

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 umkrystallisirt 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 krystallisirt (fünf- bis sechs-mal) und schmolz dann bei 308°.

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

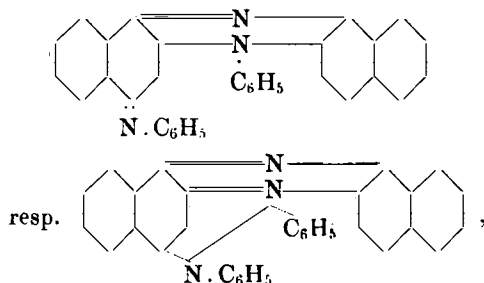
$C_{24}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.8.

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

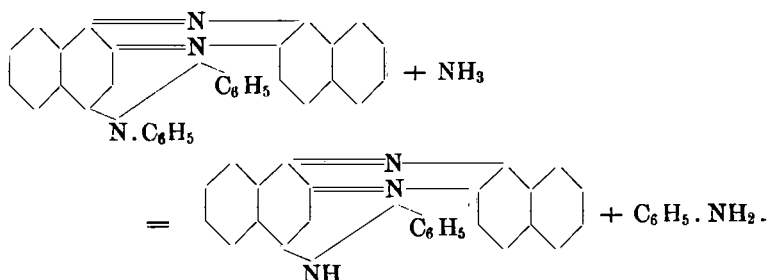
424. Otto Fischer und Eduard Hepp: Synthese einiger Naphtinduline.

(Eingegangen am 10. October.)

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

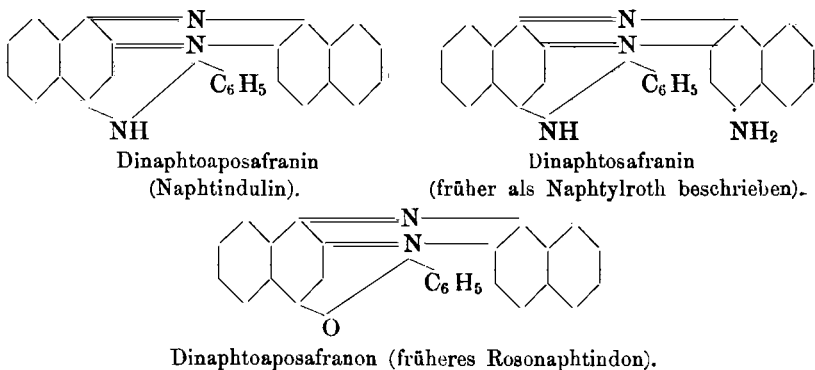


das wir früher sowohl aus salzsaurem α -Amidoazonaphtalin wie aus Benzolazo- α -dinaphtylamin resp. Nitroso- α -dinaphtylamin und Anilin gewonnen haben (Ann. d. Chem. 256, 248; 262, 240). Wir haben nun die Synthese dieses Farbstoffes sowie diejenige einiger anderer, noch nicht beschriebener Naphtinduline ausgeführt, indem wir Nitroso-phenyl- α -naphtylamin mit Alkyl- oder Alkyl- β -Naphtylamin condensirten. Diese Darstellungsmethode entspricht also vollständig derjenigen 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 Phenylnaphtindulin 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. Aehnliche 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 Anilidophenosafranin aus seinem bei der kurz dauernden Amidoazobenzolschmelze entstehenden Phenylderivat zu gewinnen.. Dasselbe soll später beschrieben werden.

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



Dinaphtophenylsafranin. 14 g salzsaures Nitrosophenyl- α -Naphtylamin und 10 g Phenyl- β -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 salzsaure Salz der Farbbase mit 50-procentigem 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 salzsaure 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 krystallisirt aus heissem Benzol oder Xylol in bronceglänzenden, tief dunkelvioletten Blättchen vom Schmelzpunkt 256°. Aus siedendem Pyridin wurden schöne, mattgoldglänzende, voluminöse Nadeln gewonnen, welche etwas höher (268°) schmolzen.

$C_{33}H_{31}N_3$. 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 salzsaurem α -Amidoazonaphtalin resp. Benzolazo- α -dinaphtylamin 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 Entphenylirung dieses Phenylidinaphtoaposafranins mit Salmiak und alkoholischem Ammoniak. Erhitzt man die salzsaure 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 salzsaure 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 salzsaures Nitrosophenyl- α -naphtylamin, 10 g Aethyl- β -naphtylamin und 300 ccm Eisessig auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich zunächst braun, dann roth. Man versetzt nach einigen Stunden mit dem doppelten Volumen Wasser, kocht mit Wasserdampf auf und filtrirt die fuchsinrothe Brühe vom Harz ab. Das salzsaure 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.

$C_{28}H_{21}N_3.HCl$. 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 krystallisirt sie in schönen, fast schwarzen, metallglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 254–255°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol,

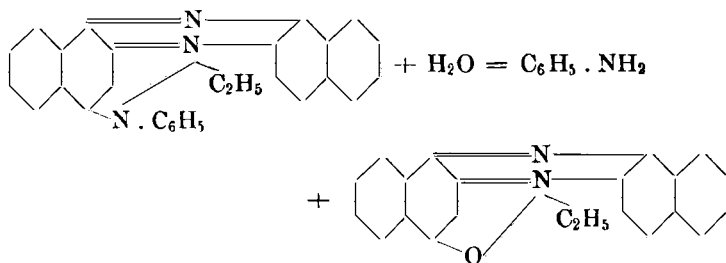
leichter in Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich blau mit grünlichem Stich, in concentrirter Salzsäure violett.

$C_{28}H_{31}N_3$. 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° 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 krystallisirt 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:

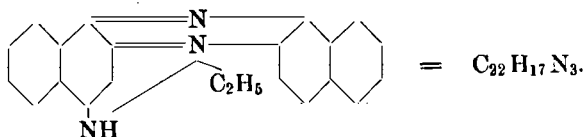


ms-Aethyldinaphtoaposafranon.

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

Schmelzpunkt 247° . 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-Aethyldinaphtoaposaframin,



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

