

mentan Farbenwechsel durch Rothbraun in intensives Blauviolett, indem die Acetylgruppe abgespalten wird.

Zur Gewinnung des Verseifungsproductes wurde die nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure goldgelb gewordene Lösung ausgeäthert und der gelbrothe krystallinische Aetherrückstand aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Die Menge der erhaltenen, glänzend gelbrothen Nadeln reichte nur zu einer Stickstoffbestimmung, welche mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_4$ .

Procente: N 8.28.

Gef. » » 8.66.

Das Mononitrotolhydrochinon schmilzt bei 122—124°, ist in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht, ziemlich schwierig in Ligroïn löslich. Die Lösungen sind gelbroth gefärbt und etwas dunkler wie diejenigen des Dinitroderivates. Die aus Ligroïn krystallisirte Substanz besitzt die Farbe des Kaliumbichromats, während das früher beschriebene Dinitroproduct aus Benzol und Chloroform in goldgelben Krystallen erscheint. Aus wässrigem Alkohol erhält man indessen beide Substanzen von fast gleichem Aussehen, nämlich in rothgelben Tafeln. Solche Krystalle des Dinitrokörpers enthalten aber 1 Mol. Krystallwasser und werden beim Liegen an der Luft unter Verlust desselben rasch gelb und trübe, während die Tafeln des Mononitrokörpers wasserfrei und luftbeständig sind. In Alkalien lösen sich beide Nitrokörper mit fast gleicher intensiv blauvioletter Farbe.

Durch halbstündiges Kochen des Mononitrokörpers mit Essig-anhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetylderivat, welches aus Ligroïn in farblosen Täfelchen krystallisirte und bei 101—104° etwas unscharf schmolz.

Analyse: Ber. Procente: N 5.88.

Gef. » » 5.60.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1895.

### 321. F. Kehrman: Zur Constitution der Fluorindine.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Hr. Nietzki hält die kürzlich<sup>1)</sup> von mir mitgetheilten synthetischen Beweise für die Fluorindinformel von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> für hinfällig und spricht die Ansicht aus, dass sowohl die gemischten Fluorindine wie das Chlorfluorindin nicht analysirt seien<sup>3)</sup>.

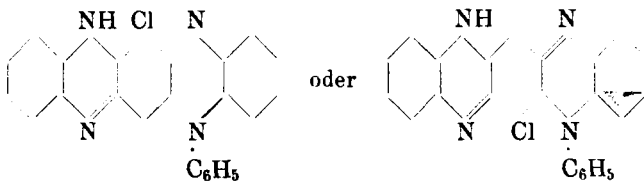
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3348.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2789.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1359.

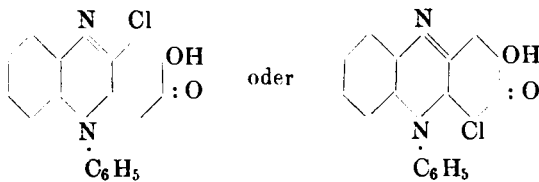
Das veranlasst mich, aus der bereits recht stattlichen Reihe von Beobachtungen meiner Schüler über Fluorindine einige für meine Ansicht besonders beweisende Fälle schon jetzt in thunlichster Kürze hier mitzutheilen. Dieselben sind experimentell von Hrn. H. Fühner bearbeitet.

Chlorphenylfluorindin.



Dieses schöne Fluorindin erhält man in guter Ausbeute und ganz rein nach folgendem Verfahren:

Man mischt das früher<sup>1)</sup> beschriebene Condensationsproduct aus Chlordioxychinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



als feines trockenes Pulver mit etwa 3 Mol. *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und der 10fachen Gewichtsmenge reiner Benzoësäure und erhitzt in einem Rundkolben (derselbe ist thunlichst klein zu wählen) im Paraffinbade unter unausgesetztem Bewegen der Flüssigkeit rasch bis zum Sieden der Säure. Nachdem der Kolbeninhalt eben aufgeköcht hat, giesst man denselben in eine von aussen gekühlte Porzellanschale und löst die erstarrte und gepulverte tiefblaue Schmelze in der eben hinreichenden Menge siedendem Alkohol. Man setzt nun einige Tropfen Salzsäure zu und lässt 24 Stunden stehen. Das in prachtvoll metallisch-grünen glänzenden Blättchen abgeschiedene Chlorhydrat wird wiederholt aus siedendem Alkohol, in welchem es verhältnissmässig löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so eine ganz einheitliche Krystallisation des reinen Chlorhydrats. Von dem durch Oxydation des *o*-Phenylendiamins gebildeten einfachsten »Phenofluorindin«<sup>2)</sup> ist der Körper vollkommen verschieden. Das Chlorhydrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 589.

<sup>2)</sup> Ich schlage vor, das einfachste bisher bekannte Fluorindin »Phenofluorindin« zu nennen. Der Name »Homofluorindin«, welchen Fischer und Hepp demselben geben, ist schlecht gewählt, wie Nietzki mit Recht hervorhebt.

des Phenofluorindins ist selbst in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich. Die Lösung des neuen Chlorhydrats ist in auffallendem Lichte tiefblau, in durchfallendem purpurroth und zeigt eine starke rothviolette Fluorescenz. Um daraus die Base zu gewinnen, versetzt man die siedende alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak und dann tropfenweise mit siedendem Wasser; die Flüssigkeit nimmt eine prachtvoll eosinrothe Farbe an und zeigt feuerrothe Fluorescenz. Das sich rasch ausscheidende metallgrün glänzende Krystallpulver der Base wird abfiltrirt und bei 120—130° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{15}N_4Cl$ .

Procente: C 73.00, H 3.80, N 14.21.

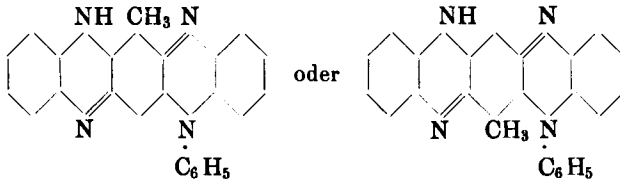
Gef. » » 73.47, » 3.90, » 14.23.

Die Formel des Phenofluorindins,  $C_{18}H_{12}N_4$ , verlangt

Procente: C 76.05, H 4.22, N 19.72.

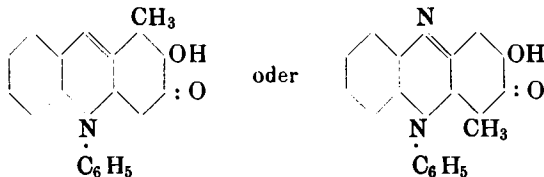
Wäre Letzteres auch nur in geringer Menge entstanden, so hätte es beim Auflösen der Schmelze in Alkohol in Form seines Chlorhydrats zurückbleiben müssen. Die Schmelze von 4 g des neuen Fluorindins löst sich jedoch rückstandslos schon in 300 ccm siedendem Alkohol auf.

#### Methylphenylfluorindin



ist das leichtest lösliche der bisher beschriebenen Fluorindine und durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Zu seiner Darstellung geht man von dem demnächst in den Annalen zu beschreibenden Condensationsproduct aus Dioxytoluchinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin aus, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Man behandelt dasselbe in der beschriebenen Art und Weise mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Benzoësäure, löst die tiefblaue Schmelze in Alkohol, fällt siedend mit Ammoniak und Wasser die Base aus, setzt zu deren siedend heisser alkoholischer Suspension tropfenweise Salzsäure, bis Alles mit blauer Farbe in Lösung ge-

gangen ist, fügt noch einige Cubikcentimeter Salzsäure hinzu und lässt krystallisiren.

Das in fast theoretischer Ausbeute in Gestalt kupferglänzender Krystalle ausgeschiedene Chlorhydrat wird zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält prächtige messingglänzende, centimeterlange Nadeln des Chlorhydrats, welches bei 100° getrocknet folgende Zahlen gab.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{19}N_4Cl$ .

Procente: Cl 8.64.

Gef. » » 8.51.

Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats ist rein dunkelblau und fluorescirt nicht. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Lösung violettstichig-roth und zeigt schwache hellrothe Fluorescenz. Auf Wasserzusatz fällt alsdann die Base als glänzendes Krystallpulver, welches bei 120° getrocknet analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{18}N_4$ .

Procente: C 80.21, H 4.81, N 14.98.

Gef. » » 80.16, » 4.58, » 15.01.

Die mitgetheilten Thatsachen werden wohl genügen, um zu zeigen, dass die Fluorindin-Formel von Fischer und Hepp durch die chemische Synthese sicher begründet ist. Auch das aus Chlor-dioxychinon und *o*-Phenylendiamin erhaltliche Chlorfluorindin ist analysirt; da es aber in Folge der ungemein grossen Schwerlöslichkeit des Körpers bisher nicht gelungen ist, denselben befriedigend zu reinigen, sehe ich von der Mittheilung der erhaltenen Resultate bis auf Weiteres ab.

Hrn. Nietzki stimme ich in der Ansicht, dass der von ihm durch Reduction des Azins aus Tetraminobenzol und Benzil erhaltene blaue Farbstoff kein Fluorindin sei, vollkommen bei, aber nicht aus dem Grunde, weil derselbe keine Fluorescenz zeigt, sondern weil er, nach meiner Ansicht, eine andere Constitution hat wie die Fluorindine.

Rosindulin fluorescirt stark, das ganz analoge Aposafrafin nicht merklich; Rosindon fluorescirt ebenfalls deutlich, Benzolindon sehr schwach u. s. w. Der Beweis, dass Aposafrafin das einfachste Indulin der Benzolreihe ist und die entgegenstehenden Beobachtungen von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> irrthümlich sind, ist in einer in kürzester Frist erscheinenden ausführlichen Abhandlung über die Beziehungen der Induline zu den Safraninen geliefert.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 21. Juni 1895.

<sup>1)</sup> Diese Analyse ist von Hrn. Bürgin ausgeführt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 187.