

XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe; Azine.

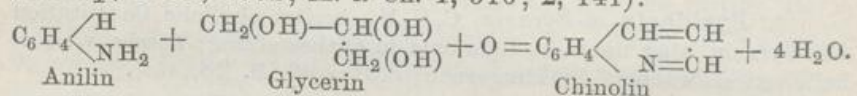
A. Chinolingroupe, $C_nH_{2n-11}N$.

Die Chinolingroupe umfasst das Chinolin, seine Substitutionsproducte, Homologen, Carbonsäuren etc., welche alle in ihrem Verhalten an die bezüglichen Verbindungen der Pyridingruppe erinnern. Vergl. die Uebersicht S. 493.

Das Chinolin verhält sich zum Pyridin wie das Naphtalin zum Benzol (s. u. Constitution).

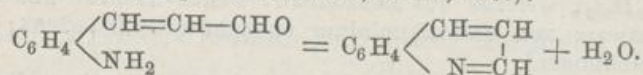
Bildung. 1. Durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen (daher im Steinkohlen- und Braunkohlentheer), und aus Alkaloiden nach S. 494. Das Cinchonin liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (*Gerhardt* 1842), das Chinin Methoxychinolin (S. 508).

2. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol entsteht *Chinolin* (*Skraup*, B. 14, 1002; M. f. Ch. 1, 316; 2, 141):

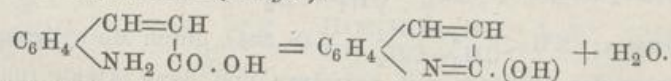


Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel und kann z. B. durch Arsensäure ersetzt werden. Als Zwischenproduct bei der Reaction ist Acrolein anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acrolein-anilin, $C_6H_5 \cdot N=CH-CH=CH_2$, zusammentritt. Die Homologen und Analogen des Anilins liefern bei entsprechender Reaction Homologe und Analoge des Chinolins. Bei Verwendung von Naphtylamin entstehen die complicirteren Naphtochinoline (s. u.).

3. Chinolin bildet sich aus o-Amidozimmtaldehyd durch Wasserabspaltung (*Baeyer* u. *Dreusen*, B. 16, 2207):



In analoger Weise entsteht aus o-Amidozimmtsäure das Carbo-styryl, = α -Oxychinolin (*Baeyer*):

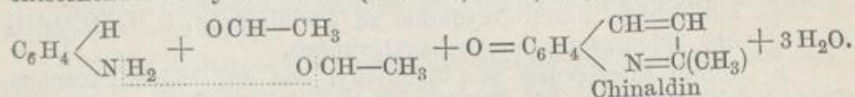


Historisch wichtig ist eine z. Th. analoge Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyryl (S. 431) durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und Reduction des gebildeten Dichlorchinolins, $C_9H_5NCl_2$, mittelst Jodwasserstoff (*Baeyer*, B. 12, 1320).

4. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paraldehyd) und Salzsäure entsteht α -Methylchinolin (Chinaldin) (Doebner und v. Miller):

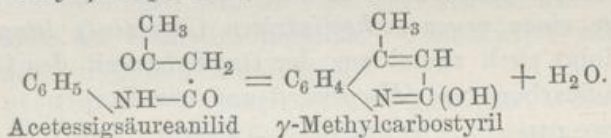


Zwischenproduct ist hierbei das aus Aldehyd und Anilin zuerst entstehende Aethylidenanilin (s. B. 24, 1720; 25, 2072):

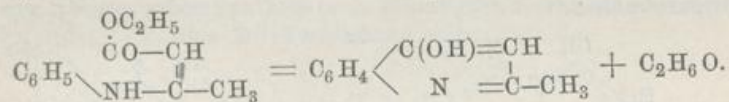


Auch hier sind wieder statt des Anilins die verschiedensten anderen primären aromatischen Amine verwendbar. Ferner können statt Paraldehyd andere Aldehyde in Reaction gebracht werden (B. 18, 3361); auch Ketone reagiren (s. z. B. B. 19, 1394).

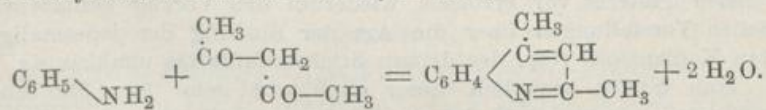
5. Anilin und Acetessigsäure vereinigen sich (über 110°) zu Acetessigsäureanilid, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus welchem durch Wasserabspaltung γ -Methyl- α -oxychinolin („Methylcarbostyryl“ oder „ α -Oxy- γ -lepidin“) entsteht (Knorr, A. 236, 75):



Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester kann auch (unter 100°) in der Art erfolgen, dass β -Phenylamidocrotonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, entsteht, welcher durch Erhitzen γ -Oxychinoldin liefert (Conrad-Limpach, B. 20, 944):

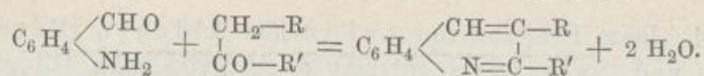


Analog dem Acetessigester condensiren sich mit Anilin auch β -Diketone oder β -Ketoaldehyde, ferner auch Gemische von Ketonen und Aldehyden, oder von Aldehyden, welche unter sich condensirt β -Diketone oder β -Ketoaldehyde bilden (S. 230; C. Beyer, B. 20, 1767). Mit Acetylaceton entsteht z. B. α - γ -Dimethylchinolin:



Diese Reactionen sind nahe verwandt mit den sub 4. besprochenen.

6. o-Aminobenzaldehyd vermag sich mit Aldehyden und mit Ketonen unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge zu condensiren unter Bildung von Chinolinderivaten (Friedländer, B. 15, 2574; 16, 1833, 25, 1752):



Mit Aldehyd entsteht Chinolin, mit Aceton Chinaldin.

Auch Acetophenon, Acetessigester, Malonsäureester, Diketone etc. und andererseits Anthranilsäure reagieren in diesem Sinne.

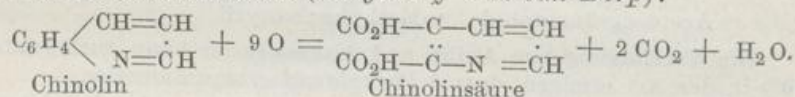
7. Chinolin entsteht beim Ueberleiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (*Königs*); ferner

8. aus Acridin durch Oxydation zu Acridinsäure, $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (S. 510), und Eliminirung der Carboxylgruppen.

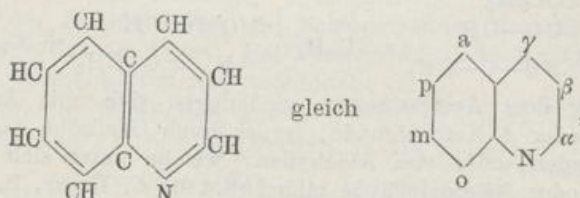
9. Durch Einwirkung von Jodmethyl etc. auf Indole entstehen Dihydrochinolinderivate (*E. Fischer u. Steche*, A. 242, 348), die umgekehrt wieder in Indole und Jodmethyl spaltbar sind.

10. Weitere Synthesen: B. 18, 1460, 2632, 2975; 27, R. 628.

Constitution. Obige Bildungsweisen (zumal 3. und 6.) ergeben, dass das Chinolin ein *Ortho-Biderivat* des Benzols ist und seinen Stickstoff direct an den Benzolkern gebunden enthält. Ferner geht aus ihnen hervor, dass die drei eintretenden Kohlenstoffatome mit diesem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings *einen neuen sechsgliedrigen (Pyridin-) Ring bilden*. Letzteres folgt auch zumal aus der Oxydirbarkeit des Chinolins zu Pyridindicarbonsäure (*Hoogewerff* und *van Dorp*):



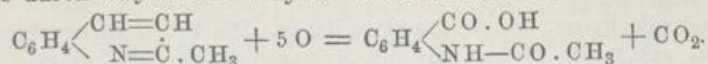
Man hat daher folgende Constitutionsformel resp. folgendes Bildungsschema:



von denen letzteres vor ersterem wiederum den Vorzug besitzt, von speciellen Vorstellungen über die Art der Bindung der jedesmaligen vierten Kohlenstoff- resp. der dritten Stickstoffaffinität unabhängig zu sein. Man nimmt bezüglich dieser auch wohl eine der *Claus'schen* Benzolformel entsprechende Art der Bindung an (S. 332, vgl. a. S. 497).

Das Chinolin ist daher dem *Naphtalin* völlig *analog* constituirt und aus diesem durch Austausch von CH gegen N, oder durch „*Condensation*“ eines *Pyridin-* und eines *Benzolkerns* entstanden zu denken.

Bei der Oxydation der Chinolinderivate erweist sich der Benzolkern meist als weniger beständig wie der Pyridinkern. Es zeigt dies das Beispiel des Chinolins selbst, dessen Benzolkern bei der Oxydation zu Pyridindicarbonsäure (S. 500) zerstört wird. α -Methylchinolin giebt indess durch Oxydation Acetyl-o-Amidobenzoësäure:

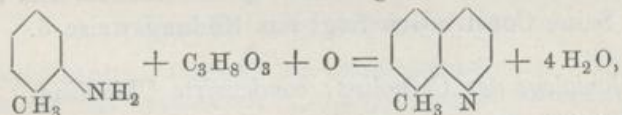


Oxydationsgesetzmässigkeiten bei Chinolinderivaten: *W. v. Miller*, B. 23, 2252; 24, 1900.

Der Pyridinkern des Chinolins ist leichter hydrirbar wie der Benzolkern; das Chinolin wird leicht, z. B. durch Zinn- und Salzsäure, in Tetrahydrochinolin verwandelt, aber schwer weiter reducirt, bis zum Chinolindekahydrür.

Man bezeichnet die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, vom Stickstoff aus gezählt, mit α , β , und γ , die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns mit o, m, p und a (Ana); oder auch erstere mit Py-1, -2, -3, letztere als B-1, -2, -3, -4 (*Baeyer*, B. 17, 960). Da keines dieser Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch gebunden ist, so sind der Theorie nach je sieben *Monoderivate* des Chinolins möglich. Thatsächlich sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren dargestellt.

Die Stellung der Substituenten ergibt sich: a) aus der Natur des durch Oxydation entstehenden Products (z. B. giebt eine B-Chinolin-carbonsäure [d. h. eine solche, deren Carboxyl an den Benzolkern gebunden ist] Pyridindicarbonsäure, eine Py-Carbonsäure hingegen [Carboxyl an den Pyridinkern gebunden] Pyridintricarbonsäure); b) aus der Synthese der betreffenden Verbindung. Das aus o-Toluidin nach der *Skraup'schen* Synthese (s. o. Bildungsw. 2) entstehende Methylchinolin muss z. B. eine B-1-Verbindung sein:



während das m-Toluidin ein B-2- oder B-4-, das p-Toluidin ein B-3-methylchinolin („Toluchinolin“) liefern muss.

Chinolin.

Chinolin, *Leukolin*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (*Runge* 1834). Findet sich auch im Stuppfett von Idria. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem, charakteristischem Geruch. S.-P. 236°. Einwerthige Base. Bildet ein schwer lösliches Bichromat, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2, \text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ (gelbrothe Nadeln). Antifebriles Mittel.

Ueber quaternäre Chinolinammoniumbasen s. *Roser*, A. 282, 373.

Nascirender Wasserstoff führt das Chinolin in **Dihydrochinolin**, C_9H_9N (Sm.-P. 161⁰), dann **Tetrahydrochinolin**, $C_9H_{11}N$, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH-CH_2 \end{cases}$ (fl., S.-P. 245⁰), über. Dieselben liefern Nitrosamine

und sind alkylierbar, daher secundäre Basen. Die Tetrahydroverbindung zeigt in stärkerem Maasse als die Muttersubstanz fieberwidrige Wirkungen, besonders in Form ihres Methylderivates (**Kairolin**, B. 16, 739).

Dekahydrochinolin, $C_9H_7N \cdot H_{10}$, entsteht bei stärkerer Hydrirung des Chinolins. Krystalle, Sm.-P. 48⁰, S.-P. 204⁰, von betäubendem Coniingeruch. B. 27, 1458.

Durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht ein **Dichinolylin**, $C_9H_6N-C_9H_6N$, analog dem Diphenyl oder Dipyridyl (Blättchen oder Nadeln). Ferner vermag das Chinolin durch Polymerisation **Dichinolin**, $(C_9H_7N)_2$ (gelbe Nadeln), zu liefern.

Halogenderivate des Chinolins sind nach der *Skraup'schen* Reaction etc. dargestellt, desgleichen Nitrochinoline; durch Reduction entstehen aus ihnen *Amidochinoline*, $C_9H_6N(NH_2)$. Die Chinolinsulfosäuren geben beim Erhitzen mit Cyankalium *Cyanchinoline*.

Oxychinoline entstehen beim Schmelzen von Chinolinsulfosäuren mit Kali, ferner aus den *Amidophenolen* nach der *Skraup'schen* Reaction; sie enthalten in letzterem Falle das Hydroxyl im Benzolkern.

p-Methoxychinolin, *Chinanol*, $C_9H_6N(O \cdot CH_3)$, ist das Anisol der Chinolinreihe, und dem Chinolin sehr ähnlich. Bildung aus Chinin: S. 504; entsteht aus p-Anisidin nach *Skraup*. Seine Tetrahydroverbindung, **Thallin**, $C_9H_{10}N(O \cdot CH_3)$, ist ein Antipyreticum; desgl. das **Analgen** (o-Aethoxy-a-benzoylamido-chinolin).

Carbostyryl, α -**Oxychinolin**, $C_6H_4(C_3H_2N \cdot OH)$ (s. S. 504 Bildungsweise 3). Weisse Nadeln, welche in Alkali löslich sind und daraus durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Sm.-P. 198⁰ bis 199⁰. Seine Constitution folgt aus Bildungsweise 3.

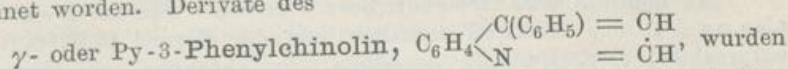
Homologe des Chinolins; condensirte Chinoline.

Chinaldin, α -**Methylchinolin**, $C_{10}H_9N$. Im Steinkohlentheer enthalten. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 246⁰, deren Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels entweder ein Benzol- oder ein Chinolinderivat giebt (s. S. 507).

Der Wasserstoff der Methylgruppe ist leicht beweglich; mit Phthalsäureanhydrid reagirt Chinaldin unter Bildung eines schönen gelben Farbstoffs: des **Chinolingelbs**, $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$ (B. 16, 2602). Bei Gegenwart von Chinolin wird Chinaldin durch Alkylierung und Behandlung mit Kali in (unbeständige) blaue Farbstoffe, die **Cyanine**, übergeführt.

γ -**Lepidin**, γ -**Methylchinolin**, Cincholepidin, $C_9H_6N(CH_3)$, und **p-Methoxylepidin**, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$, sind Spaltungsproducte des Cinchonins bezw. Chinins.

Die Methylchinoline sind isomer mit den Naphtylaminen. — Die aus dem Theer wie aus dem Thieröl isolirten *Homologen* des Chinolins sind als **Lepidin** (Iridolin), $C_{10}H_9N$, **Cryptidin**, $C_{11}H_{11}N$, etc. bezeichnet worden. Derivate des



wurden als Abbauproducte von Chinaalkaloiden und auch synthetisch erhalten. B. 27, 907; 3035.

Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, ein schöner gelber Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht, ist ein α -Amidophenyl- γ -Methylchinolin (B. 15, 1500).

Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$. Unterwirft man die beiden Naphtylamine der *Skraup'schen* Reaction, so erhält man die Naphtochinoline, feste Basen, welche sich vom Phenanthren durch Austausch von CH gegen N ableiten. Dieselben sind isomer mit Acridin (S. 510).

Anthrachinolin, $C_{17}H_{13}N$, entsteht analog aus Anthramin (S. 479). Farblose Blättchen. Es ist die Muttersubstanz des Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ (S. 481).

Chinolincarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren sind diejenigen, welche die Carboxylgruppen im Benzolkern enthalten.

Die **Cinchoninsäure**, $C_9H_6N(CO_2H)$, welche aus Cinchonin durch Oxydation mit Permanganat entsteht (Nadeln oder Prismen, Sm.-P. 254°), ist die γ -Chinolincarbonsäure. Von ihr leitet sich die

Chininsäure, $C_9H_5N(OCH_3).CO_2H$, ab, die durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure entsteht (gelbliche Prismen, Sm.-P. 280°).

Die α - β -Chinolindicarbonsäure, **Acridinsäure**, entsteht durch Oxydation des Acridins.

Dem Chinolin verwandte Basen.

Isochinolin, C_9H_7N , ist neben Chinolin im Steinkohlentheer aufgefunden und synthetisch u. a. aus Benzylaminoaldehyd, $C_6H_5-CH_2-NH-CHO$ (B. 26, 764), dargestellt worden. Fest; Sm.-P. 23°, S.-P. etwa 240°. Da es bei der Oxydation einerseits Cinchomeronsäure (β - γ -Py-dicarbonsäure), andererseits Phtalsäure

liefert, so besitzt es die Constitution:



Seine Synthese

aus β -Naphtochinon (B. 25, 1138, 1493; 27, 198) ist besonders interessant, da sie die nahen Beziehungen zwischen den verschiedenen Ring-systemen beweist. S. ferner B. 19, 2354; 21, 2299; 25, 733; 27, 1954.

Complicirtere Derivate des Isochinolins sind Narcotin (S. 518) und **Hydrastin**, $C_{21}H_{21}NO_6$, ein in den Wurzeln von *Hydrastis canadensis* vorkommendes Alkaloid, von mutterkornartiger Wirkung, dessen

oxydatives Abbauprodukt, **Hydrastinin**, $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$, in Form seiner Hydroverbindung auch synthetisch erhalten wurde (A. 286, 1; 249, 172 etc.).

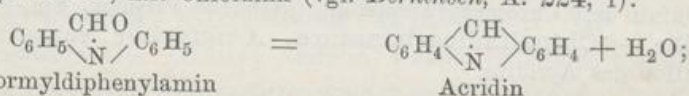
Mit dem Chinolin *verwandte* Basen, welche wiederum N statt CH, also zwei Atome Stickstoff enthalten und der Formel $C_6H_4(C_2H_2N_2)$ entsprechen, resp. Derivate derselben, sind bekannt, so *Cinnolin*-, *Chinazolin*-, *Chinoxalin*- und *Phtalazin*abkömmlinge (B. 16, 677; 17, 318, 724; 19, 1604; 20, R. 255, 630; 21, R. 571; 22, 2683; 26, 521).

Chinoxalin, *Chinazin*, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=CH \\ \diagdown N=CH \end{matrix}$, entsteht aus o-Phenylendiamin durch Einwirkung von Glyoxal. In ähnlicher Weise treten o-Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen, Ketonsäuren etc. zusammen, falls dieselben zwei benachbarte Carbonylgruppen enthalten (s. B. 25, 604, 2416; 24, 1870; ferner bei Phenazin, S. 512). Das Chinoxalin ist ein Chromogen.

B. Acridingruppe, $C_nH_{2n-17}N$.

Acridin, $C_{13}H_9N$ (*Gräbe* und *Caro*), eine in farblosen Nadeln krystallisierende und sublimierende, tertiäre Base, Sm.-P. 110°, ist im Rohanthracen des Steinkohlentheers, auch im rohen Diphenylamin vorhanden und durch eine intensiv reizende Wirkung auf Epidermis und Schleimhäute sowie durch die grünblaue Fluorescenz seiner verdünnten Salzlösungen charakterisirt.

Es entsteht synthetisch durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure (oder Chloroform), ferner von Formyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N \cdot CHO$, mit Chlorzink (vgl. *Bernthsen*, A. 224, 1):



Formyldiphenylamin

Acridin

ferner durch Erhitzen von o-Amidodiphenylmethan mit Bleioxyd (B. 26, 3086), und pyrogen aus o-Tolylanilin (B. 25, 1733). Durch Oxydation liefert es α - β -Chinolindicarbonsäure, erscheint mithin als ein Anthracen, in dessen Mittelgruppe CH durch N ersetzt ist.

Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$, analog Dihydroanthracen, aus Acridin durch Reduction entstehend und leicht wieder zu Acridin oxydirbar, weisse Nadeln, hat keine basischen Eigenschaften.

Acridon, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} C_6H_4$, das dem Hydroacridin entsprechende Keton, ist synthetisch dargestellt (A. 276, 35; B. 27, 3483 etc.). Gelbe Nadeln: die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Methyl-, Butyl-, Phenylacridin, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C^{(R)} \\ \diagdown N \end{matrix} C_6H_4$, **Acridin-carbonsäure**, **Naphtacridine** (Acridine, welche $C_{10}H_6$ statt C_6H_4 enthalten), etc. sind in analoger Weise synthetisch dargestellt worden.

Diamidodimethylacridin, *Acridingelb*, $C_{13}H_5(CH_3)_2N(NH_2)_2$, ein gelber, basischer Farbstoff, entsteht durch Condensation von Form-

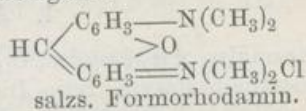
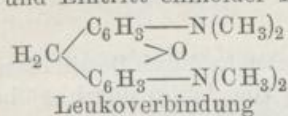
aldehyd mit m-Toluyldiamin, Abspaltung von Ammoniak und Oxydation der gebildeten Leukobase.

Chrysanilin, *Phosphin*, ein schöner, gelber Farbstoff, ist *Di-amidophenylacridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, da es durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol Phenylacridin liefert.

Acridin ist daher wie *Anthracen* ein *Chromogen* (S. 32).

Anhang: Diphenylenmethanoxydgruppe.

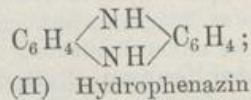
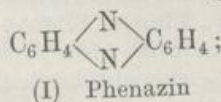
Dem Hydroacridin, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$, entspricht in der Zusammensetzung die sauerstoffhaltige Verbindung **Diphenylenmethanoxyd**, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ O \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$, welche synthetisch, ferner aus Euxanthon durch Destilliren über Zinkstaub darstellbar ist (Blättchen, Sm.-P. 98,5⁰). Dieselbe ist einerseits die Muttersubstanz des Xanthon (S. 452) und des davon sich ableitenden Euxanthon, andererseits der Rhodamine und Fluoresceine. Sein **Tetramethylamidoderivat** entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethylamidodioxydiphenylmethan und darauf folgende intramoleculare Wasserabspaltung (Ringbildung) und ist die Leukoverbindung des **Formorhodamins**, *Pyronins*, $C_{17}H_{19}N_2OCl$, in das es durch Oxydation und Eintritt chinoider Bindung übergeht:



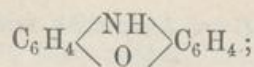
Von diesem Farbstoff leiten sich weiter Benzo-, Succino- und Phtalorhodamine (S. 464) ab. Auch das S. 463 besprochene Fluoran und somit dessen Derivate: Fluorescein etc. gehören hierhin.

C. Azine, Oxazine und Thiazine.

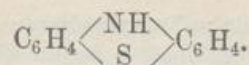
Im Anthracen bezw. Hydroanthracen sind zwei Benzolreste durch zwei (CH)- bezw. (CH₂)-gruppen, im Acridin analog durch eine (CH)-gruppe und ein Stickstoffatom, bezw. im Hydroacridin durch eine (CH₂)- und eine (NH)-gruppe, stets in Ortho-stellung zu einander, verbunden. Eine solche Verknüpfung zweier Benzolreste kann nun auch durch zwei orthoständige Stickstoffatome bezw. Imidgruppen:



ferner durch eine Imidgruppe und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bewirkt werden:

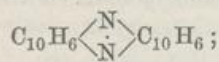


(III) Phenoxazin

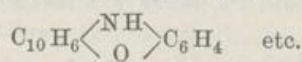


(IV) Phenthiazin (Thiodiphenylamin).

In diesen Verbindungen können dann die Benzolreste wieder durch Naphtalinreste ersetzt werden unter Bildung von z. B.:



Naphtazin



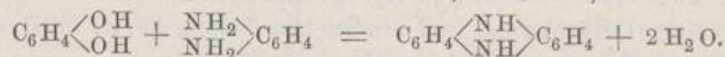
Naphtophenoxazin

Die Verbindungen II bis IV vom Typus des Hydroanthracens gehen durch Eintritt von zum Stickstoff para-ständigen Amido- (Alkylamido-) oder (bezw. und) Hydroxyl-gruppen in die Leukoverbindungen von Farbstoffen über. Die Farbstoffe selbst entstehen daraus dann durch Oxydation ($-\text{H}_2$), so dass die von (II) abgeleiteten Farbstoffe auch als Amido-(Oxy-)Phenazine erscheinen. Es leiten sich so ab vom Phenazin bzw. Hydrophenazin die (monoamidirten) Eurhodine und (diamidirten) Toluylenrothfarbstoffe, ferner die Safranine und Induline; vom Naphtophenoxazin das Nilblau, vom Phenthiazin die Thioninfarbstoffe.

1. Azine.

Phenazin, *Azophenylen*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts, beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren und durch Oxydation seiner Hydroverbindung (s. u.).

Lange, hellgelbe Nadeln, Sm.-P. 171° , von grosser Sublimationsfähigkeit. In kaltem Alkohol wenig löslich; leicht in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür grün gefällt. Durch Reduction mit Schwefelammon entsteht das farblose **Hydrophenazin**, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, leicht oxydirbare Blättchen, synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin erhältlich (B. 19, 2206):



Gemäss der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{N} \\ \text{N} \rangle \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ kann das Phenazin auch als Derivat des (unbekannten) Ortho-Benzochinons, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{O} \\ \text{O} \rangle \end{array}$, aufgefasst werden, in welchem die beiden Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome des Ringes gebunden sind (vgl. Chinon, S. 405). Phenazin steht auch in naher Beziehung zu Chinoxalin (S. 510).

Naphtophenazin, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \langle \text{N}_2 \rangle \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, entsteht durch Einwirkung von Säuren auf die von Phenyl- β -naphtylamin derivirenden Azofarbstoffe (B. 20, 571). Citronengelbe Krystalle, sublimirbar.

Naphtotolazin, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \langle \text{N}_2 \rangle \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$, ist sehr ähnlich.

Isomere Naphtazine, $C_{20}H_{12}N_2$: vgl. A. 237, 327; 272, 307; B. 26, 183.

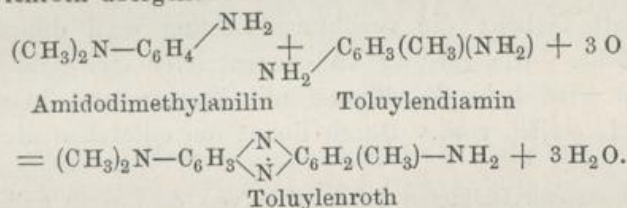
Eurhodin, Amidonaphtotolazin, $H_2N \cdot C_{10}H_5 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$, wird durch Erhitzen von α -Naphtylamin mit o-Amidoazotoluol in Phenollösung gewonnen. Goldglänzende Krystalle, in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz, in verdünnter Salzsäure roth löslich (B. 19, 441; 21, 2418; 24, 1337). Beim Erhitzen mit Säure entsteht das basische und zugleich phenolartige

Eurhodol, $HO \cdot C_{10}H_5 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$ (gelbe Krystalle). Vgl. hierzu u. a. B. 24, 1337.

Phenyleurhodin, $C_6H_5 \cdot NH - C_{10}H_5 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$, entsteht durch Erhitzen des Eurhodins mit Anilin und salzsaurem Anilin.

o-Diamidophenazin, $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$, entsteht als salzsaures Salz (rothe Nadeln) durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid, B. 22, 355; ein heteronucleales Isomeres analog dem Toluylenroth (s. u.) aus Meta- plus Para-phenylendiamin (B. 23, 1852).

Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$ (Witt), Neutralroth. Durch Zusammenoxydiren von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin in der Kälte entsteht ein schön blauer Körper, das Toluylenblau, ein Indamin (s. S. 408), welches beim Kochen unter Wasserstoffabspaltung in Toluylenroth übergeht:



Analog sind andere ähnliche Verbindungen darstellbar. Das aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehende einfachste Toluylenroth [welches NH_2 statt $N(CH_3)_2$ enthält] giebt durch Diazotirung **Methylphenazin**, $C_6H_4 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$.

Ueber Tri- und Tetramidophenazin vgl. B. 22, 3039.

Alkyleurhodine, Rosinduline, Safranine, Induline.

β -Methyleurhodin, $HN=C_{10}H_5 \langle N(CH_3) \rangle C_6H_3(CH_3)$, ein „am Azinstickstoff alkylirtes“ Eurhodin, entsteht durch Erhitzen von α -Naphtylamin (in Phenollösung) mit Azofarbstoffen der Formel $R-N=N-C_6H_3(CH_3)-NH \cdot CH_3$ (aus Methyl-p-toluidin). Das salzsaure Salz färbt tannirte Baumwolle schön gelbroth. Ihm analog zusammengesetzt ist das

α -Phenyl- β -methyleurhodin, $C_6H_5 \cdot N=C_{10}H_5 \langle N(CH_3) \rangle C_6H_3(CH_3)$, welches durch Behandlung von Phenyleurhodin (s. o.) mit Jodmethyl resultirt und roth färbende Sulfosäuren liefert.

Rosindulin, $\text{HN}=\text{C}_{10}\text{H}_5\langle\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\rangle\text{C}_6\text{H}_4$, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Benzol-azo- α -naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin in Alkohol, neben Phenylrosindulin. Liefert gelbroth-färbende Sulfosäuren.

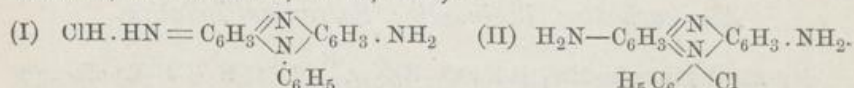
Phenylrosindulin, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3$, ist wie das analoge α -Phenyl- β -methyleurhodin ein rother, basischer Farbstoff und geht durch Sulfiren in werthvolle, orseillerothe Wollfarbstoffe (*Azocarmin*) über (*C. Schraube*; vgl. *O. Fischer* und *Hepp*, B. 23, 838; A. 256; 262; 266; 272, 306).

Amido- β -methyleurhodin, $\text{HN}=\text{C}_{10}\text{H}_5\langle\text{N}(\text{CH}_3)\rangle\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$, ist analog wie β -Methyleurhodin darstellbar und ein den Safraninen sehr ähnlicher, rother, basischer Farbstoff.

Safranine. Als Safranine im engeren Sinn bezeichnet man Farbstoffe, welche durch Oxydation eines Gemisches der Salze von 1 Mol. eines p-(Phenylen)diamins, 1 Mol. eines primären und 1 Mol. eines zweiten Monamins (dessen Parastellung frei ist) entstehen.

Sie sind schön krystallisirende, metallisch grün glänzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche gelbroth bis roth und violett färben; die verdünnte Lösung wird durch Alkali nicht gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett, schliesslich roth. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen.

Die Leukoverbindungen leiten sich von dem noch unbekanntem *Phenyldihydrophenazin*, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\rangle\text{C}_6\text{H}_4$, durch Eintritt zweier Amidogruppen, je einer in Parastellung zur Imidgruppe, ab. Die Farbstoffe selbst als salzsaure Salze enthalten ein Molecül Salzsäure mehr und zwei Atome Wasserstoff weniger, so dass z. B. das Phenosafranin wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel (I) besitzt („symmetrische Formel“, *A. Bernthsen*, B. 19, 2693):



Nach dieser Formel (I) enthalten die Farbstoffe „*parachinoide* Bindung“ und erklärt sich, dass sie nur eine diazotirbare Amidogruppe enthalten. Neben derselben ist auch die Formel (II) mit „*orthochoinoider* Bindung“ (vgl. die „*orthochoinoide*“ Formel des Phenazins, S. 512) und „*Azoniumgruppe*“, $\equiv\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$, ventilirt worden. Näheres vgl. u. a. B. 19, 2604, 2690, 2212, 3017, 3121; 28, 270, 1579; 29, 361, 1870 etc.

Phenosafranin, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$, entsteht aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, während das **Safranin T** des Handels, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}$, homolog ist.

Tolusafranin, $C_{21}H_{21}N_4Cl$, analog aus $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ 1,2,4 und 2 Mol. $C_6H_4(CH_3)NH_2$ zu erhalten. Siehe B. 16, 472 etc.

Durch Diazotiren und Kuppeln mit β -Naphtol in ätzalkalischer Lösung entstehen aus den Safraninen die **Safranin-azo-Naphtole**, z. B. $C_{20}H_{16}N_3 \cdot N=N-C_{10}H_6 \cdot OH$, die sich mit 1 Mol. Salzsäure zu löslichen Salzen, blauen werthvollen Farbstoffen, „**Indoinblau**“, vereinigen.

Aposafranin, $C_{18}H_{14}N_3Cl$, entsteht aus Phenosafranin durch Austausch von NH_2 gegen H nach Griess. Rother Farbstoff. Wird durch heisse, verdünnte Natronlauge in

Benzolindon, $C_{18}H_{12}N_2O$, *Aposafranon*, übergeführt (metallglänzende Blättchen); dies durch Erhitzen mit Zinkstaub in Phenazin, mit Anilin in Benzolindulin (s. u.).

Mauvein, Phenylsafranin, $C_{21}H_{20}(C_6H_5)N_4Cl$, ist der erste, technisch (von *Perkin* 1856) dargestellte Anilinfarbstoff (rohes Anilinöl wird mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt).

Magdalaroth, $C_{30}H_{21}N_4Cl$, ist ein Safranin der Naphtalinreihe.

Indazin, $(CH_3)_2N-C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix} \begin{matrix} N \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown C_6H_3 \\ \diagup N \end{matrix} C_6H_5$, durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin dargestellt, ist ein blauer basischer Farbstoff (A. 262, 263).

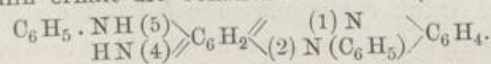
Die **Induline** und **Nigrosine** sind violettrothe bis blaue und schwarze Farbstoffe, welche u. a. durch Erhitzen von Amidoazobenzol oder Azobenzol mit salzsauren Anilinen („**Indulinschmelze**“) entstehen und theils in spritlöslicher Form, theils als wasserlösliche Sulfosäuren zur Verwendung gelangen.

Als Zwischenproducte treten bei ihrer Darstellung Parachinonanilide auf, z. B. **Azophenin**, Dianilidochinondianil (S. 410, B. 21, 676; *Witt*, B. 20, 2659), indem die Azoverbindungen durch Reduction Paradiamine bilden und zugleich oxydirend wirken (*O. Fischer*, *Hepp*, B. 25, 2731; vgl. a. S. 383).

Benzolindulin, $C_{24}H_{18}N_4$, *Anilinoaposafranin*, ist das einfachste Indulin. Sm.-P. 125°. Entsteht in der — bei möglichst niedriger Temperatur geleiteten — „**Indulinschmelze**“ (s. o.) in kleinerer Menge, ferner aus Aposafranin durch Erhitzen mit Anilin. Bildet rothviolette, wasserlösliche Salze.

Von ihm leiten sich durch weiteren Eintritt von Phenyl- und Amidophenylgruppen die complicirteren und blauerer Induline, **Phenylindulin**, $C_{30}H_{22}N_4$, **Amidophenylindulin**, $C_{30}H_{23}N_5$, **Spritindulin**, $C_{36}H_{27}N_5$ (?) etc., ab, deren Sulfosäuren u. a. die „**Echtblau**“ des Handels bilden.

Durch Erhitzen von Benzolindulin mit alkoholischer Barytlösung entsteht Benzolindon (s. o.). Die Induline sind daher Phenazinderivate; das Benzolindulin erhält die Constitutionsformel (*Kehrmann*):



Vgl. B. 26, 1655; A. 272, 306; B. 28, 1709, 2283 etc.

516 XXXV. Alkaloide complicirterer Constitution.

Anilinschwarz, ($C_{30}H_{27}N_5$?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird direct auf der Faser erzeugt; für sich dargestellt ist es ein dunkles, amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

2. Oxazine.

Phenoxazin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_4$, entsteht durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Amidophenol. Blättchen, sublimirbar.

Nilblau, $HN=C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_3-N(C_2H_5)_2$, HCl, dessen Leukobase ein diäthylirtes Diamidonaphtophenoxazin ist, entsteht durch Ueberführung von Diäthyl-m-amidophenol in seine Nitroverbindung und Erhitzen derselben mit α -Naphtylamin. Prächtig grünblauer, basischer Farbstoff.

Gallocyanin, $C_{15}H_{13}N_2O_5Cl$, ein wie Alizarin beizenfärbender, blauvioletter Farbstoff, wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure gewonnen.

3. Thiazine (Thioninfarbstoffe).

Phenthiazin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{matrix} C_6H_4$, Thiodiphenylamin. Vgl. S. 370. Giebt durch Nitriren und Reduciren

Diamidothiodiphenylamin, **Leukothionin**, $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$, die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren

Thionin, $C_{12}H_9N_3S$, dessen salzsaures Salz das Lauth'sche Violett bildet.

Methylenblau (*Caro* 1876), $N \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3-N(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3=N(\text{CH}_3)_2 \end{matrix} Cl$, gleich

$C_{16}H_{18}N_3S Cl$, ein zumal für Baumwolle sehr werthvoller, blauer Farbstoff, entsteht durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff, ferner aus letzterer Base durch Oxydation bei Gegenwart von unterschwefliger Säure zu

Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, $C_6H_3(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$, Paarung derselben durch Oxydation mit Dimethylanilin zum entsprechenden Indamin und Kochen des letzteren mit Chlorzink. Vgl. *Bernthsen*, A. 230, 73; 251, 1.

XXXV. Alkaloide complicirterer oder unbekannter Constitution.

Die in der Natur vorkommenden Alkaloide sind theils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, theils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und krystallisirbar, und nicht unzersetzt flüchtig

(Strych
Reagen
Jodque
mit Sa
säure

D
wirksa
gezeic
und A
Bellad
darste
halten
Comb
welch
(Merl

H₂

H

Hypot

I
nen S
wird,
aufspa
3108;
einer
und in

I
mit l
n-Met
bindun
schied

Baryt
secun
ein K
des H