

Aus Wasser krystallisiert das Salz entweder in orangegelben feinen Blättchen, oder, bei langsamer Abscheidung, in ziemlich dicken, dunkel-metallisch-grünen Körnern oder Prismen. Es ist in heissem Wasser mit bräunlich-orangegelber, in Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich; diese Lösungen schmecken deutlich bitter und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in orangegelb und durch Neutralisiren in bräunlichgelb übergeht. Die Nuance des Farbstoffes ist im Allgemeinen von derjenigen des nicht substituirten Phenylnaphophenazoniums wenig abweichend. Es bestätigt sich auch hier die in anderen Fällen beobachtete Gesetzmässigkeit, dass die Einführung von Amin-Resten in das am Azonium-Stickstoff gebundene Phenyl die Farbe der Azoniumkörper nur wenig beeinflusst. Immerhin wird in diesem Falle die Erscheinung durch die Gegenwart des Chlors im Benzolkern, wenn auch jedenfalls nicht bedeutend, mitbeeinflusst. Letzteres gilt indessen nicht mehr für das später beschriebene Isomere des Rosindulins.

Das Bichromat bildet einen in Wasser fast unlöslichen, dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag. Es wurde bei 120° getrocknet und analysirt.



Gef. » 56.57, » 3.51, » 11.49.

Der zuletzt beschriebene Farbstoff ist isomer mit dem weiter oben beschriebenen 3-Chlor-Rosindulin.

G e n f , den 20. März 1900.

Universitäts-Laboratorium.

171. L. Marchlewski und J. Sosnowski: Zur Kenntniss
des Isatins und seiner Derivate.

VI. Mittheilung: Ueber Cumarophenazine.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften zu Krakau.]

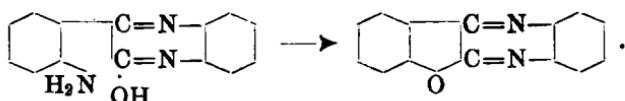
(Eingegangen am 27. März 1901.)

Wie in einer der nächsten Mittheilungen bewiesen wird, muss dem Verseifungsproduct des Condensationsproductes von Acetylisatin und *o*-Phenylendiamin eine andere Constitution zugeschrieben werden als die bis jetzt angenommene. Der Körper ist nicht *o*-Aminophenimesatin¹), sondern *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin. Die Zweifel, welche bezüglich der ersteren Constitutionsformel erweckt wurden, stützten sich unter Anderem auf die von dem Einen von uns ge-

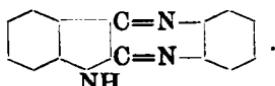
¹) Diese Berichte 29, 200 [1896].

machte Beobachtung, dass das vermeintliche *o*-Aminophenimesatin bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Anwesenheit von Säuren und Alkohol nicht das gewünschte Phenimesatin, sondern einen ganz anderen Körper lieferte, der wie spätere Versuche ergeben haben, als erstes Glied einer neuen Körperklasse zu betrachten ist, welche wir mit dem Namen Cumarophenazine benennen möchten.

Die Umwandlung des *o*-Aminophenylhydroxychinoxalins unter den oben angedeuteten Bedingungen lässt sich durch folgende Formeln versinnlichen:

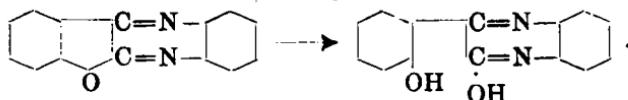


Der neue Körper, das Cumarophenazin, steht im nahen Zusammenhang mit dem Indophenazin:



Letzteres ist das Azin des gewöhnlichen Isatins, während Cumarophenazin als das Azin des im freien Zustande noch unbekannten Anhydrids der *o*-Hydroxybenzoylbenzoësäure zu betrachten ist. Dem Cumarophenazin dürfte man demnach in Anbetracht des ziemlich regen Interesses, welches man den stickstofffreien Analogen des Indols und Isatins in neuerer Zeit entgegenbringt, auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte der Constitutionsbestimmungen einige Bedeutung zuschreiben.

Das Cumarophenazin ist im Gegensatz zum Indophenazin ein vollständig neutraler Körper; bei längerer Behandlung mit Alkalien unterliegt es jedoch einer charakteristischen Umwandlung: es wird in Alkalien löslich, und die Lösung enthält nun ein Dihydrochinoxalin, wobei der Vorgang offenbar wie folgt zu formuliren ist:



Die umgekehrte Umwandlung ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Das *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalin erwies sich weit beständiger als die entsprechende Aminoverbindung, welche verhältnissmäßig leicht unter Wasserverlust und Ringbildung in Indophenazin übergeht.

Unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure nimmt das erwähnte Dioxyphenylchinoxalin äusserst leicht eine Sulfogruppe auf; die entstehende Sulfosäure ist, wie auch ihre Salze, durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

o-Aminophenylhydroxymethylchinoxalin verhält sich salpetriger Säure und Alkohol gegenüber ganz analog der nicht methylirten Verbindung, aber das entstehende Methylcumarophenazin unterscheidet sich in einem Punkte sehr wesentlich und auffallend vom Cumarophenazin. Während letzteres eine ausgesprochen gelbe Färbung besitzt, ist das höhere Homologe vollständig weiss, sonst verhalten sich aber beide Körper vollkommen analog. Das Methylcumarophenazin liefert, mit Alkalien gekocht, auch ein Dihydroxymethylchinoxalin, fluorescirt in alkoholischer Lösung, ebenso wie das niedrigere Homologe bläulich, zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse u. s. w.

Cumarophenazin

wird sehr leicht in folgender Art erhalten.

o-Aminophenylhydroxychinoxalin wird in siedendem Alkohol mit concentrirter Salzsäure versetzt und sofort mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit behandelt. Die ursprüngliche, dunkel rothbraune Lösung wird unter dem Einflusse des Nitrits hellgelb; nun wird mit einer grösseren Menge Wassers versetzt, wobei sofort ein hellgelber Niederschlag erhalten wird. Letzterer wird aus verdünntem Alkohol einige Male umkristallisiert. Es wurden so entweder zu Schuppen vereinigte, feine Nadelchen von starkem Glanze oder längere gelbe Nadeln erhalten, die bei 168° (uncorr.) schmelzen.

$C_{14}H_8N_2O$. Ber. N 12.73. Gef. N 13.02.

Cumarophenazin löst sich in den gewöhnlich gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht auf. Concentrirt Säuren nehmen es mit gelber Farbe auf. In Alkalien ist es in der Kälte unlöslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach bläulich. Eine charakteristische Absorption im weniger brechbaren Theil des Spectrums wurde nicht bemerkt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in Nadeln, ohne sich dabei zu zersetzen.

Unter dem Einflusse siedender Alkalien löst sich Cumarophenazin allmählich auf. Säuren fällen aus der Lösung.

o-Hydroxyphenyloxychinoxalin.

Zur Reindarstellung des letzteren wird die erhaltene gelbe Fällung aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet sich der neue Körper in prächtigen dunkelgelben Nadeln aus, die bei 296°¹⁾ (uncorr.) schmelzen.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 11.73.

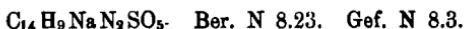
o-Hydroxyphenyloxychinoxalin löst sich ziemlich schwer in kalt angewandten organischen Lösungsmitteln. In Alkalien löst es sich

¹⁾ Bei langsamem Erhitzen bei 289°.

auch in der Kälte spielend leicht. Concentrirté Schwefelsäure löst es mit dunkel rothbrauner Farbe, welche bei längerem Stehen heller wird, wobei gleichzeitig eine Sulfurirung stattfindet. Die Sulfurirung gelingt viel schneller bei der Temperatur des siedenden Wasserbades.

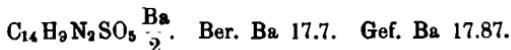
Sulfosäure des *o*-Hydroxyphenyloxychinoxalins.

Zur Isolirung der Sulfosäure wird das Sulfurirungsgemisch in Wasser gegossen und die Lösung mit Kochsalz gesättigt. Es bildet sich ein dicker, gelber Niederschlag, der das Natriumsalz der neuen Sulfosäure repräsentirt. Derselbe wird aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisiert und so in langen, gelbbraunen, wasserhaltigen Nadeln erhalten. Das Natriumsalz der Sulfosäure des *o*-Hydroxyphenyloxychinoxalins ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und sonstigen neutralen, organischen Solventien.



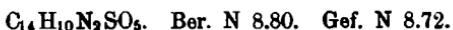
(Die Probe wurde bei 130° getrocknet.)

Das Baryumsalz wird aus dem Natriumsalz leicht durch so genannten doppelten Umsatz mit Baryumchlorid erhalten. Es ist sehr schwer löslich in Wasser und fällt demnach bei obiger Reaction aus. Um es ganz rein zu erhalten, krystallisiert man es zweimal aus einer grossen Menge siedenden Wassers um; es stellt dann feine, hellgelb gefärbte Nadelchen vor.



(Die Probe wurde bei 130° getrocknet.)

Um die freie Säure zu erhalten, versetzt man das Baryumsalz mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure bei Siedehitze und filtrirt vom gebildeten Baryumsulfat ab. Aus dem Filtrat scheidet sich die freie Sulfosäure in goldgelben, feinen Nadelchen aus, besonders leicht bei Anwesenheit eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure. Die freie Säure ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform, äusserst leicht in Alkalien löslich. Sie schmilzt noch nicht bei 300°.



(Die Probe wurde bei 130° getrocknet.)

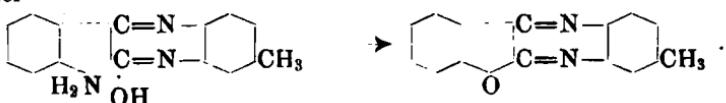
Methylcumarophenazin

entsteht aus *o*-Aminophenylhydroxy-*D₂*-(*D₃*)-methylchinoxalin durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure bei Anwesenheit von Alkohol und erhöhter Temperatur. Das *o*-Aminophenylhydroxy-*D₂*-(*D₃*)-methylchinoxalin wird durch Condensation von Acetylisatin mit *o*-Toluylendiamin erhalten und soll später beschrieben werden. Das Diazotirungsproduct wird durch Zusatz von viel Wasser als ein nahezu

weisser Niederschlag abgeschieden. Das Filtrat von letzterem giebt bei längerem Stehen eine geringe Menge eines mehr gelb gefärbten Productes, welches noch nicht näher untersucht werden konnte. Der Hauptniederschlag wird einige Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und als vollständig weisse Krystallmasse erhalten. Dieselbe stellt das Methylcumarophenazin dar, welches seiner Bildung gemäss eine der folgenden Constitutionsformeln besitzen muss:



oder



Methylcumarophenazin löst sich in organischen neutralen Lösungsmitteln sehr leicht auf. Seine alkoholische Lösung fluorescirt bläulich und zwar stärker als die des Cumarophenazins. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe auf, in Alkalien ist es unlöslich. Schmp. (uncorr.) 133—134°.

$C_{15}H_{10}N_2O$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.00.

Durch anhaltendes Kochen mit wässrigen Alkalien geht es in α -Hydroxyphenylhydroxymethylchinoxalin

über. Dasselbe wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Form einer orangegelben Krystallmasse abgeschieden, die durch Kry stallisation aus siedendem Alkohol gereinigt werden kann. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Dihydroxyphenylhydroxymethylchinoxalins ähneln ganz denen der nicht methylirten Verbindung. Es schmilzt bei 261°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es leicht sulfurirt; die entstehende Sulfosäure wie auch ihre Salze erinnern sehr an die früher besprochene Sulfosäure, sind aber durchweg löslicher.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.07. Gef. N 11.3.

Das Studium der Cumarophenazine wird fortgesetzt.

Krakau, im März 1901.