

als auch hinsichtlich des Schmelzpunktes von  $50^{\circ}$  besitzt. Die Substanz unterscheidet sich aber ausser durch den um  $35^{\circ}$  höher liegenden Siedepunkt noch in folgenden Eigenschaften vom Urethan: beim Stehen im Exsiccator verflüchtigt sie sich nicht, in kaltem Wasser löst sie sich zwar nur wenig schwerer als Urethan, scheidet sich jedoch beim Abdampfen als schweres Oel wieder aus, ohne sich mit den Wasserdämpfen merklich zu verflüchtigen, während das Urethan unter gleichen Umständen nur theilweise zurückbleibt, dann aber erst nach völliger Entfernung des Wassers krystallisirt.

Eine Verbrennung ergab die dem gesuchten Imidodicarbonsäure-diäthylester entsprechenden Zahlen:

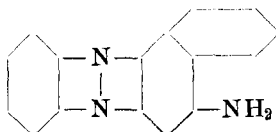
Ber. für NH	$\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden
C	44.7	44.3 pCt.
H	6.8	6.8 »

Zürich. Laboratorium des Prof. Hantzsch.

#### 451. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydationsproducte von Orthodiaminen und Orthoamidophenolen. III.

(Eingegangen am 15. August.)

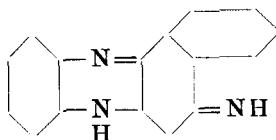
In unserer letzten Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XXIII, 841) theilten wir Versuche mit über die Einwirkung von Amidoazokörpern auf *o*-Phenylendiamin. Speciell berichteten wir über die Synthese des  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -naphthophenazins (Eurhodin) aus Benzol-azo- $\alpha$ -naphtylamin und *o*-Phenylendiamin. Wir haben für diese Substanz die Constitutionsformel:



aufgestellt.

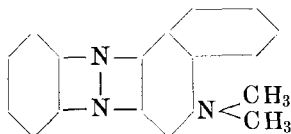
Im letzten Hefte dieser Berichte theilt nun Fr. Kehrman eine Synthese dieser Substanz sowie des entsprechenden Eurhodols aus *o*-Phenylendiamin und Oxynaphtochinon resp. Oxynaphtochinonimid mit. Kehrman hält es daher für möglich, dass in dem von uns zuerst erhaltenen Amidonaphtophenazin sowie dem analogen von

O. N. Witt erhaltenen Amidonaphtotolazin keine Amidogruppe, sondern eine Imidogruppe enthalten sei,



entsprechend dem von uns erhaltenen Rosindulin und Rosindon. Wir glauben, dass beide Formeln tautomer sind. Das Verhalten der Naphteurhodine ist jedoch der Annahme einer Amidogruppe entschieden viel mehr entsprechend, als der Imidformel.

Das Amidonaphtazin lässt sich diazotieren und lässt sich ferner durch Salzsäure in ein Phenol überführen, wie wir gezeigt, während das Rosindon alkaliumlöslich ist. Ferner hat auf unsere Veranlassung Hr. Carl Eicker im Erlanger Institut aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazoäthylnaphtylamin sowie aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazodimethylnaphtylamin die entsprechenden Eurhodine dargestellt und genauer untersucht. Diese Versuche werden demnächst beschrieben. Die Bildung des Eurhodins



beweist ebenfalls, dass das von uns erhaltene Amidonaphtphenazin die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  enthält. Bei dem Kehrman'schen Versuch findet also entweder eine Umlagerung statt oder beide angegebenen Eurhodinformeln sind tautomer.

Was die Tragweite der von uns aufgefundenen Reaction von *o*-Diaminen mit Amidokörpern anbetrifft, so sei darüber noch bemerkt, dass die Reaction bei den verschiedenen Amidoazokörpern, je nach ihrer Reactionsfähigkeit, verschieden verläuft; die sehr reaktionsfähigen Amidoazo- $\alpha$ -naphtalinderivate nehmen an der Reaction Theil, während die schwerfälligeren Amidoazobenzole hauptsächlich als wasserstoffentziehende Mittel wirken; so entsteht aus *o*-Phenylendiamin und salzsaurem Amidoazobenzol hauptsächlich Diamidophenazin, aus *o*-Amidophenol und salzsaurem Amidoazobenzol das von Paul Seidel (diese Berichte XXIII, 182) beschriebene Triphendioxazin. In beiden Fällen wirkt also der Amidoazokörper wie ein Oxydationsmittel.

2.5 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 3 g Amidoazobenzol und 30 g 75procentiger Essigsäure etwa 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct krystallisirt beim Erkalten

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 ist<sup>1)</sup>, 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

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 256, 257.