

Harte, weisse, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Aether unlöslich sind, dagegen reichlich von heissem Alkohol und Benzol aufgenommen werden.

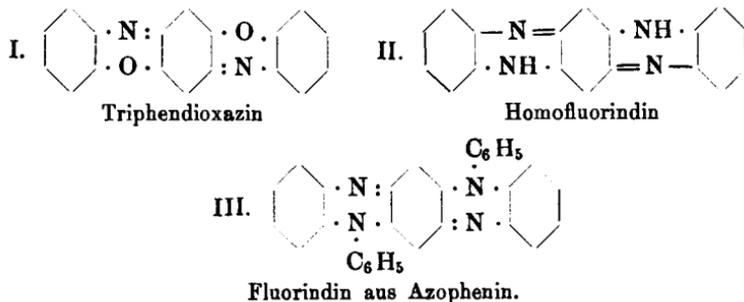
Mit Hrn. Schmies hat der eine von uns diese Verbindung näher untersucht und dabei gefunden, dass ihr die angeführte Constitution wirklich zukommt.

I. Universitätslaboratorium Zürich.

63. Otto Fischer und Eduard Hepp:  
Ueber die Fluorindine II.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor 4 Jahren (diese Berichte 23, 2789) haben wir eine Abhandlung über diese namentlich in physikalischer Beziehung so interessante Klasse von Farbstoffen veröffentlicht, worin wir bestimmte Ansichten über die Constitution dieser Körper geäussert haben. Wir haben für das aus Azophenin entstehende Product den historischen Namen »Fluorindin« beibehalten, obschon dasselbe nicht das einfachste Derivat dieser Körperklasse ist. Wir haben dann für das einfachere Fluorindin,  $C_{18}H_{12}N_4$ , den Namen »Homofluorindin« vorgeschlagen und auf die Beziehungen dieser Körper zum Triphendioxazin Seidel's aufmerksam gemacht. Die von uns erkannten Beziehungen dieser 3 Körper werden durch die folgenden Formeln klar:

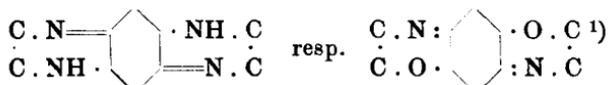


Weder diese Nomenclatur, noch die Formeln der Körper, noch endlich die Beziehungen der Fluorindine zum Triphendioxazin haben den Beifall des Hrn. R. Nietzki (s. dessen Chemie der organischen Farbstoffe, II. Aufl., S. 230) gefunden.

Was zunächst den Vorschlag von Nietzki anbetrifft, das Homofluorindin als »Fluorindin« zu bezeichnen und das Fluorindin als Diphenylfluorindin anzusprechen, so könnte man sich diesem Vorschlage anschliessen, falls das Homofluorindin wirklich der einfachste Re-

präsentant dieser Farbklasse wäre. Nach unserer Auffassung ist dies nicht der Fall. Vielmehr ist der springende Punkt bei dieser Körperklasse die symmetrische Vereinigung zweier Azin- resp. Oxazininge mit einem Benzolring.

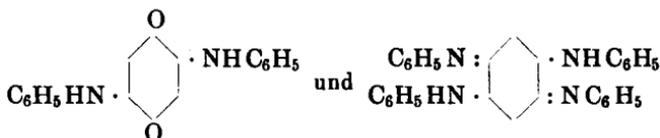
Die einfachsten Typen dieser Klasse müssen also noch einfacher construirt sein, als das Homofluorindin resp. Triphendioxazin. Es dürften offenbar diese einfachsten Derivate folgendermaassen constituirt sein:



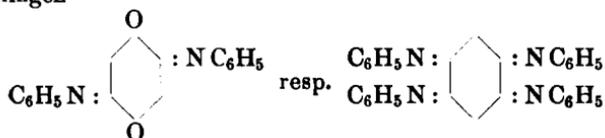
Diese Ueberlegung hat uns gehindert, schon damals eine rationelle Nomenclatur für diese, allem Anschein nach, ungeheuer grosse Klasse von Farbstoffen vorzuschlagen.

Dann meint Hr. Nietzki, das Homofluorindin müsste sich als Hydroverbindung eines Triphendiazins,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$  durch Oxydation in ein solches überführen lassen.

In diesem Punkte hat schon F. Kehrman (diese Berichte 27, 3348) auf die Unwahrscheinlichkeit der Existenz solcher Diorthodiazine aufmerksam gemacht. Wir haben uns vielfach mit der Darstellung solcher Körper beschäftigt, es ist uns aber niemals gelungen, derartige Oxydationsproducte zu gewinnen. Der Versuch lag nahe, Chinondianilid resp. Azophenin heranzuziehen. Diese beiden Körper



müssten sich, falls Nietzki Recht hätte, auch zu den Diorthodichinon-abkömmlingen



oxydiren lassen.

Dasselbe müsste dann auch für Dioxychinon,  $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$   
 $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$  der Fall sein. Diese Versuche sind bisher stets gescheitert. Dass

<sup>1)</sup> Wir sind beschäftigt, diese Körper synthetisch aus *s*-Dioxychinon und Aethylendiamin resp. Oxyäthylamin zu gewinnen.

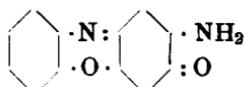


Erwägt man nun ferner, dass man das Diamidophenazin durch Dioxyphenazin, das Diphenyldiamidophenazin durch dessen Spaltungsproducte mit Salzsäure (BI-Anilidobenzolindon resp. BI-Oxybenzolindon s. diese Berichte 26, 381) ersetzen kann, da auch diese mit Orthodiaminen fluorindinbildend wirken, sowie dass man auch die Orthodiamine durch *o*-Amidophenole ersetzen kann, wobei gemischte Azinoxazine entstehen, denkt man ferner an die zahlreichen Synthesen der Fluorindine, welche sich aus Dichlorchinon oder Dioxychinon (s. Kehrman diese Berichte 27, 3348) mittels Orthodiaminen erreichen lassen, sowie dass man auch vom symmetrischen Tetraamidobenzol (s. Nietzki, IIte Aufl. S. 231) zu Fluorindinen gelangen wird, — so wird man leicht einsehen, dass man Hunderte von Fluorindinabkömmlingen darstellen kann, wenn man sich einige Mühe giebt. Die von uns zuerst erkannten Beziehungen der Fluorindine untereinander, sowie mit dem Triphendioxazin liessen ja für jeden mit diesen Gebieten etwas vertrauten Forscher alle die erwähnten Synthesen voraussehen. Hr. Nietzki sagt schliesslich bezüglich der von uns behaupteten Analogie der Fluorindine mit dem Triphendioxazin »die ganz verschiedene Färbung beider Körper trägt aber dieser Analogie nicht Rechnung«. Wir vermuthen, dass Hr. Nietzki diese Körper nicht unter Händen gehabt hat, denn sonst wäre dieser Ausspruch unverständlich. Dies geht auch aus der Definition der Fluorindine hervor, die Hr. Nietzki giebt: »Die Fluorindine sind ausserordentlich schwer lösliche, theilweise unzersetzt sublimirbare Körper. Ihre Lösung ist violetroth, die der Salze grünblau, in allen Fällen zeigt sie eine prachtvoll ziegelrothe Fluorescenz«. Diese Definition passt für das Fluorindin aus Azophenin, keineswegs für alle Fluorindine. Das einfachste bisher bekannte Derivat dieser Gruppe, »das Homofluorindin«, ist z. B. in Lösung dunkelorangeroth, die Lösung der Salze ist violetroth, fast genau wie beim analogen Triphendioxazin. Charakteristisch ist nach unserer Meinung für die Fluorindine weniger die Farbe der Salze der verschiedenen Individuen, diese schwankt nämlich zwischen Rothviolet, Blauviolet, Blau und Blaugrün, als vielmehr der Umstand, dass die Fluorindinbasen in Lösungen feurig ziegelroth, ihre Salze jedoch braun- bis blutroth fluoresciren. Die Oxazine sind im Allgemeinen weniger basisch, wie die Azine, infolgedessen werden die Körper vom Typus des Triphendioxazins auch schwieriger von der Faser aufgenommen, als die eigentlichen Fluorindine, während die gemischten Azinoxazine in der Mitte stehen.

#### Experimentelles.

Triphendioxazin aus Amidophenol. O. Fischer und O. Jonas theilten kürzlich (diese Berichte 27, 2784) mit, dass bei der

Oxydation von *o*-Amidophenol mit Quecksilberoxyd eine rothe Substanz,  $C_{12}H_8N_2O_2$ , entstehe, welcher die Formel:



zuertheilt wurde. Es wurde nachgewiesen, dass diese Substanz sich wie das Oxydationsproduct des *o*-Diamidobenzols verhalte, indem es mit salzsaurem Amidophenol Triphenhdioxazin gebe.

Was nun dieses rothe Oxydationsproduct des *o*-Amidophenols anbetrifft, so zeigte eine eingehende Untersuchung, dass dasselbe identisch ist mit dem Oxydationsproducte des *o*-Amidophenols, welches Zincke und Hebebrand (Ann. d. Chem. 226, 61) mittels Chinon erhalten haben. Zincke und Hebebrand ertheilen jedoch diesem Körper wegen des Verhaltens seiner Acetylverbindung gegen Salpetersäure nicht die einfache Formel  $C_{12}H_8N_2O_2$ , obschon die Analysen auch hierfür stimmten, sondern die complicirte Formel  $C_{24}H_{18}N_2O_2$ . Zunächst war es demnach unsere Aufgabe, die Moleculargrösse der Verbindung festzustellen, nachdem die qualitative Untersuchung die Identität der auf verschiedene Weise erhaltenen Substanzen erwiesen hatte. Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung bei  $249^{\circ}$ , Zincke und Hebebrand bei  $250^{\circ}$ , den Schmelzpunkt der Acetylverbindung, welche auch wir aus Eisessig umkrystallisirt in gelbbraunen Nadeln oder Blättchen erhielten, beobachteten wir in Uebereinstimmung mit Zincke und Hebebrand bei  $285^{\circ}$ . Wurde die Verbindung mehrere Male aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt, so erhielten wir sie in schönen, regelmässig ausgebildeten, hellbraunen, spießförmigen Krystallen, welche bei  $287^{\circ}$  schmolzen. Da die Acetylverbindung bedeutend leichter löslich ist, als das rothe Oxydationsproduct des *o*-Amidophenols, so wurde sie zu einer Moleculargewichtsbestimmung benutzt, welche Hr. Dr. Fuchs im Laboratorium von E. Beckmann auszuführen die Güte hatte.

Diese Bestimmung wurde nach der Gefrierpunktmethode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt und gab folgende Daten:

0.0928 g Substanz gaben, in 15 g Phenol gelöst, eine Depression von  $0.170^{\circ}$ .  
 0.2452 » » » » » » » » »  $0.450^{\circ}$ .

Gef. Mol.-Gew. (Constante für Phenol = 70). Ber. für  $C_{14}N_2H_{10}O_2$ .

I. 254.7 }  
 II. 254.2 } Mittel 254.4. Mol. 254.

Es folgt hieraus, dass das rothe Oxydationsproduct die Zusammensetzung  $C_{12}H_8N_2O_2$  besitzt. Es wird dadurch die von O. Fischer und Jonas angenommene Constitution sehr wahrscheinlich. Die Ver-

bindung kann demgemäss im Sinne der von uns für die Induline vorgeschlagenen Nomenclatur, als BI-Amidobenzolazoxindon:



bezeichnet werden. Dass die Substanz eine primäre Amidogruppe enthält, ergibt sich aus ihrem Verhalten zu Aldehyden, mit welchen sie wie eine primäre Base reagirt.

Erhitzt man z. B. das rothe Oxydationsproduct des *o*-Amidophenols mit überschüssigem Salicylaldehyd (der Ueberschuss dient als Lösungsmittel) im Oelbade auf 160—180°, so erstarrt die Lösung zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht und der sehr schwer lösliche Rückstand aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle goldglänzende Nadelchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. In Alkohol ist die Substanz fast unlöslich. In Benzol ist sie etwas mehr löslich und zeigt diese Lösung blaugrüne Fluorescenz. Kocht man die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure, so wird wieder Salicylaldehyd abgespalten.

Analyse: Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 72.15, H 3.8.

Gef. » » 71.93, » 3.98.

Zur Ueberführung des Oxydationsproductes in Triphendioxazin wurden 3 g desselben mit 2 g saizsaurem *o*-Amidophenol innig gemischt und diese Masse im Oelbade zunächst auf 150°, später noch einige Minuten auf 180° erhitzt. Die Schmelze wurde zerkleinert und mehrere Male mit Wasser ausgekocht; der Rückstand wurde scharf getrocknet und nach der von P. Seidel angegebenen Methode der Sublimation unterworfen. Die Substanz entwickelte grüne Dämpfe, welche sich zu schönen rothen, grünlich schillernden Nadeln verdichteten. Dieselben wurden nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Alle von Seidel angegebenen Eigenschaften fanden wir bestätigt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit indigblauer Farbe. In Eisessig suspendirt, geht er auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure unter Blaufärbung in Lösung; erhitzt man diese Lösung bis fast zum Sieden, so schlägt die Farbe in Violet um und beim Erkalten scheidet sich ein schön krystallisirender braunrother Nitrokörper ab.

In den meisten Lösungsmitteln ist das Triphendioxazin sehr schwer löslich, die orangefarbenen Lösungen zeigen eine schöne grüne Fluorescenz, setzt man Mineralsäuren hinzu, so werden die Lösungen schön rothviolet.

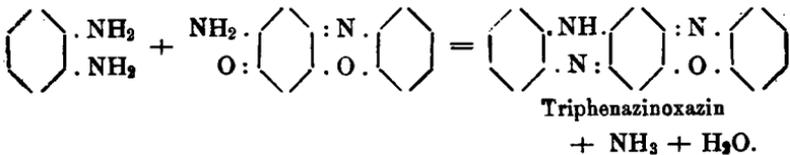
Triphenazinnoxazin. 2 g des rothen Oxydationsproductes des *o*-Amidophenols wurden mit 5 g salzs. *o*-Phenylendiamin innig ge-

mischt und in einem auf 170° erhitzten Oelbade ca. 15 Minuten digerirt und schliesslich noch einige Minuten auf 200° erhitzt. Die feingepulverte Schmelze wurde zunächst mehrere Male mit Wasser und darauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Der grünlich schimmernde Rückstand enthält das salzsaure Triphenazinoxazin. Die Masse wurde nun im Extractionsapparate mit Benzolalkohol unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak ausgekocht. Beim Einengen fiel die Base in grünlich schimmernden, metallglänzenden Aggregaten aus. Da sie in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, so wurde sie für die Analyse aus Nitrobenzol oder aus Methylendiiisoamyläther umkrystallisirt und so in undeutlich krystallinischen Aggregaten gewonnen. Die alkoholische Lösung ist dunkelroth und zeigt in verdünntem Zustande eine grüngelbe, in conc. Zustande eine feurig-braunrothe Fluorescenz. Auf Zusatz von einigen Tropfen Mineralsäure wird diese Lösung violett und zeigt die für die Induline so charakteristische, blutrothe Fluorescenz.

Wie alle Fluorindine, verbrennt auch diese Substanz äusserst schwer. Es wurde sehr feines Kupferoxyd angewandt und die Substanz bei 140° getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: N 14.7.  
Gef. » » 14.2.

Der Vorgang bei der Bildung des Triphenazinoxazins ist leicht verständlich:



#### Triphenazinoxazin aus Dioxyphenazin und salzsaures *o*-Amidophenol.

War die oben erwähnte Bildungsgleichung richtig, so musste man erwarten, dieselbe Substanz auch aus unsym. Dioxyphenazin zu gewinnen. Dieses aus Diamidophenazin<sup>1)</sup> leicht erhaltliche Product wurde mit dem zweifachen Gewicht von salzsaurem *o*-Amidophenol in derselben Weise geschmolzen, wie vorher für die Bildung des Triphenazinoxazins aus BI-Amidobenzolazoxindin und *o*-Phenylendiamin angegeben ist. Das gewonnene Product zeigte sich in allen Eigenschaften mit dem vorher beschriebenen identisch.

Analyse: Ber. Procente: N 14.70.  
Gef. » » 14.12.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 845.



lange beim Einengen beträchtliche Mengen amorpher undefinirbarer Substanzen abscheidet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Nitrobenzol bei dieser Synthese des Fluorindins eine Rolle spielt, da man durch Oxydation des Phenylindulins in anderen Lösungsmitteln auch ein anderes Fluorindin erhält. Löst man z. B. das Phenylindulin in Cumol oder besser in Methylenisoamyläther und fügt in der Siedehitze gelbes Quecksilberoxyd zu, so wird die Lösung schön roth und zeigt feurigrothe Fluorescenz. Filtrirt man heiss ab, so erhält man nach längerem Stehen ein bronceglänzendes Pulver. Die Base löst sich roth in Alkohol oder Benzol, ihre Salze violetroth mit braunrother Fluorescenz. Wir haben leider dieses Product nicht in grösseren Mengen erhalten können. Wir können daher nur vermuthungsweise die Behauptung aussprechen, dass dasselbe Carbazolfluorindin,  $C_{24}H_{15}N_3$ , sei. (vergl. Ann. d. Chem. 262, 260).

Fluorindin aus Azophenin. Bei weitem die bequemste Methode zur Darstellung des Fluorindins ist jedoch die aus Azophenin durch Oxydation. Wir geben folgende Vorschrift, nach der es leicht gelingt, beliebige Mengen dieses Körpers zu gewinnen. 1 Theil Azophenin wird in etwa 40 Theilen Nitrobenzol heiss gelöst und in die siedende Lösung Quecksilberoxyd eingetragen. Die anfangs braungelbe Farbe wird nach etwa 5 Minuten fuchsinroth, nach 10 bis 20 Minuten langem Kochen violetroth und ändert sich dann nicht weiter. Man filtrirt siedend heiss ab, kocht den Rückstand noch einige Male mit Nitrobenzol aus und erhält nach dem Erkalten das Fluorindin in schönen grünlich-bronze glänzenden Kryställchen. Dieselben sind nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol leicht frei von Nitrobenzol zu erhalten. Die Ausbeute ist vortrefflich.

Wir gedenken noch einige typische Fluorindine zu studiren, so namentlich, wie in der Einleitung bemerkt, die einfachsten, sowie die Fluorindine, welche aus den Oxydationsproducten der Orthodiamine mit  $\alpha$ - $\beta$ -Naphthylamin und Amidonaphtol entstehen.

Bei der Ausführung dieser Versuche wurden wir in trefflichster Weise von Hrn. Dr. R. Albert unterstützt.

---