

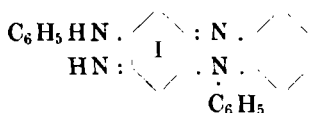
**289. Otto Fischer und A. Dischinger:**  
**Ueber die Oxydationsproducte des Orthoamidodiphenylamins.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

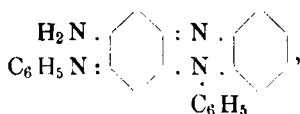
Mitgetheilt von O. Fischer.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Vor etwa 3 Jahren (diese Berichte **26**, 378) haben Heiler und ich eine ausführliche Mittheilung über die Oxydationsproducte des Orthoamidodiphenylamins gemacht. Wir fanden, dass mit Bleioxyd Phenazin entsteht und dass bei der Oxydation mit Eisenchlorid B I. *o*-Anilidobenzolindulin



sich bilde. Letzteres Product kann man auch, nach seinen Beziehungen zum Aposafranin, als »Anilidoaposafranin« bezeichnen. Für den in schönen braunen Blättchen krystallisirenden Körper wurde der Schmelzpunkt als über 240° liegend angegeben. Kehrman und Messinger, welche (Journ. für prakt. Chem. **46**, 566) anfangs diese Substanz für sauerstoffhaltig erklärten, gaben den Schmelzpunkt bei 188—190° an. Kehrman hat dann später (diese Berichte **28**, 1715) gefunden, dass die Substanz scharf bei 189—190° schmelze. Er glaubt ferner, dass die Formel von Heiler und mir nicht richtig sei und ertheilt der Verbindung die Constitutionsformel



wonach dieselbe also ein Isomeres des Anilidoaposafranins sein müsste.

Seitdem nun O. Fischer und E. Hepp das Anilidoaposafranin aus Aposafranin und Anilin gewonnen und diesem Körper in Uebereinstimmung mit den Versuchen Kehrman's dieselbe Constitutionsformel zuertheilt haben, welche O. Fischer und Heiler dem Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins zuschrieben, musste durch eine erneute Untersuchung festgestellt werden, welche Beziehungen zwischen diesen Substanzen herrschen, die sich in allen ihren Reactionen so täuschend ähnlich verhalten, aber im Schmelzpunkt der Base stark differirten. Das aus Aposafranin entstehende Anilido-derivat schmilzt nämlich bei 203—204°. Bei der Aehnlichkeit der von Heiler und mir bei der Säurespaltung des Oxydationsproductes erhaltenen Benzolindone mit den entsprechenden Spaltungsproducten des Anilidoaposafranins bestand für mich von vornherein kein Zweifel, dass die Kehrman'sche Auffassung nicht richtig sein könne.

Denn obgleich Kehrman auch neuerdings (diese Berichte 29, 1249) behauptet, er habe die Constitution des genannten Oxydationsproductes bewiesen, so wird man sich doch vergeblich nach einem derartigen Beweise in den Kehrman'schen Abhandlungen umsehen. Die von Dischinger und mir neuerdings angestellten Versuche ergeben vielmehr, dass die von Heiler und mir vor 3 Jahren angenommene Constitution des Oxydationsproductes die richtige sein muss und dass das Hauptproduct der Oxydation des *o*-Amidodiphenylamins identisch ist mit dem Anilidoaposafranin. Die Ursache, dass Heiler und ich den Schmelzpunkt höher fanden, liegt darin, dass neben dem Anilidoaposafranin in geringer Menge ein höher schmelzender Körper entsteht, der in den Farbreactionen und der Zusammensetzung sich so wenig vom Anilidoaposafranin unterscheidet, dass er uns anfangs entging. Auch Kehrman und Messinger haben denselben übersehen.

Bei diesen neuen, mit mehr als 100 g *o*-Amidodiphenylamin unternommenen Versuchen haben wir aber niemals einen Körper mit den von Kehrman angegebenen Eigenschaften gefunden und müssen daher die angeblich bewiesene Kehrman'sche Constitutionsformel so lange bezweifeln, bis Kehrman stichhaltige Gründe für seine Formel anzuführen in der Lage ist. Denn wenn auch theoretisch die Oxydation in dem Kehrman'schen Sinne verlaufen könnte, so sprechen unsere Versuche direct dagegen; es gelang niemals, eine Substanz zu erhalten, in welcher sich eine freie Amidogruppe nachweisen liess.

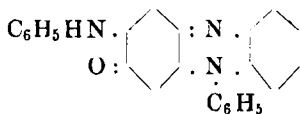
#### Experimentelles.

Je 20 g *o*-Amidodiphenylamin wurden in 50proc. Alkohol unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure gelöst, dann tropfte man solange mässig concentrirte Eisenchloridlösung zu, bis nach mehrstündigem Stehen der Masse kein weiterer Niederschlag mehr ausfiel. Der nach eintägigem Stehen abfiltrirte dunkle, krystallinische Niederschlag wurde auf einem Thonteller getrocknet, dann mit 1 L. Wasser übergossen und nun unter Einleiten von Wasserdampf das Eisensalz mittels Zugabe von Natronlauge völlig in die Base verwandelt. Die Masse wurde nun noch heiss 3—4mal mit siedendem Benzol gut durchgeschüttelt und die tiefbraungelbe Benzollösung abgehoben und mit Stückchen Aetzkali sorgfältig getrocknet. Hierbei scheidet sich bereits der grösste Theil eines in kaltem Benzol sehr schwerlöslichen Körpers um das Aetzkali herum in braunen schmalen Blättchen ab. Das Filtrat wurde etwas concentrirt, wobei sich noch etwas mehr dieses schwerlöslichen Farbstoffs abschied. Bei starker Concentration kommt dann das Anilidoaposafranin (*Bio*-Anilidobenzolindulin) in bläulich schimmernden Krystalldrusen zum Vorschein. Immerhin ist

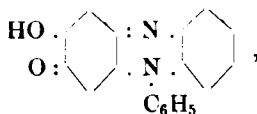
auf diesem Wege eine vollständige Scheidung beider Substanzen nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol möglich. Besser ist es, die kalte vom Aetzkali abfiltrirte bräunlichgelbe Lösung mit alkoholischer Salzsäure zu fällen und die dabei abgeschiedenen salzsauren Salze durch Krystallisation aus Weingeist zu scheiden. Da diese Salze ganz verschieden aussehen und das salzsaure Anilidoaposafranin bedeutend überwiegt, so lassen sie sich sehr gut trennen. Zunächst scheiden sich cantharidengrüne flache Nadelchen des salzsauren Anilidoaposafranins aus, während das messinggelb aussehende, in Blättchen krystallisirende andere Salz in der Mutterlauge bleibt. Aus 60 g Amidodiphenylamin wurden so nach dem Umkrystallisiren ca. 35 g salzsaures Anilidoaposafranin und nur etwas über 4 g des messinggelben Salzes gewonnen. Das salzsaure Anilidoaposafranin wurde einem genauen Vergleich mit dem aus Aposafranin und Anilin gewonnenen Product unterworfen und weder in Farbe noch in Löslichkeit ein Unterschied wahrgenommen.

Das bei 100° getrocknete Salz ergab 8.7 pCt. Chlor, während sich für  $C_{24}H_{18}N_4HCl$  an Chlor 8.91 pCt. berechnen. Die aus dem salzsauren Salze durch Ausfällen mit verd. Natronlauge abgeschiedene Base wurde aus Alkohol in schönen bläulich schimmernden Prismen vom Schmelzpunkte 203—204° gewonnen, also genau demselben Schmelzpunkte, den auch das aus Aposafranin hergestellte Präparat zeigt. Wie dieses löste sich die Base in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, welche auch bei nicht zu starkem Verdünnen schön rothviolet bleibt. Sie ist in Benzol und Alkohol leicht, in Aether und Ligroin schwerlöslich.

Da die Spaltungsproducte für die Constitutionsfrage wichtig sind, wurden die früheren Versuche von Heiler und mir nochmals wiederholt. Heiler und ich erhielten dabei (diese Berichte 26, 382) B I. Anilidobenzolindon

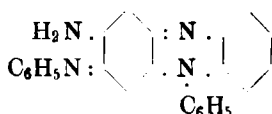


und B I. o-Oxybenzolindon



also dieselben Körper, die später sowohl von O. Fischer und E. Hepp wie von Kehrman auch als Spaltungsproducte des Anilidoaposafranins (aus Aposafranin gewonnen) erhalten worden sind. Wäre die Ansicht Kehrman's über die Constitution des Oxydationsproductes des o-Amidodiphenylamins richtig, so hätte man zwar Oxy-

benzolindon, nicht aber das Anilidobenzolindon erwarten müssen, da eine Substanz



unter Anilinabspaltung nur *o*-Amidobenzolindon geben kann.

Die Spaltungen wurden genau so ausgeführt, wie Heiler und ich (l. c.) angegeben, und die Trennung der beiden Spaltungsproducte durch Auskochen mit stark verdünnter Natronlauge bewirkt.

Das in Alkali unlösliche Spaltungsproduct erwies sich als identisch mit Anilidoaposafranon. Wie dieses, schmilzt es bei 256°, löst sich in conc. Schwefelsäure grün; die Lösungen der Base in Alkohol oder Benzol sind braungelb. Ebenso gab die Analyse die richtigen Werthe:

Analyse: Ber. für Anilidoaposafranon (Anilidobenzolindon)  $C_{17}H_{17}N_3O$ .

Procente: C 79.3, H 4.7, N 11.6.

Gef. » » 79.8, » 4.87, » 11.3.

O. Fischer und Heiler hatten früher (l. c.) bloß den Stickstoff bestimmt und  $N = 12.11$  gefunden.

Für ein Amidobenzolindon, welches, wenn Kehrman recht hätte, entstehen müsste, berechnen sich

Ber. für  $C_{18}H_{13}N_3O$ . Procente: C 75.3, H 4.5, N 14.6.

Das zweite in Alkalien lösliche Spaltungsproduct ist identisch mit Oxyaposafranon. Es krystallisirt genau so, wie dieses, bräunt sich bei etwa 230° und schmilzt bei ca. 280°. Es wurde noch des Weiteren charakterisirt durch Ueberführung in den schön krystallisirenden Methyläther, der denselben Schmelzpunkt 246—247° zeigte, wie das früher (diese Berichte 29, 365) beschriebene, aus Aposafranin gewonnene Präparat.

Damit ist der sichere Nachweis geliefert, dass das Hauptproduct der Oxydation von *o*-Amidodiphenylamin mittels Eisenchlorid identisch ist mit Anilidoaposafranin, also die von Heiler und mir vor 3 Jahren gegebene Auffassung dieses Oxydationsprocesses richtig ist und die Kehrman'sche sich nicht aufrecht erhalten lässt.

Was nun den zweiten Körper anbetrifft, welcher neben dem BI-Anilidobenzolindulin in geringer Menge entsteht, so unterscheidet sich derselbe hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Benzol, Alkohol und Aether, dann durch seinen viel höheren Schmp. 258—259°, endlich durch sein charakteristisches, in messinggelben Blättchen krystallisirendes Hydrochlorat. Diese Base zeigt sonst in ihren Reactionen auffallende Aehnlichkeit mit dem Anilidobenzolindon. Ihre Anwesenheit in dem Benzolauszug des Oxydationsproductes ist die Ursache gewesen, dass Heiler und ich den Schmelzpunkt des vermeintlich

einheitlichen Körpers zu hoch gefunden haben. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure rothviolet, welche Farbe auch beim Verdünnen mit Wasser erhalten bleibt.

Die mehrmals aus Benzol krystallisirte Base wurde in prächtigen rothen Prismen gewonnen, welche einen schönen stablilaunen Schimmer besitzen.

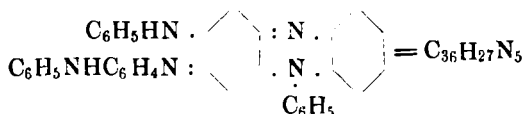
Die bei 140° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse:	Gef.	Procente:	C	81.08,	81.15,	80.72,	80.62.
	»	»	H	5.39,	5.22,	4.99,	5.1.
	»	»	N	13.73,	—	—	—

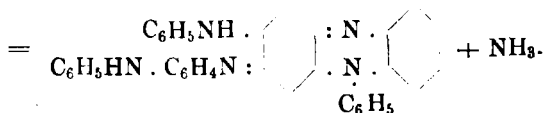
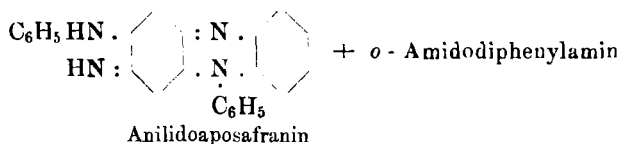
Sie ist also sauerstofffrei und enthält etwa 1½ pCt. Stickstoff weniger und etwa ebenso viel Kohlenstoff mehr als Anilidoaposafranin. Möglicherweise besitzt sie daher die Zusammensetzung  $C_{36}H_{27}N_5$ , welche für C 81.6; für H 5.1 und für N 13.3 pCt. verlangt.

Da wir nur etwa 3 g dieser Substanz zur Verfügung hatten, können wir kein sicheres Urtheil über ihre Constitution geben. Nur soviel wurde festgestellt, dass sie beim Spalten (4 stündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 160 — 170°) ebenfalls 2 Spaltungsproducte giebt, ein alkalilösliches, welches sich als identisch erwies mit Oxybenzolindon (Oxyaposafranon) und ein alkalionlösliches, welches sich in concentrirter Schwefelsäure grün löst, beim Verdünnen mit Wasser roth werdend. Dieses Spaltungsproduct hat daher grosse Aehnlichkeit mit Anilidoaposafranon, ob aber Identität vorliegt, vermochten wir noch nicht zu entscheiden.

Man könnte versucht sein, in diesem Oxydationsproduct einen Körper:



zu erblicken, dessen Bildung auf eine secundäre Einwirkung des o-Amidodiphenylamins auf das hauptsächlich entstehende Anilidoaposafranin zurückzuführen wäre.



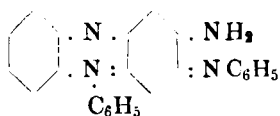
Erwähnt sei noch, dass dieses schwerlösliche Product sich durch Erhitzen auf etwa 200—210° mit einem Gemisch von o-Phenylendiamin

und dessen salzsaurem Salz in ein Fluorindin überführen lässt. Die schön blaue Masse löst sich in Alkohol fuchsinroth mit prächtiger violettbrauner Fluorescenz. Welches Fluorindin vorliegt, namentlich ob ein einheitliches, vermochten wir noch nicht zu entscheiden.

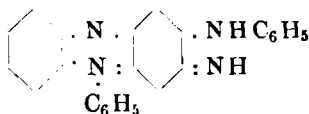
Im Anschluss an die obigen Mittheilungen sei es den Unterzeichneten gestattet, hier ein paar Worte über die Kritik einzufügen, welche kürzlich die HH. Kehrman und Bürgin unsern Angaben über Fluorindinbildung aus dem Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins haben angeidehen lassen.

Diese Herren betonen besonders <sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf das Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins kein Diphenylfluorindin, sondern nur das von uns entdeckte Monophenylfluorindin entstehe. Dies bestätigen wir gern. Bei unserem Versuch, der Diphenylfluorindin als Reactionsproduct ergab, hatten wir, wie in diesen Berichten (28, 300) zu lesen ist, nicht *o*-Phenylendiamin, sondern Phenyl-*o*-phenylendiamin angewendet. Nur in der Einleitung <sup>2)</sup> zu unserer Abhandlung, auf welche in dem betr. Abschnitt hingewiesen ist, steht in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers *o*-Phenylendiamin statt Phenyl-*o*-phenylendiamin, und es wäre zu erwarten gewesen, dass der aufmerksame Leser aus der Zusammengehörigkeit der fraglichen Sätze den Irrthum leicht erkannt hätte.

Nach Kehrman und Bürgin ist die Bildung von Monophenylfluorindin aus *o*-Phenylendiamin und dem Oxydationsproduct von *o*-Amidodiphenylamin für die von ihnen angenommene Constitutionsformel:



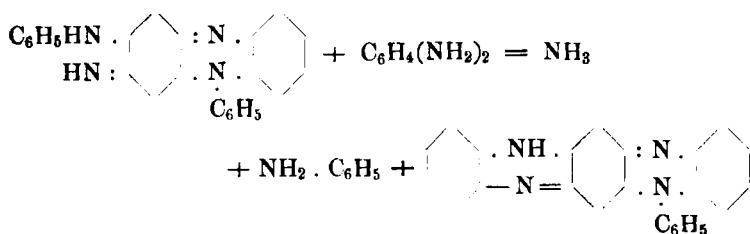
beweisend und sollte demnach aus Anilidoaposafranin



in gleicher Weise Diphenylfluorindin entstehen. Das Anilidoaposafranin sowie der durch Oxydation vom *o*-Amidodiphenylamin entstehende Körper geben aber beim Verschmelzen mit *o*-Phenylendiamin unter Abspaltung von Ammoniak und Anilin gleichmässig Monophenylfluorindin, wie es nach den Ausführungen in der vorausgehenden Abhandlung selbstverständlich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1249, 1251.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 295.



Dasselbe Resultat erhält man auch, wenn man Anilidoaposafranon mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin zusammenschmilzt.

Es ist auch bei diesen Schmelzen keineswegs nöthig, so hohe Temperaturen (250°) wie Kehrman und Bürgin anzuwenden. Man erhält die Fluorindinsalze direct prächtig krystallisirt, wenn man 1 Th. Anilidoaposafranin resp. Anilidoaposafranon, 1 Th. *o*-Phenylendiamin, 1 Th. salzsaures *o*-Phenylendiamin mit 10–15 ccm Alkohol im Rohre einige Stunden auf 170° erhitzt.

Das bei 100° getrocknete Salz gab.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HCl}$ .

Procente: Cl 8.9, N 14.1.

Gef. » » 8.7, » 14.3.

Eine weitere Angabe von Kehrman und Bürgin bedarf der Berichtigung. Sie behaupten <sup>1)</sup>, dass das Monophenylfluorindin sich aus Benzoësäureäther nicht unverändert umkrystallisiren lässt und dass wir die gut stimmende Analyse <sup>2)</sup> des so gereinigten Körpers nur dem Zufall verdanken. Die Umwandlung des Monophenylfluorindins in das benzoylirte Derivat geht jedoch nur ziemlich langsam vor sich und ist durch den Farbumschlag der Lösung von fuchsinroth in hellrosa deutlich erkennbar. Selbst nach ½ stündigem Kochen ist noch unverändertes Monophenylfluorindin vorhanden. Trägt man dagegen den fein gepulverten Körper in den nahezu kochenden Benzoësäureäther ein und filtrirt rasch, so krystallisirt aus dem Filtrat ganz reines Monophenylfluorindin. Selbst bei mehrere Minuten langem Kochen bildet sich nur wenig von der ausserordentlich schwer löslichen Benzoylverbindung, die dann beim Filtriren zurückbleibt.

Otto Fischer und Eduard Hepp.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1251.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 367.