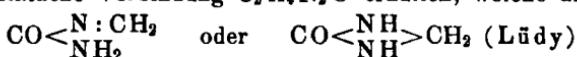


Hölzer (sowie später Lüdy) hat aus Formaldehyd und Harnstoff die einfache Verbindung $C_2H_4N_2O$ erhalten, welche also



ist, und welche den verschiedenen Analysen Hölzer's zufolge vielleicht noch Spuren von Wasser enthielt. Sie ist durch ihre Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausgezeichnet.

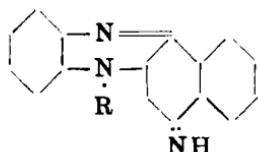
Die von Goldschmidt hergestellte Verbindung, $C_5H_{10}N_4O_3$, wird mit dem obigen Methylen-Harnstoff zusammenhängen.

522. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Isorosinduline.

(Eingegangen am 24. November.)

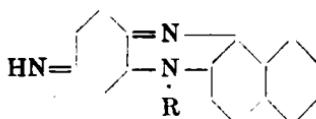
Unter dem Namen »Isorosinduline« haben wir (Ann. d. Chem. 272, 306) die den Rosindulinen isomeren Körper bezeichnet, welche die Substituenten ($:NH$, $:O$, $:NC_6H_5$) im Benzolkern besitzen, während die Substitution bei den Rosindulinen im Naphtalinkern stattthat.

I.



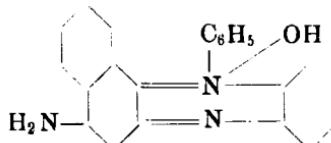
Rosinduline.

II.



Isorosinduline.

Obschon diese Nomenklatur von den Lehrbüchern meist adoptirt wurde, hat sich später Hr. Kehrmann¹⁾ nicht abhalten lassen, dem Namen »Isorosinduline« für eine andere Isomerie des Rosindulins, nämlich für den Typus



vorzuschlagen. Da wir keinen Grund haben, unsere ältere Nomenklatur zu ändern, da hierdurch nur Verwirrung entstehen könnte, bezeichnen wir die Kehrmann'sche Base als »Pseudorosindulin«.

Seitdem nun die Beziehungen zwischen dem Aposafranin und dem einfachsten Indulin erkannt sind, war es klar, dass die von Nietzki und Otto²⁾ beschriebene, aus Chinondichlorimid und Phenyl- β -naph-

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 247.

²⁾ Diese Berichte 21, 1600.

tylamin entstehende Verbindung ein Isorosindulin sein müsse. Es hatte besonderes Interesse für uns, zu untersuchen, wie gross die von den Entdeckern bereits betonte Aehnlichkeit des Farbstoffs mit dem Aposafranin sein würde, insbesondere dessen Indon, sowie die Einwirkungsproducte von Basen, wie Anilin, *p*- und *o*-Phenyldiamin, sowie dessen Reactionen mit alkoholischem Kali und endlich mit salpetriger Säure zu studiren. So entstand diese kleine Arbeit, welche die volle Analogie dieser Körperklasse mit den Safraninen und Rosindulinen ergab und so die richtige Auffassung ihrer Entdecker (N. und O.) vollkommen bestätigte.

Am interessantesten ist dabei die Thatsache, dass sich das Isorosindulin unter dem gleichzeitigen Einfluss von starker Schwefelsäure und von salpetriger Säure in eine Diazooverbindung verwandelt, welche bei der Zersetzung mit Alkohol allem Anschein nach dieselbe Azoniumverbindung liefert, wie Rosindulin unter denselben Umständen¹⁾. Die aus Isorosindulin gewonnene Azoniumverbindung verwandelt sich nämlich unter dem Einfluss von Ammoniak in Rosindulin, sodass man also auf diesem Wege Isorosindulin in Rosindulin umwandeln kann.

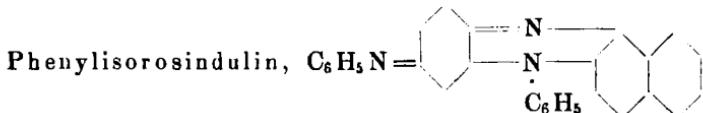
Isorosindulin. Dasselbe wurde nach dem Verfahren von Nietzki und Otto (loc. cit.) dargestellt. Jedoch haben wir die aus Chinondichloridimid und β -Phenylnaphtylamin erhaltene fuchsinothe Brühe mit Umgehung des Zinksalzes direct in das schön krystallisirende Nitrat verwandelt. Wir verdünnten nämlich die alkoholische Lösung der Reactionsmasse mit Wasser, erhitzten durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden und fällten das Nitrat durch Zusatz von Kalisalpeter. Nach dem Erkalten schieden sich prächtige, schön metallglänzende, fast schwarze Prismen des Nitrates ab. Aus diesem Salze kann man dann durch Auflösen in Wasser und Umsetzen mit Kaliumsulfat oder Chlornatrium die salzaure und schwefelsaure Verbindung gewinnen. Auch diese Salze krystallisiren recht hübsch in grünlich schimmernden metallglänzenden Nadeln.

Die Angaben von Nietzki und Otto fanden wir im Allgemeinen bestätigt. Wir beobachteten jedoch, dass die alkoholischen Lösungen der Salze eine schwach bräunliche Fluorescenz zeigen, und dass die Salze durch Carbonate zersetzt werden. Aus der mit Soda versetzten wässrigen Lösung eines Isorosindulinsalzes extrahirt nämlich Aether die freie Base mit violetter Farbe.

Das Isorosindulin ist gegen ätzende Alkalien sehr unbeständig. Die schön violette Farbe der Base wird allmählich schmutzig-blau-violet. Rasch vollzieht sich dieser Uebergang beim Erwärmen mit etwas alkoholischem Kali.

¹⁾ Kehrmann, diese Berichte 29, 1316.

Der dunkel-blauviolette schwerlösliche Körper, welcher entsteht, bildet mit Säuren blaue Salze und lässt sich anscheinend nicht mehr in Isorosindulin zurückverwandeln. Diese Zersetzung der Iso-rosindulinbase ist offenbar bedingt durch die Imidgruppe des Moleküls, da das entsprechende Phenylproduct gegen Alkali beständig ist.



15 g Nitrosodiphenylamin (3 Mol.) und 11 g β -Phenylnaphtylamin (2 Mol.) wurden mit 250 g Alkohol übergossen, und dann 15 g 40prozentige Salzsäure zugegeben. Die Reaction tritt ohne Wärmezufuhr ein. Nach einer halben Stunde ist die Masse schön violet geworden. Man erhielt nun noch etwa 15 Minuten und liess 24 Stunden stehen. Es hatten sich dann 18 g salzaures Phenylisorosindulin in kupferroth-glänzenden, meist zu Krusten vereinigten Krystallen abgeschieden. Aus verdünntem Alkohol, worin sich das Salz mit violetter Farbe dichroïtisch (im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden blau-violet) löst, wurden centimeterlange, flache, kupferrothglänzende Prismen gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{19}N_3HCl$.

Procente: Cl 8.2.

Gef. (bei 100° getrocknet) » » 7.9.

Sehr schön krystallisiert das Nitrat. Dasselbe wurde durch Auflösen des salzauren Salzes in 50prozentigem Alkohol und Zusatz von Kalisalpeterlösung in der Siedehitze dargestellt und bildet schöne, dicke, metallglänzende Prismen oder Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{19}N_3HNO_3$.

Procente: C 73.0, H 4.3, N 12.1.

Gef. » » 72.1, » 4.4, » 12.4.

Versetzt man die Lösung eines dieser Salze in verdünntem Alkohol mit Ammoniak oder Natronlauge, so fällt die Base krystallinisch aus. Sie löst sich mit blauer Farbe in Alkohol, Benzol oder Aether und krystallisiert aus Benzol-Ligroin in schönen kupferglänzenden Krystallwarzen. Sie löst sich sehr leicht in Benzol, sowie in Alkohol, schwer in Ligroin. Der concentrirten Schwefelsäure ertheilt sie eine blaue Farbe. Sie schmilzt bei 169—171°.

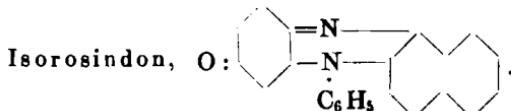
Analyse: Ber. für $C_{28}H_{19}N_3$.

Procente: C 84.6, H 4.8, N 10.6.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 84.6, » 5.1, » 10.8.

Das Phenylisorosindulin ist gegen Säuren sehr beständig. So war z. B. die Verbindung nach 5 stündigem Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und concentrirter Salzsäure bei 180° noch meist unverändert. Erst nach 10 stündigem Erhitzen auf 230—240°

war Reaction eingetreten. Die Lösung war nun orangegelb geworden. Sie wurde mit Wasser verdünnt, dann mit Soda gefällt, und die rothe Abscheidung aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei prächtige metallglänzende Prismen gewonnen wurden, welche sich als identisch erwiesen mit Isorosindon.



Diese prächtige Substanz wird viel leichter aus Nitrosophenol und β -Phenylnaphtylamin gewonnen. 12 g Nitrosophenol (3 Mol.) und 14.5 g Phenylnaphtylamin (2 Mol.) wurden in 300—400 g absolutem Alkohol gelöst, und dann kalt 15 g concentrirte Salzsäure zugesetzt. Die Reaction beginnt sofort unter starker Erwärmung der Lösung, welche bald bräunlich-gelb wird und nach einigen Augenblicken einen schönen röthlich-gelben Niederschlag, aus derben grünlich schimmernden Kryställchen bestehend, abscheidet. Man filtrirt nach mehrstündigem Stehen dieses salzaure Isorosindon ab. Dasselbe wurde aus 50 procentigem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkristallisiert und dabei in schönen grünlich schimmernden wohlausgebildeten Säulen gewonnen. Das Salz dissociert leicht mit Wasser sowie mit verdünntem Alkohol, welcher sich dabei roth färbt. Rasch wird es durch Natriumacetat in die Base verwandelt. Es ist also wie alle Indone, die ausser dem Azinstickstoff keine basische Amidogruppe enthalten, nur eine sehr schwache Base. Man erhält letztere sehr schön kristallisiert, wenn man das in Alkohol gelöste salzaure Salz mit Ammoniak versetzt und nun noch heißes Wasser zugiebt. Die schöne fuchsinrothe Lösung scheidet die Base in wohl ausgebildeten dunkel-bronceglänzenden Prismen oder Nadeln ab. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure violet. Beim Verdünnen wird die Lösung erst roth, dann gelb. Die Lösung der Salze ist gelb.

Die mehrfach aus 70 prozentigem Alkohol umkristallisierte Base, welche bei 223—224° schmolz, gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O$.

Procente: C 81.98, H 4.3, N 8.7.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 82.0, » 4.5, • 8.9.

Das salzaure Salz ergab bei 100° getrocknet:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O \cdot HCl$

Procente: Cl 9.90.

Gef. » » 9.82.

Das salzaure Isorosindon gibt mit Eisenchlorid ein charakteristisches Doppelsalz. Dasselbe entsteht, wenn man die heiße alkoholische Lösung mit concentrirter Eisenchloridlösung zusammen-

bringt. Nach dem Erkalten schieden sich schöne goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln des Eisensalzes ab.

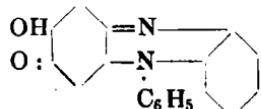
Oxyisorosindon. Erhitzt man Isorosindon solange mit überschüssigem, stark concentrirtem alkoholischen Kali, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Isorosindon mehr ausfällt, so ist Oxyisorosindon entstanden. Der Vorgang entspricht vollkommen der von uns festgestellten Bildung des Oxyaposafranons aus Safranon und alkoholischem Kali¹⁾. Man kocht nun den Alkohol fort und zieht den Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ab, wobei das Kaliumsalz des Oxykörpers mit schön rother Farbe in Lösung geht; die Lösung fluorescirt bräunlich-grün. Das Kaliumsalz ist in Kalilauge schwer löslich, während es sich in Wasser ziemlich leicht löst. Zur Isolirung des Oxyindons wurde die siedende Lösung des Kaliumsalzes in Wasser mit Essigsäure gefällt, wobei sich schöne bronze glänzende rothe Nadelchen abschieden. Aus Alkohol wurde die Substanz in grünschimmernden Krystallwärzchen, aus kurzen zusammengehäuften Nadeln bestehend, erhalten. Das Oxyrosindon löst sich ziemlich schwer mit violetrother Farbe in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure violet; beim Verdünnen geht diese violette Lösung durch Roth in Gelb über.

Analyse: Ber. für C₂₂H₁₄N₂O₂.

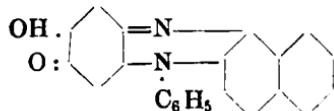
Procente: N 8.2.

Gef. » » 8.0.

Da dem Oxyaposafranon die Formel



zukommt, so ist bei der vollkommenen Analogie der Bildung des Oxyisorosindons anzunehmen, dass diesem Körper die Formel



zuertheilt werden muss.

Methoxyisorosindon. Dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Oxyisorosindon, 1 Mol. Kalhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jod-methyl in Holzgeistlösung bei 100°. Das alkaliunlösliche Product krystallisiert aus wenig Alkohol in grünlich schimmernden Nadelchen, welche bei 274° schmelzen. Der Methyläther löst sich mit roth-violetter Farbe in Alkohol, in concentrirter Schwefelsäure blauviolet, beim Verdünnen braunroth werdend.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2287.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 7.9.

Gef. » » 8.0.

Anilidoisorosindulin. Bei der Einwirkung von Anilin geht bekanntlich das Aposafranin in Anilidoaposafranin (Benzolindulin) sowie in Anilidophenylaposafranin über. Ebenso verhält sich Isorosindulin.

Erhitzt man 1 Th. salzaures Isorosindulin, 1 Th. Anilin und $1\frac{1}{2}$ Th. salzaures Anilin in concentrirter alkoholischer Lösung zum Sieden, so sieht man kaum eine Änderung in der Farbe. Trotzdem findet nach und nach Reaction statt. Nach etwa 10 stündigem Erhitzen ist die Operation beendet. Man merkt dies daran, dass eine Probe der alkoholischen Lösung mit viel überschüssiger concentrirter Salzsäure blau wird (im Gegensatz zur Isorosindulin-Lösung, welche dabei gelb wird). Man destillirte nun den Alkohol ab, vertrieb das Anilin mit Wasserdampf und erhielt so beim Erkalten ein grünlich schimmerndes Pulver des salzauren Anilidoisorosindulins.

Das Salz krystallisiert aus 60 prozentigem Alkohol in schönen grün schimmernden Prismen, welche sich in Alkohol roth ohne Fluorescenz auflösen.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_4HCl$.

Procente: Cl 7.9.

Gef. (bei 100° getrocknet) » » 8.05.

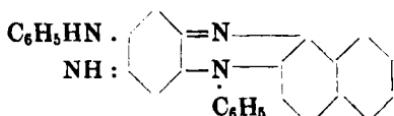
Die Base fällt aus der Auflösung des salzauren Salzes in verdünntem Alkohol mit Ammoniak in orangerothen Flocken aus, die nach einiger Zeit krystallinisch werden. Sie löst sich leicht mit gelbrother Farbe in Benzol. Aus dieser Lösung erhielten wir schöne braunrothe bläulich schimmernde Nadelchen, beim Zerreiben roth werdend und bei $151-152^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzend. In Eisessig löst sich die Substanz violetroth, in concentrirter Schwefelsäure schmutzigroth, bei wenig Verdünnung mit Wasser schön blau, bei stärkerem Verdünnen violetroth werdend; in concentrirter Salzsäure blau.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_4$.

Procente: C 81.55, H 4.85, N 13.6.

Gef. (bei 140° getrocknet) » » 81.4, • 5.0, » 13.65.

Der Analogie mit dem Anilidoaposafranin gemäss, dürfte dem Anilidoisorosindulin die Formel



zukommen.

Erhitzt man salzaures Isorosindulin mit $2\frac{1}{2}$ Th. Anilin und 1 Th. Anilinsalz 2-3 Stunden auf $150-160^{\circ}$, so wird ein neues Pro-

duct gebildet. Man treibt das Anilin mit Wasserdampf ab und löst den Rückstand in mässig verdünntem Alkohol auf. Nach mehrtägigem Stehen war ein bronzeblitzendes krystallinisches Pulver abgeschieden. Aus diesem Salze wurde die zugehörige Base durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak gewonnen. Dieselbe bildet aus heissem Benzol krystallisiert dunkel-bronzeblitzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop das Licht röhlich durchscheinen lassen. Die Lösung in Benzol ist roth, in Eisessig blauviolett, in concentrirter Salzsäure grünstichig-blau. In concentrirter Schwefelsäure grünlich-blau, beim Verdünnen violet werdend.

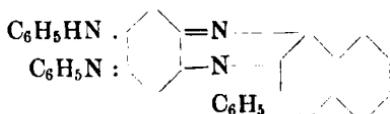
Die Base krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, welches bei 140° vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für C₃₄H₂₄N₄.

Procente: N 11.5.

Gef. (bei 140° getrocknet) » » 11.3.

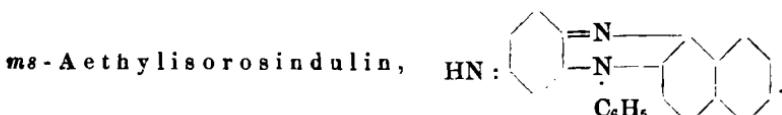
Die Substanz scheint demgemäss Phenylanilidoisorosindulin,



zu sein.

Anilidoisorosindon. Anilidoaposafranin spaltet sich bekanntlich beim Erhitzen mit Säuren unter Druck zunächst in Anilidoaposafranon, dann in Oxyaposafranon. Das Anilidoisorosindulin zeigt die erstere Säurespaltung sehr schön, die zweite tritt schwerer ein.

Das salzaure Anilidoisorosindulin wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure 8 Stunden auf 160—170° unter Druck erhitzt. Die blaue Farbe der Lösung war nun in ein stumpfes Roth übergegangen. Der Rohrinhalt wurde alkalisch gemacht, wobei nur sehr wenig eines alkalilöslichen Körpers sich zeigte, welcher sich gelbroth in Natronlauge löst und ein goldglänzendes, in Alkali schwer lösliches Natriumsalz bildet. Das Hauptproduct ist jedoch alkaliunlöslich. Dasselbe wurde in Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol heiß gelöst und schied sich dann nach und nach aus der kalten Lösung in bronzeblitzenden Nadelchen ab. Diese lösen sich in Alkohol gelbroth, welche Lösung auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure violetroth wird. Die noch nicht näher untersuchte Substanz dürfte Anilido-isorosindon sein.



Dieses dem Isorosindulin entsprechende und auch in seinen Reactionen sehr ähnliche Product gewinnt man aus Chinondichlor-

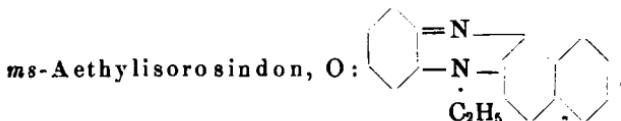
imid und Monoäthyl- β -Naphtylamin, indem man die mit 1 Mol. Salzsäure versetzte alkoholische Lösung längere Zeit in der Kälte stehen lässt. Bei geeigneter Concentration scheidet sich das salzaure Salz in rothen bronceglänzenden Krystallkrusten ab, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schöne flache kurze Prismen bilden.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_3Cl$.

Procente: Cl 11.5.

Gef. » » 11.8.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz violet, beim Verdünnen erst grün, dann roth werdend; in concentrirter Salzsäure löst sie sich gelbgrün. Die wässrige Lösung der Salze ist fuchsinroth ohne Fluorescenz, die alkoholische Lösung fluorescirt bräunlich. Das Nitrat krystallisiert in dunklen bronceglänzenden centimeterlangen Nadeln; es ist beträchtlich schwerer löslich als das Hydrochlorat und scheidet sich aus der heißen Lösung des salzauren Salzes in Wasser mit Salpeter-Lösung fast momentan ab.



Dasselbe wird aus Nitrosophenol und salzaurem Aethyl- β -naphthylamin in derselben Weise gewonnen, wie das entsprechende Isorosindon. Das salzaure Salz bildet dunkelbraune Prismen. Es löst sich in Wasser orangegelb. Die Base ist in Alkohol noch leichter löslich als Isorosindon. Sie krystallisiert aus stark verdünntem Alkohol in feinen braunrothen Nadeln, aus Benzol-Ligroin in braunrothen Krystallwarzen. Die Lösungen der Base sind fuchsinroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rothviolet, beim Verdünnen durch Braungelb in Hellgelb übergehend. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 178° beobachtet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O$.

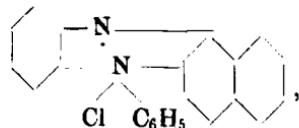
Procente: N 10.2.

Gef. » (bei 110° getrocknet) » 10.3

Einwirkung von salpetriger Säure auf Isorosindulin. Genau wie beim Aposafranin werden die normalen rothen Salze des Isorosindulins von salpetriger Säure nicht verändert. Dagegen wird das Product, wie Nietzki und Otto angeben, in stark saurer Lösung von salpetriger Säure in eine braungelb gefärbte Diazoverbindung umgewandelt. Die Angabe fanden wir bestätigt. Löst man Isorosindulin in 60 prozentiger Schwefelsäure auf, kühlt diese Lösung ab und setzt ein Molekül Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung nach und nach zu, so erhält man eine braungelbe Lösung, welche beim Eingießen in Wasser sich unter starker Stickstoffentwicklung zersetzt. Trägt man die Diazolösung in Alkohol ein, so

wird ebenfalls Stickstoff entwickelt. Die orangegelbe Lösung enthält nun eine leicht lösliche Phenazoniumverbindung, die augenscheinlich mit der vor Kurzem beschriebenen Phenazoniumverbindung aus Rosindulinchlorid (diese Berichte 29, 2318) identisch ist. Ihr Eisen-doppelsalz bildet, genau wie Hr. Kehrmann angiebt, aus Eisessig metallisch grüne, derbe Krystalle, welche in Wasser mit gelbrother Farbe löslich sind. Ausser durch Eisenchlorid lässt sich das Phenyl-naphophenazoniumchlorid auch so isoliren, dass man die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat fast neutralisiert, den Alkohol verjagt und nun durch Zusatz von Zinkchlorid und Aussalzen mit Kochsalz das Zinkdoppelsalz gewinnt, welches in dunkelbraunen blätterigen Krystallen gewonnen wurde. Die Ueberführung des Diazoisorosindulins in Rosindulin gelingt leicht. Die Diazolösung wird zu diesem Zweck mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Man setzt nun ein gleiches Volum Wasser hinzu und versetzt mit Ammoniak in starkem Ueberschuss. Die anfangs hellgelbe Lösung wird rasch eosinfarben. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Farblösung von einem braunen, anscheinend amorphen Körper abfiltrirt, dann mit Salzsäure schwach angesäuert, und das salzaure Rosindulin mit Kochsalz gefällt. Scheidet sich dabei das Salz nicht vollständig ab, so braucht man nur den Alkohol zu verjagen und etwas einzudampfen. Das salzaure Rosindulin wurde so in prächtigen metallglänzenden braunen Nadeln gewonnen, und zwar mit etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute. Das Salz gab alle charakteristischen Reactionen des von uns entdeckten Rosindulins^{1).} Die Base krystallisierte aus Aether in rothbraunen bronzeeglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 199°. Sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure grasgrün.

Durch diese Beobachtungen ist also festgestellt, dass man Iso-rosindulin in Rosindulin überführen kann. Während die Diazoverbindungen beider isomer sind, sind die Entamidirungsproducte identisch. Das Phenyl-naphophenazoniumchlorid,



entsteht also aus beiden isomeren Rosindulinen.

Ob sich auch die am Stickstoff methylirten oder äthylirten Iso-rosinduline analog verhalten, werden wir demnächst feststellen. Ebenso werden wir auf die theoretische Erklärung der Bildung von Diazokörpern aus den Safraninen und Rosindulinen zurückkommen.