

braune Lösung sonst durch Dissociation roth wird. Das Salz bildet ein ockerfarbiges, krystallinisches Pulver.

Ber. Br. 17.6. Gef. Br 17.4.

Das jodwasserstoffsaure Salz, in derselben Weise gewonnen wie das bromwasserstoffsaure, bildet ein grauschwarzes Pulver mit schwach grünlichem Schimmer.

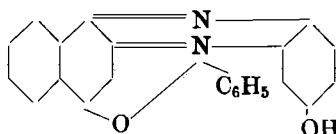
Ber. J 25.4. Gef. J 25.7 (bei 130° getrocknet).

#### 423. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Oxyrosindone.

(Eingegangen am 10. October.)

Oxyrosindone sind verschiedene bekannt; zwei derselben entstehen aus den entsprechenden Rosindulinsulfosäuren mit Natronlauge unter Druck. Wir haben dieselben als Oxyrosindon-1.2.4.6 und -1.2.4.7 beschrieben (Ann. 286, 217).

Ein drittes Oxyrosindon wurde wegen seiner Abstammung als symm. Oxyrosindon,



erkannt. Dasselbe wird zweckmäßig wegen seiner Analogie mit dem Safranol als Naphtosafranol bezeichnet. Das entsprechende Safranin ist ja auch als Naphtophenosafranin (s. Berichte 30, 1565) bezeichnet worden. Wir haben dieses symm. Oxyrosindon schon vor Jahren als Spaltungsproduct verschiedener Rosindulinabkömmlinge, so z. B. des symm. Bz-2-Amidophenylrosindulins (Ann. 272, 319 und 322) und des symm. Anilidophenylrosindulins (Ann. 286, 218 und 219), gewonnen. Neuerdings erhielten wir einen Methyläther dieses Naphtosafranols als Product der Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge auf Isorosindonjodmethylat (Berichte 31, 306). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wurde daraus Naphtosafranol gewonnen. Interessant ist nun die Thatsache, dass wenn Naphtosafranol mit Jodmethyl und 1 Mol.-Gew. Kalilauge in methylalkoholischer Lösung bei 100° unter Druck behandelt wird, ein von dem obigen verschiedener Methyläther entsteht. Während der aus Isorosindonjodmethylat mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Aether aus Benzol-Alkohol in bronceglänzenden Blättchen sich abscheidet und auch durch öfteres Umkrystallisiren Eigenschaften und Schmelzpunkt (265°) nicht ändert, scheidet sich der aus dem Naphtosafranol mit Jodmethyl gewonnene Methyläther stets in hochrothen, feinen Nadeln.

oder Prismen ab, welche constant bei  $308^{\circ}$  schmelzen. Entweder existirt also der Methyläther in zwei physikalisch isomeren Modificationen oder es ist in dem aus Isorosindonjodmethylelat entstehenden Product eine durch Umkristallisiren nicht leicht zu entfernende Beimischung vorhanden, welche Krystallform und Schmelzpunkt beeinflusst<sup>1)</sup>.

Für die Annahme einer physikalischen Isomerie scheint der Umstand zu sprechen, dass auch der Aethyläther in zwei verschiedenen Formen gewonnen werden kann: aus Isorosindonjodäthylat in bronceglänzenden Blättchen, aus Naphtosafranol dagegen in hochrothen, langen, verfilzten Nadeln. Die Schmelzpunkte liegen allerdings hier sehr nahe zusammen: der rothe Körper schmolz bei  $269^{\circ}$ , der broncefarbene bei  $265^{\circ}$ . Auch werden die durch Umkristallisiren aus Benzol erhaltenen Blättchen des Aethyläthers durch vier- bis fünf-maliges Umkristallisiren aus Pyridin in die rothe Modification verwandelt.

Endlich ist zu erwähnen, dass der hochrothe, bei  $308^{\circ}$  schmelzende Methyläther direct aus Isorosindonjodmethylelat gewonnen wird, wenn man dasselbe in methylalkoholischer Lösung mit Natronlauge versetzt, nach einigen Stunden die braunrothen Flocken abfiltrirt, mit Holzgeist auswässcht, dann mit Eisessig aufnimmt und die Lösung heiss mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Man erhält so hochrothe Nadeln, welche nach einmaligem Umkristallisiren aus Essigsäure den richtigen Schmelzpunkt besitzen.

Naphtosafranolmethyläther vom Schmp.  $308^{\circ}$ . Derselbe löst sich mit schöner, orangerother Farbe schwer in Alkohol oder Benzol, leicht in siedendem Pyridin, Anisol oder ähnlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure rothviolet, beim Verdünnen erst braun, dann gelb werdend und alsbald braungelbe Flocken abscheidend.

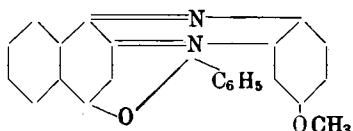
$C_{23}H_{16}N_2O_2$ . Ber. C 78.4, H 4.5, N 7.9.

Gef. » 78.0, » 4.9, » 7.9 (bei  $140^{\circ}$  getrocknet).

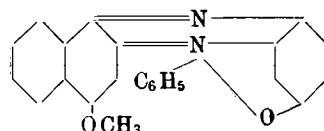
(Analyse von Hrn. A. Gutbier.)

Naphtosafranoläthyläther. Derselbe wurde gewonnen aus Isorosindonjodäthylat sowie aus Naphtosafranol durch Aethyliren.

<sup>1)</sup> Anm. Durch etwa zehnmaliges Umkristallisiren aus Pyridin wird die Verbindung in die rothe, bei  $308^{\circ}$  schmelzende Modification übergeführt (allerdings mit beträchtlichem Verlust), sodass hierdurch sowie durch das Verhalten des Aethyläthers eine Structurisomerie im Sinne der beiden Formeln



und

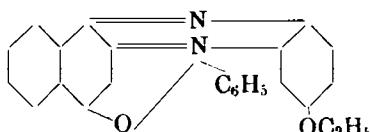


wenig wahrscheinlich ist.

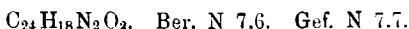
Das Isorosindonjodäthylat entsteht analog der Methylverbindung, indem man Isorosindon mit 5—6 Mol.-Gew. Jodäthyl einige Stunden unter Druck bei 100° erhitzt. Es bildet schöne, metallisch glänzende Prismen, die sich in verdünntem Alkohol mit brauner Farbe lösen.



Der daraus mit alkoholischer Natronlauge gewonnene Aethyläther:



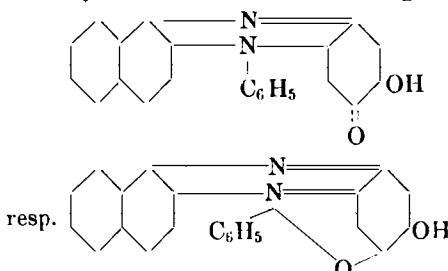
gab nach dem Trocknen bei 140° folgende Zahlen (von Hrn. Guttbier ausgeführt):



Die aus Naphtosafranol mit Kalihydrat und Jodäthyl gewonnene rothe Modification gab 8 pCt. Stickstoff (ebenfalls nach Guttbier).

Es wurde sodann noch festgestellt, dass auch das aus Naphtophenosafrafin<sup>1)</sup> durch andauerndes Kochen mit alkoholischer Kalilauge gewonnene Naphtosafranol beim Methyliren den bei 308° schmelzenden Methyläther, sowie beim Aethyliren den bei 269° schmelzenden rothen Aethyläther giebt. Dadurch ist aber die Identität der auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Producte bewiesen.

Wir haben früher (Berichte 29, 2756) noch ein Oxyisorosindon beschrieben, welches beim Erhitzen von Isorosindon mit stark concentrirtem, alkoholischem Kali entsteht. Wir haben aus der Analogie dieser Bildung mit der des Oxyaposafafranons den Schluss gezogen, dass dem Oxyisorosindon wohl die analoge Constitution:



zukomme. Für das Methylirungsproduct dieses Oxykörpers haben wir den Schmp. 274° gefunden. Nachdem sich nun gezeigt hatte, wie leicht Isorosindoline unter gleichen Umständen in Naphtosafranine übergehen, schien es erforderlich, das sogenannte Oxyisorosindon nochmals mit dem Naphtosafranol zu vergleichen. Hierbei wurde

<sup>1)</sup> Kehrmann und Schaposhnikoff, diese Berichte 30, 1566.

dann auch die Identität beider Substanzen erkannt. Wir fanden in dem Pyridin ein ausgezeichnetes Mittel für die Reindarstellung dieser schwer löslichen Safraninabkömmlinge. Das wie früher dargestellte Product (Berichte 29, 2756) wurde nochmals aus Pyridin umkristallisiert und hieraus in schönen, grünschimmernden Nadelchen gewonnen. Seine Reactionen waren identisch mit denen des auf andere Weise gewonnenen Naphtosafranols. Der Methyläther wurde ebenfalls aus Pyridin krystallisiert (fünf- bis sechs-mal) und schmolz dann bei 308°.

Der in hochrothen Nadeln gewonnene Aethyläther zeigte genau den Schmelzpunkt des Naphtosafranoläthyläthers (269°).

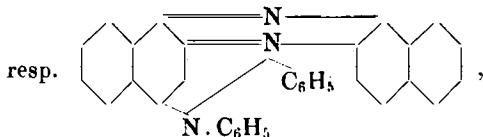
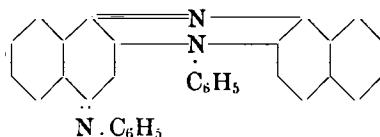
$C_{24}H_{18}N_2O_2$ . Ber. N 7.6. Gef. N 7.8.

In einer späteren Mittheilung soll das Anilidoisorosindulin mit dem *N*-Phenylnaphtosafranin verglichen werden.

#### 424. Otto Fischer und Eduard Hepp: Synthese einiger Naphtinduline.

(Eingegangen am 10. October.)

Zu den einfacheren Körpern dieser Reihe gehört das dem Phenylrosindulin entsprechende *N*-Phenylnaphtindulin,



das wir früher sowohl aus salzaurem  $\alpha$ -Amidoazonaphtalin wie aus Benzolazo- $\alpha$ -dinaphthylamin resp. Nitroso- $\alpha$ -dinaphthylamin und Anilin gewonnen haben (Ann. d. Chem. 256, 248; 262, 240). Wir haben nun die Synthese dieses Farbstoffes sowie diejenige einiger anderer, noch nicht beschriebener Naphtinduline ausgeführt, indem wir Nitroso-phenyl- $\alpha$ -napthylamin mit Alkyl- oder Alphyl- $\beta$ -Napthylamin kondensirten. Diese Darstellungsmethode entspricht also vollständig derjenigen der Phenylisorosinduline. Aus den phenylierten Derivaten werden die entsprechenden einfachsten Farbstoffe durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak und Salmiak unter Druck erhalten; so wird z. B. das Phenylnaphtindulin glatt in Naphtindulin übergeführt, indem Anilin abgespalten wird.