

Ausbeute . . . . .	215 g	Theorie 218 g	98.6 pCt. der Theorie
Mononitroverbindung . . . . .	0 »		
$\alpha$ -Dinitronaphtalin . . . . .	52 »	23.8 »	»
$\beta$ -Dinitronaphtalin . . . . .	148 »	67.9 »	»

Es sind dies einige Hauptversuchsglieder der Reihe, welche ich durch mannigfache Abänderungen der Bedingungen erhalten habe.

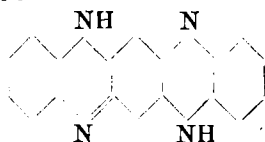
Mülhausen i. E.

## 225. F. Kehrmann und H. Bürgin: Zur Constitution der Fluorindine III.

(Eingegangen am 25. April.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche haben wir ausgeführt einestheils, um die von Fischer und Hepp <sup>1)</sup> aufgestellten Formeln der Fluorindine weiter zu prüfen, anderentheils, um die Kenntniss dieser interessanten Körperklasse durch Darstellung und Untersuchung neuer Repräsentanten zu verallgemeinern.

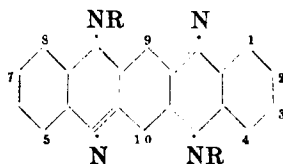
Die Fischer-Hepp'sche Formel des Phenofluorindins,



verlangt neben der Existenz von am Stickstoff einfach und zweifach alkylirten Derivaten auch diejenige entsprechender Acylderivate und zwar sollten in das Molekül des Phenofluorindins zwei Säurereste, in die Monalkylfluorindine einer, und endlich in die Dialkylfluorindine kein Säurerest eingeführt werden können.

Es handelt sich also darum, eine Reihe von geeigneten Fluorindinen in genannter Hinsicht zu untersuchen. Zu deren Darstellung bedienen wir uns der von dem Einen von uns angegebenen synthetischen Methoden <sup>2)</sup>.

Der von uns für die Derivate des Phenofluorindins angewendeten Nomenclatur liegt das folgende ohne Weiteres verständliche Schema zu Grunde, in welchem die an Stickstoff gebundenen Radicale ohne Index bleiben.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2789.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 78601; diese Berichte 27, 3348; 28, 1543.

## 9- oder 10-Methylphenylphenofluorindin.

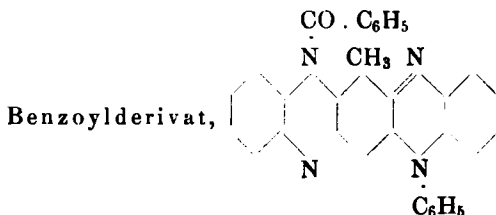
Die Darstellung dieses Körpers ist bereits früher <sup>1)</sup> beschrieben.

Ein normal zusammengesetztes Platindoppelsalz erhält man in Form eines indigofarbenen krystallinischen Pulvers durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem  $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ . Dasselbe ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und wurde bei  $120^\circ$  getrocknet analysirt.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 16.79.

Gef. » » 16.42.



Als wir in der Absicht, ein Krystallisationsmittel für die Base aufzusuchen, diese mit Benzoësäureäthylester, welcher dem Einen von uns früher bereits in einem ähnlichen Falle ausgezeichnete Dienste geleistet hatte<sup>2)</sup>, einige Zeit zum Sieden erhitzten, ging dieselbe leicht in Lösung und krystallisirte dann während des Erkaltes scheinbar unverändert in goldglänzenden dunkelrothen Prismen wieder aus. Die Untersuchung der Eigenschaften und die Analyse derselben zeigten aber, dass ein Benzoylderivat vorlag. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und bei  $120-130^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ .

Procente: C 80.33, H 4.60, N 11.71.

Gef. » » 79.87, » 4.81, » 13.09.

Die Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel an seiner Natur. Suspendirt man eine kleine Quantität fein gepulvert in siedendem Alkohol, in welchem er ganz unlöslich ist, und setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, so geht er sofort mit intensiv blauer Farbe in Lösung. Letztere zeigt keine Spur von Fluorescenz. Setzt man jetzt einen Tropfen Ammoniak hinzu, so fällt die Substanz unmittelbar unter Entfärbung der Flüssigkeit krystallinisch aus. Dampft man dagegen die, wie angegeben, erhaltene blaue Lösung genügend ein, so krystallisirt nach dem Erkalten das Chlorhydrat des Benzoylderivates in mikroskopischen violettstichig-kupferglänzenden verfilzten Nadelchen, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind und sich bereits beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1545.

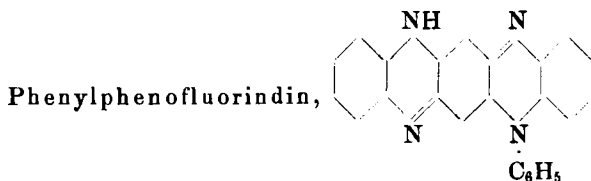
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26 2374.

Trocknen bei 110° unter Verlust von Salzsäure in die benzoylirte Base zurückverwandeln.

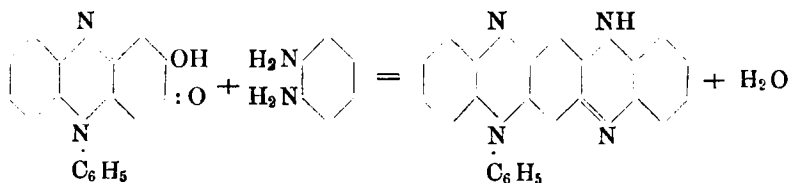
Die nicht benzoylirte Base verhält sich dagegen ganz anders.

Die verdünnte alkoholische Lösung ihres Chlorhydrats bleibt auf Zusatz der eben zur Neutralisation ausreichenden Menge Ammoniak vollkommen klar. Das Chlorhydrat verträgt ferner eine Temperatur von 200° ohne sich wesentlich zu zersetzen. Erhitzt man aber das Benzoylderivat kurze Zeit mit 50 procentiger alkoholischer Schwefelsäure, so tritt Verseifung ein und die aus dieser Lösung mit überschüssigem Ammoniak gefällte Base zeigt sich nun in ihren Eigenschaften mit der nicht aus Benzoëäther umkrystallisirten übereinstimmend.

Wie die weitere Untersuchung gelehrt hat, ist es eine allgemeine Eigenschaft der Monalkyl-Fluorindine, beim Kochen mit Benzoëäther mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenyl-Fluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisiren lässt. Die Reaction ist der Ueberführung des Benzoëäthers in Benzamid durch Ammoniak vollständig analog, und erklärt sich durch die ziemlich stark basische Natur der Monalkyl-Fluorindine.



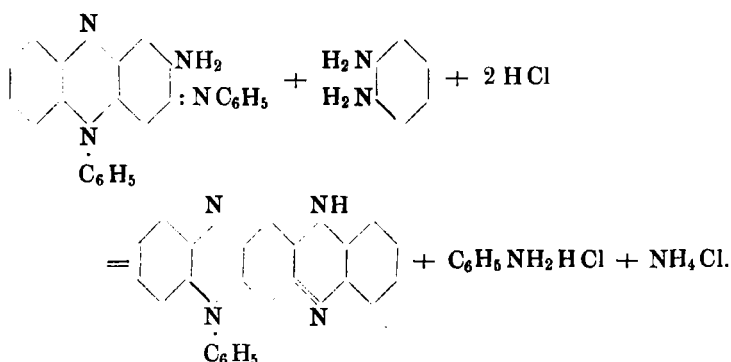
Das Monophenylphenofluoridin haben wir nach zwei verschiedenen Methoden erhalten und zwar erstens durch Condensation von 2-Oxyphenylphenazon<sup>1)</sup> mit Orthophenylendiaminchlorhydrat, entsprechend folgendem Schema



unter Anwendung der von dem Einen von uns zuerst<sup>2)</sup> mitgetheilten allgemeinen synthetischen Bildungsweise, und zweitens durch Condensation des Oxydationsproductes des Orthoaminodiphenylamins in Form seines Chlorids mit o-Phenylendiaminchlorhydrat nach der Gleichung

<sup>1)</sup> Ann. de Chem. 290, 301.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3348.



Beide so erhaltenen Fluorindine sind identisch und stimmen ferner in ihren physikalischen Eigenschaften gut mit demjenigen Monophenylphenofluorindin überein, welches Fischer und Hepp aus Apocynin und Orthophenyldiamin erhalten und beschrieben haben<sup>1)</sup>. Es ist kein Zweifel möglich, dass sie auch mit diesem identisch sind.

Die Angabe von Fischer und Hepp<sup>2)</sup>, dass man durch Condensation des Oxydationsproductes des *o*-Aminodiphenylamins mit *o*-Phenyldiamin Diphenylphenofluorindin erhalte, ist daher unrichtig; hierbei entsteht nur Monophenylfluorindin. Die Bildung des Diphenyl-derivates ist auch wegen der von dem Einen von uns bewiesenen<sup>3)</sup> Constitution des genannten Oxydationsproductes theoretisch nicht zu erwarten.

#### Phenylphenofluorindin aus 2-Oxyphenylphenazon.

0.4 g 2-Oxyphenylphenazon wurden mit 0.7 g *o*-Phenyldiamin-chlorhydrat und 10 g Benzoesäure erhitzt, bis die Schmelze eine rein dunkelblaue Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde dieselbe zerkleinert und mit etwa 50 ccm Alkohol erwärmt. Zunächst ging alles mit blauer Farbe in Lösung; sehr bald schied sich aber das Chlorhydrat des Fluorindins, und zwar fast vollständig auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, in Gestalt metallisch-grüner Nadeln ab. Dasselbe wurde zur Reinigung zweimal aus der gerade ausreichenden Menge von siedendem Alkohol umkrystallisiert, wobei eine Spur Phenofluorindinchlorhydrat auf dem Filter blieb. Man erhielt so 0.3 g analysenreines Chlorhydrat des Phenyl-derivates. Dasselbe bildet kantharidengrüne Nadeln, welche sich trotz ihrer Schwerlöslichkeit recht gut aus siedendem Alkohol umkrystallisieren lassen. Die alkoholische Lösung ist rein dunkelblau mit violettstichig-braunrother Fluorescenz, ebenso die Lösung in englischer Schwefelsäure. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet und zwar wurde das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 367.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1713.

Chlor im Filtrate der durch Natriumcarbonat gefällten Base mittels Silbernitrat bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}N_4HCl$ .

Procente: Cl 8.93.

Gef. » » 8.53.

Auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat zur blauen alkoholischen Lösung des Chlorhydrats färbt sich die Flüssigkeit zuerst prachtvoll violettstichig roth mit intensiv rother Fluorescenz und bei genügender Concentration fällt die Base rasch als kantharidenglänzendes rothes krystallinisches Pulver aus. Dieselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser bei  $120^0$  getrocknet.

Ber. für  $C_{24}H_{16}N_4$ .

Procente: C 80.00, H 4.44, N 15.55.

Gef. » » 80.47, » 4.32, » 15.56.

#### Phenylphenofluorindin aus dem Oxydationsproduct des *o*-Aminodiphenylamins.

2.3 g Oxydationsproduct, 2.1 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat, 0.6 g Phenylendiaminbase und 3 g Benzoëssäure wurden gut gemischt und in einem Kolben im Paraffinbade so lange auf  $250^0$  erhitzt, bis die anfangs rothe Farbe der Schmelze einem klaren Blau Platz gemacht hatte. Die Verarbeitung der Schmelze geschah in der angegebenen Weise und lieferte 2 g analysenreines Chlorhydrat, also fast 80 pCt. der Theorie. Dasselbe war vollkommen einheitlich und in jeder Beziehung identisch mit dem Phenylphenofluorindin aus 2-Oxyphenylphenazon.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{17}N_4Cl$ .

Procente: Cl 8.93.

Gef. » » 8.78.

Analyse der Base: Ber. für  $C_{24}H_{16}N_4$ .

Procente: C 80.00, H 4.44, N 15.55.

Gef. » » 80.12, » 4.56, » 15.52.

#### Benzoylderivat des Monophenylfluorindins.

Erhitzt man die trockne Base des Phenylfluorindins mit Benzoëäther zum Sieden, so geht zunächst alles mit rother Farbe in Lösung, allein nach kurzer Zeit scheidet sich das rasch entstehende Benzoylderivat als schweres sandiges Krystallpulver aus. Nach dem Erkalten wurde dasselbe abfiltrirt, mit Alkohol ausgekocht und zur Analyse bei  $120^0$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{31}H_{20}N_4O$ .

Procente: C 80.17, H 4.31, N 12.06.

Gef. » » 79.86, 80.27, » 4.71, 4.52, » 12.39.

Dieses Benzoylderivat unterscheidet sich von der nicht benzoylirten Base durch die folgenden Eigenschaften. Es ist in siedendem Benzoëäther wenig löslich, in siedendem Alkohol unlöslich. Auf Zusatz

einiger Tropfen Salzsäure zu seiner siedend heißen alkoholischen Suspension entsteht eine prachtvoll blaue Lösung des Chlorhydrats, welche keine Spur von Fluorescenz zeigt. Wenig Ammoniak fällt die Base sofort vollständig krystallinisch aus, ohne jedes Auftreten von Fluorescenz. Verseifen mit 50 pCt. alkoholischer Schwefelsäure regeneriert das Phenylfluorindin. Fischer und Hepp haben ihr aus Aposafrafin gewonnenes Phenylfluorindin aus Benzoëäther umkrystallisirt und Zahlen erhalten, welche auf die nicht benzoylirte Base gut stimmen. Die leichte Entstehung eines Benzoylderivates haben diese Forscher anscheinend nicht beobachtet. Wir möchten uns hierzu die Bemerkung erlauben, dass der von ihnen gefundene, auf die nicht benzoylirte Base gut stimmende Stickstoffgehalt vielleicht auf einem Zufall beruht, da der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in beiden Körpern fast gleich ist, während der Stickstoff um  $3\frac{1}{2}$  pCt. differirt. Es ist uns nicht gelungen dieses Fluorindin unverändert aus Benzoëäther umzukrystallisiren.



Das Diphenylfluorindin haben zuerst Fischer und Hepp<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Azophenin mit Zinkstaub erhalten und analysirt. Dieselben Forscher theilen ferner mit, dass dasselbe Diphenylfluorindin noch nach verschiedenen anderen Methoden erhalten werde, so zweitens durch Condensation des Oxydationsproductes von *o*-Aminodiphenylamin mit *o*-Phenylendiamin<sup>2)</sup>, drittens durch Oxydation des Azophenins mit Quecksilberoxyd<sup>3)</sup>, sowie endlich durch trockne Destillation von Anilinophenylaposafrain<sup>4)</sup>.

Was die zweite von genannten Chemikern mitgetheilte Bildungsweise betrifft, so haben wir oben bereits nachgewiesen, dass dieselbe zum Mono- und nicht zum Diphenylderivat führt. Von den nach den übrigen Methoden erhaltenen Diphenylfluorindinen sind keine Analysen mitgetheilt, so dass es uns nicht genügend bewiesen schien, ob in den betreffenden Prozessen wirklich Diphenylfluorindin entsteht, zumal da Fischer und Hepp angeben, dass das Monophenylfluorindin dem Diphenylderivat sehr ähnlich sei, was nach unseren Beobachtungen nicht ganz zutreffend ist.

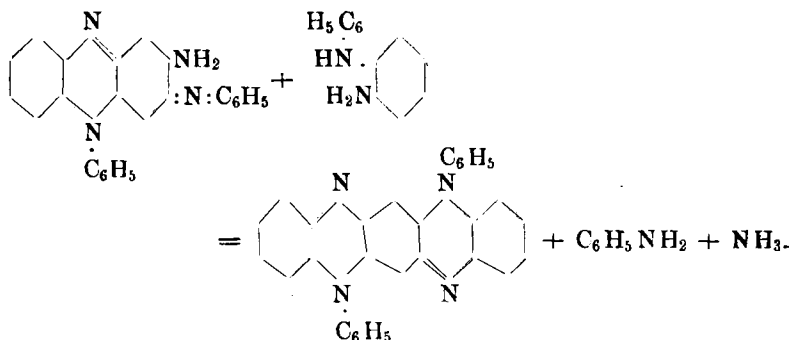
<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2790.

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

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 301.

<sup>4)</sup> l. c.

Wir haben das Diphenylphenofluorindin durch Condensation von *o*-Aminodiphenylamin mit dessen Oxydationsproduct im Sinne nachstehender Gleichung in guter Ausbeute erhalten<sup>1)</sup>:



Dasselbe erwies sich identisch mit dem von Fischer und Hepp durch Oxydation von Azophenin mit gelbem Quecksilberoxyd erhaltenen Product.

1 g Chlorhydrat des betreffenden Oxydationsproductes wurden mit 1.1 g Phenyl-*o*-phenylendiaminbase und 16 g Benzoësäure im Paraffinbade bis zum Blauwerden der Schmelze erhitzt, letztere nach dem Erkalten mit etwa 200 ccm Alkohol ausgekocht und der grösste Theil der Benzoësäure mit starkem Ammoniak neutralisirt. Das nach 12 Stunden ausgeschiedene krystallinische Pulver der Base betrug nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol 0.8 g = 73 pCt. der Theorie.

Um dieselbe ins Chlorhydrat zu verwandeln, suspendirte man sie in 50 ccm siedendem Alkohol und versetzte dann tropfenweise mit Salzsäure, wobei rasch Alles mit rein dunkelblauer Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von etwas mehr Salzsäure krystallisirte während des Erkaltes das Dichlorhydrat in prachtvoll kupferglänzenden, derben Krystallen, welche nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4 + 2\text{HCl}$ .

Procente: Cl 13.91.

Gef. » » 13.78.

Dieses Salz ist im Gegensatz zu dem Chlorhydrat des Monophenylfluorindins in Alkohol ziemlich leicht löslich und zwar mit rein blauer Farbe und deutlicher violettbrauner Fluorescenz. Versetzt man seine siedende verdünnte Lösung mit Ammoniak, so nimmt die Flüssigkeit für einen Moment eine violetterthe Farbe mit gelblich-ziegelrother sehr starker Fluorescenz an. Diese Erscheinung verschwindet jedoch sehr rasch, indem die Base in Form eines dunkelvioletten Kry-

<sup>1)</sup> Vergl. auch Fischer und Hepp, diese Berichte 28, 300.

stallpulvers fast vollständig ausfällt. Dieselbe ist auch in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich, gut löslich dagegen in heissem Nitrobenzol und in Benzoëäther mit fuchsinrother Farbe, aus welchen beiden Flüssigkeiten dieselbe in ziemlich grossen, metallgrün glänzenden Krystallen erhalten werden kann. Die Analyse der bei 120° getrockneten Base gab folgendes Resultat.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{20}N_4$ .

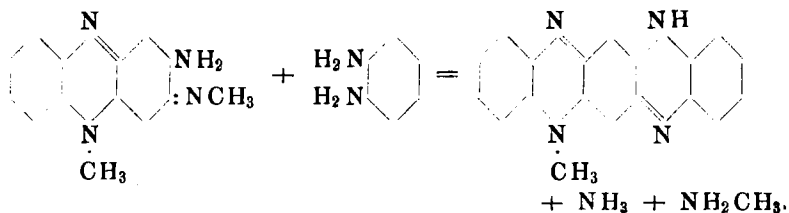
Procente: C 82.57, H 4.59, N 12.84.

Gef. » » 82.50, » 4.70, » 12.68.

Ein zum Vergleich aus Azophenin mit Quecksilberoxyd dargestelltes Präparat zeigte sich mit dem hier beschriebenen in allen Eigenschaften identisch.

### Methylphenofluorindin

ist nach folgender Gleichung erhalten worden:



3.8 g Chlorid des Oxydationsproductes von Methyl-*o*-phenylen-diamin wurden mit 7.5 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und 100 g Benzoësäure bis zum Blauwerden der Schmelze auf 260° erhitzt. Nach dem Erstarren wurde in 500 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von wenig Salzsäure 12 Stunden stehen gelassen, wodurch das Chlorhydrat als äusserst fein krystallinischer bronceglänzender Niederschlag ausfiel. Dasselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol in siedendem Alkohol von 90 pCt. aufgelöst und nochmals mit wenig Salzsäure ausgeschieden. Die so erhaltenen mikroskopisch kleinen bronceglänzenden Blättchen des Chlorhydrats wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4Cl_2$ .

Procente: Cl 19.09.

Gef. » » 18.84.

Dieses Salz löst sich etwas in siedendem Wasser ohne Dissoziation mit blauer Farbe und braunrother Fluorescenz, sehr wenig in absolutem Alkohol, ziemlich gut dagegen in solchem von 80 bis 90 pCt. mit rein blauer Farbe. Auf Zusatz von etwas Ammoniak oder Natriumcarbonat färbt sich die alkoholische Lösung prächtig violettstichig roth mit intensiver granatrother Fluorescenz und bei genügender Concentration fällt die Base als dunkelrothes Pulver. Dieselbe wurde nicht analysirt, da sie sich im Gegensatz zu den phe-

nylirten Fluorindinen nicht gut ohne partielle Verschmierung aus ihren Lösungen gewinnen liess. Die vollständige Analyse des bei 110° getrockneten Dichlorhydrats liess aber über dessen Natur und Reinheit keinen Zweifel.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4Cl_2$ .

Procente: C 61.49, H 4.32, N 15.10, Cl 19.09.

Gef. » » 61.19, » 4.22, » 15.35, » 18.84.

Fischer und Hepp haben anscheinend dasselbe Monomethylphenofluorindin durch Condensation von benachbartem Diaminophenazin mit Methyl-*o*-phenylendiamin erhalten, indessen keine Analyse desselben mitgetheilt.

Die Untersuchung der nach dem Verfahren des Patentes 78601 sowie nach anderen synthetischen Methoden erhältlichen mono- und dialkylirten Phenofluorindine soll fortgesetzt werden.

Genf, Universitäts-Laboratorium, April 1896.

## 226. A. Ladenburg: Das spezifische Drehungsvermögen der Pyroweinsäure.

(Eingegangen am 30. April.)

Durch neuere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Veränderung des Drehungsvermögens der Pyroweinsäure mit der Menge des Lösungsmittels (Wassers) doch eine sehr geringe ist und innerhalb der Versuchsfehler fällt, wie man aus folgenden Zahlen, die ich für die zuverlässigsten unter den von mir ausgeführten Beobachtungen halte, entnehmen kann:

Temperatur	Procentgehalt	Drehungswinkel	Spec. Gewicht der Lösung
I. 22°	18.66	1.95°	1.0445
II. 22°	19.58	2°	1.045
III. 22°	29.27	3.112°	1.074

Daraus berechnet sich:

für I.  $[\alpha]_D = 10.01^\circ$

» II.  $[\alpha]_D = 9.774^\circ$

• III.  $[\alpha]_D = 9.9^\circ$

Im Mittel  $[\alpha]_D = 9.89^\circ$ .

Danach ist der in diesen Berichten 28, S. 1170 angegebene Werth zu berichtigen, der auch durch einen Rechenfehler entsteht ist.