

dargestellten Safranine betrifft, so sind mir allerdings in letzter Zeit manche Zweifel darüber aufgetaucht. Die von Hrn. Schraube aufgestellte Vermuthung, dass mein Product mit Phenosafranin verunreinigt war, muss ich zunächst als entschieden unrichtig zurückweisen. Der Körper, welchen ich nach der zweiten Methode erhielt, war durchaus einheitlich, aber nachträglich ausgeführte Analysen stimmten fast besser auf ein Mono- als auf ein Dimethylsafranin, obwohl das angewandte Dimethylanilin monofrei war. Es scheint demnach fast, als ob unter Umständen eine theilweise Aboxydation der Methylgruppe stattfände.

Ich habe bisher viele vergebliche Versuche gemacht, um das zu den oben angedeuteten Versuchen erforderliche Dimethyl-*m*-Amidodiphenylamin, sowie das *m*-Amidodiphenylamin selbst, darzustellen, hoffe aber hier schliesslich zu dem erwünschten Resultat zu gelangen.

Die Bildung von Safranin aus *m*-Amidodiphenylaminen aber lässt noch einen Schluss auf eine andere Körperklasse ziehen; auf die Mauveïne und das Indazol, welche ihrer Entstehung nach echte Safraninderivate sein sollten.

Das Indazol bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin, dem Phenylderivat des *m*-Amidodiphenylamins, während das einfachste Mauveïn aus diesem durch Condensation mit Nitrosoanilin entsteht.

Fischer und Hepp zählen diese Körper gegenwärtig zu den Indulinen und schliesslich dürfte man vielleicht doch zu dem Schluss gelangen, dass beide Körperklassen zu identificiren wären.

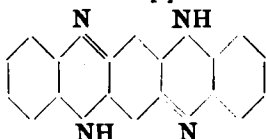
Basel. Universitätslaboratorium.

274. B. Nietzki: Ueber Fluorindine.

(Eingegangen am 25. Mai.)

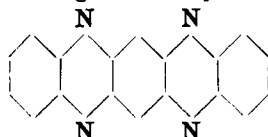
Im diesjährigen 3. Hefte dieser Berichte¹⁾ sprechen die Herren O. Fischer und E. Hepp ihre Missbilligung darüber aus, dass ich mir erlaubt habe, in meinem Lehrbuch über organische Farbstoffe einige Bedenken gegen die von ihnen aufgestellte Constitutionsformel der Fluorindine zu äussern.

Ich habe dort gesagt, dass das einfachste rein aromatische Fluorindin gemäss der Fischer und Hepp'schen Constitutionsformel



¹⁾ Diese Berichte 28, 293.

als die erste Hydroverbindung eines Triphendiazins

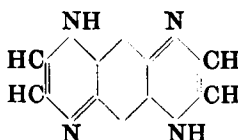


aufgefasst werden müsse¹⁾.

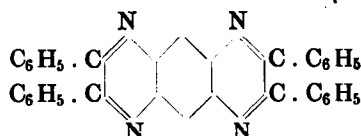
Die Herren Fischer und Hepp behaupten nun, dass derartige Diorthodiazine nicht existenzfähig wären, scheinen dabei aber ganz zu übersehen, dass ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. E. Müller einige Repräsentanten dieser Klasse aus dem symmetrischen Tetramidobenzol dargestellt und beschrieben habe²⁾.

Dieses Tetramidobenzol condensirt sich sehr leicht mit zwei Molekülen eines Orthodiketons, da aber Orthochinone der Benzolreihe nicht vorliegen und β -Napthochinon auf die Base oxydirend wirkt, mussten wir uns bei Darstellung solcher Körper auf Benzil, Diacetyl und Phenanthrenchinon beschränken.

Da nun die Herren Fischer und Hepp als einfachstes Fluorindin den Körper

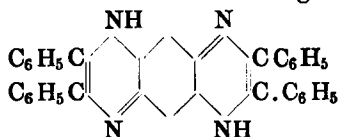


betrachten, werden sie wohl nichts dagegen haben, wenn ich für den aus Tetramidobenzol und Benzil erhaltenen Körper



den Charakter eines Diorthodiazins in Anspruch nehme.

Dieses Diazin stände nach der Auffassung der Herren Fischer und Hepp augenscheinlich in naher Beziehung zu einem Fluorindin:



denn auf jeden Fall müssen bei völliger Reduction beide Körper dieselbe Leukoverbindung liefern.

¹⁾ Ich gehe hier absichtlich auf die Vertheilung der Stickstoffvalenzen ebenso wenig ein, wie auf die Kohlenstoffbindungen im Benzolkern, und halte Isomerien, welche auf einer verschiedenen Vertheilung der Doppelbindungen beruhen, wenigstens innerhalb eines Ringes für ausgeschlossen.

²⁾ R. Nietzki und E. Müller, diese Berichte 24, 444.

In der That geht das obige Diazin bei mässiger Reduction in einen blauen Farbstoff über. Man hat nur nöthig, die Substanz in heisser Eisessiglösung mit Zinnchlorür oder etwas Zinkstaub zu versetzen, so schlägt die gelbe Farbe in eine prachtvoll grünblaue um. Der entstehende Farbstoff lässt sich in Form seines Chlorhydrats krystallinisch erhalten. Dieses Salz löst sich in Alkohol schwierig mit rein blauer Farbe, durch Alkalien schlägt dieselbe in Violet um. Der Körper ist kein Fluorindin, denn es fehlt ihm die wesentlich charakteristische Eigenschaft, die Fluorescenz, vollständig. Dass er aber nichts anderes ist, als das erste Hydroproduct des Azins, beweist der Umstand, dass er sich durch Oxydation leicht in dieses zurückführen lässt. Die violette Lösung der Base geht schon beim Stehen an der Luft in die gelbe des Azins über. Die Oxydation gelingt aber momentan durch alkalische Ferricyankaliumlösung.

Dem Körper kommt mithin die Constitution zu, welche die Herren Fischer und Hepp für das entsprechende Fluorindin beanspruchen, denn Isomeren, welche auf einer verschiedenen Lage der Doppelbindung im Azin- oder Benzolring beruhen, halte ich, wie schon erwähnt, für unwahrscheinlich. Die Thatsache, dass die Fluorindine bei der Oxydation keine derartigen Azine liefern, beweist meiner Ansicht aber, dass ihnen eine andere Constitution zukommt, als die von Fischer und Hepp angenommene.

Die Behauptung der HHrn. Fischer und Hepp, dass Chinondianilid und Azophenin sich mit demselben Recht zu Orthodiazinen oxydiren lassen müssten, wie Fluorindine, erscheint mir unverständlich, denn hier ist ein geschlossener Stickstoffring garnicht vorhanden.

Was nun die angeblichen synthetischen Beweise für die Fluorindinformel betrifft, so halte ich sie für hinfällig. Orthodiamine, sowie das *o*-Diamidophenazin geben Fluorindine, gleichviel, ob sie mit einander oder in Form ihrer Salze für sich erhitzt werden. Die gemischten Fluorindine sind bis jetzt ebensowenig analysirt wie das Chlorfluorindin, welches Kehrman aus Chlordioxychinon und *o*-Phenylendiamin erhielt. Alle diese Bildungen spielen sich bei relativ hoher Temperatur ab, also unter ähnlichen Umständen wie in der Rosanilin- oder Indulinschmelze, und können daher für die Constitution der Verbindungen nicht als allein beweisend gelten.

Ich muss hier noch auf eine Bemerkung eingehen, welche die HH. Fischer und Hepp am Schluss des theoretischen Theils ihrer Abhandlung machen. Sie schreiben dort wörtlich:

»Wir vermuthen, dass Hr. Nietzki diese Körper garnicht in Händen gehabt hat u. s. w. Dies geht 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«. 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 dunkel orangeroth, die Lösung der Salze ist violetroth etc. . . .

Ich habe mich im Allgemeinen bemüht, beim Schreiben meines Buches die vorliegenden Angaben soviel als möglich zu controlliren, bei jedem einzigen der dort behandelten Körper ist dieses aber wohl kaum ausführbar und ich musste mich deshalb doch theilweise auf die Literaturangaben verlassen. In diesem Falle rühren nun die einzigen vorliegenden Angaben von den HHrn. Fischer und Hepp her. Letztere schreiben in ihrer Abhandlung ¹⁾ von der Homofluorindinbase wörtlich:

»Sie (die Base) löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe und ertheilt diesem Mittel eine prächtig gelbrothe Fluorescenz. Die Lösungen der Salze sind schön blau und fluoresciren sehr stark braunroth. Es gleicht im Uebrigen vollkommen dem Fluorindin aus Azophenin«.

Es war allerdings ein Fehler von mir, dass ich diese Angaben der HHrn. Fischer und Hepp nicht controllirt habe. Ich hätte sonst vielleicht auch beobachtet, dass die betreffende Base nicht violet, sondern orange, die Salze nicht blau, sondern violet sind, diese Unterlassung dürfte aber, bei der grossen Zahl der beschriebenen Körper, verzeihlich erscheinen.

Am wenigsten sind wohl aber die HH. Fischer und Hepp berechtigt, mir die Citation ihrer unrichtigen Angaben zum Vorwurf zu machen.

Was schliesslich die Nomenclatur der Verbindungen betrifft, so muss ich auf der ausgesprochenen Ansicht beharren, dass der Name »Homofluorindin« für den einfachsten aromatischen Repräsentanten der Körperklasse nicht glücklich gewählt ist.

Basel, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2792.