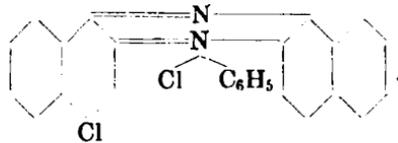


schillernden Nadelchen erhalten, die sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol leicht mit gelbrother Farbe lösen. Diese stark verdünnten Lösungen zeigen gelblich-grüne Fluorescenz. Das Naphtindondichlorid,



(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.

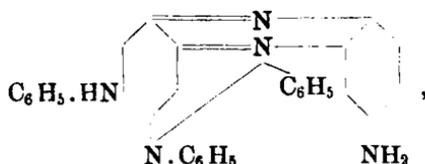
²⁾ Diese Berichte 29, 368.

violette Farbstoff, der bei kurzer Dauer der Schmelze entsteht und zuerst durch D. R.-P No. 50534 der Farbwerke Höchst bekannt geworden ist (s. auch diese Berichte 23, Ref. 221). Mit letzterem Farbstoff haben wir uns zunächst eingehend beschäftigt. Derselben wurde sowohl von seinem Entdecker Homolka als auch anfangs von uns die Formel $C_{24}H_{18}N_4$ erteilt¹⁾.

Später²⁾ fanden wir jedoch, dass dieses Indulin die Zusammensetzung $C_{37}H_{23}N_5$ besitzen muss³⁾. Es zeigte sich nämlich, dass die Salze dieses Farbstoffs mit Wasser krystallisiren, welches erst durch längeres Trocknen bei 140° vollkommen auszutreiben ist. Ebenso wären die verschiedenen Spaltungsergebnisse des Farbstoffs mit der Formel $C_{24}H_{18}N_4$ nicht in Einklang zu bringen.

Wir haben nun durch vollständigen Abbau des Körpers diese Frage zur definitiven Entscheidung gebracht.

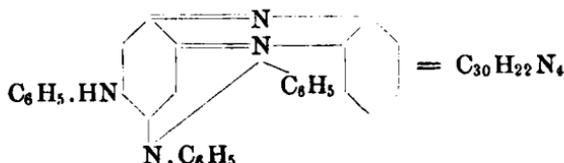
Der Körper besitzt die Formel:



ist also als Anilidomauveïn resp. als Anilidophenylphenosafranin zu betrachten.

Dies ergibt sich aus Folgendem:

I. Durch salpetrige Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche mit Alkohol gekocht Anilidophenylaposafranin liefert (l. c.).



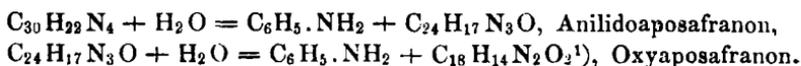
Dasselbe Product entsteht, wie wir früher gezeigt haben, aus Aposafranin beim Behandeln mit Anilin und salzsaurem Anilin, wobei zunächst Anilidoaposafranin sich bildet, welches bei höherer Temperatur phenylirt wird. Das Anilidophenylaposafranin lässt

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 255; 286, 195.

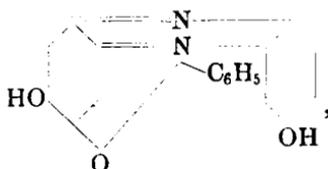
²⁾ Diese Berichte 28, 2288; 29, 368.

³⁾ Ein Indulin von derselben Zusammensetzung wurde früher von O. N. Witt und E. Thomas (Soc. 43, 116) beschrieben; dasselbe entspricht aber eher unserem $C_{36}H_{27}N_5$, da das salzsaure Salz sich in Alkohol mit rein blauer Farbe lösen soll.

sich ferner spalten (diese Berichte 29, 368; Ann. d. Chem. 266, 252) in Anilidoaposafranon und in Oxyaposafranon.



II. Das Indulin, $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5$, giebt, mit verdünnter Schwefelsäure auf $230\text{--}250^\circ$ erhitzt, als Spaltungsproduct Dioxyposafranon:



welches (diese Berichte 29, 369) als Monooxyaposafranone erkannt wurde.

Das Safranone besitzt aber symmetrische Structur.

III. Aus dem Indulin $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5$ wird durch Behandeln mit Ammoniak und Salmiak Anilidophenosafranin (diese Berichte 31, 2486) erhalten. Letzteres, dem die Formel



zukommt, spaltet mit salpetriger Säure und Alkohol Amid ab und geht in Anilidoaposafranin über — also in dasselbe Product, welches auch aus Aposafranin mit Anilin entsteht und welches die Anilidogruppe in der Ortho-Stellung haben muss, da es sich durch Oxydation des Orthoamidodiphenylamins bildet (s. diese Berichte 29, 1602).

IV. Das Anilidoaposafranin lässt sich mittels Zinkstaubs und Essigsäure in Aposafranin und Anilin verwandeln.

Damit ist aber das in der Amidoazobenzolschmelze entstehende Indulin $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5$ durch alle möglichen Zwischenglieder bis zum Aposafranin abgebaut.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2287 und Ann. d. Chem. 266, 254. Bei der Spaltung des Anilidophenylaposafranins entsteht als Zwischenproduct noch ein dritter Körper, dem wir der Analyse gemäss die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ ertheilt haben (Ann. d. Chem. 266, 251). Die gefundenen Zahlen stimmen auch nicht gar schlecht auf $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, sodass der Körper, dessen Constitution noch unklar ist, mit Anilidoaposafranin isomer sein könnte. Vielleicht hat indessen die Substanz eine complexere Zusammensetzung. Jedenfalls muss sie noch eingehender untersucht werden.

Experimentelles.

Zunächst haben wir noch einige Salze des Indulins $C_{30}H_{23}N_5$ analysirt. Dieselben geben nur dann richtige Werthe, wenn man hoch trocknet. So fanden wir früher (diese Berichte 29, 368) für das Nitrat und Chlorhydrat für vacuumtrockne Substanzen die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_5 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, resp. $C_{30}H_{23}N_5 \cdot HNO_3 + 1H_2O$. Die Analysen des Nitrats sind bereits mitgetheilt.

Chlorhydrat. Dasselbe wurde durch Auflösen von 5 g reiner Base in 100 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig und Fällen der kochenden Lösung mit conc. Salzsäure gewonnen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet es grün schimmernde, kleine Nadeln. Zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

$C_{30}H_{24}N_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 72.2, H 5.0, N 14.04, Cl 7.1.

Gef. » 72.0, » 5.3, » 14.1, » 7.3.

$C_{30}H_{24}N_5Cl$. Ber. C 73.5, H 4.9, N 14.3, Cl 7.25.

Gef. » 73.9, » 5.07, » 14.6, » 7.3 (bei 140° getrocknet).

Bromhydrat. Ebenso gewonnen wie das salzsaure Salz, bildet es, aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt, schöne, meist zusammengesetzte, dunkelbronceglänzende, spießige Krystalle. Es ist in Alkohol mit blavioletter Farbe ziemlich leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Bromwasserstoff leicht wieder ausgefällt.

$C_{30}H_{24}N_5Br$. Ber. Br 14.9. Gef. Br 15.2 (bei 140° getrocknet).

Jodhydrat. Dasselbe wird durch Umsatz des salzsauren Salzes in 50-procentiger alkoholischer Lösung mit Jodkaliumlösung in grün schimmernden, mikroskopischen Nadelchen abgeschieden, die sich zu einem dunkelblauen Pulver verreiben lassen.

$C_{30}H_{24}N_5J$. Ber. J 21.8. Gef. J 21.5 (bei 140° getrocknet).

Das Sulfat bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, schöne, messingglänzende, flachprismatische Kryställchen. Es wurde ebenfalls bei 140° getrocknet.

$(C_{30}H_{23}N_5)_2H_2SO_4$. Ber. S 3.18. Gef. S 3.08, 3.49.

Das Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ bildet auch ein schön krystallisirendes Pikrat, wenn man beide Componenten in molekularen Verhältnissen in heisser alkoholischer Lösung zusammenbringt. Man gewinnt so schöne, kupferbronceglänzende Blättchen.

Die Gold- und Platin-Salze des Farbstoffs gaben neuerdings bei der Analyse trotz vielfacher Versuche stets schwankende Werthe, so dass die früher mitgetheilte Analyse des Goldsalzes¹⁾ nichts beweist. Was aber die früher ausgeführten Stickstoffbestimmungen des Acetyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 257.

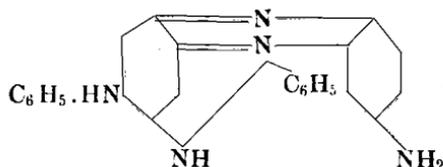
derivats, sowie der Benzyliden- und Oxybenzyliden-Verbindungen ¹⁾ an-
betrifft, so stimmen diese Werthe auch für die neue Formel:

Acetylverbindung, $C_{32}H_{24}N_5O$. Ber. N 13.4. Gef. N 14.0.

Benzylidenverbindung, $C_{37}H_{27}N_5$. Ber. N 12.9. Gef. N 12.85.

Oxybenzylidenverbindung, $C_{37}H_{27}N_5O$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.4.

Anilidophenosafranin, $C_{24}H_{19}N_5 =$



Je 2 g Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ wurden mit 30 – 40 ccm alkoholischem Am-
moniak und 2 g Salmiak 15 Stunden unter Druck auf 130 – 140° erhitzt.
Nach dem Erkalten war in den Röhren noch unverändertes Ausgangs-
material vorhanden, während in der rothviolettten Lösung das stark
basische Anilidophenosafranin als salzsaures Salz gelöst blieb. Aus
dieser Lösung fällt man zweckmässig nach dem Verjagen des über-
schüssigen Ammoniaks durch vorsichtigen Zusatz von heisser ver-
dünnter Schwefelsäure das leicht krystallisirende neutrale Sulfat,
welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50-procentigem Al-
kohol in schönen, messingglänzenden Säulchen gewonnen wurde.

Dasselbe ist sowohl in Wasser wie auch in absolutem Alkohol
schwer löslich, leichter in verdünntem Alkohol, sehr leicht auf Zu-
satz von Schwefelsäure, dabei das leicht lösliche saure Sulfat bildend.
Letzteres wurde aus der concentrirten alkoholischen Lösung als
dunkelblaues, krystallinisches Pulver gewonnen.

Das neutrale Sulfat gab folgende Werthe:

$(C_{24}H_{19}N_5)_2H_2SO_4$. Ber. C 67.6, H 4.7, N 16.4, S 3.7.

Gef. » 67.1, » 5.3, » 15.89, » 4.0 (bei 120° getrocknet).

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol
und zwar mit violetter Farbe. Es bildet, aus wenig absolutem
Alkohol umkrystallisirt, metallisch glänzende, violette Nadelchen.

$C_{24}H_{19}N_5.HCl$. Ber. Cl 8.5. Gef. Cl 8.7.

Platin- und Gold-Salz sind schwer lösliche, tiefdunkle, fast schwarze
Niederschläge.

Base $C_{24}H_{19}N_5$. Zur Darstellung derselben wurden 2 g des
neutralen Sulfats mit 50 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas ver-
dünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und heiss mit alkoholischem

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 199 und 201.

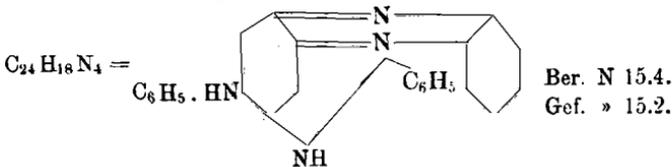
Kali versetzt. Zur braungelben Lösung fügte man nun das doppelte Volumen Wasser, wonach sich alsbald die Base in grünlich schimmernden Nadelchen absetzte. Sie löst sich in Aether, Benzol und Alkohol mit braungelber Farbe und zieht in diesen Lösungen begierig Kohlensäure an. Aus wenig heissem Benzol wurde sie in meist Würzchen bildenden, grünlich glänzenden Nadeln gewonnen, welche Krystallbenzol enthalten und bei ca. 180° unter totaler Zersetzung schmelzen. Sehr schön krystallisirte die Base aus Pyridin, wobei sie in prächtigen cantharidengrünen Prismen anschoss, welche den Schmp. 158° (unter Zersetzung) zeigten. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure blauviolett.

$C_{24}H_{19}N_5$. Ber. C 76.4, H 5.0, N 18.6.

Gef. » 76.0, » 5.3, » 18.2 (bei 110° getrocknet).

Anilidoaposafranin aus obigem Farbstoff.

Je 4 g des krystallisirten Sulfats wurden in 200 g 96-procentigem Alkohol unter Zusatz von 8 g 10-procentiger Schwefelsäure gelöst und zu der mit Eis gekühlten, rothvioletten Tinte 0.8 g Natriumnitrit gesetzt. Die Farbe wird nach und nach roth, dann braunroth. Kocht man nun auf, so erhält man eine braungelbe Lösung, die man noch heiss mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, worauf beim Erkalten sich ein grünlich schimmernder Niederschlag absetzt. Derselbe wurde entweder wie früher¹⁾ aus Alkohol oder aus Pyridin umkrystallisirt. Die Substanz zeigte den Schmp. $203-204^{\circ}$ und alle die dem früher beschriebenen Anilidoaposafranin zukommenden Eigenschaften. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich rothviolett, in Eisessig rosafarben, in Aether braungelb.



Erlangen und Höchst a/M.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1602.