

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 Naphthosafranols. 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 Naphthosafranoläthyläthers (269°).

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

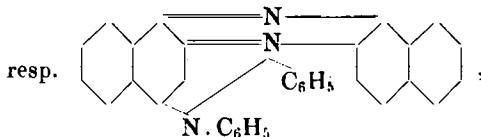
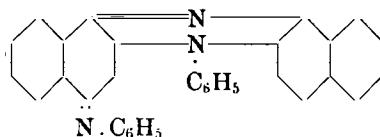
In einer späteren Mittheilung soll das Anilidoisorosindulin mit dem *N*-Phenylnaphthosafranin verglichen werden.

---

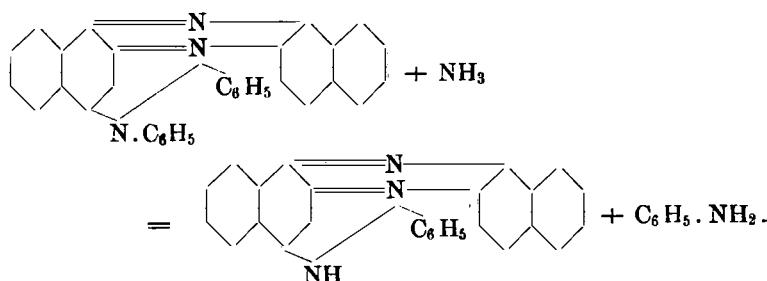
#### 424. Otto Fischer und Eduard Hepp: Synthese einiger Naphtinduline.

(Eingegangen am 10. October.)

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

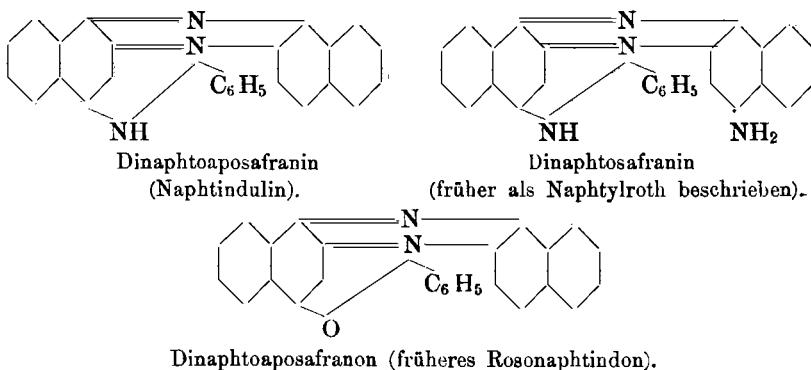


das wir früher sowohl aus salzaurem  $\alpha$ -Amidoazonaphthalin wie aus Benzolazo- $\alpha$ -dinaphthylamin resp. Nitroso- $\alpha$ -dinaphthylamin und Anilin gewonnen haben (Ann. d. Chem. 256, 248; 262, 240). Wir haben nun die Synthese dieses Farbstoffes sowie diejenige einiger anderer, noch nicht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



Noch leichter gelingt die Reaction beim Phenylrosindulin, das man nur mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 100° zu erhitzen braucht, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Ähnliche Fälle von Massenwirkung haben wir bereits früher erwähnt (Ann. d. Chem. 272, 318). Neuerdings haben wir uns dieses bequemen Weges bedient, um das bisher unbekannte Anilidopheno-safranin aus seinem bei der kurz dauernden Amidoazobenzolschmelze entstehenden Phenyllderivat zu gewinnen.. Dasselbe soll später beschrieben werden.

Bezüglich der Nomenklatur der Napthinduline sei bemerkt, dass man dieselben auch als Dinaphtoaposafranine bezeichnen kann; hierdurch treten ihre Beziehungen zu den Naphtosafraninen verständlicher hervor.



**Dinaphtophenylsafranin.** 14 g salzaures Nitrosophenyl- $\alpha$ -Naphtylamin und 10 g Phenyl- $\beta$ -naphtylamin werden in 400 ccm Eisessig gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbt sich rasch fuchsinfarbig. Beim Erkalten scheidet sich ziemlich viel Harz ab, von dem man abgiesst. Setzt man nun Wasser hinzu, so scheidet sich ein dunkelvioletter, flockiger Niederschlag ab, dem man das salzaure Salz der Farbbase mit 50-prozentigem Alkohol entzieht. Jedoch bleibt viel Farbstoff in der Mutterlauge des violetten Niederschlages. Man gewinnt ihn, indem man concentrirte Salz-

säure zusetzt, worauf sich nach längerem Stehen das salzaure Phenyl-dinaphtoaposafranin in bronceglänzenden Kryställchen abscheidet. Dasselbe löst sich schwer mit violetter Farbe in heissem Wasser. Die Base wurde daraus durch Fällen der verdünnten, alkoholischen Lösung mit Ammoniak als dunkelviolettes Pulver gewonnen. Sie krystallisiert aus heissem Benzol oder Xylo in bronceglänzenden, tief dunkelvioletten Blättchen vom Schmelzpunkt 256°. Aus siedendem Pyridin wurden schöne, mattgoldglänzende, voluminöse Nadeln gewonnen, welche etwas höher (268°) schmolzen.

$C_{33}H_{21}N_3$ . Ber. C 85.9, H 4.7, N 9.4.

Gef. » 85.8, » 4.9, » 9.3 (bei 140° getrocknet).

Die Substanz ist somit identisch mit dem früher aus salzaurem  $\alpha$ -Amidoazonaphtalin resp. Benzolazo- $\alpha$ -dinaphthylamin mit Anilin gewonnenen Product. (Ann. d. Chem. 256, 248; 262, 240.)

Es wurde dies auch durch Spaltung der Base in Anilin und das bei 295° schmelzende Rosonaphtindon bestätigt.

$C_{26}H_{16}N_2O$ . Ber. N 7.5. Gef. N 8.0.

Interessant war die Entphenylierung dieses Phenyl-dinaphtoaposafranins mit Salmiak und alkoholischem Ammoniak. Erhitzte man die salzaure Phenylverbindung mit 1 Mol.-Gew. Ammoniak und 15—20 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak einige Stunden unter Druck bei 130—140°, so wurde Anilin abgespalten und in der hellrothen Lösung war das salzaure Salz des Naphtindulins (Dinaphtoaposafranins) enthalten. Die daraus mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base wurde wie früher (Ann. d. Chem. 272, 332) in grünglänzenden, fast schwarzen Spiessen vom Schmp. 248—250° gewonnen.

*ms* - Aethyldinaphtophenylaposafranin. Dasselbe wird in ähnlicher Weise dargestellt wie die Phenylverbindung. Man erhitzt 14 g salzaures Nitrosophenyl- $\alpha$ -naphthylamin, 10 g Aethyl- $\beta$ -naphthylamin und 300 ccm Eisessig auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich zunächst braun, danach roth. Man versetzt nach einigen Stunden mit dem doppelten Volumen Wasser, kocht mit Wasserdampf auf und filtrirt die fuchsinrothe Brühe vom Harz ab. Das salzaure Salz wird aus der Lösung entweder durch Kochsalz oder durch Zusatz von concentrirter Salzsäure ausgefällt. Es bildet grünschimmernde Nadelchen, die sich in kaltem Wasser wenig, reichlich in siedendem lösen.

$C_{28}H_{21}N_3 \cdot HCl$ . Ber. Cl 8.1, N 9.6.

Gef. » 7.5, » 9.8 (bei 110° getrocknet).

Die aus der alkoholischen Lösung des Salzes mit Ammoniak und Wasser gewonnene Base bildet ein dunkelviolettes Pulver; aus Pyridin krystallisiert sie in schönen, fast schwarzen, metallglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 254—255°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol,

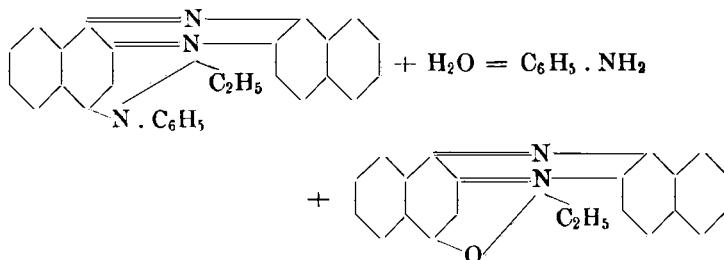
leichter in Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich blau mit grünlichem Stich, in concentrirter Salzsäure violet.

$C_{28}H_{21}N_3$ . Ber. N 10.5. Gef. N 10.4.

Spaltung mit concentrirter Salzsäure. Die Base wurde mit 5 Theilen Eisessig und 10 Theilen concentrirter Salzsäure 4—5 Stunden unter Druck auf  $210^{\circ}$  erhitzt. Die vordem violette Lösung war nun orangefarben, und in der Röhre hatte sich der grösste Theil des neuen Indons als salzsaures Salz in Form von schönen, rothen, concentrisch gruppirten Krystallen abgeschieden. Das Salz löst sich wenig in Wasser und wird durch Erwärmen damit nach und nach dissociirt. Die alkoholische Lösung ist roth und wird durch Zusatz von concentrirter Salzsäure gelb.

Die Base löst sich ziemlich leicht in Alkohol mit rosenrother Farbe und prächtiger feuerrother Fluorescenz. Sie krystallisiert in schönen, goldglänzenden, lebhaft in der Flüssigkeit flimmernden Nadelchen, wenn man die alkoholische Lösung mit heissem Wasser versetzt und langsam erkalten lässt. Beim Trocknen im Xylolbade verliert sie den Glanz und bildet dann ein bordeauxrothes Pulver:

Das Indon bildet sich in folgender Weise:

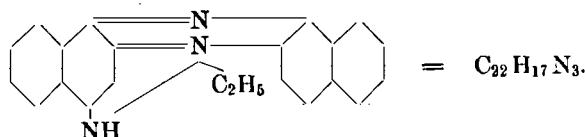


*ms - Aethyldinaphthoaposafranon.*

$C_{22}H_{16}N_2O$ . Gef. N 9.0. Ber. N 8.6.

Schmelzpunkt  $247^{\circ}$ . In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz dichroitisch; die blaue Lösung lässt rothes Licht durch. Beim mässigen Verdünnen mit Wasser wird die Lösung zunächst roth und fluorescirt grün, beim stärkeren Verdünnen das Indon in rothgelben Flocken abscheidend.

*ms - Aethyldinaphthoaposafranin,*



Dasselbe wurde aus der oben beschriebenen Phenylverbindung durch mehrstündigtes Erhitzen mit 1 Theil Salmiak und 20 Theilen

alkoholischem Ammoniak bei 120—130° unter Druck erhalten. Seine Salze lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die Lösungen, besonders die alkoholischen, fluoresciren schön feurigroth. Setzt man zu diesen Lösungen concentrirte Salzsäure, so verschwindet die Fluorescenz und die Lösung wird röthlichgelb.

Das salzaure Salz wurde aus verdünntem Alkohol in grünlich schimmernden Prismen gewonnen.

$C_{22}H_{18}N_3Cl$ . Ber. Cl 9.8. Gef. Cl 9.5 (bei 130° getrocknet).

Das Nitrat ist schwerer löslich, als das salzaure Salz; es fällt aus der Lösung des letzteren in verdünntem Alkohol auf Zusatz von Salpeterlösung zunächst amorph, geht nach und nach in den kry stallinischen Zustand über und bildet aus Alkohol concentrisch gruppirte, zarte, rothe Nadeln.

$C_{22}H_{18}N_4O_3$ . Ber. C 68.4, H 4.6, N 14.5.

Gef. » 68.1, » 4.7, » 14.9.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Farbbase rothstichig blau, beim Verdünnen mit Wasser zunächst gelbgrün, dann roth werdend.

Wir gedenken auf diese Reaction zurückzukommen.

Erlangen und Höchst a. M.

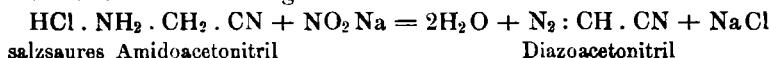
---

#### 425. Th. Curtius: Diazoacetonitril, $N_2:CH \cdot CN$ .

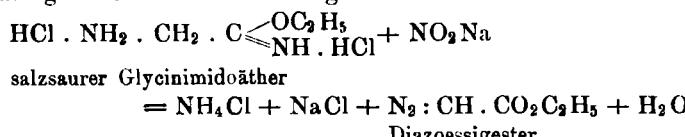
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]  
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. R. Stelzner.)

Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Methylenamidoacetonitril<sup>1)</sup> entstehen je nach den Versuchsbedingungen salzaures Amidoacetonitril,  $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ , oder salzsaurer Glycinimidoäther,  $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{cases} \diagdown \\ \diagup \end{cases} OC_2H_5 \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} NH \cdot HCl$

Salzaures Amidoacetonitril gibt beim Versetzen mit Natriumnitrit nach der Gleichung



Diazoacetonitril; salzsaurer Glycinimidoäther geht bei derselben Behandlung im Sinne der Gleichung



in Diazoessigester über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 59.