

## 22. E. Besthorn und O. Fischer: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, S. 1500) machten Ch. Rudolph und der Eine von uns der Gesellschaft die Mittheilung, dass gewisse Acetylverbindungen aromatischer Basen unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel bei hoher Temperatur neue Farbstoffe zu liefern im Stande sind.

Als typischer Repräsentant dieser Gruppe war das aus Acetanilid entstehende »Flavanilin« kurz beschrieben worden. Am Schlusse der citirten Abhandlung war von diesem Farbstoff die Ansicht ausgesprochen, dass derselbe ein Chinolinabkömmling sei.

Die hier folgenden Beobachtungen bestätigen diese Voraussetzung.

### I. Flavolin.

Wie früher durch Analysen nachgewiesen, besitzt das »Flavolin« die empirische Zusammensetzung  $C_{16}H_{13}N$ . Wir haben diese Zusammensetzung neuerdings auch durch Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer controlirt.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{13}N$	I.	II.
7.58	7.44	7.3

Bezüglich der Eigenschaften des Flavolins ist noch hier nachzutragen, dass sein Geruch im reinen Zustande nur sehr schwach ist, beim Erwärmen der Substanz aber deutlich an die Chinolinbasen erinnert. Der starke Chinolingeruch des rohen Flavolins dürfte einer Beimengung zuzuschreiben sein.

### Verhalten gegen Salpetersäure.

Bei der Nitrirung des Flavolins entstehen mehrere Nitroderivate, wovon eines sich durch Reduktionsmittel in »Flavanilin« (Monoamidoflavin) überführen lässt. Um dieses Mononitroprodukt zu gewinnen, wurde Flavolin in der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure gelöst und diese Lösung so lange bei 50—60° digerirt, bis eine Probe nach dem Neutralisiren mit Alkali einen gelben Niederschlag abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Zur Trennung der verschiedenen gebildeten Nitrosubstanzen digerirt man nun den Niederschlag kalt mit Salzsäure, wodurch das Mononitroflavin, welches noch schwach basische Eigenschaften besitzt, in Lösung gebracht wird. Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali einen röthlich gelben Körper

aus, welcher der Hauptmenge nach das gesuchte Mononitroflavolin enthält. Das hieraus durch Zink und Eisessig gewonnene Amido-flavolin ist identisch mit Flavanilin. Dasselbe führten wir in das zweifachsalzsaure Salz über, welches ebenso krystallisirte, wie das früher beschriebene salzsaure Flavanilin. Um jeden Zweifel an der Identität der beiden Substanzen auszuschliessen, wurde das Amido-produkt aus Flavolin in das charakteristische »Flavenol« übergeführt.

## II. Flavenol.

Zur Darstellung dieses Körpers aus Flavanilin eignet sich ausser dem früher beschriebenen Verfahren auch noch das folgende, besonders wenn man grössere Quantitäten von Flavanilin auf einmal verarbeiten will. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung des Farbstoffes in überschüssiger Salzsäure wird, wie früher angegeben, mit Natriumnitrit behandelt, nach dem Aufkochen jedoch nicht mit Ammoniak, sondern mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich nach dem Erkalten das salzsaure Flavenol in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Sollte das Salz noch gefärbt sein, so löst man die ausgeschiedene Krystallmasse in Wasser, und kocht mit Thierkohle, bis eine farblose Lösung resultirt. Das Flavenol wird aus dem reinen salzsauren Salz durch wässriges Ammoniak abge-schieden und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein.

Das salzsaure und schwefelsaure Flavenol enthalten Krystallwasser. Beim Trocknen oder beim Liegen an der Luft färben sich die Salze gelb. Die Alkalisalze des Flavenols sind intensiv gelb gefärbt, krystallisiren in Blättchen oder Tafeln und besitzen schwaches Färbevermögen. Das Natronsalz z. B. scheidet sich aus nicht zu sehr verdünnter Lösung in schönen gelben Blättchen ab, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in überschüssigem Alkali. Das Ammoniaksalz wird leicht erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Flavenols mit starker Ammoniakflüssigkeit. Die intensivgelbe Lösung scheidet allmählich prächtige goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Tafeln ab.

Acetylflavenol. Kocht man Flavenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Alkali, so wird das Acetylflavenol meist in Flocken abgeschieden. Vermittelst Alkohol erhält man den Körper in langen, prächtigen Nadeln oder auch wohl in schmalen Blättchen, welche bei 128° schmelzen.

Die früher ausgeführte Analyse hatte zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergeben. Wir haben daher die Verbindung nach sorgfältigster Reinigung und langem Trocknen bei 110° einer nochmaligen Analyse unterworfen.

Ber. für $C_{16}H_{12}NO \cdot C_2H_3O$	Gefunden
C    77.7	78.00 pCt.
H    5.7	5.36 »
N    5.03	5.2 »

Die Substanz ist also in der That Monacetylflavenol.

### III. Oxydation des Flavenols.

5 g Flavenol wurden in wenig sehr verdünnter Natronlauge gelöst und nun eine kaltgesättigte Auflösung von übermangansaurem Kali allmählich zugegeben. Die Oxydation geht anfangs rasch von statten, später langsamer, so dass man auf dem Wasserbade erwärmen muss. Nachdem 30 g  $KMnO_4$  zugegeben, filtrirt man vom Mangan-niederschlag ab, stumpft mit verdünnter Salpetersäure das meiste Alkali ab und engt nun die nur schwach alkalische Lösung ein. Man kann den hierbei auskrystallisirten Salpeter entfernen, die abfiltrirte Lösung kalt genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisiren und nun mit salpetersaurem Blei fällen. Der Bleiniederschlag wird auf der Saugpumpe filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Entfernt man darauf das Blei mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat zur Trockne, so werden gelbgefärbte Nadeln einer Säure erhalten, die durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Die Säure behält einen gelben Stich. Ihr Verhalten erinnert an die organischen Amidosäuren. Ihr Platinsalz bildet schöne, goldgelbe, flache Tafeln. Baryt-, Blei- und Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. Das Silbersalz bildet einen voluminösen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, der beim Kochen dichter wird. Das Nickelsalz ist leicht löslich.

Die Säure schmilzt bei  $182^{\circ}$  unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, hierbei entsteht ein öliges Destillat, welches den charakteristischen Geruch der Chinolinbasen besitzt. Dieses Oel bildet sich sehr reichlich, wenn die Säure mit Kalkhydrat erhitzt wird. Dasselbe wurde in das Platinsalz übergeführt, welches schmale Blättchen bildet, nach dem Trocknen auf  $105^{\circ}$  einen Platingehalt von 28.0 pCt. besass. Für das Platinsalz eines Methylchinolins (Lepedins) würde sich 27.95 pCt. berechnen. Es scheint daher ein Lepidin vorzuliegen. Leider stand uns nur sehr wenig Material zur Verfügung. Das Oxydationsprodukt des Flavenols würde demgemäss eine Lepidincarbon-säure und zwar nach der Analyse ihres Silber- und Platinsalzes eine Monocarbonsäure des Lepidins sein. Das Silbersalz ergab 36.3 pCt. Ag, während sich für  $C_{11}H_8NO_2Ag$  36.7 pCt. berechnen. Das Platinsalz enthielt nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  24.6 pCt. Pt. Für  $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2 + PtCl_4$  berechnet sich 24.8 pCt. Pt.

Sobald mehr Material zur Verfügung steht, wird die Säure eingehender untersucht.

Picolintricarbonensäure. Wenn man, anstatt auf 1 Theil Flavenol 6 Theile Permanganat zu nehmen, die neunfache Menge des Oxydationsmittels zugiebt, so wird eine neue Säure gebildet, die nach den Analysen zweifellos als eine Picolincarbonensäure betrachtet werden muss. Ihre Reindarstellung geschah in analoger Weise, wie die der Lepidincarbonensäure vermitteltst des schwer löslichen Bleisalztes. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, welches letztere durch Erhitzen auf 100° ausgetrieben wird.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$
$H_2O$	13.8	13.79 pCt.

Die wasserfreie Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_6$
C	48.19	48.0 pCt.
H	3.24	3.11 »
N	6.21	6.22 »

Das Silbersalz in bekannter Weise dargestellt, bildet einen im frisch gefällten Zustande gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen dichter wird. Ziemlich lichtbeständig.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4N O_6 Ag_3$
Ag	58.4	59.0 pCt.

Die wässrige Lösung der Carbonensäure färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkelbraunroth. Erhitzt man die Säure im Capillarröhrchen, so färbt sie sich gegen 190° schon etwas dunkel, über 210° braun, schmilzt jedoch erst bei 230—232°, wobei unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein weisses, krystallinisches Sublimat (vielleicht Picolinmonocarbonensäure) entsteht.

Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind schwer lösliche, weisse Niederschläge. Charakteristisch ist das Verhalten der Säure beim Glühen mit Kalk- oder Barythydrat. Dabei entsteht unter nur sehr geringer Verkohlung ein dünnflüssiges Destillat, welches den penetranten Geruch der Pyridinbasen besitzt.

#### IV. Theoretische Anmerkungen.

Nach den bisherigen Resultaten der Untersuchung muss man dem Flavolin, Flavonin und Flavenol die folgenden Formeln beilegen:



Die Ueberführung des Flavonins in Flavenol und Flavolin, die Rückbildung des ersteren aus dem Flavolin, die Dampfdichte und die Eigenschaften der letzteren Base gestatten kaum noch einen Zweifel über diesen einfachen Zusammenhang der drei fraglichen Substanzen.

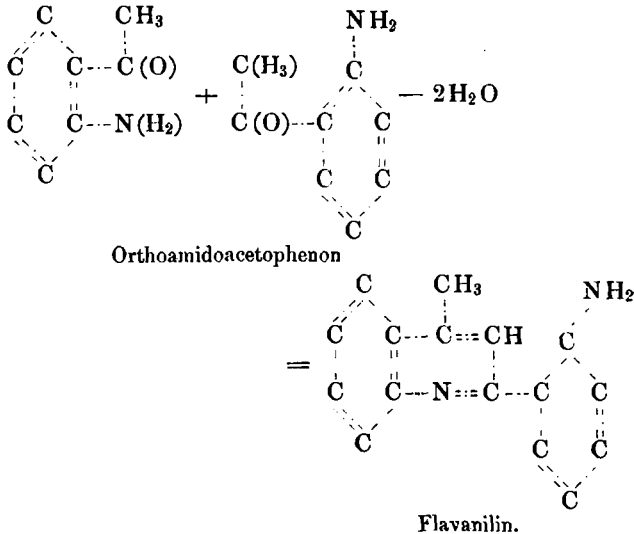
Wie nun die Oxydation des Flavenols zeigt, werden 5 Atome Kohlenstoff desselben zu Kohlensäure verbrannt und dabei gleichzeitig eine Monocarbonensäure des Lepidins gebildet; bei weiterer Oxydation

wird dann aus dieser Lepidincarbonsäure eine Picolintricarbonsäure. Letztere ist sehr beständig, dürfte jedoch sicherlich bei energischer weiterer Oxydation in eine Tetracarbonsäure des Pyridins überzuführen sein.

Da bei der Bildung der Lepidincarbonsäure aus Flavenol fünf Kohlenstoffatome abgespalten, ein sechstes zur Bildung der Carboxylgruppe verwandt wird, da ferner die entstehende Säure das Hydroxyl des Flavenols nicht mehr enthält, so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass die Lepidingruppe im Flavenol noch mit einem Phenyl und zwar Hydroxyphenyl verbunden ist. Das Flavenol erscheint dann als  $C_{10}H_8N \cdot C_6H_4OH$ , das Flavolin in Folge dessen als  $C_{10}H_8N \cdot C_6H_5$ , d. h. als Phenyllepidin, das Flavanilin als Monamidophenyllepidin. Wie bildet sich nun das Flavanilin aus dem Acetanilid? Wenn wir auch diese Frage noch keineswegs erschöpfend beantworten können, so scheint doch die folgende Erklärung immerhin einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

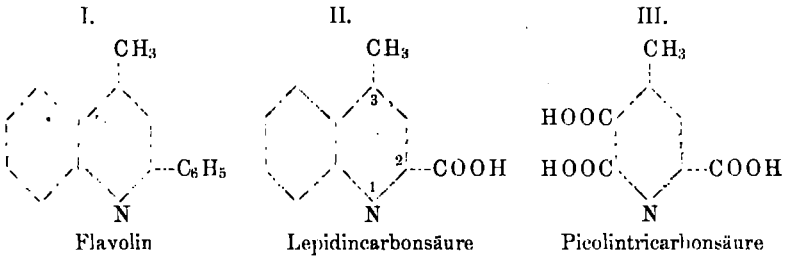
Da das Flavanilin eine primäre Amidogruppe enthält, so muss man wohl annehmen, dass bei der hohen Temperatur, die zur Flavanilinbildung nöthig ist, eine moleculare Verschiebung der Acetylgruppe statthat. Denkt man sich den Vorgang analog den molekularen Umlagerungen, deren Kenntniss wir den Untersuchungen von Hofmann und Martius verdanken, so würde aus dem Acetanilid das isomere Amidoacetophenon sich bilden, und zwar höchst wahrscheinlich als Ortho- und Paraamidoacetophenon.

2 Moleküle Orthoamidoacetophenon würden dann unter Wasserabspaltung in Flavanilin übergehen nach folgendem Schema:



Nach Analogie der Mesitylenbildung würde die CO-Gruppe eines Amidoacetophenonmoleküls unter Wasserabspaltung mit der CH<sub>3</sub>-Gruppe des zweiten Moleküls reagieren, die CO-Gruppe des zweiten Moleküls dann unter Reaktion mit der Amidogruppe des ersten Orthoamidoacetophenons den Chinolinring zu Stande bringen.

Unter Annahme dieser Bildungsweise ergeben sich die folgenden Formeln:



Die Beständigkeit des Flavonins gegen Zinn und Salzsäure dürfte nach dieser Auffassungsweise dem Phenylrest zuzuschreiben sein, welcher gerade an der Stelle des Moleküls angelagert ist, an welcher bei den Chinolinderivaten die Reduktion beginnt.

Um diese angedeutete Erklärungsweise der Flavoninbildung experimentell zu unterstützen, haben wir zunächst versucht, nachzuweisen, ob sich Acetanilid wirklich in Orthoamidoacetophenon umwandeln lässt. Unterbricht man die Einwirkung von Chlorzink auf Acetanilid, sobald die Farbbildung beginnt, zieht man darauf die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus und treibt durch die mit Soda neutralisirte Flüssigkeit einen Dampfstrom, so geht zunächst Anilin über, später ein Oel, welches den äusserst charakteristischen, sehr anhaftenden Geruch des Orthoamidoacetophenons besitzt, ebenso die Fichtenspanreaktion desselben zeigt<sup>1)</sup>. Leider ist die Menge desselben sehr gering, da es offenbar im status nascens durch das Chlorzink in den Farbstoff übergeführt wird.

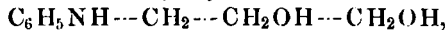
Der Güte von Prof. Baeyer verdanken wir eine kleine Probe von reinem Orthoamidoacetophenon. Wird dieser Körper mit Chlorzink auf 230° erhitzt, so entsteht in der That Flavonin, welches wir durch sein zweifach salzsaures Salz, sowie durch Ueberführung in Flavenol identificiren konnten.

Leider ist der Process durchaus nicht glatt. Wir hoffen jedoch, diese Versuche demnächst im grösseren Maassstabe wieder aufnehmen zu können.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Baeyer und F. Bloem, diese Berichte XV, 2147.

Von anderen Bildungsweisen des Flavanilins, welche sich ebenfalls in der angedeuteten Weise erklären lassen, sind noch zu erwähnen, dass der Farbstoff sich schon bei 100° bildet, wenn man Acetylchlorid auf schwefelsaures Anilin oder auch auf Acetanilid bei Gegenwart von Chlorzink einwirken lässt.

Wir wollen ferner hier anführen, dass das Anilid der Propionsäure ebenfalls einen gelben Farbstoff bildet, Formanilid dagegen keinen Farbstoff, sondern schön krystallisirte, farblose Derivate, die wir demnächst untersuchen wollen. Sehr interessant wäre es wohl auch, die Anilide des Glycols, sowie des Glycerins in ihrem Verhalten zu Chlorzink zu examiniren. Das Glycerylanilid,



falls dasselbe sich erhalten lässt, würde wahrscheinlich zum Dihydrochinolin führen.

Die Flavanilinbildung aus Acetanilid, die leider nicht durch besondere Ausbeute ausgezeichnet ist, bietet andererseits für die Farbenchemie einige beachtenswerthe Momente. Das Chinolin erinnert in tinktorialer Hinsicht an das Azobenzol, da in beiden, an sich nicht färbenden Körpern bereits durch Einführung von Hydroxyl oder der Amidogruppe gelbfärbende Substanzen entstehen. Die einfachen, bisher bekannten Derivate des Chinolins, wie das  $\alpha$ -Amidochinolin von W. Königs, das Bromamidochinolin von La Coste (diese Berichte XV, 1918) sind nun noch keineswegs brauchbare Farbstoffe, das Flavanilin zeigt jedoch, dass complicirte Chinolinderivate wirklich hübsche Farbstoffe zu liefern im Stande sind. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, dass man aus den hochsiedenden Chinolinbasen des Steinkohlentheers, wir wollen z. B. an das Acridin erinnern, durch Nitriren und Amidiren werthvolle Farbstoffe zu gewinnen im Stande ist.

Es ist ferner nicht unmöglich, dass gewisse, natürlich vorkommende Alkaloidfarbstoffe, wie das Harmalin, einer ähnlichen Ursache ihren färbenden Charakter verdanken.

#### Base aus Diphenylamin und Eisessig.

Am Schlusse der früheren Abhandlung war kurz einer Verbindung Erwähnung geschehen, die aus Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink analog dem Flavanilin entsteht. Wir haben nun diese Base rein dargestellt und analysirt. Zu ihrer Isolirung bedient man sich am besten des schön krystallisirenden, salzsauren Salzes. Die Base selbst krystallisirt aus Ligroin in messbaren, farblosen, tafelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 92—94° beobachtet wurde.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N
C	86.87	87.04 pCt.
H	5.87	5.69 »
N	7.12	7.27 »

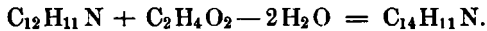
Das salzsaure Salz, welches durch seine prächtige, blaugrüne Fluorescenz der verdünnten wässerigen Lösung ausgezeichnet ist, krystallisirt in schönen, gelben Blättchen. Das Salz besitzt die Zusammensetzung  $C_{14}H_{11}NHCl$ .

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.18	15.46 pCt.

Von Wasser wird das Salz nicht zersetzt.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab nicht ganz gute Zahlen, da ein kleiner Theil der Base sich zersetzte, immerhin waren die erhaltenen Daten mit der Zusammensetzung  $C_{14}H_{11}N$  leidlich in Uebereinstimmung.

Die Base entsteht aus Diphenylamin und Eisessig nach folgender Gleichung:



Zum Typus des Flavanylins gehört dieselbe also nicht. Deshalb haben wir auch von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

### 23. E. Noack: Ueber eine neue Darstellung von Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei Reduktionsversuchen, welche ich an dem Triphenylphosphit<sup>1)</sup> durch Erwärmen mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom anstellte, machte ich die Beobachtung, dass der in einem Glaser'schen Ofen auf gegen 400° erhitzte Zinkstaub in reichlicher Menge die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirte. Ich sprach die Ansicht aus, dass man auf diese Weise zu einer bequemen Darstellung von Kohlenoxyd gelangen könnte, und haben später angestellte Versuche diese Vermuthung in der That bestätigt.

Wenn auch schon seit längerer Zeit die reducirende Wirkung hoch erhitzten Zinks auf Kohlensäure bekannt ist, so ist meines Wissens doch bis jetzt weder Zinkstaub zu diesem Zwecke verwendet, noch überhaupt das Verfahren zur Kohlenoxyddarstellung benutzt worden, das ich in Folgendem beschreiben werde — ein Verfahren, welches seiner Billigkeit willen, wie wegen der grossen Reinheit des gelieferten Kohlenoxydgases andere Gewinnungsmethoden weit überreffen dürfte.

Man bedient sich zweckmässiger Weise eines etwas weiten, nicht ausgezogenen Verbrennungsrohres, füllt es unter Freilassung eines Kanals der ganzen Länge nach mit Zinkstaub, welchen man zwischen

<sup>1)</sup> Tübingen, Inaug.-Diss. 1882.