

Wie man hieraus ersieht, wird durch das Paraphenylendiamin 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 Paraphenylendiamins 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 Orthophenylendiamins. 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*-Phenylendiamins 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.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4HCl$
C	58.49	58.4 pCt.
H	5.07	4.5 »
Cl	14.79	14.4 »

Für das schwefelsaure Salz, welches in chromsäureanhydrid-ähnlichen Nadeln krystallisirt, hat Wiesinger die Zusammensetzung  $C_{24}H_{18}N_6OH_2SO_4 + 3aq$  aufgestellt. Die von demselben gefundenen Werthe lassen sich jedoch auch mit der Formel  $(C_{12}H_{10}N_4)_2H_2SO_4 + 3aq$  in Einklang bringen.

In unserer letzten Mittheilung erwähnten wir des Diacetyldiamidophenazins. Wir haben neuerdings auch die Diformylverbindung dargestellt. Dieselbe wird durch mehrstündiges Kochen der Base mit concentrirter Ameisensäure und trockenem ameisensauren Natron als rothgelbe krystallinische, in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether u. s. w. sehr schwer lösliche Masse erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_2$
N	20.3	20.9 pCt.

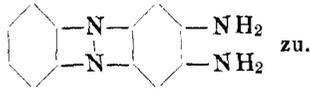
Constitution des Diamidophenazins. Die Bildung einer Diacetyl- und Diformylverbindung musste von vornherein dagegen sprechen, dass beide Amidogruppen in einem Benzolkern sich befinden, da man in diesem Falle bei der Einwirkung von Essigsäure oder Ameisensäure Anhydrobasen erwarten musste. Andererseits sprechen jedoch die folgenden Thatsachen für ein Orthodiamin. Zunächst gelang es niemals, durch salpetrige Säure eine normale Diazoverbindung zu erzeugen, dann giebt das salzsaure Diamidophenazin mit Benzaldehyd bei 100° schon Salzsäure ab (Ladenburg's Reaction der Orthodiamine), drittens gelang es, durch Einwirkung von Benzil ein Chinoxalin-derivat zu erhalten.

Benzil und Diamidophenazin. 1 g Diamidophenazin wurde mit 2 g Benzil und 20 g Alkohol etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht, darauf 5 g Eisessig zugesetzt und noch 1 Stunde das Kochen fortgesetzt. Nach längerem Stehen ist das Reactionsproduct in Form von tiefbraunen glänzenden Blättchen abgeschieden, die mit verdünntem Alkohol und Essigsäure gut ausgewaschen und dann durch häufiges Umkrystallisiren aus Toluol gereinigt wurden. Man erhielt so rothbraune metallglänzende Blättchen, welche sich beim Erhitzen zersetzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet, lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{16}N_4$
C	81.1	81.2 pCt.
H	4.4	4.2 »
N	14.9	14.6 »

Der Vorgang ist also  $C_{12}H_{10}N_4 + C_{14}H_{10}O_2 = C_{26}H_{16}N_4 + 2H_2O$ .

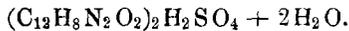
Durch diese Versuche ist bewiesen, dass das Diamidophenazin ein Orthodiamin ist, demselben kommt daher die Constitutionsformel



Diese ist auch in Uebereinstimmung mit den Ansichten von Kehrman<sup>1)</sup> und Nietzki<sup>2)</sup>, welche zwar directe experimentelle Beweise für die Constitution des Oxydationsproductes des Orthophenylendiamins nicht gebracht haben.

Dioxyphenazin,  $C_{12}H_8N_2O_2$ . Wird Diamidophenazin mit etwa 10 Theilen concentrirter Salzsäure unter Druck auf  $200^{\circ}$  erhitzt, so wird Ammoniak abgespalten und das Hydrochlorat des Dioxyphenazins in schönen braunrothen Krystallen abgeschieden. Dasselbe wird gereinigt durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ueberführung in das schön krystallisirte Sulfat, welches mehrere Male aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt werden muss, weil bei der Einwirkung der Salzsäure auf Diamidophenazin auch immer etwas Oxyamidophenazin entsteht, welches schwer zu entfernen ist.

Das so gebildete Sulfat besitzt die Zusammensetzung



Gefunden (bei $110^{\circ}$ getrocknet)		Berechnet
$H_2O$	6.9	6.5 pCt.
N	10.0	9.9 »

Das Dioxyphenazin wird aus dem Sulfat durch Sodalösung abgeschieden und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rothgelben Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welches auch bei  $100^{\circ}$  nur sehr langsam entweicht.

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}aq$
C	64.6	65.1 pCt.
H	4.3	4.1 »
N	12.6	12.7 »

Diacetyldioxyphenazin. 1 g Dioxyphenazin wurde mit 15 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat einige Stunden gekocht. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich gelbliche Nadeln aus. Dieselben wurden aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in schwachgelben schönen Tafeln vom Schmelzpunkt  $230^{\circ}$  erhalten. Das Diacetyldioxyphenazin ist eine schwache Base.

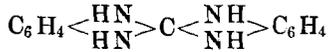
Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_4$
N	9.4	9.8 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1983.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3039.

*o*-Phenylendiamin und Jodcyan.

Vor längerer Zeit <sup>1)</sup> studirten Hübner und Frerichs die Einwirkung dieser Körper und erhielten dabei eine gelbe Base, welche rothe Salze bildet. Sie ertheilten ihrer Substanz die Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_4$  und glaubten deren Constitution durch das Bild



ausdrücken zu können.

Es musste sehr auffallen, dass ein derartiger Körper gefärbt sei, und dies, sowie die Beschreibung der Salze liessen bei uns die Vermuthung entstehen, dass der aus Jodcyan und *o*-Diamin sich bildende Körper Diamidophenazin sei. Bei Wiederholung jener Reaction fanden wir Folgendes: Das durch Zusammenreiben von *o*-Phenylendiamin mit Jodcyan unter Erwärmung sich bildende zuerst flüssige, dann feste Product wurde mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten waren schöne rothe Nadeln abgeschieden, die in heissem Wasser gelöst und mit heissem Ammoniak versetzt, schöne gelbe Nadeln abschieden. Das ganze Verhalten dieser Substanz musste jeden Zweifel ausschliessen, dass Hübner's Substanz thatsächlich Diamidophenazin sei. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse der Base ausgeführt:

	Gefunden (bei 110° getrocknet)	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$
C	68.37	68.57 pCt.
H	4.98	4.8 «
N	26.6	26.6 «

Die Substanz von Hübner und Frerichs hat also nicht die Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}N_4$ , sondern  $C_{12}H_{10}N_4$ . Das Jodcyan hat also lediglich oxydirend gewirkt.

Oxydation des Orthophenylendiamins mittelst Amidoazokörpern.

Die wasserstoffziehende Wirkung der Amidoazokörper ist durch viele Untersuchungen klar gestellt, so bei der Indulinbildung, ferner bei der Rosindulinbildung aus Benzol-azo-Naphtylamin oder ähnlichen Substanzen, ferner bei den schönen Synthesen der Eurhodine aus *o*-Amidoazokörpern und  $\alpha$ -Naphtylamin von O. N. Witt. So erhält z. B. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und  $\alpha$ -Naphtylamin eine Monamidoverbindung des  $\beta$ -Naphtophenazins.

Wir haben ähnliche Versuche angestellt über die directe Wirkung von Amidoazosubstanzen auf das Orthophenylendiamin respective analoge Orthodiamine. Wir hofften dabei zu Diamidophenazinen zu gelangen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 777 und X, 1715.

Es zeigte sich jedoch, dass als Hauptproducte nur Monamido-phenazine respective Eurhodine entstehen.

Wir haben zunächst die Einwirkung des sehr reactionsfähigen Benzolazo- $\alpha$ -Naphthylamins auf Diamine studirt.

1 Molekül Orthophenyldiamin wurde mit 1 Molekül salzsaurem Benzol-azo- $\alpha$ -Naphthylamin und etwa 10 Theilen absolutem Alkohol unter Druck 5—6 Stunden auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten waren in der gelbrothen Lösung dunkle rothe Krystalle abgeschieden, während die Mutterlauge beim Eindampfen mit Salzsäure neben Chlorammonium und salzsaurem Anilin noch eine weitere Menge schwer löslicher rother Krystalle, ausserdem jedoch auch noch andere harzige Producte abschied. Zur Reinigung wurden die rothen Krystalle, welche sich als das salzsaure Salz einer gelben, schön grün fluorescirenden Base erkennen liessen, nochmals aus heissem, salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei granatrothe feine Nadeln erhalten wurden. Dieselben sind in warmem Wasser mit orangerother Farbe löslich, werden jedoch beim Kochen der Lösung theilweise in Base und Salzsäure zerlegt. Die Base krystallisirt am besten aus siedendem Alkohol entweder in schönen glänzenden Blättchen oder in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $264^{\circ}$ . Die Base ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Benzol, Aether, kaltem Alkohol. Die Lösungen zeigen eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure ist grün. Die Analyse der bei  $140^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3$
C	79.4	78.3 pCt.
H	4.55	4.5 «
N	17.2	17.1 «

Das salzsaure Salz ergab nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  für  $C_{16}H_{11}N_3HCl$  den entsprechenden Salzsäuregehalt:

	Gefunden	Berechnet
HCl	12.4	12.9 pCt.

Das Platinsalz, erhalten durch Eintragen der salzsauren, mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung in überschüssige heisse Platinchloridlösung, bildet schwerlösliche, sehr feine rothe Nadeln.

	Gef. (bei $100^{\circ}$ getrocknet)	Ber. für $(C_{16}H_{11}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	22.3	21.7 pCt.

Das Golddoppelsalz, wie das Platinsalz erhalten, krystallisirt in gelbrothen, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslichen Blättchen.

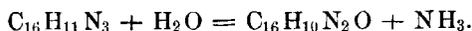
	Gef. (bei $100^{\circ}$ getrocknet)	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3HCl + AuCl_3$
Au	34.2	33.9 pCt.

Acetylproduct. Diese Substanz bildet sich leicht beim Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Sie ist sehr schwer löslich und scheidet sich schon während des Kochens als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, welches aus Eisessig nochmals umkrystallisirt wurde.

Gef. (bei 120° getrocknet)	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O
C 75.4	75.2 pCt.
H 4.7	4.5 »

#### Einwirkung von concentrirter Salzsäure.

Erhitzt man die Base C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure unter Druck auf 180—200° während einiger Stunden, so wird sie glatt in Ammoniak und in C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O zerlegt:



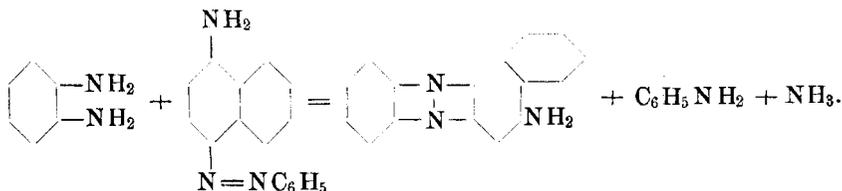
In der Röhre fanden sich beim Erkalten dicke rothe Prismen von grünem Oberflächenschimmer, welche das Hydrochlorat des Körpers C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O darstellten. Diese Substanz ist gleichzeitig Base und Phenol. Sie löst sich mit röthlichgelber Farbe leicht in heisser verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Essigsäure in Form von rothen Flocken abgeschieden, welche nach längerem Stehen sich in kleine Nadeln verwandeln. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Substanz in schönen röthlichen Nadeln.

Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub>
N 11.6	11.4 pCt.

Naphtophenazin. Mischt man die Substanz C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O mit der 15fachen Menge Zinkstaub und glüht das Gemenge, so destillirt in die Vorlage ein krystallinisches Product, welches durch Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne hellgelbe Nadeln bildet, welche sich nach Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem bekannten Naphtophenazin (Schmp. 142°) identisch erwiesen.

Nach diesem Verhalten ist die aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazo- $\alpha$ -Naphtylamin entstehende Substanz als  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -Naphtophenazin zu bezeichnen.

Der Vorgang bei ihrer Bildung lässt sich sonach in folgender Weise ausdrücken:



Die Substanz bildet ein vollkommenes Analogon des von O. N. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und  $\alpha$ -Naphthylamin erhaltenen Eurhodins  $C_{17}H_{13}N_3$ .

Wir gedenken die Ausdehnbarkeit der Reaction noch an einigen Beispielen zu studiren.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dass wir bei der Ausführung obiger Versuche von den HHrn. Dr. F. Joedicke und Dr. Max Busch trefflichst unterstützt worden sind.

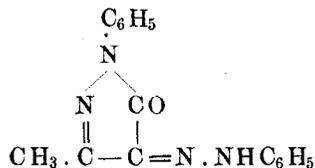
Erlangen und Biebrich a. Rhein.

#### 124. K. Buchka und Ch. Sprague:

##### Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Thiacetessigester.

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

In unserer, in diesen Berichten XXII, S. 2541—2556 mitgetheilten Untersuchung über den Thiacetessigester erwähnten wir auch u. A., dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Thiacetessigester neben einer gelben, in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, deren Zusammensetzung nach dem Ergebnisse der Analysen durch die Formel  $(C_{10}H_8N_2SO)_x$  wahrscheinlich wiederzugeben sei, in reichlicher Menge das zuerst von Knorr erhaltene Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon:



(Schmelzpunkt  $156^{\circ}$ ) entstehe.

Wir führten die Bildung dieser Verbindung darauf zurück, dass durch die Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf 1 Molekül Thiacetessigester zunächst wahrscheinlich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{18}N_4SO_2$  in folgender Weise entstehe: