

431. Otto Fischer und Max Busch:
Über eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe. III.

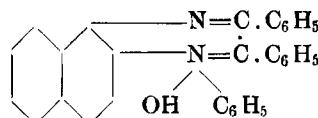
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

In unserer letzten Mittheilung (Diese Berichte XXIV, 1870) theilten wir mit, dass die aus Ketonalkoholen und monosubstituirten *o*-Diaminen entstehenden Chinoxaline durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, in die von O. N. Witt entdeckten Phenazoniumbasen übergehen.

Es war jedoch damals der Beweis für die Identität beider Azo-niumbasen noch nicht direct gebracht. Wir haben nun diese Lücke ausgefüllt.

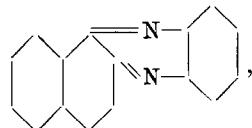
Das von uns (Diese Berichte XXIV, 1871) beschriebene Naphtazoniumhydroxyd,



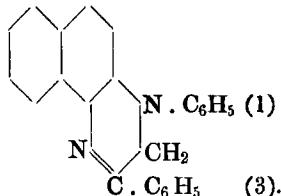
hatten wir durch Oxydation des aus Benzoin und Phenyl-*o*-Naphtylen-diamin entstehenden Triphenylätho- $\alpha\beta$ -hydronaphthochinoxalin gewonnen.

Wie zu erwarten, bildet sich dieselbe Phenazoniumbase nach dem Verfahren von O. N. Witt (Diese Berichte XX, 1183), nämlich aus Benzil und Phenyl-*o*-naphtylen-diamin. Nach dieser Methode erhielten wir eine Ammoniumbase, welche ebenfalls bei 167° schmilzt und alle die beschriebenen Eigenschaften besitzt, welche dem Oxydationsprodukte des 1.2.3-Triphenylätho- $\alpha\beta$ -hydronaphthochinoxalin zukommen. Man hat somit bereits zwei Methoden, derartige Phenazoniumbasen zu gewinnen.¹⁾

¹⁾ Eine dritte sehr einfache Methode, denselben Zweck zu erreichen, besteht darin, dass man auf die Chinoxaline und Azine Halogenalkyle einwirken lässt. Erhitzt man z. B. Naphthonazin,



in Holzgeistlösung einige Stunden mit Jodmethyl auf 140—150°, so erhält man prächtige braunrothe Blätter des jodwasserstoffsauren Salzes von *N*-Methyl-naphthonazinhydroxyd. Das Salz löst sich sehr schwer mit gelber Farbe in Wasser. Diese Lösung fluorescirt grün. Ammoniak zersetzt das Salz nur sehr schwer, während Natron- oder Kalihydrat die Ammoniumbase in

1.3-Diphenylätho- $\alpha\beta$ -hydronaphtochinoxalin,

Wie wir früher mittheilten (Diese Berichte XXIV, 1872), bildet sich dieser Körper nicht aus Bromacetophenon und Phenyl-*o*-Naphtylen-diamin, man erhält ihn jedoch leicht, wenn man vom Benzoylcarbinol, C₆H₅CO·CH₂OH, ausgeht. Letzteres wurde nach dem Verfahren von Hunäus (Diese Berichte X, 2010) gewonnen, indem wir Bromacetophenon mit Kaliumacetat zunächst in den Acetyläther verwandelten und letzteren verseiften.

Hunäus verseifte den Aether mit Sodalösung. Es ist jedoch weit zweckmässiger, kohlensauren Baryt anzuwenden. Man suspendirt den Acetyläther in der 50 fachen Gewichtsmenge Wasser und kocht 1½—2 Stunden mit etwas überschüssigem Baryumcarbonat am Rückflusskühler. Man filtrirt heiss ab und erhält durch Kühlen der Flüssigkeit mit Eiswasser das Carbinol in guter Ausbeute und chemisch rein. Einen kleinen Rest, welcher in der Lösung bleibt, entzieht man derselben mittelst Aether.

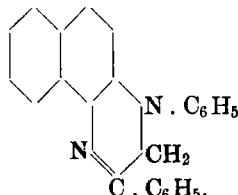
Die Einwirkung von Benzoylcarbinol auf Phenyl-*o*-naphthylen-diamin vollzieht sich glatt bei einer Temperatur von 150—160°. Man muss auch in diesem Falle die Erhitzung im geschlossenen Rohr vornehmen, da sich sonst schmierige Nebenproducte bilden; speciell scheint die Bildung eines weiter unter zu erwähnenden Nebenproductes beim Arbeiten in offenen Gefässen begünstigt zu werden. Die Reaction ist nach Verlauf von 4—5 Stunden beendet. Die intensiv roth gefärbte Schmelze wurde in wenig Benzol gelöst und zur klaren, heissen Lösung die ca. 3 fache Menge absoluten Alkohols hinzugefügt. Wir erhielten auf diese Weise nach längerem Stehen der Lösung die neue Verbindung in prächtigen, orangerothen, derben Krystallen oder glänzenden, orangefarbenen Nadeln, die im auffallenden Lichte roth erscheinen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus dem genannten Lösungsmittel ist der Körper rein und schmilzt bei 164—165°. Er löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Aether und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und ist fast unlöslich in Ligroin. Die Lösungen,

rothgelben Flocken abscheidet. Letztere lösen sich in Aether oder Benzol mit bräunlichgrüner Fluorescenz. Die Base krystallisiert in rothgelben, flachen Prismen oder concentrisch gruppirten Nadeln. Ebenso dürften sich Phenazin und Naphtazin verhalten. Wir behalten uns das Studium dieser Körper vor.

namentlich diejenigen in Benzol, Aether und Ligroin zeigen intensive, gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tief dunkelroth bis braunroth; auf Zusatz von Wasser dissociirt das gebildete Salz und die Base fällt in gelben Flocken aus; in gleicher Weise verhält sich die Lösung in concentrirter Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ N ₂
I.	II.	
C	85.7	86.2 pCt.
H	5.5	5.4 >
N	— 8.32	8.38 >

Die beschriebene Base hat sich demgemäß in der erwarteten Weise aus dem Ketonalkohol und Diamin durch Austritt von 2 Mol. Wasser gebildet und muss derselben folgende Constitution zugeschrieben werden:



Wie wir bereits vorhin anführten, bildet sich bei der Schmelze stets ein Nebenproduct, welches den Lösungen der Schmelze eine intensiv rothe Färbung und prächtige, feurigrothe Fluorescenz ertheilt. Trotz mehrfach angestellter Versuche gelang es nicht, dieses Product in den zur näheren Untersuchung erforderlichen Mengen zu erhalten, obwohl festgestellt werden konnte, dass Erhöhung der Temperatur und Luftzutritt die Bildung desselben begünstigt. Man erhält dieses Nebenproduct in prächtigen dunkelrothen Blättchen mit messinggelbem Reflex aus den letzten Mutterlaugen der eben beschriebenen Base, wenn man dieselben unter Zusatz von etwas Aether langsam eindunstet lässt. Der Körper löst sich in Benzol, sowie in Aether, schwer in Alkohol und Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich erst beim Erwärmen und zwar mit brauner Farbe, während die Krystalle selbst sich blau färben; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung rein gelb und bleibt vollkommen klar; mit Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit carmoisinroth und bald darauf scheiden sich Flocken derselben Färbung aus. Es liegt also eine Base vor, die beständige Salze bildet. Die Lösungen der Base sind carmoisinroth mit prächtiger, purpurrother Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist unscharf, er liegt bei 194—196°.

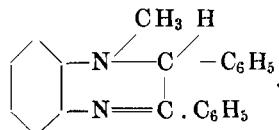
Oxydation des 1,3-Diphenylnaptodihydrochinoxalins.

Nach dem bereits eingangs erwähnten Verhalten der Dihydrochinoxaline gegen Oxydationsmittel musste sich im vorliegenden Falle

durch Oxydation eine Azoniumverbindung bilden, die mit der in unserer letzten Abhandlung (Diese Berichte XXIV, 1872) beschriebenen, aus Bromacetophenon und Phenyl-*o*-naphtylendiamin erhaltenen identisch ist. In der That erwies sich diese Voraussetzung als richtig, wie die folgende Untersuchung zeigt.

Zu der mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Alkohol-Lösung des Chinoxalins wurde bei Siedetemperatur wässerige Eisenchloridlösung in kleinen Portionen gegeben. Die rothe Färbung der Flüssigkeit geht dabei durch Dunkelroth in Braun über und wird schliesslich bei einem reichlichen Ueberschuss von Eisenchlorid hellgelb, während sich zugleich das Eisensalz des Oxydationsproductes in glänzenden, dunkelgelben Nadeln ausscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Aus der grüngelb fluorescirenden wässerigen Lösung des Salzes fällt die Base auf Zusatz von Alkali in gelben Flocken aus. Wir extrahirten dieselbe mit Aether und erhielten auf diese Weise nach dem Abdestilliren des Aethers das Oxydationsproduct als braungelbe, krystallinische Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte dann ein Körper in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die sich mit der oben angeführten Azoniumbase, dem Diphenyläthonaphtazoniumhydroxyd, identisch erwiesen. Die Ausbeute an Oxydationsproduct ist eine fast quantitative.

N - Methyl diphenylhydrochinoxalin,



Benzoin wurde mit 1 Mol. Monomethylorthophenylendiamin¹⁾ 5—6 Stunden unter Druck auf 160—170° erhitzt.

Der gelbe, dickölige Röhreninhalt wurde in 90 procentigem Alkohol heiss gelöst und die Lösung ein paar Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Es schieden sich allmählich gelbe Krystallkrusten ab, welche nach 2—3 maligem Umkrystallisiren in schönen

¹⁾ Das Monomethyl-*o*-phenylendiamin wurde aus *o*-Nitranilin dargestellt. Letzteres erhitzten wir mit 1 Mol. Jodmethyl unter Druck auf 110°. Die Masse wurde mit Natronlauge versetzt und mit Aether extrahirt. Zur ätherischen Lösung setzten wir concentrirte Salzsäure und schüttelten die Basen vollständig aus. Auf Zusatz von Natriumnitrit wird nun *o*-Nitrophenylmethylnitrosamin gebildet, welches mit Aether ausgeschüttelt wurde. Dasselbe bildet ein rothgelbes Öl, welches beim Abkühlen erstarrt. Es ist identisch mit dem von A. Hempel (Journ. für prakt. Chem. 41, 168) erhaltenen Product und geht mit Zinn und Salzsäure in das Methyl-*o*-phenylendiamin über.

hellgelben, meist concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 133° erhalten wurden.

Die Substanz ist leichtlöslich in Benzol, sowie in Aether, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Ligroin. Die Lösungen zeigen eine schöne, grüngelbe Fluorescenz.

Der Körper ist schwachbasisch, seine Salze dissociiren theilweise mit Wasser. Die alkoholische Lösung der Base giebt mit Salzsäure eine tiefrothe Salzlösung. In verdünnter heisser Schwefelsäure löst sich die Base wenig mit rother Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure ist die Lösung gelb, welche beim mässigen Verdünnen mit Wasser roth, bei stärkerer Verdünnung gelb wird.

	Funden	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ N ₂
N	9.4	9.4 pCt.

Erhitzt man die Base in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure, so geht sie in die Ammoniumbase über, deren Eisenchloridsalz sich in langen, hellgelben Prismen abscheidet.

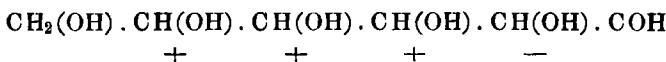
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

432. Emil Fischer: Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. II.

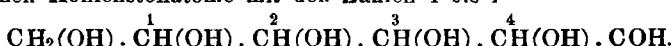
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingangen am 8. August.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ habe ich für den Traubenzucker die Formel



entwickelt. Die Bezeichnung der räumlichen Anordnung durch + und —, welche von van't Hoff eingeführt und von mir in unveränderter Form beibehalten wurde, kann aber bei solchen complicirten Molekülen leicht eine irrthümliche Auffassung zur Folge haben. Um dies zu verbüten, halte ich eine ausführlichere Interpretation der Formeln für nöthig und bezeichne für den Zweck die vier asymmetrischen Kohlenstoffatome mit den Zahlen 1 bis 4.



¹⁾ Diese Berichte XXIV. 1836.