

219. O. Fischer: Zur Kenntniss des Flavanilins. IV.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. April.)

Eine ausführliche Abhandlung über Flavanilin ist von mir in den Sitzungsberichten der kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften im Juli 1885 erschienen. Da diese Akademie-Berichte wohl Manchem schwierig zugänglich sind, erlaube ich mir das Wesentliche der dort niedergelegten neuen Erfahrungen über den interessanten Farbabkömmling hier kurz mitzuthemen.

Flavochinolin. Als primäre Base lässt sich das Flavanilin¹⁾ mittelst der Skraup'schen Reaction in ein methylieres Dichinolylin überführen, bei welchem die Verbindung der beiden Chinolinmoleküle einerseits mit dem Pyridinkern, andererseits mit dem Benzolkern statt hat.

10 g Flavanilin, 5 g Nitrobenzol und 30 g Glycerin wurden allmählich mit 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt und nun das Gemenge bis zum Eintritt der ziemlich heftigen Reaction erhitzt. Nachdem die erste vehemente Einwirkung vorüber war, wurde noch ca. 3 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt, dann mit Wasser versetzt, das Nitrobenzol durch Dampf abgetrieben und nun der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht. Hierbei scheidet sich eine dicke, schmierige Masse ab, welche sich vollständig in Salzsäure auflösen lässt. Die Reindarstellung der Base geschah nach dem von mir und Körner bei der Ueberführung des Chrysanilins in Phenylacridin eingeschlagenen Verfahren.

Die Base wurde mit Natronlauge übergossen, im Oelbade oder besser im Metallbad von Wood oder Zinn auf 300° erhitzt und nun ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet.

Es ging eine gelb gefärbte, ölig harzige Masse über. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und schied daraus beim Erkalten kleine, glänzende Krystalle ab.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden fast farblose, schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche rhombisch zu sein scheinen und bei 138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₉ H ₁₄ O ₂
C	84.51	84.44 pCt.
H	5.22	5.19 >
N	10.34	10.37 >

Das Flavochinolin, wie dieser Körper heissen möge, ist eine kräftige Base, ihre Salze der Mineralsäuren, namentlich das salzsaure,

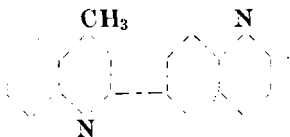
¹⁾ Diese Berichte XV, 1500; XVI, 68; XVII, 2625.

zeichnen sich in starker Verdünnung durch prächtige, blaue Fluorescenz aus.

Jodmethylat. Durch Erhitzen unter Druck bei 100° wird das Flavochinolin in Holzgeistlösung mit Jodmethyl in eine Monojodmethylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser, sowie auch aus verdünntem Alkohol oder Holzgeist, in feinen Nadelchen von gelblicher Farbe. Sie ist in Wasser leicht löslich.

Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2CH_3J$
J 31.1	30.82 pCt.

Dem Flavochinolin, welches mit Rücksicht auf die natürlichen Alkalöide manches Interesse besitzt, kann man folgendes Formelbild beilegen:



Synthese des Flavolins und des Flavanilins aus Orthoamidoacetophenon.

Orthoamidoacetophenon ist für Chinolinsynthesen ebenso gut verwendbar, wie Orthoamidobenzaldehyd, welch' letzterer nach den schönen Arbeiten von Friedlaender mit Aldehyden und Ketonen unzählbare Chinolinbasen zu liefern vermag.

Ganz ähnlich verhält sich Orthoamidoacetophenon. Mischt man letzteres in wässriger Lösung mit Aceton und Natronlauge, so erhält man ein Dimethylchinolin, welches identisch ist mit dem Producte aus Anilin und Aceton¹⁾ vom Siedepunkt 260—262° uncorr.

Bei Anwendung von Aldehyd oder Paraldehyd erhält man ein Methylchinolin, welches jedoch, nach den bisherigen Erfahrungen, nur in sehr minimaler Weise gebildet wird.

Sehr glatt verläuft dagegen der Process, wenn man mit höheren Ketonen operirt.

Synthese des Flavolins. Gleiche Moleküle Orthoamidoacetophenon und reines Acetophenon werden in verdünntem Alkohol gelöst, dann einige Cubikcentimeter 10procentiger Natronlauge zugefügt und nun mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft dann den meisten Alkohol ab, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die Basen mit Salzsäure. Etwa nicht angegriffenes Acetophenon bleibt im Aether. Die salzsaure Lösung scheidet sehr bald oder nach einigem Concen-

¹⁾ C. Beyer, Journ. f. pract. Chemie 1885; C. Engler und P. Riehm, diese Berichte XVIII, 2245.

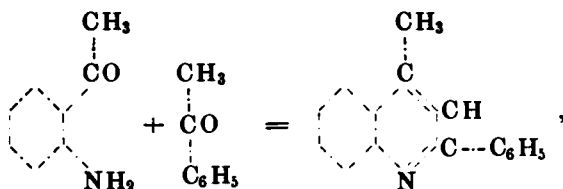
triren das in Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz des Flavolins ab, welches durch Umkrystallisiren aus Salzsäure vollkommen rein in langen, weissen Nadeln erhalten wurde.

Das aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge als Oel abgetrennte Flavolin erstarrte beim Abkühlen zu schönen, weissen Blättern oder dicken Tafeln. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin wurden blendend weisse, dicke Tafeln erhalten, welche zuweilen wie Würfel aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 64—65° gefunden, ist also vollkommen gleich dem Schmelzpunkt des Flavolins aus Acetanilid.

Das synthetisch erhaltene Flavolin gab ein Platinsalz, welches ebenfalls vollkommen mit dem früher beschriebenen Salz übereinstimmte.

	Gefunden		Berechnet	
	Pt	22.8	für (C ₁₆ H ₁₃ NHCl) ₂ + PtCl ₄	
			22.95 pCt.	

Diese Flavolinsynthese, welche vollkommen glatt verläuft, zeigt, dass die früher geäußerte Ansicht über diese Base die richtige ist.



d. h. α -Phenyl- γ -lepidin.

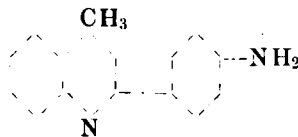
Synthese des Flavanilins. Auf Grund der Bildung von Flavanilin aus Orthoamidoacetophenon, welches, wie Besthorn und ich l. c. zeigten, bei 250° mit Chlorzink erhitzt, kleine Mengen von Flavanilin bildet, hielten wir damals das letztere vorläufig für Orthoamidophenyl- γ -lepidin. Diese Ansicht ist nach unserer neuen Synthese des Flavanilins dahin zu modificiren, dass letzteres kein Ortho-, sondern ein Paraderivat ist. Bei der Bildung des Farbstoffes aus Orthoamidoacetophenon, die, wie bemerkt, erst bei 250° eintritt, scheint ein Theil des letzteren in die Paraverbindung umgelagert zu werden.

Gleiche Moleküle Orthoamidoacetophenon und Paramidoacetophenon wurden, mit etwa dem gleichen Gewicht Chlorzink gemengt, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbildung beginnt schon bei 40—50°, eine vollständige Umsetzung wird jedoch erst bei 90 bis 100° erreicht.

Nach mehrstündigem Erhitzen ist die gelbe Masse zähe geworden. Man kocht nun mit Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugefügt hat, aus und versetzt mit concentrirter Kochsalzlösung. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde mit Salzlösung gewaschen, dann abermals

in heissem Wasser gelöst und mit etwas Chlornatrium versetzt. Die concentrirte Lösung schied reichlich prächtige, gelbrothe Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer ab, die durchaus mit salzsaurem Flavanilin identisch sind. Beim ersten Versuch wurde aus 1 g des Gemisches aus Ortho- und Paramidoacetophenon ca. $\frac{1}{2}$ g des krystallisirten Farbstoffes gewonnen.

Demgemäss ist das Flavanilin α -Paramidophenyl- γ -lepidin.



Ich halte nach den jetzt vorliegenden Resultaten die Frage nach der Constitution des Flavanilins und seiner Abkömmlinge für abgeschlossen.

Zum Schluss möchte ich hier noch einige Bemerkungen über das Verhalten des Flavanilins gegen Reductionsmittel anknüpfen.

Wie schon früher mehrfach hervorgehoben, besitzt dieser Farbstoff solchen Reagentien, wie Zinn und Salzsäure, oder Zink und Salzsäure, gegenüber eine grosse Beständigkeit. Ich habe öfters kleine Quantitäten des Farbstoffes stundenlang mit Zinn und Salzsäure reducirt, ohne dass es mir gelang, wie bei den meisten Chinolinbasen, 4 Wasserstoffatome zu addiren. Nach Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff konnte stets der grösste Theil des Flavanilins unverändert wiedergewonnen werden.

Dagegen gelingt die Reduction dieses Farbstoffes sowie des Flavenols und Flavolins mit Natrium und Alkohol.

Wird Flavanilin, in absolutem Alkohol gelöst, mit Natrium reducirt, so wird eine Base gebildet, deren Salze ungefärbt sind. Flavolin geht bei dieser Behandlung in eine, wie es scheint, flüssige Base über, deren salzsaures Salz sehr leicht löslich ist, aus der concentrirten Lösung in farblosen, warzenförmigen Krystallen anschießt und in wässriger Lösung mit Natriumnitrit ein krystallisirbares Nitrosamin liefert.