

0.1372 g Sbst.: 0.0232 g H_2SO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{SO}_3\text{K}$. Ber. K 9.34. Gef. K 9.15.

Der Farbstoff wurde mit Zinnchlorürlösung in Salzsäure reduziert und lieferte Sulfanilsäure und Diamido- α -Stilbazol. Die Base bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 126—127°.

0.1067 g Sbst.: 0.2884 g CO_2 , 0.0613 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 73.86, H 6.20.

Gef. » 73.72, » 6.43.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

Das Zinndoppelsalz bildet lange, rote Nadeln vom Schmp. 240—241°.

0.1642 g Sbst.: 0.0833 g SnO_2 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{SnCl}_2$. Ber. Sn 40.1. Gef. Sn 39.98.

Das salzaure Salz gibt gelbrote, glänzende Nadeln.

0.1152 g Sbst.: 0.1526 g AgCl .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl}$. Ber. Cl 33.17. Gef. Cl 32.75.

Das Quecksilberdoppelsalz gibt aus Wasser glänzende, rote Nadeln.

0.1074 g Sbst.: 0.0662 g HgS .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 52.96. Gef. Hg 53.11.

481. Otto Fischer und Fritz Römer: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Safranone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

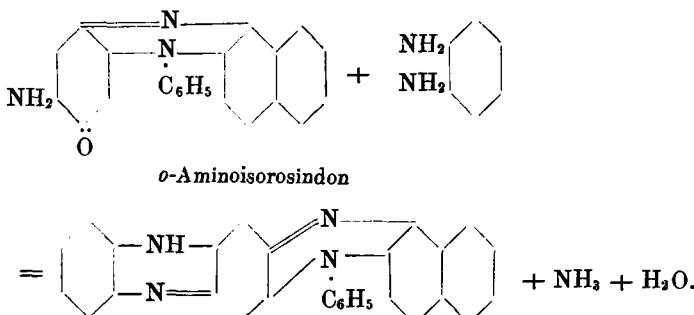
(Eingegangen am 23. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde nachgewiesen, daß der aus Isorosindon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung entstehende Körper ein Aminoisorosindon ist. Denn dieser lieferte bei der Säurespaltung ein Oxyisorosindon, das damals als symmetrisch angenommen wurde, weil sein Methyläther mit Naphthosafranolmethyläther identisch zu sein schien. Die beiden Äther lösen sich mit derselben Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und in Salzsäure, bilden aus Alkohol feine hochrote Nadeln und zeigten auch wenigstens annähernd denselben Schmelzpunkt.

Jedoch konnte nie durch Umkristallisieren der Schmp. 308°, der für den Naphthosafranoläther von E. Hepp und O. Fischer festgestellt war, erreicht werden. Die nähere Untersuchung hat dann auch noch andere Unterschiede beider Verbindungen ergeben, so daß die Annahme ihrer Identität nicht mehr aufrecht gehalten werden kann. Namentlich ist das Methoxyisorosindon beträchtlich löslicher in Alkohol, auch etwas rotstichiger als der Naphthosafranolmethyläther, und zeigt

¹⁾ Diese Berichte 39, 3807 [1906].

auch schwächere Fluorescenz als jener. Nachdem nun inzwischen die Hrn. Kehrmann und Prager¹⁾ nachgewiesen, daß das Oxyisorosindon durch Synthese aus Dioxychinon und Phenyl- β -naphthylamin entsteht, war es wahrscheinlich geworden, daß auch der Methyläther desselben eine orthoständige Methoxylgruppe enthält und demnach auch das Aminoisorosindon nicht die symmetrische, sondern die asymmetrische Struktur besitzen muß. Dies wurde nun nachgewiesen einerseits durch eine Synthese des Methoxyisorosindons aus Nitrosoguajacol und Phenyl- β -naphthylamin, andererseits durch die Bildung von Fluorindinen aus Aminoisorosindon und *o*-Diaminen, wobei Ammoniak austritt und dieselben Produkte entstehen, die auch aus Isorosindon und *o*-Diaminen erhältlich sind. Wäre das betreffende Aminoisorosindon symmetrisch konstruiert, so hätte man substituierte Fluorindine erhalten müssen.



Was ferner die Amidierung von anderen Safranonen usw. mit Hydroxylamin anbetrifft, so wurde gefunden, daß Safranol die Reaktion nicht gibt, dagegen leicht die Safranoläther.

Keine Amidierung wurde ferner erhalten beim Rosindon, bei dem aus Guajacol und β -Phenylnaphthylamin entstehenden *o*-Methoxyisorosindon, sowie auch nicht beim *B*-*o*-Methylisorosindon²⁾ so daß der Schluß gezogen werden kann, daß Hydroxylamin nur dann amidierend auf die Safranone usw. einwirkt, wenn beide *o*-Stellungen neben dem Chinonsauerstoff frei sind.

Experimentelles.

o-Methoxyisorosindon aus Nitrosoguajacol und β -Phenylnaphthylamin.

4.6 g Nitrosoguajacol, 4.5 g β -Phenylnaphthylamin wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und kalt mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte 40, 1234 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 34, 941 [1901].

versetzt. Nach etwa einstündigem Stehen wurde die rote Lösung mit Äther versetzt, wobei ein orangerotes, krystallinisches Pulver des salzsäuren Methoxyisorosindons gefällt wurde (ca. 5 g). Das Salz schied, in verdünntem Alkohol gelöst, auf Zusatz von Ammoniak die Base nach und nach in voluminösen, roten Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren gegen 296° schmolzen. Die alkoholische Lösung ist rötlich gelb und fluoresciert feurigrot, jedoch nicht besonders stark. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sie sich vom Naphtho-safranolmethyläther (s. Einleitung).

0.181 g Sbst.: 0.5214 g CO₂, 0.0783 g H₂O.

C₂₃H₁₆N₂O₂. Ber. C 78.4, H 4.5.
Gef. » 78.5, » 4.8.

Daß diese Substanz identisch ist mit der Methylverbindung des Oxyisorosindons¹⁾, ergibt sich auch daraus, daß sie beim 5—6-stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und etwas Essigsäure unter Druck bei 190—200° in Oxyisorosindon und Methylchlorid gespalten wurde. Dabei erhielt man das salzsäure Oxyisoproduct in den charakteristischen, bläulich schimmernden Prismen.

o-Aminosafranoläthyläther. 4 g Safranoläther, 300 g absoluter Alkohol, 40 ccm 20-prozentige Natronlauge wurden mit 16 g salzsäurem Hydroxylamin in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs schön rote Lösung wird unter lebhafter Gasentwicklung nach und nach braun. Nach etwa halbstündigem Kochen wurden nochmals 12 g Hydroxylaminsalz und 20 ccm Natronlauge zugesetzt und so lange erwärmt (etwa 1 Stunde), bis die Masse gelbbräun geworden war, dann noch heiß 1 l Wasser zugesetzt. Nach dem Erkalten schieden sich bläulich-schimmernde, feine, gekrümmte Nadeln ab, die mit Wasser gut gewaschen wurden. Diese Base löst sich etwas mit gelber Farbe in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol braungelb. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung gewann man die Base in prächtigen braunen Tafeln mit grünem Reflex. Sie schmilzt hoch (ungefähr bei 250°).

0.1763 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4697 g CO₂, 0.0838 g H₂O. —
0.1452 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 741 mm).

C₂₀H₁₇N₃O₂. Ber. C 72.5, H 5.1, N 12.7.
Gef. » 72.6, » 5.3, » 13.06.

Die braungelbe alkoholische Lösung der Base in Alkohol oder Eisessig wird durch Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure gelbgrün.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3810 [1906].

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Base rötlichbraun, beim Verdünnen mit Wasser wird diese Farbe zunächst grün, dann rotgelb.

Der auf dieselbe Weise dargestellte *o*-Aminoisorosindon bildet aus Alkohol schöne braune Blättchen und gleicht der Äthylverbindung täuschend; jedoch ist die Base in Alkohol schwerer löslich, als der Äthyläther.

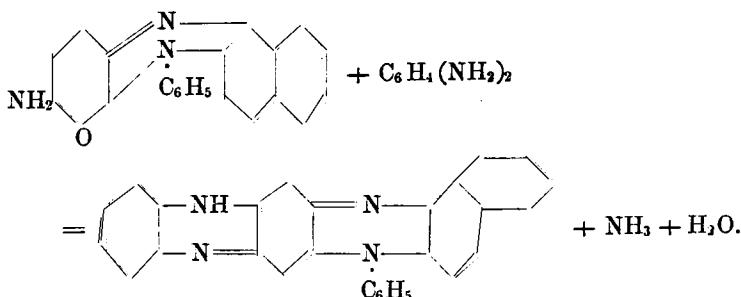
o-Anilidoisorosindon. 2 g *o*-Aminoisorosindon, 2 g salzaures Anilin und 5 g Anilin wurden im Ölbad nach und nach auf 150° erhitzt und etwa 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Einwirkung erkennt man leicht daran, daß eine Probe der Schmelze sich in Alkohol rot löst und nach Zusatz von Salzsäure violett wird. Die bronzeglänzende Masse wurde vom Anilin befreit und erstarrte dann auf Zusatz von heißem Alkohol. Man kocht nun mit viel absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak aus und erhielt beim Erkalten aus der ziegelroten Lösung feine, bronzenfarbige Nadeln. Die Substanz ist sehr schwer in Alkohol löslich, leichter in Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie blau gelöst, beim Verdünnen mit Wasser nach und nach violett werdend. Der Schmelzpunkt liegt bei 282—284°.

0.1910 g Sbst.: 0.5728 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1891 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 740 mm).

C₂₈H₁₉N₃O. Ber. C 81.4, H 6.6, N 10.17.
Gef. » 81.7, » 4.7, » 10.10.

o-Aminoisorosindon und *o*-Phenylendiamin.

Je 2 g Aminoisorosindon, *o*-Phenylendiamin und salzaures *o*-Phenylendiamin erhitzte man mit 25 ccm absolutem Alkohol 2—3 Stunden unter Druck auf 140—150°. Die nun blau gewordene Masse enthielt die neue Verbindung in grünlich schimmernden Nadeln als salzaures Salz meistens abgeschieden. Dieses kochte man mehrere Male mit verdünntem Alkohol und etwas Ammoniak aus, wobei die violette Base zurückblieb. Letztere krystallisierte aus siedendem Pyridin in schönen, goldbronze-glänzenden Blättchen. Die krystallisierte Base ist äußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, leichter in heißem Pyridin, Chinolin, Nitrobenzol und siedendem Naphthalin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich grünblau, beim Verdünnen mit Wasser blau werdend und nach einiger Zeit blaue Flocken des Sulfats abscheidend. In Eisessig ist die Substanz mit reinblauer Farbe ziemlich leicht löslich. Nach ihrem Verhalten gehört die Verbindung in die Klasse der Fluoridine und bildet sich in folgender Weise:



Das bei der Reaktion gebildete Ammoniak konnte leicht nachgewiesen werden.

0.1829 g Sbst.: 0.5444 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 737 mm).

C₂₈H₁₈N₄. Ber. C 82.0, H 4.4, N 13.5.

Gef. » 81.2, » 4.9, » 13.6.

Wie bereits bemerkt, entsteht dieses Naphthofluorindin auch aus Isorosindon. 2 g salzaures Isorosindon, 2 g o-Phenylenediamin, 1 g salzaures o-Phenylenediamin wurden mit 30 ccm Alkohol einige Stunden unter Druck auf 150° erhitzt. Der Farbstoff war meist als salzaures Salz abgeschieden, jedoch war in der grünlichen, alkoholischen Lösung auch etwas Leukoverbindung enthalten, da diese unter Luftzutritt blau wurde. Die Isolierung des Farbstoffs geschah genau so, wie oben geschildert. Salzaures Salz und Base des Farbstoffs zeigten mit den aus Aminoisorosindon erhaltenen Verbindungen in allen Punkten Identität.

Wie nach den Erfahrungen von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ bei der Fluorindinbildung aus Aposafraninsalzen und o-Diaminen zu erwarten, bildet sich dasselbe Naphthofluorindin, und zwar noch leichter auch aus Isorosindulinsalzen und o-Phenylenediamin. Man erhitze 1 Teil Isorosindulinchlorhydrat mit 2 Teilen o-Phenylenediamin in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Druck mehrere Stunden auf 120—130°. Isolierung wie oben. Die Base wurde auch hierbei aus Pyridin umkristallisiert und in prächtigen, bronzeglänzenden Blättchen erhalten.

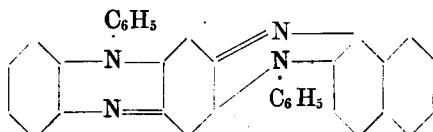
Einwirkung von Phenyl-o-phenylenediamin (o-Amino-diphenylamin) auf o-Aminoisorosindon resp. Isorosindon.

2 g Aminoisorosindon, 4 g salzaures o-Aminodiphenylamin, 1 g o-Aminodiphenylamin und 40 ccm absoluter Alkohol wurden 4 Stunden auf 150° unter Druck erhitzt. Die alkoholische Lösung war nun

¹⁾ Diese Berichte 29, 367 [1896]; 30, 2491 [1897].

tiefe blaugrün geworden, und am Boden der Röhre waren prächtige, stahlblau glänzende Prismen des salzsäuren neuen Fluorindins abgeschieden, die mit heißem Alkohol gewaschen wurden. Da dieses Salz äußerst schwer in Alkohol löslich ist, wird es beim Kochen der Lösung mit Ammoniak nur unvollkommen in die Base verwandelt. Zu diesem Zweck ist es daher besser, das salzsäure Salz im feingepulverten Zustande mit 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von Natriumacetat zu kochen und die grüne Lösung in heiße Ammoniaklösung einlaufen zu lassen. So wurden grüne, teilweise krystallinische Flocken der Base erhalten, die, aus wenig siedendem Dimethylanilin umkrystallisiert, schöne, dunkelgrüne Prismen bildeten. Die Base ist fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Xylol usw., leichter in Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin und zwar mit grünlich-brauner Farbe. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie blaugrün aufgenommen.

Dieses grüne Naphthofluorindin färbt in essigsaurer Lösung mit blaustichig grüner Farbe gut an. Diese Färbungen sind verhältnismäßig lichtecht. Dem grünen Produkt dürfte nach seiner Bildung die Formel



zuzuschreiben sein.

0.1551 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4752 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 740 mm).

C₃₄H₂₂N₄. Ber. C 83.9, H 4.5, N 11.6.

Gef. » 83.5, » 4.8, » 11.7.

Daß man dasselbe grüne Fluorindin auch durch Einwirkung von überschüssigem salzsäurem *o*-Aminodiphenylamin auf Isorosindon sowie auf Isorosindulin beim längeren Erhitzen in konzentrierter alkoholischer Lösung auf 150—160° gewinnen kann, sei hier kurz bemerkt.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß bei der Einwirkung von *o*-Naphthylendiamin auf Aminoisorosindon, sowie auf Isorosindulin ein Fluorindinderivat entsteht, das ebenfalls grün färbt.

Diese so gewonnenen neuen Naphthofluorindine zeigen nur sehr geringe Fluorescenz in ihren Lösungen, sind aber in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Pyridin oder ähnlichen Lösungsmitteln oft stark dichroitisch. Den Mangel an ausgesprochener Fluorescenz teilen sie mit den von den HHrn. Nietzki und Vollenbrück¹⁾ gewonnenen Naphthofluorindinen.

¹⁾ Diese Berichte 87, 3887 [1904].