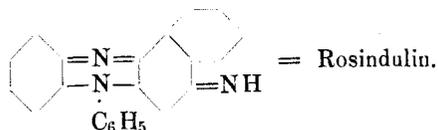


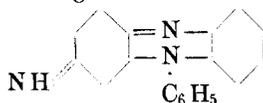
122. Otto Fischer und Eduard Hepp:  
Zur Kenntniss der Induline.

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer demnächst in Liebig's Annalen erscheinenden Abhandlung haben wir den Beweis gebracht, dass dem einfachsten Indulin der Naphtalinreihe die folgende Constitution zukommt:



Es war demgemäss in der Benzolreihe ein Indulin,  $C_{18}H_{13}N_3$  zu erwarten, welchem die analoge Constitutionsformel



zugetheilt werden müsste. Wir glauben nun diese für die Induline typische Substanz in Händen zu haben und wollen uns durch diese vorläufige Mittheilung das Studium derselben reserviren.

Vor Kurzem wurde den Höchster Farbwerken ein Patent <sup>1)</sup> ertheilt, worin ausführlich ein bisher unbekanntes blauvioletttes Indulin,  $C_{24}H_{18}N_4$ , beschrieben wird. Die mitangeführten Analysen lassen dieses Indulin, dessen Salze wasserlöslich sind, als ein neues Individuum mit Sicherheit erkennen.

Das wasserlösliche Indulin,  $C_{24}H_{18}N_4$ , bildet sich bei der Amidoazobenzolschmelze, wenn bei Gegenwart von reichlichen Mengen salzsauren Anilins nur kurze Zeit bis zum Eintritt der Indulinbildung erhitzt wird.

In analoger Weise lässt sich das neue Indulin,  $C_{18}H_{13}N_3$  <sup>2)</sup>, gewinnen.

Wir erhitzen ein Gemenge von 160 g Amidoazobenzol, 400 g Anilin und 320 g salzsaurem Anilin bis zum Eintritt der Blaufärbung. Das Gemisch beginnt bei etwa 130° lebhaft zu reagiren und färbt sich intensiv blau. Es wurde dann noch etwa 10 Minuten die Temperatur der Schmelze auf 160° gehalten, dann mit der theoretischen Menge Soda versetzt und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Den Rückstand kochten wir mit 1½ L 30 procentiger Essigsäure aus, filtrirten von ungelösten Producten heiss ab und liessen das essigsäure Filtrat langsam abkühlen.

<sup>1)</sup> D.-R.-P. No. 50534.

<sup>2)</sup> Mit dem von Nietzki und Otto (diese Berichte XXI, 1591) aus Phenosafranin gewonnenen Product  $C_{18}H_{13}N_3$  hat unsere Base nichts zu thun.

Nach mehrtägigem Stehen schied sich aus der Essigsäure eine beträchtliche Menge eines krystallinischen, broncefarbenen Niederschlages ab, welcher das Acetat des Indulins,  $C_{24}H_{18}N_4$  enthält. Die Mutterlauge desselben wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt und schied einen blauen, amorphen Niederschlag ab, welcher ein Gemenge des salzsauren Indulins  $C_{18}H_{13}N_3$  mit dem Indulin  $C_{24}H_{18}N_4$  bildet.

Wir stellten uns daraus die Basen dar, trockneten sorgfältig und lösten dieselben in heissem Benzol. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirte zuerst das viel schwerer lösliche Indulin  $C_{24}H_{18}N_4$  aus, später das andere. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Benzol gewannen wir das neue Product in prächtigen, grünschillernden Nadeln, welche bei  $135^{\circ}$  schmelzen, sich in Aether, Benzol und säurefreiem Alkohol mit fuchsinrother Farbe lösen. Die essigsäure Lösung der Base ist rothviolett; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure blauviolett. Das salzsaure, schwefelsäure und salpetersäure Salz sind in warmem Wasser leichtlöslich und färben die Faser rothviolett an. Analysirt wurde die Base, ferner das salzsaure Salz,  $C_{18}H_{13}N_3 \cdot HCl$ , dann das salpetersäure Salz,  $C_{18}H_{13}N_3 \cdot HNO_3$ , und das Golddoppelsalz. Wir werden diese Analysen in Liebig's Annalen ausführlich bringen. Mit concentrirter Salzsäure auf  $150^{\circ}$  unter Druck erhitzt, spaltet sich Ammoniak ab und bildet sich ein neuer Farbstoff, wahrscheinlich  $C_{18}H_{12}N_2O$ , dessen Lösungen rothstichiger sind, als die des Indulins und dessen Base eine schöne braunrothe Fluorescenz zeigt.

Gelingt es, das Indulin  $C_{18}H_{13}N_3$  auf Phenazin durch Abbau zurückzuführen, so dürfte damit die ganze Indulinfrage im Princip gelöst sein, denn alle anderen Induline der Benzolreihe leiten sich von diesem ab durch Eintritt von Anilidogruppen, oder durch Phenyliren oder drittens durch Eintritt von Resten des Paraphenylendiamins. Namentlich letzteres Product reagirt mit allen Indulinen äusserst leicht, wie dies ja auch von der Praxis längst erkannt wurde. Da nun bei der Amidoazobenzolschmelze sich beträchtliche Massen von Paraphenylendiamin bilden, welche beim längern Erhitzen der Schmelze wieder verschwinden, so ist es klar, dass dasselbe zur Bildung der blauen Induline mit verbraucht wird.

Wir konnten bei unserer oben geschilderten kurzen Amidoazobenzolschmelze grosse Massen des Diamins im reinen Zustande isoliren.

Wir haben uns ferner überzeugt, dass bei allen Indulinbildungen ein Zusatz von Paraphenylendiamin die Reactionstemperatur herabsetzt und die Schmelze rasch intensiv blau werden lässt. Während z. B. Azophenin mit Anilin und salzsaurem Anilin erst bei  $180^{\circ}$  unter Blaubildung einwirkt, tritt eine rasche Farbentwicklung schon bei  $140^{\circ}$  ein, wenn man der Schmelze Paraphenylendiamin zusetzt.

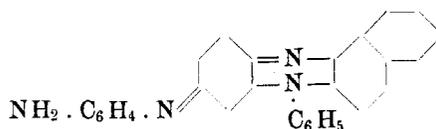
Mit diesem Diamin reagiren Azophenin, Anilidochinonanilid, ferner Anilidonaphtochinonanil, sowie Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin u. s. w. sehr leicht indulinbildend, wenn man diese Körper in alkoholischer Lösung mit Paraphenyldiamin und dessen salzsaurem Salz auf 150—170° erhitzt.

Es drängt sich nun die Frage auf, wie das Paraphenyldiamin auf die Induline einwirkt. Um hierfür Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir das leicht zugängliche Phenylrosindulin (siehe Liebig's Annalen) mit 2 Theilen Paraphenyldiamin und 1½ Theilen salzsauren Diamins in alkoholischer Lösung mehrere Stunden unter Druck auf 160° erhitzt. In der Röhre waren bronceglänzende Blättchen des Hydrochlorats eines neuen Rosindulins abgeschieden. Das Salz löst sich mit rothvioletter Farbe in warmem Wasser und ist auch in Alkohol leichtlöslich.

Die Base des Farbstoffs, aus der verdünnten alkoholischen Lösung des Salzes mit Natronlauge abgeschieden, bildet ein fast schwarzes Product, welches, aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, dunkle, bronceglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 247° bildet und in Alkohol mit mattvioletter Farbe löslich ist.

	Gefunden für die Base	Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>
C	81.3	81.5 pCt.
H	5.2	4.8 »
N	14.1	13.6 »
	100.5	

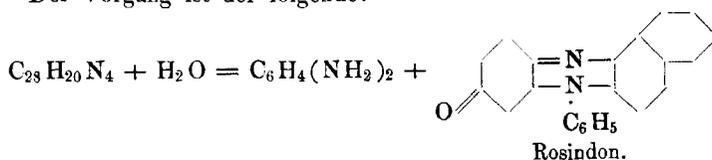
Die Substanz ist demnach Amidophenylrosindulin. Wir konnten leicht nachweisen, dass derselben die Constitution



zukommen muss.

Erhitzt man nämlich die Substanz mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Eisessig unter Druck auf 180°, so wird sie glatt in Paraphenyldiamin und Rosindon (siehe Liebig's Annalen) gespalten.

Der Vorgang ist der folgende:



Letzteres wurde in prächtigen rothen, goldglänzenden Blättchen gewonnen vom Schmelzpunkt 259°.

Wie man hieraus ersieht, wird durch das Paraphenyldiamin die Anilgruppe des Phenylrosindulins durch die Gruppe  $=\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$  ersetzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Diamins auf die Benzolinduline ein analoger Vorgang stattfindet. Durch den Eintritt des Paraphenyldiamins wird die Nüance nach Blau hingezogen und das Molekül basischer.

Wir hoffen bald die Indulinfrage im Zusammenhang behandeln zu können, und wollen nur noch anfügen, dass wir auch die von Caro <sup>1)</sup> entdeckten wasserlöslichen Induline in den Kreis der Untersuchung gezogen haben, welche entstehen, wenn salzsaures Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin in neutraler wässriger Lösung erhitzt wird.

Erlangen und Biebrich a/Rhein.

### 123. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydation des Orthophenyldiamins. II.

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa einem Jahre <sup>2)</sup> theilten wir mit, dass das Oxydationsproduct des *o*-Phenyldiamins mit Eisenchlorid ein Diamidophenazin sei, dessen Amidogruppen sich entweder in verschiedenen Benzolkernen oder in einem befinden könnten. Wir haben das Studium dieses Körpers weiter verfolgt und zunächst eine Revision der Analysen Wiesinger's <sup>3)</sup> bezüglich des salzsauren Salzes vorgenommen, die mit der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$  sich nicht vereinigen lassen. Wir fanden auch thatsächlich andere Werthe. Das salzsaure Salz, dem nach Wiesinger die Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$  zukommen sollte, besitzt thatsächlich die Zusammensetzung



Das Salz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein dargestellt und ergab:

Gefunden beim Trocknen im		Berechnet
Wasserstoffströme bei 110°		für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{HCl} + 3\text{a}$
$\text{H}_2\text{O}$	18.2	17.9 pCt.

<sup>1)</sup> Siehe dessen Artikel über Induline in Fehling's Handwörterbuch.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 355.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 224, 353.