

in schönen, metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. Die daraus erhaltene Base erwies sich als Diamidophenazin.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$ |
|---|----------|----------------------------|
| N | 26.1 | 26.6 pCt. |

3 Theile salzsaures Amidoazobenzol wurden mit 1 Theil Orthoamidophenol und 20 Theilen 75procentiger Essigsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das abgeschiedene Reactionsproduct gab bei der Sublimation einen grünen Dampf und rothe Krystallprismen, welche sich in Säuren mit blauer Farbe lösen und schön grüne Fluorescenz zeigten. Kein Zweifel, dass hierbei Triphendioxazin entstanden war!

Erlangen und Biebrich.

452. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Fluorindine.

(Eingegangen am 15. August.)

Seitdem es durch unsere Versuche vollkommen klar gestellt ist, dass das Azophenin als Dianilidochinondianil von symmetrischer Stellung der Anilidogruppen zu betrachten ist¹⁾, musste der Blick auch auf jene merkwürdige Klasse von Körpern gelenkt werden, welche H. Caro mit dem treffenden Namen »Fluorindine« bezeichnet hat.

Sie entstehen theils durch Einwirkung von Hitze auf Azophenin (O. N. Witt), theils durch Einwirkung von salzsaurem *o*-Phenylen-diamin auf dessen rothes Oxydationsproduct (H. Caro, siehe dessen Indulinartikel in Fehling's Handwörterbuch). Sie entstehen ferner bei allen Indulinschmelzen bei erhöhter Temperatur, und fast alle von uns bisher untersuchten Indulinbasen, wie $C_{24}H_{18}N_4$, $C_{36}H_{27}N_5$ etc. geben beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fluorescirende Substanzen dieser Klasse.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution dieser Körper ist bisher nichts bekannt geworden. Wir haben daher deren Studium aufgenommen.

I. Fluorindin aus Azophenin.

Dasselbe bildet sich beim andauernden Erhitzen des Azophenins, wobei als Zwischenproduct ein violetter Farbstoff bemerkt wird, es

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 257.

bildet sich ferner, wie wir gefunden haben, beim Erhitzen des Azophenins mit 2 bis 3 Theilen Zinkstaub, wobei dasselbe, allerdings in geringer Ausbeute, in schönen cantharidengrünen Nadeln erhalten wird. Durch seine schwere Löslichkeit ist dasselbe leicht zu isoliren. Das Umkrystallisiren geschieht entweder durch tagelanges Auslaugen des Körpers mit Alkohol und Benzol im Extractionsapparat, oder aus siedendem Naphtalin.

Das so erhaltene reine Fluorindin aus Azophenin ist fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Chloroform, ertheilt aber dem Alkohol eine prächtige Fluorescenz. Die roth violette Lösung erscheint im auffallenden Lichte prächtig feuerroth (Magdalarothartig), während auf Zusatz von Säuren eine grünblaue Lösung entsteht mit prächtiger braunrother Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, bei höherer Temperatur sublimirt der Körper theilweise unter Ausstossung eines blauvioletten Dampfes.

Das Fluorindin gehört zu den schwerstverbrennlichen Substanzen, denen wir bisher begegnet sind, und verbrennt nur im Sauerstoffstrome.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{30}H_{20}N_4$ |
|---|----------|------|----------------------------|
| C | 82.2 | 82.1 | 82.5 pCt. |
| H | 5.4 | 5.3 | 4.6 » |
| N | — | — | 12.9 » |

Der Stickstoffgehalt fiel in Folge der ungenügenden Verbrennbarkeit stets um 0.8—1 pCt. zu niedrig aus.

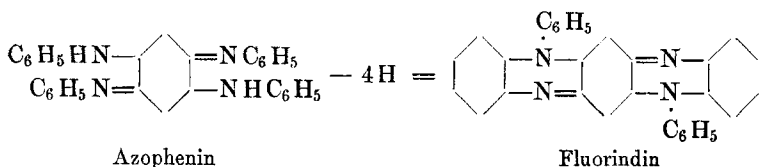
Die Salze, welche leicht dissociiren, krystallisiren meist in bronceglänzenden Blättchen, sind in Wasser unlöslich und nur sehr schwerlöslich in Alkohol und zwar mit blauer Farbe. Man erhält sie durch Auskochen des Fluorindins mit Alkohol und der entsprechenden Säure.

Das schön krystallisirende Golddoppelsalz, welches bronceglänzende Blättchen bildet, wurde erhalten durch Auskochen der Base mit verdünntem Alkohol und Salzsäure und Eingiessen der heissen Lösung in kochende Lösung von Goldchlorid in verdünntem Alkohol.

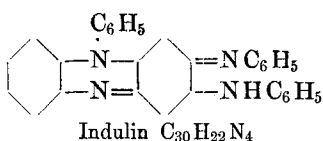
| | Gefunden (lufttrocken) | | Berechnet für $C_{30}H_{20}N_4HCl + AuCl_3 + H_2O$ |
|----|------------------------|------|---|
| C | 45.4 | — | 45.3 pCt. |
| H | 3.9 | — | 2.9 » |
| Au | 24.2 | 24.2 | 24.7 » |

Das Fluorindin ist ein ungemein beständiger Körper, welcher der Einwirkung von concentrirter Salzsäure selbst bei 250° widersteht, auch von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 200° nur theilweise verändert wird.

Diese Eigenschaften, im Verein mit den Resultaten der Analyse, machen für das Fluorindin aus Azophenin die folgende Bildung sehr wahrscheinlich:



Das Fluorindin ist demnach ein Abkömmling des Triphenazins, dessen enorme Beständigkeit durch die eigenthümliche Verkettung des Moleküls bedingt ist. Der Farbstoffcharakter ist nur schwach ausgeprägt wegen der geringen Basicität der Verbindung. Die Annahme obiger Constitutionsformel steht im befriedigenden Einklang sowohl zur Bildung des Fluoridins als auch zu seinen Eigenschaften, sowie zu seinen Beziehungen zur Indulingruppe. Der als Zwischenproduct bei der Fluorindinbildung auftretende violette Farbstoff dürfte das Indulin $C_{30}H_{22}N_4$ von folgender Constitution



sein.

II. Fluorindin aus Diamidophenazin.

Wie bereits erwähnt, hat H. Caro die Bildung eines dem Fluorindin aus Azophenin nahestehenden Körpers beobachtet, welcher entsteht, wenn salzsaures Orthophenylendiamin mit dessen rothem Oxydationsproduct erhitzt wird. Wir können dies vollkommen bestätigen und wollen noch erwähnen, dass derselbe Körper auch aus salzsaurem Orthophenylendiamin mit dessen Base, sowie auch in kleinen Mengen beim Erhitzen des salzsauren Diamins mit Anilin entsteht. Seitdem wir das rothe Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins als Diamidophenazin erkannt haben, war die Deutung dieses Vorganges leicht.

4 Theile salzsaures Diamidophenazin wurden mit 3 Theilen *o*-Phenylendiamin verrieben und in ein auf 170° erhitztes Oelbad gebracht; die Temperatur wurde dann rasch auf 200—210° gesteigert und bei dieser Temperatur 10—15 Minuten gehalten. Die Masse war ein schwarzes zusammengebackenes Pulver, welches zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht wurde, wobei das schwefelsaure Salz des neuen Fluorindins als grünliches Pulver zurückblieb. Daraus wurde durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak die Base als braunviolett Pulver gewonnen. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, lässt sich aber durch tage-

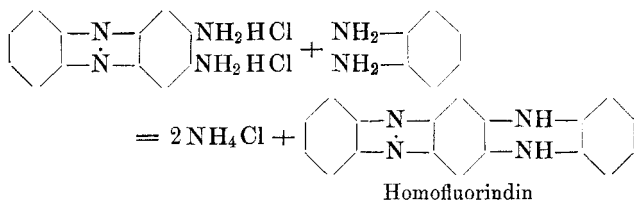
langes Extrahiren mit Benzolalkohol in Lösung bringen und scheidet sich daraus in feinen grünlänzenden Blättchen ab. Sie löst sich in Alkohol sehr schwer, mit rothvioletter Farbe und ertheilt diesem Mittel eine prächtige gelbrothe Fluorescenz. Die Lösungen der Salze sind schön blau und fluoresciren sehr stark braunroth. Es gleicht im Uebrigen vollkommen dem Fluorindin aus Azophenin.

| | Gefunden (bei 140 ⁰ getrocknet) | Ber. für C ₁₈ H ₁₂ N ₄ |
|---|---|---|
| C | 75.75 | 76.05 pCt. |
| H | 4.58 | 4.23 » |
| N | 18 | 19.7 » |

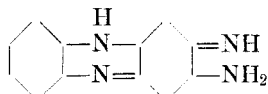
Auch hier gab der Stickstoff keine genügenden Werthe.

Wir wollen diesen Körper Homofluorindin nennen.

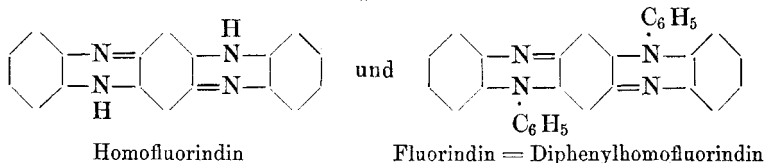
Seine Bildung erklärt sich in folgender Weise:



Seine Beziehungen zum Fluorindin werden noch klarer, wenn man die Substanz von der tautomeren Form des Diamidophenazins ableitet. Wir glauben nämlich, dass das Diamidophenazin auch die Form



annehmen kann, da die bisher erzielten Untersuchungen noch nicht genügend zwischen diesen Formeln die Entscheidung zulassen. Wahrscheinlich sind beide Formeln tautomer. Das Homofluorindin würde dann vollkommen dem Fluorindin analog erscheinen, wie die Nebeneinanderstellung beider Körper deutlich zeigt:



Die Fluorindine kommen daher auch in Beziehung zum Triphenyldioxazin von Seidel¹⁾ und verhalten sich zu dieser Substanz wie Phenazin zum Phenoxazin.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 182.

Die folgende Abhandlung von James Leicester, welche auf unsere Veranlassung unternommen wurde, zeigt, dass Fluorindin-abkömmlinge auch aus Chinonen und Orthodiaminen entstehen können. Wir hatten diese und ähnliche Körper aus Diaminen und Chinonen schon vor längerer Zeit dargestellt, sind aber in einem Theile derselben durch die letzte Publication von Fr. Kehrmann¹⁾ überholt worden.

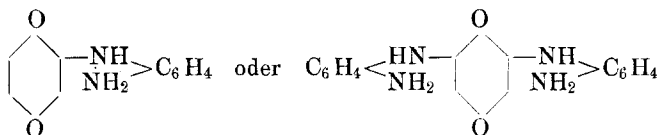
Hrn. Dr. Max Busch sind wir für Unterstützung der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Versuche zu Dank verpflichtet.

453. James Leicester: Ueber die Einwirkung von Chinonen auf *o*-Diamine und Orthonitranilin resp. Nitroparatoluidin.

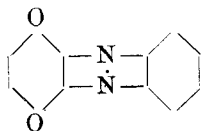
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

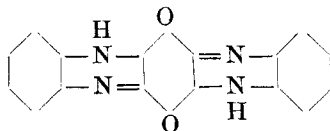
Bekanntlich wirkt Chinon auf Anilin ein unter Bildung von Chinon-anilid, dessen Constitution jetzt vollkommen sicher ist. Bei einer analogen Einwirkung von Chinonen auf Orthodiamine sollte man demgemäss Körper von folgenden Formeln erwarten:



oder es konnte der Process direct zu Chinonphenazinen resp. Chinon-fluorindinen führen:



Chinonphenazin



Chinonhomofluorindin

Die Einwirkung von Chinon auf Orthophenylendiamin führt in der That zu einem schwer trennbaren Gemenge von Substanzen, so dass ich, um die Reaction verfolgen zu können, auf Veranlassung von Prof. O. Fischer zunächst die Einwirkung von Chinonen auf Orthonitrobasen studirt habe.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2446.