

Kostanecki¹⁾ auf anderem Wege dargestellte 3-Aethoxyflavon übergeführt:



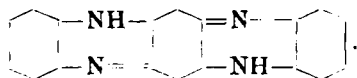
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 77.08, » 5.74.

Bern, Universitätslaboratorium.

551. R. Nietzki und Josef Slaboszewicz: Ueber eine neue Synthese der Fluorindine.

(Eingegangen am 25. October 1901.)

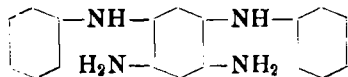
Die Fluorindine bilden eine Klasse von Farbstoffen, für deren einfachsten Repräsentanten O. Fischer und E. Hepp auf Grund ihrer Analysen und mannigfaltiger Bildungsweisen die nachstehende Constitutionsformel aufgestellt haben:



Gegen diese Formel hat der Eine von uns (R. N.) wiederholt Bedenken ausgesprochen. Da die Fluorindine bis dahin nur als Producte bei hoher Temperatur verlaufender Schmelzprocesse beobachtet waren, und diese nicht den Charakter glatt verlaufender Synthesen tragen, musste die Constitution derselben noch immer als mehr oder weniger hypothetisch angesehen werden.

Es wurde deshalb schon früher von dem Einen von uns versucht, die Formel des Fluorindins durch eine glatte Synthese entweder zu bestätigen oder zu widerlegen.

Diese Versuche haben anfangs zu keinem Resultat geführt. So wurde von Nietzki und Schedler aus dem symmetrischen Dichlor-dinitrobenzol durch Condensation mit 2 Molekülen Anilin und nachträgliche Reduction ein Diphenyltetramidobenzol von der Constitution:

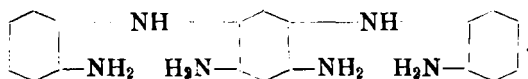


erhalten.

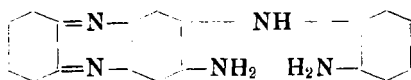
¹⁾ Diese Berichte 31, 696 [1898].

Wie die obige Formel zeigt, wäre hier nur ein Eingreifen der beiden Amidogruppen in beide Benzolkerne nöthig, um Fluorindin zu erzeugen. Ein solches Eingreifen liess sich aber nicht bewerkstelligen, weder durch Oxydation in Lösung, noch durch Erhitzen mit Bleioxyd und anderen Oxydationsmitteln. Man war versucht, aus diesem Misserfolg den Schluss zu ziehen, dass das Fluorindin zu dem obigen Dipheyltetramidobenzol in keinerlei Beziehungen stände und ihm eine andere Constitution zukommen müsse.

Dass dieser Schluss ein falscher war, hat die nachstehende Untersuchung gezeigt. Das Dichlordinitrobenzol wurde mit 2 Molekülen Orthophenylendiamin condensirt; es geht dabei unter Austausch beider Chloratome in ein Diamidodiphenyl-dinitro-*m*-phenylendiamin über, aus welchem durch Reduction ein Diamidodiphenyl-tetramidobenzol folgender Constitution erhalten werden kann:



Es zeigt diese Base eine grosse Neigung, sich zu oxydiren. Im freien Zustande an der Luft, oder bei Hinzufügung von Oxydationsmitteln zur wässrigen Lösung der Salze entsteht ein rother Farbstoff, dessen Untersuchung ergeben hat, dass hier, unter Austritt von einem Molekül Ammoniak und Abstossung von Wasserstoff ein *o*-Amidophenyl-diamidophenazin von der Formel



gebildet war.

Es ist dabei keineswegs ausgeschlossen, dass diese Substanz zwei Wasserstoffatome weniger, und noch eine orthochinoide Diimidgruppe enthält.

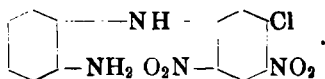
Ihr ganzes Verhalten erinnert ausserordentlich an die Umwandlung der Indamine in die Eurhodine. Erhitzt man sie in saurer wässriger Lösung längere Zeit zum Kochen, so tritt Blaufärbung ein, und sie geht, namentlich beim Durchleiten von Luft, quantitativ unter Abspaltung von 1 Molekül Ammoniak in das einfachste bekannte Fluorindin, das Phenofluorindin oder Homofluorindin von Fischer und Hepp über.

Experimentelles.

Diamidodiphenyl-dinitro-*m*-phenylendiamin.

Das symmetrische Dinitrodichlorbenzol tauscht nach einander je ein Chloratom gegen die eine Amidogruppe des Orthophenylendiamins aus. Kocht man beide Componenten am Rückflusskühler in alkoho-

lischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, so entsteht fast ausschliesslich das primäre Einwirkungsproduct, das Amidodinitrochloridphenylamin von der Constitution:



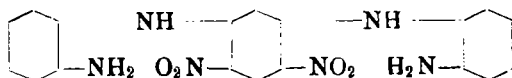
Es bildet orangegelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 232°.

$C_{12}H_9O_4N_4Cl$. Ber. N 18.16. Gef. N 18.33.

Um das zweite Chloratom auszutauschen, wurde das Product mit der berechneten Menge *o*-Phenylendiamin und entwässertem Natriumacetat innig gemischt und unter Zusatz von wenig Alkohol im Einschlussrohr 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt.

Später verbesserten wir die Methode dahin, dass wir ein Gemisch beider Componenten in der etwa sieben- bis acht-fachen Menge Amylalkohol suspendirten, das berechnete Natriumacetat in ganz concentrirter wässriger Lösung zufügten und die Flüssigkeit (bei 120—125°) 8 Stunden am Rückflusskühler kochten. Das Reactionsproduct scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Krystallen aus und wird durch Abwaschen mit heissem Wasser und Alkohol und schliessliche Krystallisation aus Xylol rein erhalten.

Das so erhaltene Diamidodiphenyl-dinitro-*m*-phenylen-diamin von der Constitution:



bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 253°. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig und Xylol.

$C_{18}H_{16}O_4N_6$. Ber. C 56.84, H 4.21, N 22.10.
Gef. » 56.89, 56.70, » 5.12, 4.54, » 22.20.

Diamidodiphenyl-tetramidobenzol.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure (bei Gegenwert von metallischem Zinn) wird das vorerwähnte Diamidodiphenyl-dinitro-*m*-phenylen-diamin leicht reducirt. Aus starker, salzsaurer Lösung krystallisirt die neue Base in Form ihres Zinnchloriddoppelsalzes aus. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff konnte aus diesem das Chlorhydrat gewonnen werden; viel bequemer ist es, aus der Lösung des Zindoppelsalzes durch Zusatz von nicht zu wenig Schwefelsäure und Alkohol das Sulfat abzuscheiden.

Auch ein Zinkdoppelchlorid lässt sich leicht darstellen, wenn das Zinn aus dem Zindoppelsalz mit Zink abgeschieden und die Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt wurde.

Die Base lässt sich aus den Salzen durch Ammoniak oder Natriumacetat abscheiden und durch Abwaschen mit Aetheralkohol ziemlich rein erhalten, zeigt aber grosse Neigung, sich durch Oxydation braun, beim Erhitzen blau zu färben.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{20}N_6(HCl)_4$. Ber. C 46.35, H 5.15, N 18.03, Cl 30.47.

Gef. » 46.36, » 5.32, » 18.77, » 30.10.

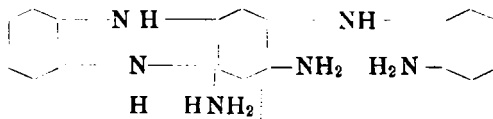
Zinkdoppelsalz, $[C_{18}H_{20}N_6(HCl)_4] \cdot ZnCl_2$. Ber. Zn 6.08. Gef. Zn 5.82.

Amidophenyl-diamidophenazin.

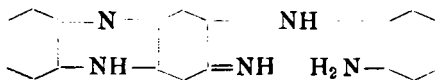
Wie oben bemerkt ist, zeigten sowohl die Base als die Salze des Diamidodiphenyltetramidobenzols grosse Neigung, sich an der Luft zu oxydiren. Eine wässrige Lösung des Chlorhydrats färbt sich bald roth und lässt einen aus feinen, ziegelrothen Nadeln bestehenden Niederschlag fallen, der sich durch Einblasen von Luft rasch vermehrt. Momentan erfolgt die Oxydation durch Zusatz von Eisenchlorid oder Wasserstoffsperoxyd. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Substanz wird wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen. Sie erwies sich als das Chlorhydrat einer Base, welche daraus durch Abwaschen mit Ammoniak, aber auch direct durch Oxydation des salzsauren Diamidophenyl-tetramidobenzols mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd erhalten werden konnte.

Man erhielt sie so in Form eines braunen, krystallinischen Pulvers.

Die Analyse zeigte, dass hier ausser Wasserstoff ein Molekül Stickstoff in Form von Ammoniak ausgetreten war, welches Letzteres sich in den Mutterlaugen leicht nachweisen lässt, wenn man das Chlorhydrat mit Luft oder Eisenchlorid oxydirt. Es ist also anzunehmen, dass hier unter Austritt einer Amidogruppe ein Azinring nach dem Schema



geschlossen wurde. Dabei ist die Annahme tautomerer Formeln, wie z. B.



nicht ausgeschlossen.

Base $C_{18}H_{15}N_5$. Ber. C 71.76, H 4.99, N 23.25.

Gef. » 70.86, 71.39, » 5.21, 5.29, » 22.77.

Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_5(HCl)_2$. Ber. N 18.76, Cl 18.98,

Gef. » 18.73, » 18.31.

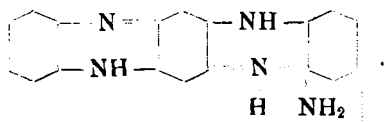
Phenofluorindin (Homofluorindin).

Suspendirt man das oben beschriebene Amidophenyl-diamidophenazin in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und erhitzt einige Zeit zum Sieden, so geht die braunrothe Farbe der Lösung durch ein schmutziges Grün schliesslich in ein reines Blau über, und bei auffallendem Licht zeigt sich eine stark rothe Fluorescenz. Bei genügender Concentration scheidet sich ein aus feinen, grün schillernden Nüdelchen bestehender Niederschlag aus.

Die Substanz ist das Chlorhydrat des zuerst von Caro dargestellten, von O. Fischer und E. Hepp mit dem Namen Homofluorindin oder Phenofluorindin belegten einfachsten Fluorindins.

Ein gleiches Resultat wird erhalten, wenn man statt des obigen Azins ein Salz des Diamidodiphenyltetramidobenzols in ähnlicher Weise bei Luftzutritt kocht.

Im ersteren Fall muss die Reaction nach folgendem Schema verlaufen:



Im zweiten Falle findet zuerst die intermediäre Bildung des Azins statt.

Wir haben die Ammoniakabspaltung der beiden Phasen quantitativ verfolgt. Da eine Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks in der ersten Phase wegen der Veränderlichkeit der Azine Schwierigkeiten bereitete, so wurde einerseits eine abgewogene Menge des Diamidodiphenyl-tetramidobenzols durch Oxydation in der Hitze in Fluorindin übergeführt. In gleicher Weise wurde das Amidophenyl-diamidophenazin durch Kochen zersetzt. In den vom Fluorindin abfiltrirten Mutterlaugen wurde das gebildete Ammoniak in bekannter Weise durch Uebertreiben mit Kalilauge und Auffangen in Normal-säure titrimetrisch bestimmt.

Die erhaltenen Zahlen stimmten sehr gut mit der Voraussetzung überein, dass im ersten Falle 2 Moleküle, im zweiten 1 Molekül Ammoniak abgespalten war.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6$. Ber. 2 Mol. NH_3 10.62. Gef. 2 Mol. NH_3 10.26.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Ber. 1 Mol. NH_3 5.65. Gef. 1 Mol. NH_3 6.67.

Wir haben noch die Fluorindinbase und einige Salze derselben analysirt, und die erhaltenen Zahlen bestätigen die oben gegebene Formel. Zur Reinigung der Verbindung wurde das Acetat aus Eisessig krystallisirt und aus diesem die Base und die Salze dargestellt.

Base, bei 135° getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Ber. C 76.05, H 4.25, N 19.70.

Gef. » 75.37, » 4.43, » 19.04.

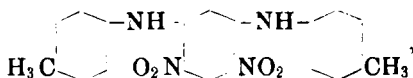
Chlorhydrat, $C_{18}H_{14}N_4Cl_2$.

Ber. C 60.50, H 3.92, N 15.69, Cl 19.89.

Gef. » 60.19, » 4.10, » 15.52, » 19.24.

Dimethylfluorindin (Tolufluorindin).

Dieses Homologe des Fluorindins wurde in ganz analoger Weise durch Condensation des Dinitrochlorbenzols mit *o*-Toluylendiamin, $(NH_2)_2(CH_3)$, und Oxydation des Reductionsproductes dargestellt. Andererseits wurde das bereits von Föhrenbach¹⁾ durch Condensation von Dinitrodichlorbenzol mit 2 Molekülen Paratoluidin erhaltene Ditolylindinitro-*m*-phenylendiamin,



mit Salpetersäure nitriert und das erhaltene Tetranitroproduct reducirt.

Ob das so dargestellte Diamidoditolyl-Tetramidobenzol mit dem nach erster Methode erhaltenen identisch oder isomer ist, war bei der leichten Zersetzlichkeit der Körper nicht sicher zu constatiren.

Beide aber gingen leicht und glatt in ein und dasselbe Fluorindin über, ein Umstand, der auch bei verschiedener Stellung der Methylgruppen zu erwarten war.

Das Tolufluorindin ist seinem niederen Homologen ähnlich, in den meisten Lösungsmitteln schwierig, aber doch leichter löslich als dieses. Die blaue Lösung der Salze zeigt eine etwas in das Violette ziehende Fluorescenz, die Lösung der Base ist fast eosinroth.

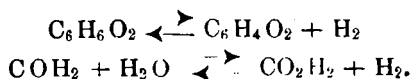
(Vergl. Slaboscewicz, Inauguraldissertation, Basel 1901.)

Basel, Juli 1901. Nietzki's Laboratorium.

552. E. Baur: Ueber das Reductionspotential der Aldehyde.

(Eingegangen am 19. October 1901.)

Durch Messung des Reductionspotentials eines Stoffes lernen wir den Druck kennen, mit welchem derselbe Wasserstoff entwickelt. Hierbei ist es principiell gleichgültig, ob Wasser an der Reaction theiligt ist oder nicht. Beispiele sind:



Was gemessen wird, ist die elektrische Ladung, die ein mit einer Lösung des reducirenden Stoffes in Berührung befindliches Platinblech

¹⁾ Inauguraldissertation Basel 1898.