Studien in der Indulingruppe II ;

von *Otto Fischer* und *Eduard Hepp*.

(Eingelaufen am 22. December 1890.)

1. *Weitere Beobachtungen über die Rosinduline.*

Wie wir *) mitgetheilt haben, bilden sich diese schönen Farbstoffe außerordentlich mannigfaltig bei der Einwirkung von Naphtalinazokörpern oder von Nitrosoderivaten der Naphtalinreihe auf Anilin oder analoge Basen. Als intermediäre Producte sind dabei Chinonanilide wie *Anilidonaphtochinonanil* zu beobachten, genau so wie bei den blauen Indulinen der Benzolreihe *Dianilidochinondianil* (Azophenin) als Zwischenproduct auftritt.

Für Erzielung einer guten Ausbeute an Rosindulinen ist es nun keineswegs vortheilhaft, so zu arbeiten, daß sich erhebliche Mengen solcher Chinonanilide bilden. Vielmehr werden die Ausbeuten bedeutend gesteigert, wenn das Anilidonaphtochinonanil oder dessen Analoge nur in untergeordneter Menge entstehen, da dieselben nur im status nascendi leicht in die Rosinduline übergehen. Die Bildung dieser Chinonanilide wird aber befördert erstens durch zu niedrige Temperatur bei den Schmelzen, zweitens durch Verdünnungsmittel. So entsteht beim Kochen von Anilin mit salzsaurem Benzol-azo- α -naphtylamin in Eisessiglösung das Anilidonaphtochinonanil in guter Ausbeute, ebenso wenn Nitrosophenyl- α -naphtylamin und Anilin in 50procentiger Essigsäure erhitzt werden.

Ferner ist noch zur Rosindulinschmelze aus Benzol-azo- α -naphtylamin und Anilin **) nachzutragen, daß hierbei zu-

*) Diese Annalen **256**, 233.

) Dasselbst **256, 241.

nächst das von uns beschriebene Benzol-azo- α -Phenyl-naphtyl-amin entsteht *). Es tritt also zunächst Phenylirung ein. Da dieses scharlachrothe Azoderivat, wie wir früher mitgetheilt haben, sich in concentrirter Schwefelsäure mit *blauer* Farbe löst, während Phenylrosindulin sich *grün* darin auflöst, so kann man die Umwandlung bei der Schmelze recht schön verfolgen.

Beim Verarbeiten dieser Phenylrosindulinschmelze behufs technischer Darstellung wurde dann weiter noch in geringer Menge ein neues *Rosindulin* gewonnen, welches wir als ein *Anilidoisonaphtylrosindulin* erkannt haben. Demselben kommt wahrscheinlich folgende Constitution zu :

Anilidoisonaphtylrosindulin **). Dasselbe bleibt beim Auskochen der Phenylrosindulinschmelze mit Benzol zurück, ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und bildet blau-violette Salze. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure grün, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich indigoblaue Flocken ab. Die Base krystallisirt aus heissem Xylol, dem man zweckmäfsig etwas Alkohol zusetzt, in schönen bronceglänzenden Nadelchen von sehr hohem Schmelzpunkt.

0,1585 g gaben 0,4935 CO₂ und 0,075 H₂O.

0,131 g gaben 12,5 cbcm Stickgas bei 16° und 741 mm Druck.

	Berechnet für C ₃₈ H ₂₆ N ₄	Gefunden
C	84,6	84,7
H	4,8	5,2
N	10,5	10,8.

*) Diese Annalen **256**, 241.

) Dasselbst **256, 248.

Das *salzsaure* Salz ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen bronceglänzenden Blättchen.

0,285 g gaben 0,08 AgCl.

	Berechnet für $C_{28}H_{16}N_4HCl$	Gefunden
Cl	6,3	6,9.

Spaltung mit concentrirter Salzsäure. 1 g Substanz wurde mit 20 g concentrirter Salzsäure und 10 g Eisessig etwa 10 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Im Rohr waren lange grünbronceglänzende Nadeln abgeschieden. Das Filtrat enthielt Anilin. Zur Reinigung wurde die Substanz durch Auskochen mit alkoholischer Salzsäure in das schwer lösliche, in prachtvoll kantharidenglänzenden Blättchen krystallisierende *salzsaure* Salz übergeführt. Die alkoholische Lösung fluorescirt schön grünlichgelb. Die Salze sind leicht dissociirbar.

Die Base löst sich in Benzol-Alkohol mit schön rosenrother Farbe und intensiv orangegelber Fluorescenz.

Die bei 140° getrocknete Base gab folgende Zahlen :

0,129 g Substanz gaben 0,377 CO₂ und 0,053 H₂O.

	Berechnet für $C_{26}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	80,0	79,7
H	4,6	4,6.

Gemäfs der oben entwickelten Ansicht von der Constitution dieses blauen Rosindulins ist die Zersetzung mit Salzsäure leicht zu interpretiren :

Dem Spaltungsproduct, welches zur Klasse der *Rosindone* gehört, kann man daher die in folgender Gleichung benutzte Constitutionsformel zuschreiben.

Demgemäß würde der Oxykörper als Hydroxyderivat des von uns früher *) beschriebenen Isonaphtylrosindons anzusehen sein. Die Bildung dieses Rosindulins dürfte auf intermediäres Entstehen von Dianilido- α -dinaphthylamin zurückzuführen sein.

Rosinduline aus α -Amidoazo- α -naphtylamin. Wie zu erwarten, lassen sich auch aus Amidoazo- α -naphtylamin *Rosinduline* erhalten. Diese Bildungsweise ist vollkommen analog der altbekannten Bildung der blauen Amidoazobenzolinduline. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diejenigen Forscher, welche sich bisher mit den Indulinabkömmlingen beschäftigt haben, solche Induline aus Amidoazo- α -naphtylamin schon in Händen gehabt haben. So erwähnen z. B. O. N. Witt und Thomas **), daß Amidoazonaphtol mit Toluidin und α -Naphtylamin rothe Farbstoffe gebe. Genaueres ist jedoch hierüber unseres Wissens nicht bekannt geworden.

Erhitzt man 1 Thl. salzs. Amidoazo- α -naphtylamin mit 2 Thl. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin, so beginnt die Reaction bei 130° und vollzieht sich dann langsam bei 150 bis 180°. Man gießt die Schmelze in verdünnte Salzsäure, löst das abgeschiedene Product in Alkohol und fällt die Lösung mit Ammoniak. Die Basen wurden aus Chloroform-Alkohol zunächst umkrystallisirt und so in Form von bronzeglänzenden Blättchen erhalten, welche sich durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol in zwei verschiedene Rosinduline trennen ließen, von denen das Eine leichter lösliche identisch ist mit *Phenylrosindulin*, das schwerlösliche mit *Isonaphtylrosindulin*. Letzteres wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Toluol in denselben bronzeglänzenden Blättchen erhalten (Schmelzpunkt 256°), wie das früher beschriebene aus Benzol-azo- α -

*) Diese Annalen **256**, 249.

) Chem. Soc. 1883 **1, 112.

dinaphtylamin entstehende rothe Product *). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe.

0,1955 g Substanz gaben 16,4 cbem Stickgas bei 739 mm Druck und bei 19°.

	Berechnet für $C_{33}H_{21}N_3$	Gefunden
N	9,4	9,4.

In Folge seiner Entstehung aus Benzolazo- α -dinaphtylamin kommt demselben die symmetrische Formel :

zu **), welche man ja auch aus α -Amidoazo- α -naphtylamin leicht herleiten kann :

Der Wasserstoff wird natürlich nicht frei abgeschieden, sondern verwandelt einen Theil eines zweiten Moleküles des Amidoazokörpers in p-Naphtylendiamin und α -Naphtylamin.

*) Diese Annalen **256**, 248.

**) Leider ist durch ein Versehen in unserer letzten Arbeit (a. a. O.) die Formel dieses Körpers sowie die von dessen Spaltungsproduct *unsymmetrisch* gedruckt, was ja unmöglich ist. Ferner ist zu berichtigen (S. 247), daß sich Naphtylrosindulin in conc. H_2SO_4 mit *grasgrüner*, Isonaphtylrosindulin mit *blauer* Farbe löst, während dies dort verwechselt ist.

Um das Isonaphtylrosindulin noch des Weiteren sicher zu stellen, wurde dasselbe mit concentrirter Salzsäure in Anilin und das entsprechende Rosindon (Naphtorosindon) gespalten. Das hierbei gewonnene Product krystallisirte genau so, wie das früher gewonnene (Schmelzpunkt 295°). Ebenso war die charakteristische Fluorescenz vorhanden. Zum Ueberflufs wurde noch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0,224 g Substanz gaben 14,6 ccm Stickgas bei 18° und 739 mm Druck.

Ferner wollen wir noch einige Reactionen des Phenylrosindulins und Rosindons nachtragen. Das Phenylrosindulin bildet Salze, welche sich in Wasser zu wenig lösen, um direct zum Färben verwendet werden zu können. Das Product wird daher sulfurirt. Die *Phenylrosindulinmonosulfosäure*, welche sehr leicht gebildet wird beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, bildet ein sehr schwer lösliches rothes Pulver. Auch ihre Salze sind recht schwer lösliche Körper. Das Natrium- sowie Kalium- und Ammoniumsalz lösen sich nur sehr wenig in siedendem Wasser und krystallisiren in schönen lebhaft flimmernden dünnen Blättchen. Interessant ist die Thatsache, daß die Sulfogruppe in die Anilgruppe eintritt und zum Stickstoff in die Metastellung tritt, wie es folgende Formel ausdrückt :

Es läßt sich dies leicht beweisen. Wie wir früher gezeigt haben, spaltet sich Phenylrosindulin mit Salzsäure in Rosindon und Anilin. Analog spaltet sich die Monosulfosäure desselben, wenn man sie mit Wasser unter Druck auf 200° erhitzt, glatt in Rosindon und *Metamidobenzolsulfosäure* (Metanilsäure) :

Das Rosindon läßt sich in dieser Weise bequem gewinnen. Dieser schöne Farbstoff, dessen Lösungen prächtig feurig fluoresciren, wird durch Schwefelsäureanhydrid in eine rothe Sulfosäure übergeführt, welche in Wasser leicht löslich ist; auch ihre Salze sind sehr leicht löslich. Sie erzeugt auf der Seidenfaser ein sehr schönes Gelbroth, welches feurigrothe Fluorescenz zeigt. Noch schöner ist das *Monobromrosindon* resp. dessen Sulfosäure, welche prächtige eosinfarbige Töne, mit lebhafter Fluorescenz auf der Faser hervorrufen. Die Färbungen sind verhältnißmäfsig echt.

Das *Monobromrosindon* wird leicht erhalten, wenn man zur Eisessiglösung des Rosindons unter Abkühlen 2 Moleküle Brom giebt. Es scheidet sich direct als rother pulveriger Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und aus Benzol-Alkohol krystallisirt in schönen hellrothen Prismen erhältlich ist. In kaltem Eisessig ist die Substanz fast unlöslich, in heissem Eisessig löst sie sich auf, wenn auch schwierig; leichter wird sie von Alkohol oder hochsiedenden Kohlenwasserstoffen oder Chloroform aufgenommen.

0,2825 g Substanz (welche bei 140° getrocknet war) gab 0,135 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{13}N_2OBr$	
Br	19,95	20,3.

Leitet man *Chlor* in die essigsäure Rosindonlösung, so tritt allmählich Entfärbung ein und es scheidet sich aus der hellen Lösung mit Wasser ein vollkommen *farbloses* chlorhaltiges Product aus, welches wohl zur Klasse der Ketochloride gehören dürfte und noch genauer studirt werden soll.

Oxydation des Rosindulins, der Rosindulinmonosulfosäure und des Rosindons.

Werden diese Substanzen in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, so entsteht aus allen Dreien eine farblose Säure $C_{22}H_{14}N_2O_3$. Zur Darstellung derselben erwärmt man diese Substanzen in Eisessiglösung mit Chromsäure so lange, bis Entfärbung eingetreten ist, verdünnt mit Wasser, filtrirt die weisse Fällung ab und entzieht dem Filtrat die noch darin vorhandene Säure mittelst Aether. Am zweckmässigsten wird die Säure aus *Rosindon* gewonnen. Die Rohsäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt. Die getrocknete Masse wurde dann mit Benzol ausgekocht und mit Ligroin versetzt, wodurch zuerst amorphe harzige Producte gefällt werden. Aus dem Filtrat

derselben krystallisirt nach der Concentration die Säure in wasserhellen, glänzenden spiefsigen Krystallen vom Schmelzpunkt 209°. Wir nennen die Säure *Rosindonsäure*. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol löslich, von conc. Schwefelsäure wird sie mit intensiv gelber Farbe aufgenommen, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

0,1275 g bei 120° getrockneter Säure aus Rosindulin gaben 0,3485 CO₂ und 0,048 H₂O.

0,2025 g Säure aus Rosindon gaben 0,552 CO₂ und 0,079 H₂O.

0,161 g Substanz aus Rosindon gaben 11,8 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	74,5	74,55	74,32
H	3,9	4,16	4,3
N	7,9	—	8,1.

Die Lösung des Ammoniaksalzes gab folgende Umsetzungen :

1) mit KOH in conc. Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das *Kalisalz* in schönen glänzenden Blättchen ab, die sich sehr leicht in Wasser lösen ;

2) mit NaOH entstehen in conc. Lösung ebenfalls leicht lösliche Blättchen ;

3) mit Baryumchlorid fallen aus der Lösung schöne wasserhelle Nadeln aus ;

4) das *Kalksalz* ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem in weissen Nadeln.

Das *Kupfersalz* ist ein in Wasser unlöslicher grünblauer Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint.

Das *Bleisalz* ist ein weisser unlöslicher Niederschlag.

Das *Silbersalz* krystallisirt aus heissem Wasser in silberglänzenden Blättchen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich.

0,168 g bei 100° getrocknetes Ag-Salz gab 0,0395 Ag.

Berechnet für	Gefunden
$C_{23}H_{18}N_2O_3Ag$	
23,4	23,5.

Die *Rosindonsäure* ist also einbasisch, sie entsteht aus Rosindon $C_{22}H_{14}N_2O$ durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff. Für dieselben wären daher etwa folgende Formeln in Rechnung zu ziehen.

Nach Formel I wäre die Rosindonsäure eine Ketonsäure, nach Formel II ein *Indonaphten*abkömmling. Da die Säure nicht mit Hydroxylamin reagiert, erscheint uns Formel II wahrscheinlicher.

Wir behalten uns vor später noch einmal auf die Rosinduline zurückzukommen, wir wollen nur noch nachträglich eine Thatsache bemerken, welche für die Entstehung des Phenylindulins nicht ohne Interesse ist.

Wir erwähnten *) eines Nebenproductes der Rosindulinschmelze, welches wir als Trianilidonaphtalin erkannt haben, und führten an, daß dieser Körper bei der Oxydation mit HgO einen gelben Körper gebe, welcher durch weitere Oxydation in das Phenylrosindulin übergehe. Wir hielten die Substanz, welche wir nur in geringer Menge zur Verfügung

*) Diese Annalen **256**, 251.

hatten, für Anilidonaphtochinondianil. Wir haben nun diese selbe Substanz bei Gelegenheit der Verarbeitung einer Phenylindulinschmelze auf Trianilidonaphtalin als Nebenproduct erhalten. Sie krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in schönen orangegelben Prismen vom Schmelzpunkte 159°. Da die Substanz bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure das beschriebene Trianilidonaphtalin gab und außerdem bei der Analyse genügend stimmende Werthe lieferte, so ist sie in der That als *Anilidonaphtochinondianil*

zu betrachten.

0,185 g Substanz gaben 0,575 CO₂ und 0,094 H₂O.

0,187 „ „ „ 17,2 cbem N bei 736 mm und 13°.

	Berechnet für C ₂₈ H ₂₁ N ₃	Gefunden
C	84,2	84,7
H	5,2	5,5
N	10,5	10,6.

2. Weitere Beobachtungen über die Chinonanilide und Azophenine.

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche angestellt wurden um Orthonitrodiphenylamin aus Orthonitrophenol und Anilin zu gewinnen, fanden wir die eigenthümliche Thatsache, dafs hierbei unter Umständen Chinonanilid und *Dianilidochinonanil* entstehen.

Kocht man 1 Thl. o-Nitrophenol mit 2 Thl. Anilin und etwa 10 bis 20 Thln. 50procentiger Essigsäure am Rückflusskühler, so erhält man nach einigen Stunden eine reichliche Ausscheidung von *Dianilidochinonanil*, welches durch Um-

krystallisiren aus heissem Xylol in bei 200° schmelzenden rothbraunen Nadeln erhalten wurde (beim Auskochen mit Xylol blieb eine kleine Menge von Dianilidochinon zurück). Die erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit der von Zincke und Hagen bei der Einwirkung von Chinon auf Anilin in Eisessiglösung erhaltenen Verbindung $C_{24}H_{19}N_3O$. Wie diese war auch unsere Verbindung in Alkalien und wässerigen Säuren unlöslich, sie löst sich aber in alkoholischer Kalilauge mit gelbrother Farbe auf. Sie ist in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether schwer löslich und wird durch andauerndes Erhitzen mit Anilin bei 180 bis 200° in *Azophenin* übergeführt.

Die sehr schwer verbrennliche Substanz gab folgende Zahlen :

0,1312 g gaben 13 cbcm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.

0,2516 g „ 0,7241 CO_2 und 0,1258 H_2O .

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O$	Gefunden
C	78,9	78,4
H	5,2	5,5
N	11,5	11,0.

Die Bildung des Dianilidochinonanils aus o-Nitrophenol und Anilin läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

Zur Identificirung mit dem von Zincke und Hagen erhaltenen Product führten wir auch die charakteristische Spaltung mit Holzgeist und conc. Schwefelsäure aus und erhielten dabei das *Anilidomethoxychinonanil* vom Schmelzpunkte 194° *).

*) S. Zincke und Hagen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 788, sowie Fischer und Hepp, daselbst **21**, 677.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir einen kleinen Irrthum bezüglich des sogenannten Hydroxyazophenins berichtigen. Es fiel uns bei den Versuchen mit Dianilidochinonanil die außerordentliche Aehnlichkeit dieser Substanz mit dem von L. Kohler *) aus p-Nitrosometaoxydiphenylamin erhaltenen Körper, sowie mit dem von uns aus Dibromnitrosophenol **) dargestellten und für Oxyazophenin gehaltenen Producte auf.

Die Analysen zeigen im Kohlen- und Wasserstoffgehalt keinen nennenswerthen Unterschied für die Formeln eines Oxyazophenins oder des Dianilidochinonanils, nur im Stickstoff ist eine Differenz von einem Procent.

Wir fanden damals (a. a. O.) für das aus Dibromnitrosophenol dargestellte Product :

C	78,9,
H	5,4,

während eine Stickstoffbestimmung nicht ausgeführt worden war. L. Kohler fand für sein angebliches Oxyazophenin :

C	78,4,
H	5,69,
N	12,58.

Wir haben nun die Analysen sowohl des Kohler'schen Körpers, wie auch des unsrigen wiederholt und nur 11,4 und 11,3 pC. Stickstoff darin gefunden. Nachdem auch durch Spaltung mit Holzgeist und Schwefelsäure dasselbe bei 194° schmelzende Anilidomethoxychinonanil gewonnen wurde, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das vermeintliche Hydroxyazophenin identisch mit Dianilidochinonanil ist.

Azophenin des Paratoluidins. — Diese von Kimich ***) gewonnene Substanz, für welche ihr Entdecker die Formel

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 910.

) Daselbst **21, 675.

***) Daselbst **8**, 1031.

$C_{40}H_{37}N_5O$ annahm, ist thatsächlich sauerstofffrei und besitzt die Zusammensetzung $C_{34}H_{32}N_4$, entsprechend der Constitution :

Wir wollen sie als p-Tolazophenin bezeichnen.

Wir fanden für diese Substanz, welche wir nach den Angaben Kimich's gewonnen haben, folgende Werthe :

0,179 g Substanz gaben 17 cbcm Stickgas bei 9° und 744 mm Druck.

0,1755 g Substanz gaben 0,5315 CO_2 und 0,11 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	82,3	82,6
H	6,5	6,9
N	11,3	11,18
		100,6.

Durch Spaltung mit Holzgeist und Schwefelsäure wurde daraus, analog dem Azophenin, p-Toluidin und Di-p-toluidochinon gewonnen.

4 g des Toluazophenins wurden mit 200 g Holzgeist und 20 g conc. Schwefelsäure (60° Baumé) auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, bis die anfangs braune Lösung schön violett geworden war und Wasser kein p-Toluazophenin mehr abschied. Dann gaben wir 3 Volumina Wasser hinzu, filtrirten von etwas ungelöstem Rückstand ab, fällten mit Natronlauge und trieben das Paratoluidin durch Wasserdampf ab. Der Rückstand gab aus Holzgeist sehr schöne glänzende rothe Nadeln.

0,181 g Substanz gaben 0,503 CO_2 und 0,0925 H_2O .

0,214 g „ „ 17,2 cbcm Stickgas bei 12° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_2$	Gefunden
C	75,5	75,8
H	5,6	5,7
N	8,8	9,3.

Die Substanz ist demnach identisch mit *Di-p-toluidochinon*.

Azotolin. — Unter dem Namen Azophenin des Paratoluidins haben E. Nölting und O. N. Witt*) ein in granat-rothen Nadeln krystallisirendes Product beschrieben, welches dieselben aus o-Amidoazotoluol mit Paratoluidin erhalten haben. Sie ertheilen dem Körper die Zusammensetzung $C_{42}H_{41}N_5$. Die mitgetheilten Analysen stimmen jedoch ebenso gut zu einer Formel $C_{35}H_{34}N_4$, welche der von uns entwickelten Azopheninformel $C_{30}H_{24}N_4$ entsprechen würde.

Um hierüber eine Entscheidung zu treffen, hat Herr Dr. C. Thun auf unsere Veranlassung die Spaltung dieses Körpers mit Holzgeist und Schwefelsäure ausgeführt und dabei ein β -Ditoluidotoluchinon gewonnen.

2 g des Nölting-Witt'schen Körpers, den wir *Azotolin* nennen wollen, wurden mit 400 g Methylalkohol und 60 g conc. Schwefelsäure gekocht. Die Zersetzung ist beendet, wenn die anfangs rothe Lösung tief blauviolett geworden ist, und sich auf Zusatz von Wasser kein Azotolin mehr abscheidet. Die Lösung wurde nun mit 2 Volumen Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, bis sich nichts mehr ausschied. Der Niederschlag wurde nochmals mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtrirt und wieder mit Ammoniak gefällt. Man gewann so rothe Flocken, woraus man durch Umkrystallisiren aus Alkohol schöne braunrothe verfilzte Nadeln erhielt, die bei 178° schmolzen und in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich waren.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 82.

0,1047 g gaben 8,5 cbcm Stickgas bei 18° und 742 mm.

0,1472 g „ 0,4087 CO₂ und 0,084 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₂	Gefunden
C	75,8	75,7
H	6,0	6,2
N	8,4	8,7.

Der Vorgang ist demnach der entsprechenden Azophenin-spaltung vollkommen analog.

Die Substanz ist also ein Ditoluidotoluchinon, für welches zwei Formeln möglich sind :

Dieses Ditoluidotoluchinon ist isomer mit dem vor Kurzem *) von uns beschriebenen Einwirkungsproduct von Toluchinon auf p-Toluidin, welches bei 241° schmilzt und symmetrische Structur besitzt.

Dem Azotolin kommt demgemäß eine der beiden Formeln zu :

Zum Schluss sei dann noch auf ein Product aufmerksam gemacht, welches Fèvre **) aus Nitrosoresorcin und Anilin erhalten hat.

Dasselbe hat nach seinem Entdecker die Zusammensetzung

*) Diese Annalen **256**, 259.

) Bull. **39, 594.

$C_{18}H_{14}N_2O_3$, ist also isomer mit Dianilidochinon. Dieser Körper ist wahrscheinlich ein Oxyanilidochinonanil :

dessen Entstehung aus Nitrosoresorcin ja leicht verständlich ist.

Auch aus dieser Substanz läßt sich durch Holzgeist und Schwefelsäure Anilin abspalten, wenn man 1 Th. desselben mit 200 Th. Holzgeist und 30 Th. conc. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt; die Lösung wird bald violettblau und scheidet mit Ammoniak ein schwach basisches Product in braunen Flocken ab, welches aus verdünntem Alkohol in braunen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 189° erhalten wird. Die Ausbeute ist schlecht. Herr Dr. Thun hat auch diese Substanz analysirt. Dieselbe ist wahrscheinlich der Methyläther des Oxyanilidochinons $C_{18}H_{11}NO_3$.

0,123 g gaben 7,6 chem Stickgas bei 21° und 743 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_3$	Gefunden
N	6,1	6,8.

Die Spaltung dürfte also in demselben Sinne verlaufen, wie die des Anilidochinonanils von Zincke und Hagen. Sowie letzteres mit Holzgeist und Schwefelsäure in Anilidomethoxychinonanil zerfällt, so spaltet sich die Substanz von Fèvre in Anilidomethoxychinon :

Jedenfalls liegt kein Anilidooxychinon vor, da sich der Körper nicht in Alkalien löst.

3) Benzolinduline.

Seit dem Jahre 1863, in welchem John Dale und Heinrich Caro ihr berühmtes Patent *) auf die Darstellung von Amidoazobenzol, Bismarckbraun und die Amidoazobenzolinduline nahmen, sind die Letzteren mehrfach Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen gewesen. Wir erinnern an die Versuche von Hofmann und Geiger, sowie Witt und Thomas (die Literatur setzen wir als bekannt voraus. H. Caro's Artikel in Fehling's Handwörterbuch, sowie Gustav Schultz's Chemie des Steinkohlentheers enthalten dieselbe fast vollständig), jedoch war ein Einblick in das Molekül dieser Verbindungen bis vor Kurzem vollkommen versagt. Erst unsere Versuche über die Rosinduline brachten auch hier Aufklärung.

Wir fanden vor einiger Zeit ein Amidoazobenzolindulin **) von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$, welches rothviolette, wasserlösliche Salze bildet, welchem wir, analog dem Rosindulin, die Formel :

zuertheilt haben. Die Darstellung und einige Eigenschaften dieses allerdings schwierig in größeren Mengen erhältlichen Productes, haben wir schon mitgetheilt. Die Base schmilzt bei 125° und ist sauerstofffrei.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Base ergab :

0,1352 g gaben 19 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm.

0,1755 g " 24,7 " " " 16° " 753 "

0,1744 g " 0,5073 CO_2 und 0,0721 H_2O .

*) Engl. Patent Nr. 3307.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23, 838.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3$	Gefunden
C	79,7	79,3
H	4,7	4,6
N	15,5	15,9 u. 16,2.

Das *salzsaure* Salz, durch Auflösen der Base in conc. Salzsäure als braunrothe, metallglänzende Prismen gewonnen, gab bei 100° getrocknet :

0,3251 g Substanz lieferten 0,1616 AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3HCl$	Gefunden
Cl	11,8	12,5.

Das *bromwasserstoffsäure* Salz krystallisirt in messingglänzenden, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadelchen.

0,2849 g Substanz gaben 0,1595 AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3HBr$	Gefunden
Br	23,0	23,8.

Das *salpetersäure* Salz wurde durch Aufkochen der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure ohne Ueberschuß und Abfiltriren der heißen Lösung in Form eines blauen bronceglänzenden krystallinischen Pulvers gewonnen, welches sich in Wasser mit rothvioletter Farbe löst.

0,1745 g Substanz gaben 0,408 CO_2 und 0,077 H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3.HNO_3$	Gefunden
C	64,6	63,8
H	4,2	4,8.

Wir erwähnten dann auch bereits des fluorescirenden Spaltungsproductes dieses Indulins mit Salzsäure, welches in Alkali unlöslich ist und wahrscheinlich dem Rosindon entspricht. Leider haben wir von dieser Substanz bisher noch zu wenig in Händen gehabt, um dieselbe eingehender zu studiren. Eine Stickstoffbestimmung ergab jedoch für die Formel $C_{18}H_{15}N_3O =$

stimmende Werthe; wir werden hierauf später zurückkommen.

Amidophenylindulin, $C_{24}H_{18}N_4$. — Dieses Indulin ist vor Kurzem durch ein Patent der Höchster Farbwerke (Deutsch. R. P. Nr. 50534) bekannt geworden. Dasselbe bildet wasserlösliche, blauviolette Salze. Die Base krystallisirt aus Alkohol und Benzol in grünschimmernden Prismen und soll nach der Patentangabe bei 255 bis 260° schmelzen. Während wir sonst alle Angaben des Patentbesitzers bestätigen können, fanden wir jedoch den Schmelzpunkt der Base um 100° niedriger, nämlich unscharf zwischen 150 und 152°, so daß wahrscheinlich ein Schreib- oder Druckfehler in obiger Patentschrift vorliegt.

Das Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ unterscheidet sich vom Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ hauptsächlich durch die Löslichkeitsverhältnisse der Base und ihrer Salze. Das salzsaure Salz wird aus seiner neutralen Lösung durch etwas Salzsäure fast vollständig abgeschieden, im Gegensatz zum einfachsten Indulin, ferner ist die Base in Benzol bedeutend schwerer löslich, die Salze schon sehr blauviolett und die Lösung der Base in conc. Schwefelsäure fast rein blau.

Wir fanden für die nach den Angaben des Patentbesitzers dargestellte, aus Benzol krystallisirte Base folgende Zahlen.

0,3154 g gaben 0,9241 CO_2 und 0,1542 H_2O .

0,1947 g „ 25,5 cbcm Stickgas bei 12° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4$	Gefunden
C	79,6	79,9
H	4,9	5,4
N	15,4	15,2.

Das in prächtigen grünen Blättchen krystallisirende *Nitrat* gab folgende Werthe :

0,1765 g Substanz gaben 0,437 CO_2 und 0,085 H_2O .
 0,184 g " " 0,4565 " " 0,092 "
 0,192 g " " 27,25 cbcm Stickgas bei 14° und 738 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{HNO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,7	67,4	67,6
H	4,5	5,2	5,4
N	16,4	16,2	—

Das aus Alkohol in schönen bronceglänzenden Blättchen krystallisirende *Goldsalz* wurde ebenfalls analysirt.

0,299 g gaben 0,084 Au.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{HCl} + \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au	28,0	28,5.

Erhitzt man das Indulin $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$, welches wir *Amidophenylindulin* nennen wollen, mit 10 Th. conc. Salzsäure unter Druck auf 150° , so spaltet sich sowohl Anilin, wie Ammoniak ab. Man erhält ein in Alkohol mit rothvioletter Farbe sehr schwer lösliches Product, dessen gelbrothe Base schöne braunrothe Fluoreszenz zeigt. Die Substanz löst sich zum Unterschiede vom Spaltungsproduct des Indulins $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3$ in Alkalien. Sie ist also eine Oxyverbindung.

Das Indulin $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ giebt beim Erhitzen die Fluorindin-reaction. Welches Indin dabei gebildet wird, läßt sich noch nicht sagen.

Phenylindulin $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Das obige als Amidophenylindulin bezeichnete Product $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ enthielt eine primäre Amidogruppe, welche sich durch Diazotiren entfernen läßt. Zu diesem Zwecke wurde die Base in 150 Thl. 92 procentigem Alkohol gelöst, mit 1 Thl. conc. Schwefelsäure versetzt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung kalt geschüttelt. Die schöne blaviolette Farbe geht alsbald in ein rothes Violett über. Man kocht nun

auf, verdünnt mit Wasser und fällt mit Ammoniak die gebildete neue Base aus. Dieselbe bildet so ein dunkelbraunes Pulver, welches sich in Benzol leicht, in Methylalkohol schwer löst und in Ligroin fast unlöslich ist. Am besten gelingt es die Base durch Auflösen in Methylalkohol unter Zusatz von etwas Benzol umzukrystallisiren. Diese Lösung ist charakteristisch braungelb zum Unterschiede von der Base $C_{24}H_{18}N_4$, welche sich mehr fuchsinroth auflöst. Aus der concentrirten Lösung wurde das Phenylindulin in prächtigen rothdurchscheinenden dicken Tafeln mit bläulichem Oberflächenschimmer gewonnen. Der Schmelzpunkt wurde scharf bei 230 bis 231° beobachtet. In conc. Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich die Base blau, in verdünnten Mineralsäuren blauviolett, in Essigsäure fast roth auf, während sich das Amidophenylindulin auch in Essigsäure blauviolett löst. Durch Auflösen in alkoholischer Salz- oder Schwefelsäure erhält man die neutralen Salze als prächtige cantharidenglänzende Prismen.

0,176 g Base gaben 0,533 CO_2 und 0,085 H_2O .

0,192 " " " 22 chem N bei 18° und 731 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}N_4$	Gefunden
C	82,9	82,6
H	4,9	5,3
N	22,1	12,6.

Beim Studium dieser Base fiel uns deren große Aehnlichkeit auf mit einem Körper, den wir aus Azophenin durch Spaltung mit Salzsäure gewonnen und *) als *Anilidochinondianil* beschrieben haben. Wir haben schon damals auf das besondere Interesse, welches dieses Spaltungsproduct des Azophenins beansprucht, hingewiesen und lediglich wegen der verhältnißmäßig schwach ausgeprägten basischen Natur des Körpers denselben für kein Indulin gehalten. Andererseits sprach das abweichende Verhalten der Substanz gegenüber dem Azophenin bezüglich

*) Diese Annalen **256**, 261.

ihrer blauen Lösung in conc. Schwefelsäure, sowie der violetten Auflösung in Mineralsäuren für die Verwandtschaft mit den Indulinen. Ein genauer Vergleich mit dem obigen Spaltungsproduct des Indulins $C_9H_{18}N_4$ ergab nun die völlige Identität beider Substanzen. Der Schmelzpunkt ist derselbe, die Löslichkeitsverhältnisse sind gleich, nicht minder die Farbenerrscheinungen der Salze so wie der Base und deren Absorptionsspectren. Die Differenzen in der Berechnung der Analysen sind so unerheblich, dafs sie nicht in's Gewicht fallen können. Wir fanden früher für Kohlenstoff und Stickstoff 82,3 und 12,1, während der Wasserstoff 5,4 ergeben hatte.

Die Darstellung des *Phenylindulins* $C_{24}H_{17}N_3$ aus Azophenin haben wir inzwischen verbessert. Man erhitzt zweckmäfsig das salzsaure Azophenin in einem geräumigen Porzellantiegel im Oelbade auf 160° , fügt von Zeit zu Zeit einige Tropfen conc. Salzsäure hinzu und erhitzt so lange, (etwa 12 Stunden) bis die trockene Masse zusammensintert. Man pulvert dieselbe und behandelt sie mit etwas Salzsäure nochmals im Tiegel bei derselben Temperatur einige Stunden lang. Man kocht mit Wasser auf, neutralisirt mit Natronlauge und treibt das gebildete Anilin mit Wasserdampf ab. Die gepulverte Base wird getrocknet, im Extractionsapparat mit Aether, dem man zweckmäfsig etwas alkoholisches Ammon zusetzt, behandelt, und nun die gelbbraune ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand besteht aus $C_{24}H_{17}N_3$ gemengt mit wenig Azophenin. Man löst nun in Holzgeist, dem man etwas Benzol zusetzt und überläfst die Lösung der Krystallisation. Etwa noch vorhandenes Azophenin scheidet sich zuerst ab, während Phenylindulin in der Mutterlauge bleibt und daraus in prächtigen dicken Tafeln gewonnen wird. Man erhielt nach diesem Verfahren aus 20 g Azophenin etwa 4 g Phenylindulin.

Wie bereits früher bemerkt, giebt dieser Körper durch Oxydationsmittel einen blauerer Farbstoff. Derselbe entsteht

auch, wenn das Phenylindulin für sich erhitzt wird. Derselbe erinnert durch seine Fluoreszenzerscheinungen an die Fluorindine.

Die Thatsache nun, daß dieses aus Azophenin erhaltene Product identisch ist mit dem entamidirten Indulin $C_{24}H_{18}N_4$, ist von entscheidender Bedeutung für seine Constitution. Dasselbe entsteht aus Azophenin durch Abspaltung von 1 Mol. Anilin und Wasserstoff. Mag man sich nun diesen Proceß denken wie man will, immer kommt man bei der symmetrischen Structur des Azophenins

zu der Ueberzeugung, daß dem Phenylindulin nur die Constitution

zukunft kommen kann. Hiermit steht auch das Verhalten desselben im vollen Einklang. Der durch Erhitzen oder Oxydation daraus entstehende fluorindinähnliche Körper entsteht wahrscheinlich durch Diphenylbindung.

Man hat nun von einfachen Indulinen folgende Körper von unzweifelhafter Constitution :

3. *Amidophenylindulin* $C_{24}H_{18}N_4$. — Bei letzterem ist nur die Stellung der Amidogruppe noch aufzuklären, welche man sich verschieden denken kann.

Wir hoffen auch hierfür bald Anhaltspunkte zu gewinnen.

Voraussehen läßt sich nun noch ein bisher unbekanntes Indulin $C_{80}H_{22}N_4$. Die von Witt und Thomas erhaltenen Körper $C_{30}H_{23}N_5$ und $C_{36}H_{27}N_5$ sind durch Einwirkung von Paraphenylendiamin oder Anilin auf das Amidophenylindulin entstanden zu denken. Das höchst molekulare bis jetzt erhaltene schön krystallisierende grünstichigblaue *Azobenzolindulin*, welches von allen Indulinen am schwersten löslich ist, enthält mindestens 42 Kohlenstoffatome. Wir werden auch hierauf zurückkommen.

Die Benzolinduline sind also wie die Rosinduline *Parachinon-derivate*, welche den eigenthümlichen Ring

enthalten, welchen man zweckmäßsiger als *Indulinring* bezeichnet zum Unterschiede vom Phenazinring, welchen die Safranine und Eurhodine enthalten, welche Abkömmlinge des *Orthochinons* sind.

Für das Phenazin wird man gemäß der Constitution des Orthochinons entweder die bisherige Schreibweise, oder die analoge Diketonformel

Phenazin

anwenden müssen.

Charakteristisch für die Induline, wie auch für alle übrigen Parachinonfarbstoffe, wie Methylenblau, Naphtolblau, Gallocyanin, Indazin u. s. w., ist ihre leichte Umwandlung in Anilidosubstanzen, durch Einwirkung von Anilinbasen, Paraphenyldiamin u. s. w., genau so wie auch Chinon, Toluchinon u. s. w. mit diesen Basen unter Bildung von Chinonaniliden reagiren.

4. *Blauer Farbstoff aus Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin in neutraler wässeriger Lösung.*

H. Caro erwähnt in seinem Artikel über Indulin (Fehling's Handwörterbuch), daß die Indulinbildung auch in wässeriger Lösung möglich sei, wenn man die neutralen Lösungen von salzsaurem Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin erhitzte.

Da hierbei in reichlicher Menge ein wasserlöslicher roth-violetter Farbstoff entsteht, schien es uns wünschenswerth mit Rücksicht auf das Indulin $C_{18}H_{18}N_3$ diese Reaction näher zu erforschen.

Wir kochten die verdünnten wässerigen Lösungen obiger Salze etwa eine Stunde am Rückfluschkühler, wobei eine tief violette Brühe erhalten wurde (durch längeres Kochen entstehen blaue, in Wasser unlösliche Körper). Aus der kalten filtrirten Lösung schied Kochsalz ein blaues Pulver ab, das durch mehrmaliges Lösen und Füllen gereinigt wurde. Die daraus mit Ammoniak abgeschiedene Base hat das Aussehen der Indulinbasen, ist aber in fast allen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß an ein einfacher zusammengesetztes

Indulin nicht zu denken war. Die frisch gefällte Base ist amorph von braunrother Farbe, sie verwandelt sich nach dem Abfiltriren und Trocknen in ein hartes krystallinisches Pulver von grünem Metallglanz und sehr hohem Schmelzpunkt.

0,1995 g der bei 110° getrockneten Base gaben 0,5375 CO₂ und 0,099 H₂O.

0,206 g Substanz gaben 0,555 CO₂ und 0,101 H₂O.

0,188 g „ „ 27 cbcm Stickgas bei 12° und 741 mm Druck.

0,1725 g Substanz gaben 23,5 cbcm Stickgas bei 14° und 745 mm Druck.

	Gefunden	
	I.	II.
C	73,5	73,5
H	5,5	5,4
N	16,6	15,7
	95,6	94,6.

Hieraus folgt, daß die Base Sauerstoff enthält und von den mit wasserfreien Materialien dargestellten Indulinen vollständig verschieden ist.

Indazin. — Unter diesem Namen kommt seit einiger Zeit ein schöner blauer Farbstoff in den Handel (L. Cassella & Co.), welcher durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin erhalten wird. Derselbe ist das salzsaure Salz einer Farbbase, welche vielfach an die Safraninbasen erinnert, jedoch sauerstofffrei ist, wie die Induline.

Herr Dr. S. Hegel hat auf unsere Veranlassung hierüber einige Versuche angestellt. Das technische Product wurde in heißem Wasser gelöst und die Base mit Natronlauge in rothbraunen Flocken gefällt, welche sich in reinem Wasser etwas mit violetter Farbe lösen, in Alkalien jedoch unlöslich sind. Die Base löst sich schwer in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol und ist auch in heißem Wasser nicht unbeträchtlich löslich.

Durch fractionirtes Krystallisiren aus Benzol gelang es dieselbe in prächtigen, derben bronceglänzenden Prismen zu erhalten, welche bei 218 bis 200° schmelzen und beim Liegen an der Luft durch Verlust von Krystallbenzol verwittern.

Das fein zerriebene Product wurde im Xylolbade getrocknet. Die Analyse gab gute Zahlen für die Formel $C_{26}H_{22}N_4$.

Die Base löst sich in conc. Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Violett umschlägt. Ihr salzsaures und schwefelsaures Salz sind in Wasser mit blauvioletter Farbe leicht löslich, während das *Nitrat* schwer löslich ist.

Bei der Einwirkung von Nitrosoanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin entsteht ein violettes Indazin, bei der Einwirkung von Nitrosodiphenylamin ein rein blaues.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt.

Wir erfüllen noch die angenehme Pflicht, Herrn Dr. Max Busch für die Unterstützung bei den meisten der beschriebenen Versuche unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen und Biebrich a./Rhein.