbase bildet, welche dann theilweise durch Oxydation in Chlorrosindon übergeht, weil die Reactionsfähigkeit des Naphtalin-kerns mithilft:



Man hat somit hier einen neuen Uebergang von der Isorosindon-Gruppe zum Rosindon. Leider sind die Ausbeuten an Chlorrosindon stets sehr schlecht, da sich überwiegend harzige, unerquickliche Körper bilden.

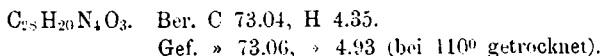
Die wässrige Lösung des Isorosindonchlorids wurde z. B. mit überschüssigem Natriumphosphat versetzt und einige Zeit sich selber überlassen. Es schied sich ein amorpher, brauner Körper ab, der sich durch kurzes Erwärmen vermehrte und, nach längerem Stehen abfiltrirt, mit heissem Alkohol ausgekocht wurde. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wurden grünlich glänzende Nadelchen abgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unscharf bei 264° schmolzen, dagegen aus Benzol bei langsamem Verdunsten in messingglänzenden Nadeln vom Schmp. 268° gewonnen wurden. Das Indon löst sich leicht in Eisessig gelbroth, schwer in Alkohol, Aether, Ligroin, leicht in Chloroform mit gelblich-rother Farbe; es ist schwach basisch, seine Lösung in Salzsäure ist gelb, in concentrirter Schwefelsäure violettblau, beim Verdünnen durch Braun in Gelb übergehend.

$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. C 74.0, H 3.65, N 7.85, Cl 9.95.

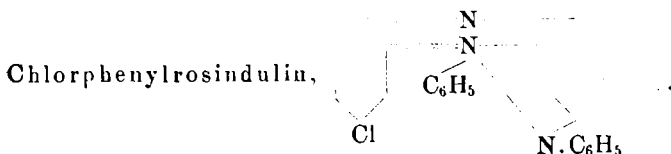
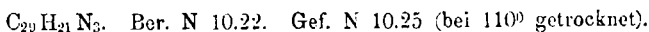
Gef. » 74.0, » 4.4, » 7.95, » 10.45 (bei 110° getrocknet).

Isorosindonchlorid und Anilin. Wie in der Einleitung bemerkt, entstehen hieraus zwei verschiedene Substanzen, nämlich in alkoholischer Lösung (diese Berichte 31, 300) vorwiegend salzsaures Phenylisosindulin, in wässriger Lösung dagegen hauptsächlich rothes Chlorphenylrosindulin. Dass der Process bei Anwendung alkoholischer Lösungen nicht einheitlich verläuft, ergab sich sofort, als der früher beschriebene Versuch (l. c.) mit grösseren Mengen Material wiederholt wurde. 10 g Isorosindulinchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst, etwa 5 g Anilin zugegeben und das Gemisch, das sich schon in der Kälte schön violett gefärbt hatte, kurze Zeit gekocht. Nachdem die Masse erkaltet war, waren 7 g salzsaures Phenylisosindulin abgeschieden. Es wurde nun das gleiche Volum Aether zugesetzt, wodurch sich noch etwa 3 g des Salzes abschieden und die vorher blaue Lösung roth wurde. Schliesslich wurde dann durch Zugabe von 300—400 ccm Aether nach 9-tägigem Stehen etwa 1 g salzsaures Chlorphenylrosindulin in grünlich schimmernden Prismen abgeschieden.

Zur Identificirung wurde das salzsaure Phenylisosindulin in verdünntem Alkohol gelöst und durch Salpeterlösung in das Nitrat verwandelt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, bronceglänzende Prismen ergab.



Das in analoger Weise mit *p*-Toluidin dargestellte *p*-Tolyliisosindulin bildet ebenfalls schön krystallisirende Salze; so ist auch hier das Nitrat — schöne, stablblau glänzende Nadeln — durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Eigenschaften des Tolylproductes sind denen der Phenylverbindung sehr ähnlich, die Farbnuance ist etwas blauer. Das *p*-Tolyliisosindulin krystallisirt, aus seinen Salzen mit Alkali abgeschieden, mittels Ligroin in violetten, glänzenden Täfelchen vom Schmp. 186°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure und in Salzsäure ist fast rein blau.



10 g Isorosindonchlorid wurden in einem Liter Wasser gelöst und nun mit 5 g Anilin geschüttelt; die kalte Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen. Die Masse wird braunroth mit etwas Violett

vermischt¹⁾. Es wurde nun mit Aether resp. Benzol extrahirt, die Lösung mit Aetzkali getrocknet und der nach dem Verdunsten des Extractionsmittels bleibende, dunkle, harzige Rückstand mit wenig Benzol ausgekocht. Aus der Benzollösung fällte man mit Ligroin noch etwas Harz aus. Die nunmehr fuchsinrothe Lösung liess man längere Zeit kalt stehen und erhielt schöne, braunschwarze Blättchen, welche mehrere Male aus 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird von Benzol und Chloroform sehr leicht, von Alkohol schwerer mit rother Farbe gelöst, während sie von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure mit grüner Farbe aufgenommen wird, welche beim Verdünnen violett wird.

$C_{28}H_{18}N_3Cl$. Ber. N 9.7, Cl 8.22.

Gef. » 9.7, » 8.10 (bei 110° getrocknet).

Das Chlorphenylrosindulin ist offenbar identisch mit dem von F. Kehrman aus Anilido- β -naphthochinon und Chlorphenyl-*o*-phenylendiamin (Am. K 17850 ausg. 25. 9. 99; franz. Patent 290788) gewonnenen Farbstoff.

Das analog mittels Paratoluidin gewonnene Chlor-*p*-tolylrosindulin bildet, aus absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Benzol umkrystallisirt, fast schwarze Blättchen vom Schmp. 215—216°. Seine grüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser durch Braunroth in Violetroth über und scheidet alsbald ein schwer lösliches rothes Sulfat ab.

$C_{20}H_{20}N_3Cl$. Ber. N 9.4, Cl 8.00.

Gef. » 9.3, » 8.44 (bei 110° getrocknet).

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtindon (Dinaphthoaposafranon)²⁾.

Dieses Analoge des Rosindons verhält sich gegen Phosphorpentachlorid genau wie Rosindon. Das entstehende Naphtindonchlorid gleicht in den Reactionen durchaus dem Rosindonchlorid.

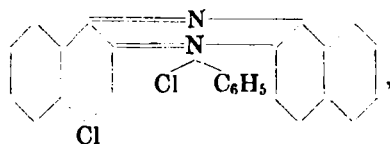
Das aus Pyridin krystallisirte, fein zerriebene Naphtindon wurde mit 12 Thln. Phosphoroxchlorid übergossen und durch Schütteln und gelindes Erwärmen in Lösung gebracht.

Zur rothgelben Lösung setzte man 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen und erhitzte bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Das Oxychlorid wurde nun zur Hälfte abdestillirt, dann kühlte man den Rückstand mit Eis, setzte etwas absoluten Alkohol zu und fällte mit Aether. Der gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und so in fächerförmigen, rothgelben, grünlich

¹⁾ Je concentrirter man arbeitet, umsomehr Violettbildung (Phenylisrosindulinchlorhydrat) tritt ein.

²⁾ Ann. d. Chem. 256, 249; dies. Berichte 31, 2487.

schillernden Nadelchen erhalten, die sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol leicht mit gelbrother Farbe lösen. Diese stark verdünnten Lösungen zeigen gelblich-grüne Fluorescenz. Das Naphtindondichlorid,



(Chlorphenyl-naphtazoniumchlorid)

löst sich in concentrirter Schwefelsäure grünblau, in concentrirter Salzsäure gelb.

$C_{26}H_{16}N_2Cl_2$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.36.

Das Chlorid giebt meist schön krystallisirende Doppelsalze, mit $PtCl_4$, $FeCl_3$ und $HgCl_2$. Das Eisenchloriddoppelsalz bildet aus alkoholischer Lösung messingglänzende, derbe Krystalle.

Das durch Umsetzen mit Salpeter aus dem Chlorid in verdünnter, alkoholischer Lösung gewonnene Nitrat bildet grüne, glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol.

$C_{28}H_{18}N_3ClO_3$. Ber. N 9.26. Gef. N 9.08.

(Chlor-*ms*-phenyl-naphtazoniumnitrat.)

Versetzt man dieses oder ein anderes Salz des Chlorphenyl-naphtazoniums mit Basen, wie Anilin, Toluidin, Naphtylamin, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Rosindondichlorid, d. h. es bilden sich violette bis blaue Phenyl-, Toly-, Naphtyl-Naphtinduline.

Erlangen und Höchst a. M.

241. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Von den blauen Indulinfarbstoffen der Amidoazobenzolschmelze sind besonders zwei leicht zugänglich: das zuerst durch O. N. Witt und Thomas¹⁾ bekannt gewordene Endproduct der Reaction, das sich als äusserst schwer lösliches, salzsaures Salz in der Schmelze direct abscheidet und das wir auch aus Phenosafranin, Mauvein und Phenylmauvein²⁾ gewinnen konnten, und der leicht lösliche, blau-

¹⁾ Diese Berichte 16, 1102 und D. R.-P. No. 17340.

²⁾ Diese Berichte 29, 368.