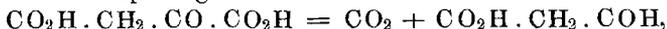


Die entstandene Säure verhielt sich wie Brenztraubensäure.

Wäre die Abspaltung von Kohlensäure in anderer Weise erfolgt:



so hätte eine mit der Glyoxylsäure homologe Säure entstehen müssen.

St. Petersburg, technologisches Institut.

### 300. O. Fischer und Ch. Rudolph: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Gegen Ende des vorigen Jahres machte der Eine von uns (R.) die Beobachtung, dass Acetanilid unter dem Einflusse von Chlorzink bei einer Temperatur von 250—270° in einen prächtigen gelben Farbstoff überzugehen vermag.

Wir haben uns zur Untersuchung der angedeuteten Reaktion vereinigt und erfreuten uns bei den folgenden Versuchen der werthvollen Unterstützung von Herrn Dr. E. Besthorn.

Was zunächst den Farbstoff anbelangt, für welchen wir den Namen »Flavanilin« vorschlagen, so ist derselbe hauptsächlich durch eine prächtige moosgrüne Fluorescenz bemerkenswerth, die besonders auf der Seidenfaser brillant hervortritt.

Die Darstellung desselben geschieht in der Weise, dass die durch mehrstündiges Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270° erhaltene Rohschmelze mit Salzsäure ausgekocht wird und aus dieser Lösung der Farbstoff durch Aussalzen unter Zusatz von etwas essigsäurem Natron abgeschieden und durch Umlösen gereinigt wird. Die einzelnen Details der Reindarstellung entziehen sich vorläufig noch der Besprechung.

Wir wollen an dieser Stelle noch bemerken, dass uns die Arbeit wesentlich erleichtert wurde durch die Ueberlassung von sehr schön krystallisirtem Material, welches uns die Direktion der »Farbwerke vorm.: Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.« in liberaler Weise zur Verfügung stellte.

#### Flavanilin.

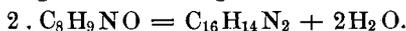
Den Farbstoff bilden die einfachsauren Salze einer starken zweisäurigen Base, die auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali aus der

verdünnten wässrigen Lösung der Salze zuerst als milchiger Niederschlag abgeschieden wird. Nach kurzer Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange farblose Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol löslich sind. Aus Benzol umkrystallisirt bildet die Base zolllange, weisse Prismen.

Zur Analyse diente ein Produkt, welches mehrere Male aus Holzgeist umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet war:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$
	I.	II.	
C	81.8	82.2	82.14 pCt.
H	6.1	6.2	5.9 »
N	12.07	11.95	11.96 »
	99.97	100.35	100.00 pCt.

Das Flavanilin ist somit sauerstofffrei. Seine Bildung aus Acetanilid geht nach folgender Gleichung von Statten:



An der Luft färbt sich die Base rasch wiederum gelb. Der Schmelzpunkt wurde bei  $97^{\circ}$  beobachtet.

Die Base ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Gegen Reduktionsmittel, wie Zinn oder Zink in saurer Lösung zeigt der Körper eine grosse Beständigkeit. Reduzirt man z. B. mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade, so scheidet die Lösung auf Zusatz von Kochsalz und etwas essigsauerm Natron wieder das gelbe salzsaure Salz ab.

Zweifach salzsaures Salz. Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe; giesst man diese nicht zu stark verdünnte Lösung in concentrirte Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln oder warzenförmige Aggregate des zweifach sauren Salzes ab. Dasselbe ist nämlich in concentrirter Salzsäure schwer löslich, sehr leicht dagegen in Wasser, wobei Dissociation unter Bildung des gelben Salzes eintritt. Auch beim längeren Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verliert das Salz bereits etwas Salzsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Kalk getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	23.1	23.1 pCt.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit etwas essigsauerm Natron und Kochsalz, so wird nach einigem Stehen das einfach saure Salz in prachtvollen gelbrothen Prismen abgeschieden, die auf der Oberfläche einen blaurothen glänzenden Schimmer zeigen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser.

Platinsalz. Giesst man eine heisse Lösung der Base in concentrirter Salzsäure in siedende Platinchloridlösung, so scheidet sich ein schwer löslicher, schwach gelbgefärbter, krystallinischer Nieder-

schlag ab. Das Salz wurde mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gab sodann folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2, 2HCl + PtCl_4$
Pt	30.4	30.2 pCt.

In analoger Weise lassen sich leicht andere Salze des Flavanilins darstellen, die fast alle prachtvoll krystallisiren.

**Aethylflavanilin.** Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Flavanilin in alkoholischer Lösung mit Jodaethyl unter Druck auf 110° erhitzt. In der Röhre waren rothe Nadeln abgeschieden, die aus sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure sich umkrystallisiren liessen und dabei in langen rubinrothen Nadeln anschossen.

Die Krystalle sind das jodwasserstoffsäure Salz des Monoethylflavanilins.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$
J	32.3	32.6 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Ammoniak, so wird das Aethylflavanilin als farblose harzige Masse abgeschieden. Die Base wurde noch nicht weiter untersucht. Die Salze derselben besitzen einen mehr rothen Ton als Flavanilin und färben Seide orange.

Wird Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoësäure auf 170° erhitzt, so entsteht Phenylflavanilin, welches schön krystallisirt, jedoch ebenfalls nur gelbgefärbte Salze bildet.

#### Verhalten gegen salpetrige Säure.

Das Flavanilin enthält eine primäre Amidogruppe. Wird die neutrale Lösung des einfachsauren, salzsauren Salzes mit Natriumnitritlösung versetzt, so fällt ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag aus, der im trockenen Zustande beim Erhitzen auf Platinblech verpufft (Diazoamidokörper). Versetzt man dagegen die Lösung der Base in überschüssiger Säure mit Nitrit, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Durch Kochen wird Stickstoff in Freiheit gesetzt unter Bildung eines Phenols.

**Flavenol.** Um diesen Körper im reinen Zustande zu gewinnen, wird die Lösung des Flavanilins in concentrirter Salzsäure oder in überschüssiger Schwefelsäure stark mit Wasser verdünnt, durch Eis sorgfältig abgekühlt und nun mit einem geringen Ueberschuss von Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei rasch hell. Man leitet dann einen kräftigen Luft- oder Kohlensäurestrom durch die Lösung, um die Spuren unverbrauchter, salpetriger Säure abzutreiben und kocht rasch auf. Alsbald entweicht Stickstoff unter Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit. Wenn die Gasentwicklung aufhört, wird noch heiss mit Ammoniak versetzt und der voluminöse,

farblose Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Der Letztere wird zweckmässig aus heissem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Nach dem Erkalten scheiden sich prächtige, irisirende Blättchen ab, die im reinen Zustande vollkommen farblos sind.

Das Flavenol zeigt sowohl sauren wie basischen Charakter. Dasselbe löst sich farblos in verdünnter Natronlauge; in Ammoniak ist es dagegen fast vollkommen unlöslich. Das Flavenol sublimirt im reinen Zustande unzersetzt in schön glänzenden Blättchen und schmilzt bei 238°. Die Ausbeute beträgt leicht mehr als 80 pCt. der Theorie.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}NO$
C	81.6	81.7	81.7 pCt.
H	5.6	5.8	5.5 »
N	6.09	—	5.95 »

Das Flavenol giebt mit Essigsäureanhydrid eine in Nadeln krystallisirende, in Alkalien unlösliche Verbindung, die bei 128° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Die Analyse dieser Verbindung gab jedoch für Acetylflavenol viel zu niedrige Zahlen. Letztere passen mehr auf ein Additionsprodukt von Acetylflavenol mit Essigsäureanhydrid.

Die Salze des Flavenols mit Säuren krystallisiren meist sehr schön. Das salzsaure Salz scheidet sich aus der nicht zu sehr verdünnten Lösung in langen, farblosen Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind, ab. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Salzsäure. Das schwefelsaure Salz bildet ebenfalls farblose Nadeln. Das Platinsalz ist sehr schwer löslich in Wasser. Es scheidet sich aus der heissen Lösung in gelbgefärbten Nadelchen ab.

Flavolin. Das Flavenol wurde in Portionen von 2—4 g mit dem 10fachen Gewicht Zinkstaub innig gemischt und nun aus einer etwa 30 cm langen, schwer schmelzbaren Röhre bei dunkler Rothgluth destillirt. Es geht dabei eine neue Base  $C_{16}H_{13}N$  als dickes, helles Oel über. Von etwa mitübergegangenem Flavenol trennt man dieselbe vermittelst Natronlauge, nimmt die Base mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit Kali und destillirt. Ueber 360° geht ein hellgelbes Oel über, welches in einer Kältemischung zu schönen, farblosen, aus viereckigen, dicken Tafeln bestehenden Krystallen erstarrt. Diese neue Verbindung wurde dann wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt, wobei dicke, weisse, glänzende Krystalle erhalten wurden, deren Schmelzpunkt wir bei 64—65° beobachteten. Die Ausbeute der neuen Base war jedoch leider nicht günstig. Wir hoffen das Verfahren noch zu verbessern.

Die Analyse der Substanz, welche im Vacuum über Aetzkali getrocknet wurde, ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N$
C	87.3	87.67 pCt.
H	5.95	5.94 »
N	6.58	6.39 »

Die Base besitzt die Eigenschaft, einige sehr schwer lösliche Salze zu bilden. Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der heissen alkoholischen Lösung in schönen gelben Blättchen ab, die selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind. Das Chromat bildet einen gelbrothen, aus Büscheln bestehenden, sehr schwer löslichen Niederschlag.

Salzsaures Salz. Versetzt man die Base mit starker Salzsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit das Salz in langen, farblosen Prismen aus. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und enthält Krystallwasser.

Im Vacuum über Kalk getrocknet, trat schon ein wenig Verwitterung ein.

Auf  $100^{\circ}$  erhitzt, verlor die Substanz 11.24 pCt. Wasser, während sich für  $C_{16}H_{13}HCl + 2H_2O$  an Wasser 12.34 pCt. berechnen.

Eine Chlorbestimmung des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}NHCl$
Cl	13.71	13.89 pCt.

Platinsalz. Beim Zusammengiessen der heissen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich röthlichgelbe Nadeln dieses Salzes ab, da dasselbe in Wasser sehr schwer löslich ist.

Nach dem Trocknen auf  $100^{\circ}$  erhielten wir die Zahl:

	Gefunden	Ber. für $2(C_{16}H_{13}NHCl) + PtCl_4$
Pt	23.0	22.9 pCt.

Das Flavolin besitzt einen an Chinolin erinnernden Geruch. Bedenkt man ferner die oben geschilderten Eigenschaften des Körpers, die starke Basicität des tertiären Stickstoffes (die Base wird nämlich von salpetriger Säure nicht angegriffen), den Geruch, die Bildung des schwer löslichen Chromats und Pikrats, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper in der That ein Chinolinderivat ist.

In Uebereinstimmung hiermit steht auch die Beständigkeit der Verbindung gegen Oxydationsmittel in saurer Lösung. Chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure greifen dieselbe selbst nach langem Kochen nur spurenweise an, nach dem Erkalten der Lösung krystallisirt das chromsaure Salz wieder aus.

Kaliumpermanganat oxydirt dagegen die Base in alkalischer Lösung sehr rasch. Wir werden das dabei entstehende Oxydationsprodukt demnächst genauer untersuchen.

Erinnern wollen wir ferner an das Amidochinolin von W. Königs, welches bekanntlich auch gelbgefärbte Salze bildet.

Das Flavanilin wäre nun demgemäss eine Monoamidoverbindung des Flavolins. Hiermit in Uebereinstimmung ist auch das folgende Experiment. Trägt man Flavolin in starke rauchende Salpetersäure ein und erhitzt die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Verdünnen mit dem 2—3fachen Volumen Wasser und langsamem Abkühlen ein Nitrokörper in Form von kleinen gelben Nadeln ab. Derselbe ist ausgezeichnet durch einen intensiven Moschusgeruch. Wird dieser Körper in heisser Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, so tritt sofort die Bildung eines gelben Farbstoffes auf, der allem Anschein nach mit Flavanilin identisch ist.

Die Bildung eines Chinolinderivates aus Acetanilid durch einfache Wasserabspaltung dürfte in mehr als einer Hinsicht von Interesse sein.

Zum Schluss sei noch daran erinnert, dass die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid bereits mehrfach den Gegenstand ausgezeichneter Untersuchungen gebildet hat. Die Arbeiten von A. W. Hofmann, von Wallach und anderen Forschern haben neue Körperklassen bei diesen Reaktionen kennen gelehrt. Wir konnten jedoch in der Literatur keine Andeutung finden, dass ein Körper von den Eigenschaften des Flavanilins bereits früher beobachtet wurde.

Das Flavanilin ist vielmehr der Typus einer neuen Klasse von Basen, von denen wir einige Repräsentanten bereits aus anderen Acetylverbindungen erhalten haben.

So entsteht z. B. aus Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink eine schön krystallisirende Base von stärkerer Basicität, wie Diphenylamin. Dieselbe giebt ein in schönen gelben Blättchen krystallisirendes salzsaures Salz, welches leicht an der prachtvollen blaugrünen Fluorescenz der stark verdünnten wässerigen Lösung zu erkennen ist.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

München und Höchst a./M.

### 301. J. Lewkowitsch: Darstellung rechtsdrehender Mandelsäure aus inactiver Mandelsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Diejenigen organischen Substanzen, welche optisches Drehungsvermögen besitzen, finden sich entweder fertig gebildet im animalischen oder vegetabilischen Organismus vor oder lassen sich durch einfache chemische Zersetzungen aus solchen im Laufe des Lebensprozesses gebildeten Substanzen gewinnen. Gelingt es, derartige Verbindungen synthetisch darzustellen, so verhalten sie sich trotz sonstiger völliger