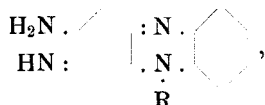


67. Otto Fischer und Eduard Hepp:  
Nachträge zur Kenntniss der Induline und Safranine.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Nachdem wir früher festgestellt hatten, dass Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau sowie die Magdalarothfarbstoffe alle derselben Klasse von Parachinenfarbstoffen angehören, sind wir kürzlich bezüglich der Safranine<sup>1)</sup> zu derselben Ansicht gelangt. Alle diese Farbstoffe reagieren mehr oder weniger leicht mit Basen, wie Anilin, Toluidin, *p*-Phenylendiamin, indem, genau wie bei den einfachen *p*-Chinonen, Reste dieser Basen als Anilido-, Toluido-, NH. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>-Gruppen eintreten. Die auf diese Weise entstehenden Körper sind Induline.

Die einfachste Formel der Induline wäre



wobei R Methyl, Aethyl, Phenyl etc. sein kann. Solche einfachen Körper sind allerdings bisher nicht dargestellt worden, jedoch lassen sich Bildungsweisen derselben voraussehen. Ein Indulin dieser Reihe könnte z. B. vielleicht durch Oxydation eines monomethylirten Tri-

amidodiphenylamins,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , erhalten werden.

Induline und Safranine unterscheiden sich in charakteristischer Weise durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. So viel bisher bekannt, lösen sich die einfacheren Safranine, wie Aposafranin, Pheno-safranin, Mauveïne, Indazine und Rosinduline alle grün in conc. Schwefelsäure, die Anilidoderivate derselben aber violet bis blau<sup>2)</sup>.

Nachdem nun Induline und Safranine sich als Parachinonderivate erwiesen haben, hat es keinen Sinn mehr, für die Salze der Safranine die alte Ammoniumformel beizubehalten. Die Ansicht Kehrman's<sup>3)</sup>, wonach die Salze der Indulinbasen und Indone (Rosindulin

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2283.

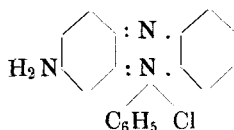
<sup>2)</sup> Es ist demnach wahrscheinlich, dass die früher bei der Indazin- und Phenylmauveindarstellung erhaltenen Nebenproducte (Ann. d. Chem. 286, 205) wahre Induline sind, da sie sich blau in conc. Schwefelsäure auflösen. Die Analysenresultate stimmen auch ausgezeichnet für die höher molekularen Formeln.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1710.

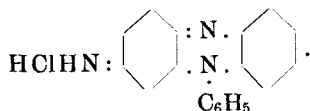
etc.) sich von der orthochinoïden Azonium-Form ableiten sollen, während die sauerstofffreien Indulinbasen und die Indone nichts anderes seien als parachinoïde Anhydride von Amino- resp. von Oxyazonium-Basen, ist unhaltbar. Vielmehr ist anzunehmen, dass die starke Basicität mancher dieser Farbbasen, wie des Aposafranins und Rosindulins, nicht dem Phenazinstickstoff, sondern der Imidgruppe zuzuschreiben ist. Es ist sonst nicht einzusehen, warum das von G. F. Jaubert

entdeckte Aposafranon,  $O: \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \cdot \text{N} \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , sowie das Rosindon und

die Oxyindone so wenig basisch sind. Aposafranon und Rosindon lassen sich aus ihren mineralsauren Salzen mit essigsauerm Natron ausfällen; sie geben also keine Acetate, obschon sie doch dieselbe Azingruppe  $: \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  enthalten, welche der Träger der starken Basicität sein soll. Wenn die Azoniumformel für die Salze beibehalten werden soll, so müssten ferner die Salze des Aposafranins und des Rosindulins eine freie Amidogruppe enthalten, z. B. müsste salzs. Aposafranin durch die Formel



ausgedrückt werden. Diese freie Amidogruppe ist aber darin in keiner Weise zu erkennen. Salzsaurer Aposafranin reagiert selbst bei tagelangem Stehen nicht mit salpetriger Säure. Wir haben zahlreiche Versuche hierüber angestellt, aber niemals unter normalen Verhältnissen eine Diazoverbindung erhalten können<sup>1)</sup>. Ebenso wenig liess sich die freie Amidogruppe durch Aldehyde oder Ketone nachweisen. Somit hat das salzsaure Aposafranin wohl die Formel

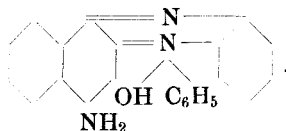


Bekanntlich vertritt diese Ansicht auch G. F. Jaubert<sup>2)</sup>.

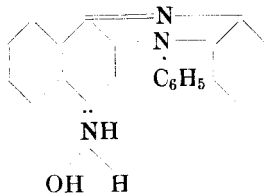
<sup>1)</sup> Nach Nietzki (diese Berichte 16, 464; siehe auch die 2. Auflage seiner Chemie der organischen Farbstoffe S. 208) soll Phenosafranin in conc. Schwefelsäure gelöst mit Nitrit vermuthlich eine Tetrazoverbindung geben. Wir erhielten bei diesem Versuch Nitrokörper. Aber wenn auch wirklich eine Tetrazoverbindung vorliegen sollte, so ist daran zu erinnern, dass Nitrosophenol und Nitrosoanilin unter gewissen Umständen auch diazotirt werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 270, 508 und 528.

Zu Gunsten seiner Hypothese führt Kehrman die Hydrate an, welche Rosindulin, Rosindon geben. Er ertheilt z. B. dem Hydrat der Rosindulinbase die Azoniumform



Hierüber ist zu bemerken, dass es eine sehr häufig vorkommende Eigenschaft von Basen ist, sich mit Hydratwasser abzuschcheiden. Wir erinnern an die Hydrate der fetten Diamine, des Hydrazins etc. Auch bei den starken Basen der Triphenylmethangruppe kann man ähnliche Hydrate nachweisen. Wenn man z. B. eine kalte wässrige Fuchsinlösung mit Ammoniak versetzt und Erwärmung vermeidet, so fällt ein rothgefärbtes Hydrat der Rosanilinbase aus, welches sich dem Hydrat der Rosindulinbase durchaus analog verhält<sup>1)</sup>. Wie letztere Base ihr Hydratwasser schon bei 40—50° nach und nach verliert, wie sie ferner aus der wässrigen Lösung durch Aether und Benzol wasserfrei extrahirt wird, so geht auch das Hydrat der Rosanilinbase sehr leicht in die wasserfreie Form über. Der gefärbte Niederschlag geht schon im Vacuum unter Wasserverlust in die farblose Rosanilinbase über, ebenso beim gelinden Erwärmen und auch durch Extrahiren mit Benzol. Wir haben uns überzeugt, dass dies Hydrat der Rosanilinbase chlorfrei ist und dass, wenn man dasselbe an kalter Luft trocknet, der Wasserverlust beim Erhitzen ziemlich genau einem Molekül Wasser entspricht. Für dergleichen Hydrate nun immer Formeln zu construiren, dürfte verfrüht sein; will man aber das Molekül Wasser der Formel der Rosindulinbase einreihen, so hindert nichts, dasselbe dem Imidostickstoff zuzuaddiren, also



zu schreiben.

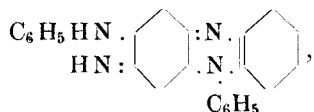
#### Experimenteller Theil.

Anilidoaposafranin. Vor 3 Jahren fanden wir die merkwürdige Umwandlung von Aposafraninsalzen beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade. Wir beobachteten dabei<sup>2)</sup> die Entstehung zweier

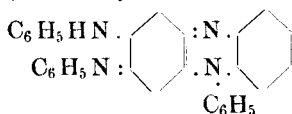
<sup>1)</sup> Siehe auch Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe, 2. Aufl., S. 110; Georgievics, Mitth. d. k. k. Gew.-Mus. 1894, S. 220 und Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien Bd. 104, S. 808.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1655; Ann. d. Chem. 286, 189.

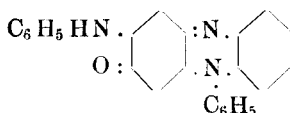
Basen, denen wir die Formeln  $C_{18}H_{13}N_3$  und  $C_{24}H_{17}N_3$  zuertheilten. Es hat sich nun herausgestellt, dass das Molekül derselben (wir haben sie als Benzolindulin und Phenylindulin bezeichnet) um  $\frac{1}{4}$  grösser sein muss<sup>1)</sup>. Die erstere Verbindung wurde als Anilidoaposafranin,  $C_{24}H_{18}N_4$



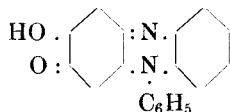
die zweite als Phenylanilidoaposafranin,  $C_{30}H_{24}N_4$



erkannt. Es wurde dies dadurch bewiesen, dass die erstere Verbindung beim Spalten mit Säuren zunächst Anilidoaposafranon



unter Abspaltung von Ammoniak, dann bei weiterer Einwirkung Oxyaposafranon



unter Abspaltung von Anilin liefert.

Das Anilidoaposafranin lässt sich am besten in alkoholischer Lösung darstellen, wenn 1 Theil salzsaures Aposafranin, 1 Theil Anilin und  $1\frac{1}{2}$  Theil salzsaures Anilin mit 20 Theilen Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht werden. Nach dem Erkalten ist das salzsaure Anilidoaposafranin in schönen grünschimmernden Blättchen abgeschieden. Das noch einige Male aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirte und bei  $140^\circ$  getrocknete Salz enthielt 8.92 pCt. Cl; ber. für  $C_{24}H_{18}N_4HCl$  8.93.

Früher war das Salz aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt und dadurch ein Gemisch des einfach salzsauren mit dem zweifach sauren Salze gewonnen worden, wodurch der damals gefundene hohe Chlorgehalt sich erklärt.

Das seiner Zeit beschriebene Nitrat<sup>2)</sup> wurde nun vollständig analysirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2283; Kehrman, diese Berichte 28, 1709.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 190.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$ .

Procente: C 67.7, H 4.4, N 16.5.

Gef. » » 67.5, » 4.7, » 17.1.

Das Goldsalz (früher beschrieben, aber nicht analysirt) gab nach dem Trocknen bei  $110^0$  einen Goldgehalt von 27.8 pCt., während sich 28.0 pCt. berechnen.

Die Analysen des durch Spaltung des Anilidoaposafranins gewonnenen Anilidoaposafranons sind schon mitgetheilt<sup>1)</sup>. Das durch weitere Spaltung gewonnene Oxyaposafranon (früher als Benzolindonhydrat bezeichnet) wurde des weiteren charakterisirt durch Darstellung des schön krystallisirenden Methyläthers.

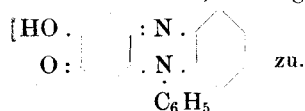
Methoxyaposafranon. Dieser schöne Körper wird gewonnen durch Erhitzen von 1 Mol. Oxyaposafranon, 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei  $100^0$ . Derselbe ist leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin und krystallisirt bei rascher Abscheidung in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln, bei langsamer Abscheidung in grossen, schön ausgebildeten, rothen Prismen. Sein Schmelzpunkt wurde bei  $246-248^0$  beobachtet. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangefarbig.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 75.5, H 4.6.

Gef. » » 75.8, » 4.8.

Dadurch ist es nun sichergestellt, dass das sog. Benzolindonhydrat ein Phenolhydroxyl enthält, wie dies auch aus der Synthese von Kehr mann<sup>2)</sup> sich ergibt. Demselben kommt definitiv die Formel



Bei der Einwirkung von Anilin auf Aposafranin in alkoholischer Lösung tritt das Phenylanilidoaposafranin (früheres Phenylindulin) nur spurenweise auf, während sich dasselbe reichlicher bildet, wenn man nach unserm ersten Verfahren<sup>3)</sup> arbeitet.

Bei der Einwirkung von *p*-Toluidin auf Aposafranin entstehen ebenfalls, wenn man ohne Alkohol operirt, zwei Basen, die sich in derselben Weise trennen lassen, wie dies früher angegeben. Die eine Base ist *p*-Toluidoaposafranin, welches aus Benzol in grünlich-blau schimmernden Prismen (Schmp.  $218^0$ ) krystallisirt. Nach Kehr mann<sup>4)</sup> liegt der Schmelzpunkt bei  $219-220^0$ .

Das zweite Product ist nach der Analyse durch weiteren Eintritt von TolyI entstanden, es gleicht durchaus in seinen Eigenschaften

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2287.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1714.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 286, 189.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1717.

dem Phenylanilidoaposafranin und ist daher in folgender Weise constituirt:



Es krystallisirt in grünlich schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkte 238—240°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4$ .

Procente: C 82.4, H 5.6, N 12.0.

Gef. » » 82.8, » 5.8, » 12.07.

Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Aposafranin. 10 g Aposafraninchlorid wurden mit 8 g *p*-Phenylendiamin, 4 g salzsaurem *p*-Phenylendiamin und 200 g Alkohol 4 Stunden gekocht. Die schöne fuchsinrothe Farbe der Lösung geht nach und nach in Bräunlichgelb über. Wenn eine Probe der Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt nicht mehr blau und dann grün wird, sondern rothviolet erscheint, ist die Operation beendet. Nach längerem Stehen ist das salzsaure Salz der neuen Verbindung in prächtigen grünlich schimmernden Krystallen abgeschieden. Man wäscht dieselben zur Entfernung des salzsauren *p*-Phenylendiamins mit Wasser aus und krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol um. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser mit bräunlich-rother Farbe.

Die Base krystallisirt aus Benzol in blaugrün schimmernden Prismen, welche bei 227° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothviolet, beim Verdünnen mit Wasser in Roth übergehend.

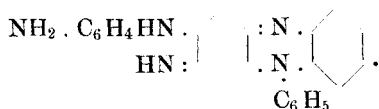
Analyse der Base (bei 110° getrocknet): Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5$ .

Procente: C 76.4, H 5.04, N 18.5.

Gef. » » 76.5, » 5.3, » 18.2.

Das mehrfach aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirte salzsaure Salz gab nach dem Trocknen 8.57 pCt. Cl, während sich für  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$  ein Chlorgehalt von 8.58 pCt. berechnet.

Da das Product beim längeren Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bei 170° unter Druck in *p*-Phenylendiamin und Oxyaposafranon zerfällt, so kommt demselben das Schema zu:



Daher auch die grosse Aehnlichkeit desselben mit Anilidoaposafranin.

### Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Aposafranin.

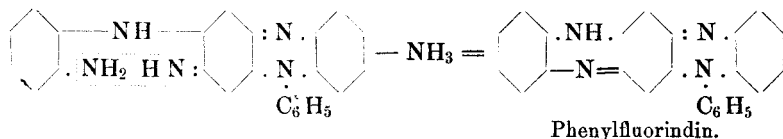
Der Verlauf der Reaction führt hierbei zu einer schönen Synthese eines Fluorindins (Phenylfluorindin). 10 g Aposafuranchlorid, 5 g *o*-Phenylendiamin und 10 g salzsaures *o*-Phenylendiamin werden 5 bis 6 Stunden mit 200 g Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein reichlicher Niederschlag des Fluorindinsalzes ab. Man wäscht dasselbe mit Wasser, dann mit verdünntem und zuletzt mit absolutem Alkohol aus, wobei in reichlicher Menge schöne grünschimmernde Nadelchen zurückbleiben. Dieselben lösen sich ausserordentlich schwer in Alkohol mit blauer Farbe und prächtiger feuerrother Fluorescenz. Die dem salzsauren Salz entsprechende Base wurde durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in gold-bronceglänzenden Nadelchen erhalten. Sie wurde zur Analyse aus siedendem Benzoësäureäthylester umkrystallisirt. Die Base ist sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, denen sie eine schöne bläulichrothe Farbe ertheilt. In Mineralsäuren löst sie sich blau mit blutrother Fluorescenz. Sie gleicht ausserordentlich dem aus Azophenin gewonnenen Diphenylfluorindin<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}N_4$ .

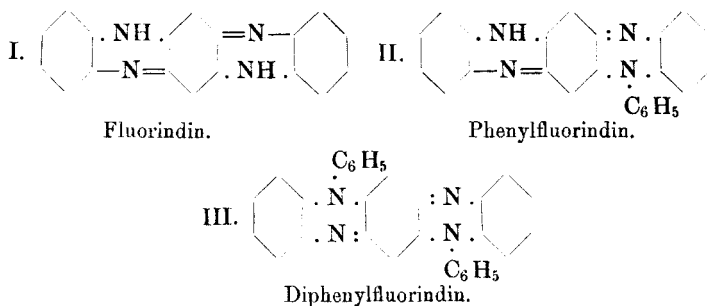
Procente: C 80.0, H 4.44, N 15.56.

Gef. » » 79.64, » 4.9, » 15.5.

Der Bildungsvorgang dieses Fluorindins ist leicht verständlich. Aposafrafin wirkt auf das *o*-Phenylendiamin zunächst in derselben Weise ein wie auf *p*-Phenylendiamin, das entstehende Product spaltet aber sofort Ammoniak ab, worauf die zweite Ringschliessung erfolgt:



Diese glatt und bei niederer Temperatur verlaufende elegante Fluorindinsynthese bietet eine willkommene Bestätigung unserer Fluorindinformeln. Mat hat jetzt die Reihe:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2789.

Anilidophenylaposafranin (früher als Phenylindulin bezeichnet). Dasselbe entsteht aus Aposafranin sowie aus Anilidoaposafranin durch Einwirkung von Anilin, ferner aus Azophenin durch Oxydation zweier Wasserstoffatome, endlich durch Entamidiren des sogenannten Amidophenylindulins. Es hat demnach die Zusammensetzung  $C_{30}H_{22}N_4$  (statt  $C_{24}H_{17}N_3$ ). Wir haben diese Formel bestätigt gefunden durch Analyse des schön krystallisirenden Nitrats, welches grün schimmernde Prismen bildet.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{22}N_4 \cdot HNO_3$ .

Procente: C 71.8, H 4.6.

Gef. (nach Trocknen bei  $120^0$ ) » » 71.7, » 4.8.

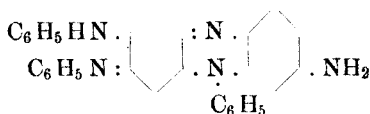
Wir haben ferner eine erneuerte Molekulargewichtsbestimmung der Base ausgeführt. Die frühere Bestimmung in Benzol<sup>1)</sup> hatte etwas zu niedrige Werthe gegeben; dagegen gab Naphtalin als Lösungsmittel befriedigende Resultate.

Gef. Mol.-Gew. (16 g Naphtalin mit 0.2432, 0.507 und 0.739 g Substanz).

I 423, II 427, III 428.

Ber. M = 438.

Amidophenylindulin. Wie wir bereits in unserer letzten Mittheilung erwähnten, hat dieses Product die Zusammensetzung  $C_{30}H_{23}N_5$ , da dasselbe durch Entamidiren Anilidophenylaposafranin giebt. Die Stellung der Amidogruppe ist nunmehr auch bestimmt, so dass diesem wichtigen Indulin der Amidoazobenzolschmelze die Constitution



zuertheilt werden muss. Von den Salzen dieser Base sind bisher Analysen für das salzsaure Salz (Patent der Farbwerke Höchst a. M. No. 50534), sowie für das Nitrat von uns bekannt geworden. Die Analysen führten übereinstimmend zu den Formeln  $C_{24}H_{18}N_4 \cdot HCl$  und  $C_{24}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$ . Auch eine neuerdings ausgeführte Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Nitrats gab nach 3tägigem Stehen im Vacuum wiederum dieselben Werthe wie früher. Trotzdem muss der Verbindung die Zusammensetzung  $C_{30}H_{23}N_5$  zukommen. Es stellte sich nämlich heraus, dass diese Salze mit Wasser krystallisiren, und zwar enthält das vacuumtrockne salzsaure Salz noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, während das Nitrat mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Für letzteres wurden neuerdings folgende Daten gefunden:

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{23}N_5 \cdot HNO_3 + 1aq$ .

Procente: C 67.4, H 5.0, N 15.7.

Gef. » » 67.54, » 5.04, » —

früher » » » 67.4, 67.6, » 5.2, 5.4, » 16.2.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 266, 263.



Ferner 0.767 g Substanz verloren bei 140° 0.0275 g H<sub>2</sub>O = 3.5 pCt., ber. 3.4 pCt.

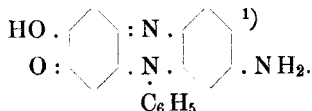
0.3 g Substanz bei 140° getrocknet gaben 0.7642 g CO<sub>2</sub> u. 0.1253 g H<sub>2</sub>O.

Ber. im entwässerten Salz: Procente: C 69.76, H 4.64.

Gef. » » » » » 69.47, » 4.9.

Das Amidophenylindulin giebt, wie wir früher mitgetheilt haben, bei der Säure- und Alkalispaltung verschiedene Producte.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bei 170° entsteht Amidooxyaposafranon,



Das Nitrat dieses Körpers krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dicken, grün glänzenden Prismen. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Nitrit erhält man eine Diazoverbindung, welche beim Aufkochen Oxyaposafranon liefert.

Erst beim Erhitzen auf 230—250° mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt. Das so erhaltene Dioxyaposafranon löst sich mit rothgelber Farbe in verdünnter Natronlauge und wird beim Versetzen der kochenden Lösung mit Essigsäure in braungelben Nadelchen gefällt. Zum Umstallisiren eignet sich ein Gemisch von Alkohol mit wenig Benzol, worin es mit gelbbrauner Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt über 280°.

Analyse: Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: N 9.2.

Gef. » » 9.7.

Bei der alkalischen Spaltung nach dem früher mitgetheilten Verfahren<sup>2)</sup> gewannen wir zwei verschiedene Farbstoffe, und zwar ein Monooxyaposafranon und eine Base, die ein charakteristisches grün schimmerndes salzsaures Salz giebt. Diese Producte bilden sich leider in recht geringer Quantität.

Es hat sich nun neuerdings herausgestellt, dass das erstere Product symmetrisches Oxyaposafranon, also Safranöl ist. Durch einen Vergleich mit Safranöl, namentlich durch Ueberführung in den charakteristischen bei 266° schmelzenden Safranölmethyläther<sup>3)</sup> wurde die Identität erkannt.

Das andere Product der Reaction dürfte Anilidosafraanol sein. Es stimmt für diese Formel sowohl die früher mitgetheilte Analyse des salzsauren Salzes als auch eine neuere Analyse der aus Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2283.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 190.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 286, 212, ist der Schmp. 240° angegeben; doch erweicht der Körper erst bei dieser Temperatur und schmilzt bei 266°.

in bläulich schimmernden Prismen erhaltenen Base. Dieselbe löst sich in conc. Schwefelsäure schmutzig-grün (wie Anilidoaposafranon), die Farbe bleibt beim Verdünnen zunächst grün und geht dann in Violetroth über. Die Lösung in Alkohol ist gelbroth.

Ber. für  $C_{24}H_{17}N_3O_2$ .

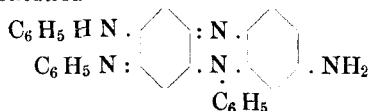
Procente: C 75.9, N 11.08.

Gef. » » 74.6, » 11.1.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, sodass der Kohlenstoffgehalt zu niedrig ausfiel.

Das salzsaure Salz hatte einen Stickstoffgehalt von 10.29 pCt. ergeben; für die Formel  $C_{24}H_{17}N_3O_2 \cdot HCl$  berechnet sich N 10.1 pCt.

Stellung der Amidogruppe im sogen. Amidophenylindulin  $C_{30}H_{23}N_5$ . Diese wichtige Frage für die Constitution der höheren Induline der Amidoazobenzolschmelze ist nunmehr auch definitiv entschieden worden. Wir erwähnten bereits, dass diesem Farbstoff die Constitution



zukomme, wonach derselbe als Anilidophenylphenosafranin (Anilidomauvein) zu bezeichnen ist. Er entsteht bekanntlich ausser in der kurz dauernden Amidoazobenzolschmelze auch durch Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Azophenin<sup>1)</sup>. Bei der alkalischen Spaltung bei hoher Temperatur bildet sich, wie oben bemerkt, etwas Safranin. Der Zusammenhang mit Phenosafranin, Mauvein und Phenylmauvein wurde aber sicher dadurch bewiesen, dass deren salzsaure Salze durch 9–10 stündiges Erhitzen mit Anilin alle in dasselbe Indulin übergeführt wurden, welches auch aus Amidophenylindulin<sup>2)</sup> entsteht und welches überhaupt das Endproduct der Einwirkung von Anilin auf Amidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol und Azobenzol ist. Es ist dies dasjenige grünstichig-blaue Indulin, welches beim Auskochen der Indulinschmelze mit Alkohol als messingglänzendes krystallinisches Product zurückbleibt. Die Base desselben ist früher beschrieben, sie schmilzt bei 286–288°. Wir fanden, dass diese Base ein äusserst charakteristisches Acetat giebt, welches aus heissem Eisessig in kupferbronceglänzenden flachen Prismen auskrystallisirt.

Zur Darstellung dieses Indulins verfährt man z. B. folgendermaassen. Salzsaures Phenosafranin wurde mit 6 Th. Anilin und 2 Th. salzs. Anilin 8 Stunden bei 180° im Oelbade digerirt. Man setzt die berechnete Menge Natronlauge zu, destillirt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab und löst den dunklen Rückstand in siedendem Eisessig. Nach dem Erkalten scheidet sich das schöne Ace-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 195.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 259.

tat aus der grünstichig blauen Lösung ab. In derselben Weise wird dasselbe aus Phenylmauvein und aus Mauvein gewonnen.

Aus der Amidoazobenzolschmelze lässt sich dasselbe dadurch gewinnen, dass das oben erwähnte, in Alkohol schwer lösliche salzsaure Salz mit Eisessig bei Gegenwart von essigsauerm Silber gekocht wird. Aus dem Acetat lässt sich dann mit alkoholischem Kali leicht die Base darstellen, welche aus siedendem Xylol krystallisirt wird.

Die aus Phenosafranin erhaltene Base gab bei der Analyse folgende Werthe:

Analyse: Gef. Procente: C 81.1, H 5.5, N 13.4.

Wie wir früher mitgetheilt haben, lässt die Analyse keine Entscheidung zu über die Richtigkeit der Formeln  $C_{36}H_{27}N_5$  und  $C_{42}H_{32}N_6$ , da dieselben fast denselben Procentgehalt ergeben.

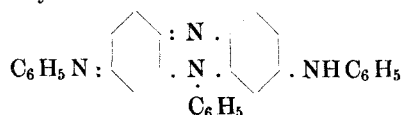
Die aus dem Acetat durch Digeriren der Eisessiglösung mit Chlornatrium, resp. Bromkalium dargestellten salzsauren und bromwasserstoffsäuren Salze wurden bei 140° getrocknet und analysirt.

Ber. für  $C_{42}H_{32}N_6 \cdot HCl$  resp.  $HBr$  Proc.: Cl 5.4, Br 11.4.

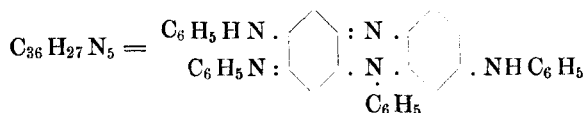
» »  $C_{36}H_{27}N_5 \cdot HCl$  »  $HBr$  » » 6.27, » 13.1.

Gef. » » 5.92, 5.96, » 12.01, 12.3.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass diesem Indulin die Zusammensetzung  $C_{42}H_{32}N_6$  zukommt, und zwar deshalb, weil es nicht direct bei der Einwirkung von Anilin auf Amidophenylindulin oder Phenylmauvein entsteht, sondern immer erst nach vorheriger Bildung eines Zwischenproductes, das durch weiteres Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin in das schwer lösliche Indulin übergeht. Dieses bereits beschriebene Zwischenproduct<sup>1)</sup> vom Schmp. 245° löst sich leicht in Benzol und giebt ein leicht lösliches Acetat. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe. Besonders die Bildung desselben aus Phenylmauvein



und Anilin spricht dafür, dass diesem Indulin die Formel



zukommt. Das schwer lösliche Indulin dürfte daher noch eine Anilidogruppe mehr enthalten.

Erlangen und Höchst a/M.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 266, 260.