

Wie man sieht, lässt sich das Strahlenfilter mit Sicherheit an Stelle von Natriumlicht verwenden. Dies ist um so mehr der Fall, je geringere Drehung und Dispersion die active Schicht besitzt. Treten in Folge starker Dispersion Farben im Gesichtsfelde auf, so nehmen die Differenzen in Einstellungen zu, und es ist dann zweckmässiger, die Natriumflamme anzuwenden. Zu der letzteren wird man auch greifen, wenn es sich nur um wenige Beobachtungen handelt, während bei Arbeiten, die eine grosse Zahl von polarimetrischen Messungen erfordern, das Strahlenfilter entschieden vorzuziehen ist.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

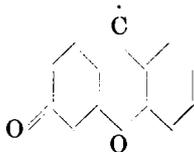
529. Richard Möhlau und P. Koch: Zur Kenntniss der Fluoresceinfarbstoffe.

(Eingegangen am 11. October.)

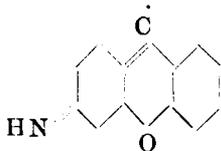
Als Fluoresceinfarbstoffe lassen sich gegenwärtig vier Gruppen von Farbstoffen zusammenfassen: das Fluoresceïn mit seinen Abkömmlingen, die Rhodamine, die Rosamine und die Pyronine.

Die beiden ersteren Gruppen stehen zu einander in der Beziehung von Phenolen zu den entsprechenden Aminen; das Rosamin findet sein phenolartiges Analogon im Resorcinbenzeïn; dasjenige des Pyronins gelang uns, aus dem Methylendiresorcin zu erhalten. Es kann als einfachstes Fluoresceïn oder als Formofluoresceïn aufgefasst werden. Mit einigen seiner Homologen und verwandten Gliedern der Pyroninreihe bildet es den Gegenstand dieser Untersuchung.

Um die Nomenclatur dieser Verbindungen einheitlich zu gestalten, schlagen wir vor, die Körper mit dem Atomcomplex



als Fluorone, diejenigen mit dem Atomcomplex

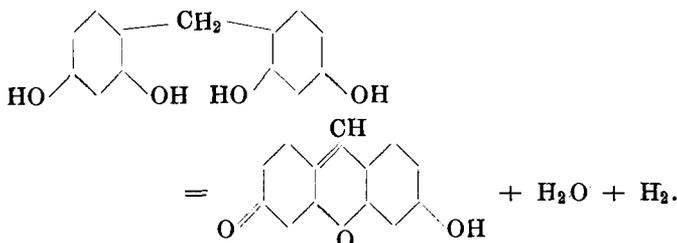


als Fluorimie zu bezeichnen.

Für den Fall der Umwandlung der Imido- in die Ammoniumgruppe adoptiren wir den Vorschlag Nietzki's¹⁾, die Endung »im« mit »inium« zu vertauschen. In dieser Form lässt sich die Nomenclatur auf die meisten Fluoresceinfarbstoffe in Anwendung bringen, wenn man noch das Radical, welches die vierte Affinität des in vorstehenden Formeln mittelständigen Kohlenstoffs absättigt, zusammen mit diesem in der Weise berücksichtigt, dass man diese Atomgruppe stets an erster Stelle und zwar durch die Namen derjenigen Carbonsäure oder desjenigen Aldehyds ausdrückt, welche am Aufbau des betreffenden Moleküls beteiligt sind. Es würde demnach z. B. das gewöhnliche Rhodamin Phtalsäuretetraäthylfluoriniumchlorid, das Resorcinbenzein Benzaldehydoxyfluoron zu nennen sein.

Formaldehydoxyfluoron.

Die Synthese dieses Körpers war aus dem Methylendiresorcin voraussichtlich dadurch zu bewirken, dass man letzterem ein Molekül Wasser und ein Molekül Wasserstoff entzog.



Das Methylendiresorcin ist vor einigen Jahren von N. Caro²⁾ beschrieben worden. Nach dessen Angaben wird ein Gemisch von 3 Theilen Resorcin, 1 Theil 40procentiger Formaldehydlösung und 20 Theilen verdünnter Salzsäure (1 : 5) einige Stunden stehen gelassen. Da wir hierbei nur eine Ausbeute von etwa 30 pCt. erhielten, so suchten wir dieselbe zu verbessern und es gelang uns, sie durch folgendes Verfahren zu einer fast quantitativen zu gestalten. 10 g Resorcin wurden in einem erkalteten Gemisch von 65 g Wasser und 35 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3.5 g 40procentige Formaldehydlösung hinzugegeben. Nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Erwärmung, der man durch Kühlung möglichst vorbeugt, da dieselbe zur Entstehung eines in Alkalien und Alkohol unlöslichen Polymerisationsproductes Veranlassung giebt, und nach ungefähr einstündigem Stehen ist die Reaction beendet.

Zur Durchführung der Synthese des Formaldehydoxyfluorons erschien zunächst concentrirte Schwefelsäure am geeignetsten, da diese

¹⁾ Diese Berichte 25, 2994.

²⁾ Diese Berichte 25, 947.

durch Zerfall in schweflige Säure, Wasser und Sauerstoff gleichzeitig oxydirend wirken konnte.

10 g Methylendiresorcin wurden in 60 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen und unter Rühren 15 Minuten auf 140—150° erwärmt. Die anfangs rothbraune Lösung wird bei 100° dickflüssig und entwickelt bei 130—140° lebhaft schweflige Säure, ein Zeichen der vor sich gehenden Oxydation. Sobald eine Probe in Wasser braungelbe Flocken abscheidet und dasselbe nur noch wenig anfärbt, ist die Reaction beendet.

Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Fluorescein in dichten, braungelben Flocken abschied. In besser filtrirbarem Zustande erhielten wir es, als wir die schwefelsaure Lösung 2 bis 3 Tage lang in flachen Schalen an feuchter Luft stehen liessen. Es hatte sich alsdann in Form braunschwarzer, krystallinischer Körnchen abgeschieden.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Die Lösung zeigt beim Verdünnen, besonders beim Eingiessen in Wasser, eine intensive grüne Fluorescenz. In Alkohol und Phenol löst sie sich gleichfalls leicht auf, während sie sich den übrigen Lösungsmitteln gegenüber ziemlich indifferent zeigt. Durch Aufnehmen in verdünntem Alkali, Ausfällen mit Salzsäure, Auflösen des gewaschenen Niederschlages in Alkohol und Fällen mit Aether wurde das Product gereinigt, lieferte jedoch, eines nicht völlig zu beseitigenden Schwefelgehaltes wegen, wenig befriedigende Resultate bei der Analyse:

Ber. für $C_{13}H_8O_3$.

Procente: C 73.6, H 3.8.

Gef. » » 71.6, » 3.8.

Wir griffen daher zu einem anderen wasserentziehenden Mittel und wählten Chlorzink mit einem Zusatz von Chloraluminium, da wir fanden, dass die Schmelze dadurch in Alkohol, Aceton und Anilin leicht löslich wurde. 5 g Methylendiresorcin wurden mit 10 g Chlorzink und 1 g Chloraluminium gemischt und unter stetem Rühren während einer Stunde auf 130—140° erhitzt. Unter lebhaftem Schäumen entwickelte die dunkle Schmelze Wasserdampf und Salzsäure. Man erkennt das Ende der Reaction am besten daran, dass die alkalische Lösung einer Probe statt anfangs rothstichig, nun gelbstichig braun ist. Die Aufarbeitung der Schmelze geschah wie vorher beschrieben.

Das Product wurde schliesslich aus Aceton umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8O_3$.

Procente: C 73.6, H 3.8.

Gef. » » 71.0, » 4.1.

Es war demnach auch auf diesem Wege nicht gelungen, das Formaldehydoxyfluoron rein darzustellen. Da die Möglichkeit, einen Körper, welcher fast nur mikrokristallinisch erhalten werden kann, von anderen ihn begleitenden Körpern mit ganz ähnlichen Eigenschaften zu trennen, eine sehr geringe ist, so führten auch weitere Versuche mit Phosphorsäureanhydrid nicht zum Ziel. Gleichwohl unterliegt es kaum einem Zweifel, dass die Producte verschiedener Darstellung in der Hauptsache aus Formaldehydoxyfluoron bestanden, da bei der Zinkstaubdestillation stets Xanthen (Methylendiphenyloxyd) erhalten wurde. Eine willkommene Bestätigung dieser Annahme erblicken wir in der Darstellbarkeit des Formaldehydoxytolufluorons aus

Methylendiorcin.

Dasselbe ist bisher noch nicht bekannt. Betreffs seiner Darstellung ist zu bemerken, dass es im Allgemeinen dem Methylendiresorcin analog erhalten werden kann, indessen vollzieht sich die Condensation von Formaldehyd und Orcin bei Gegenwart geringer Mengen Säure mit quantitativer Ausbeute.

10 g Orcin wurden in einem erkalteten Gemisch von 145 g Wasser und 5 g Schwefelsäure gelöst und mit 4 g 40 procentiger Formaldehydlösung versetzt. Alsbald fällt das Methylendiorcin in kleinen, weissen Kryställchen aus und wird nach einiger Zeit abgesaugt. Da es sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht gelb anfärbt, so wurde gleich das gut ausgewaschene Reactionsproduct, bei 110° getrocknet, der Analyse unterworfen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}O_4 = CH_2(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_2)_2$.

Procente: C 69.2, H 6.2.

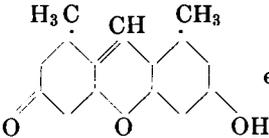
Gef. » » 69.3, » 6.1.

Das Methylendiorcin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Aether, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, schmilzt aber unter Wasser und beim Liegen in feuchtem Zustande zu einer teigartigen Masse zusammen und polymerisirt sich leicht zu einem indifferenten, orange gelben Körper.

Formaldehydoxytolufluoron.

Man erhält dasselbe, indem man 10 g Methylendiorcin mit 20 g Chlorzink und 4 g Chloraluminium ungefähr eine Stunde auf 150 bis 170° erhitzt, bis die alkalische Lösung einer Probe nicht mehr rothstichig, sondern gelbbraun ist. Die metallisch glänzende Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und in Natronlauge gelöst. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure das Fluoron in krystallinischem Zustande aus. Durch Umlösen aus Methylalkohol erhält man es in Form dunkelbrauner, krystallinischer Körnchen, welche in Wasser und den meisten organischen Sol-

ventien unlöslich, in Aethylalkohol, Methylalkohol, Alkalien leicht, in kohlensauen Alkalien schwer löslich sind. Die alkalische Lösung zeigt gleich derjenigen des Formaldehydoxyfluorons in verdünntem Zustande gelbgrüne Fluorescenz. Da das so erhaltene Product sich als ziemlich hygroskopisch erwies, so wurde es bei 130° im Platinschiffchen getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Analyse

bestätigte die für die Formel  erwartete Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$.

Procente: C 75.0, H 5.0.

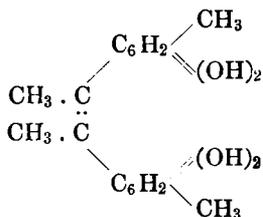
Gef. » » 74.9, » 5.0.

Die nahe liegende Vermuthung, das Formaldehydoxytolufluoron sei mit dem von H. Schwarz¹⁾ durch Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Alkali dargestellten Homofluorescein identisch, hat sich nicht als zutreffend erwiesen.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Resorcin.

Von den Condensationen von Aldehyden mit Phenolen sind vorzugsweise diejenigen mit Formaldehyd und Benzaldehyd untersucht worden. Sehr verschiedene und mangelhafte Litteraturangaben dagegen liegen bis jetzt über die gleichen Reactionen mit Acetaldehyd vor.

A. Baeyer²⁾ und A. Michael und Comey³⁾ erwähnen zwar ein Condensationsproduct von Acetaldehyd und Resorcin, machen über dasselbe aber keine genauen Angaben. Ferner beschreiben A. Michael und Comey³⁾ einen Körper, $C_{18}H_{20}O_4$, welcher aus Acetaldehyd und Orcin erhalten wurde und dem die Formel



zukommen würde. Darnach würden sich also 2 Moleküle Acetaldehyd mit 2 Molekülen Orcin condensirt haben, obwohl der Formaldehyd sich zu 1 Molekül mit 2 Molekülen Phenol condensirt.

¹⁾ Diese Berichte 13, 543.

²⁾ Diese Berichte 5, 25, 280, 1094.

³⁾ Diese Berichte 17, Ref. 21.

Dagegen haben Jäger¹⁾, ter Meer²⁾, Fabinyi³⁾ und A. Steiner⁴⁾ gefunden, dass sich Acetaldehyd und Chloral mit Phenol und Thymol nach demselben Verhältniss wie der Formaldehyd condensiren. Dasselbe bestätigen A. Claus und E. Trainer⁵⁾ welche das Aethylidendiphenol näher untersucht haben. Durch dasselbe Verhalten des Acetaldehyds bei Condensationen mit β -Naphthol und β -Naphthylamin kommt L. Claisen⁶⁾ zu der Ansicht, dass sich beim Acetaldehyd wahrscheinlich stets auch 1 Molekül Aldehyd mit 2 Molekülen Phenolen verbindet, und dass die von Michael und Comey dargestellten Condensationsproducte keine Ausnahme bilden.

So abweichend von der Reactionsweise anderer Aldehyde auch die Anschauung von Michael und Comey ist, so gewinnt sie doch an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtungen Baeyer's⁷⁾ und Michael's⁸⁾, dass sich Benzaldehyd auch in dem Verhältniss von 2 Molekülen Aldehyd zu 2 Molekülen Phenol verbindet.

Um nun beide Ansichten zu prüfen, stellten wir uns das Condensationsproduct von Acetaldehyd mit Resorcin dar und aus diesem das entsprechende Fluoron. Hierbei zeigte sich schon eine Verschiedenheit in der Reactionsweise. Die Schmelze mit Chlorzink und Aluminiumchlorid wurde unter Wasser nicht fest, sondern blieb teigartig, und dann löste sie sich in Alkali mit einer rothen bis rothbraunen Farbe. Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass hier nicht nur ein Fluorescein erhalten wird, sondern ein Gemisch von zwei in alkalischer Lösung fluorescirenden Körpern, von denen der eine gelbbraune und der andere eine rothbraune alkalische Lösung zeigt.

Die Condensation von Acetaldehyd mit Resorcin wurde folgendermaassen ausgeführt. 10 g Resorcin wurden in 100 g Wasser und 50 g concentrirter Salzsäure im Druckkolben gelöst und mit 2—5 g Acetaldehyd (Sdp. 21°) versetzt. Hierauf wurde im verschlossenen Kolben gut durchgeschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmte. Nach wenigen Minuten trübte sich dieselbe, und es begann die Ausscheidung eines weissen krystallinischen, zuweilen harzartigen Körpers, welche nach einigen Stunden vollständig war.

Gut ausgewaschen bildet dieses Condensationsproduct weisse Kryställchen, welche in Alkali, kohlensaurem Alkali, Alkohol und Aether leicht löslich sind und keinen Schmelzpunkt zeigen.

Bei 120° getrocknet lieferten bei der Verbrennung Substanzen verschiedener Darstellung folgende Zahlen.

Analyse: Gef. Procente: C 70.0, 69.1, H 5.9, 5.9.

¹⁾ Diese Berichte 7, 1197.

²⁾ Diese Berichte 11, 283.

³⁾ Diese Berichte 19, 3004.

⁴⁾ Diese Berichte 5, 280, 1094.

⁵⁾ Diese Berichte 7, 1201.

⁶⁾ Diese Berichte 11, 287.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 237, 261.

⁸⁾ Diese Berichte 17, 20.

Es verlangen nun: a) das Condensationsproduct von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Resorcin $C_{14}H_{14}O_4$.

Procente: C 68.3, H 5.7.

b) das Condensationsproduct von 2 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Resorcin $C_{16}H_{16}O_4$.

Procente: C 70.6, H 5.9.

Es liegen also die gefundenen Werthe zwischen beiden Möglichkeiten und wir sind dadurch, sowie durch das gleiche Resultat bei Anwendung von Orcin zu der Ansicht gekommen, dass sich Acetaldehyd gleichzeitig in verschiedenen Verhältnissen mit Phenolen condensirt, welche Producte aber durch die Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht zu trennen sind. Wir halten aber nicht für ausgeschlossen, dass es durch Aenderung der Darstellungsweise gelingen kann, den einen oder den anderen Körper in dem Gemisch so anzureichern, dass die Analyse durch die Gegenwart des zweiten Körpers nur wenig beeinflusst wird.

Acetaldehydoxyfluoron.

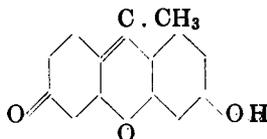
Die Darstellung dieser Verbindung geschieht ganz analog derjenigen des Formaldehydoxytolufluorons. Der mehrmals ausgekochte harzige Kuchen wird in Alkali gelöst, es resultirt eine rothe, fluorescirende Lösung. Beim Fällen derselben mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das Fluoron in Flocken aus, welche aber beim Erwärmen der Lösung sich bald krystallinisch absetzen. Nachdem gut ausgewaschen ist, wird mit Methylalkohol aufgenommen und diese Lösung eingedunstet. Erhitzt man nun den Rückstand mit Aceton, so zeigt sich, dass ein im Aceton unlöslicher Körper zurückbleibt, der sich in Alkali mit rother Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz löst (A). Aus der Lösung in Aceton dagegen resultirt ein braungelber Körper, welcher sich in Alkali mit braungelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz löst (B). Körper B gleicht in seinen Eigenschaften den früher beschriebenen Fluoronen und gab bei 130° getrocknet folgende Analysenwerthe:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$.

Procente: C 74.3, H 4.4.

Gef. » » 74.1, 74.2, » 4.6.

Körper B stellt daher das Acetaldehydoxyfluoron dar.



Die für den Körper A gefundenen Analysenwerthe (C 71.6 pCt., H 5.3 pCt.) gestatteten keinen Schluss auf seine Constitution.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin erfolgt unter denselben Verhältnissen wie auf Resorcin und man erhält ein Condensationsproduct, welches bei 120° getrocknet bei der Analyse auch Mittelwerthe zu denjenigen der beiden möglichen Condensationsproducte lieferte.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$

Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$.

Procente: C 70.1, H 6.6.

Procente: C 72.0, H 6.7.

Gef. » » 70.6, » 6.6.

Hierzu möchten wir noch bemerken, dass dieses Condensationsproduct sich bei 100° nicht zersetzt, sondern bei 135° ohne Zersetzung schmilzt, während A. Michael¹⁾ angiebt, dass sich Aethylidenorcic bei 100° zersetzt. Es löst sich leicht in Alkali, Alkohol, Aether und Aceton und verhält sich sonst ebenso wie die entsprechende Methylenverbindung.

Beim Schmelzen mit Zinkchlorid und Aluminiumchlorid liefert es ein Fluoron, welches dem Acetaldehydoxyfluoron ganz ähnlich ist, aber noch nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte.

Einwirkung von Formaldehyd und Acetaldehyd auf *m*-Amidophenole.

Man durfte erwarten, die geschilderte Methode der Gewinnung einfacher Fluoresceinfarbstoffe mit Erfolg auch auf die *m*-Amidophenole in Anwendung zu bringen, um dabei unter anderen auch zu dem einfachsten Pyronin, dem Formaldehydamidofluorim, zu gelangen.

Allein schon bei dem Versuch, das Methylendi-*m*-amidophenol darzustellen, stiessen wir auf Schwierigkeiten, da bei der Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures *m*-Amidophenol ein gelber krystallinischer Körper erhalten wurde, welcher zufolge seiner Unlöslichkeit in verdünnten Säuren die gewünschte Verbindung kaum sein konnte. Es liegt nahe, in ihm das Anhydroformaldehyd-*m*-amidophenol zu vermuthen. Dasselbe hätte jedoch in das (säurelösliche) Diamidodioxypiphenylmethan überführbar sein müssen. Diese Umwandlung haben wir aber nicht beobachten können, auch wurde der Körper beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure kaum verändert.

In erwünschter Weise verläuft indessen die Einwirkung von Aldehyden auf dialkylirte *m*-Amidophenole.

Die Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde, speciell des Formaldehyds, mit dialkylirten *m*-Amidophenolen finden bekanntlich seit einiger Zeit technische Verwendung zur Herstellung der als rothe Farbstoffe bekannten Pyronine, scheinen aber wie letztere selbst noch nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen zu sein.

¹⁾ Diese Berichte 17, Ref. 21.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Dimethyl-*m*-amidophenol.

Werden 20 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 300 g Wasser und 50 g concentrirter Salzsäure gelöst, mit 10 g Acetaldehyd versetzt und im Druckkolben während einer Stunde im Wasserbad erwärmt, so scheidet Sodalösung nach dem Erkalten das gebildete Aethylidentetramethyl-di-*m*-amidophenol als braunviolette Kryställchen aus. Versuche, den Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton zu reinigen, ergaben ihn als nicht erstarrendes Oel. Daher wurde das Rohproduct zur Reinigung nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, die dunkelrothe, stark gelblich fluorescirende Lösung durch schweflige Säure entfärbt und dann die Base wieder mit Sodalösung gefällt. So erhält man sie als hellviolette krystallinische Product, welches in Wasser und Sodalösung unlöslich, in Alkalien, Säuren, Alkohol, Aether und Aceton löslich ist und den Schmelzpunkt 140° zeigt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2 = CH_2[C_6H_3(OH) \cdot N(CH_3)_2]_2$

Procente: C 72.0, H 8.0.

Gef. » » 71.7, » 7.8.

Acetaldehydtetramethylamidofluorimium.

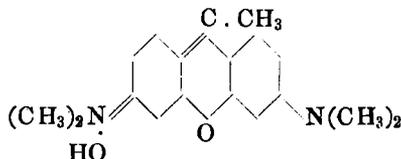
Dieses Fluorim erhält man am besten nach dem Verfahren von A. Leonhardt & Co. ¹⁾ zur Darstellung des Pyronins.

10 g Aethylidentetramethyl-di-*m*-amidophenol werden in 80 g concentrirter Schwefelsäure gelöst 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfangs braungelbe Lösung verwandelt sich allmählich in eine intensiv rothe. Nach dem Erkalten wird dieselbe in Wasser gegossen, filtrirt und dann das gebildete Tetramethyldiamidodiphenyl-äthylidenoxyd durch Aetznatron in Form hellvioletter Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen werden letztere in einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und in dieser Lösung mit Eisenchlorid- oder Natriumnitritlösung oxydirt. Concentrirte Salzsäure oder Kochsalzlösung scheidet daraus das salzsaure Farbstoffsalz, Chlorzink das Chlorzinkdoppelsalz als bald fest werdendes, metallisch glänzendes Harz ab. Zur Gewinnung aschefreier Substanz ist die Oxydation mit Natriumnitrit zu empfehlen, da das Eisenchlorid schwer ganz zu entfernen ist.

Aus der Farbstofflösung fällen Alkalien die Farbbase aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird. Sie resultirt hierbei als dunkelviolette, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 152°; sie ist löslich in Alkohol, Aether und Aceton, in verdünnten Säuren löst sie sich mit rother Farbe und starker gelber Fluorescenz. Die Lösungen der mehrfach-sauren Salze sind gelbroth. Chlorid und Sulfat sind sehr leicht löslich, Jodid und Pikrat schwer löslich.

¹⁾ D. R.-P. No. 59003.

Im Exsiccator getrocknet lieferte die aus Alkohol erhaltene Ammoniumbase bei der Analyse nicht ganz der Formel



entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}N_2O_2$.

Procente: C 72.5, H 7.4.

Gef. » » 72.9, » 6.6.

Das Platindoppelsalz indessen, welches beim Versetzen der heissen salzsauren Farbstofflösung mit Platinchlorid in glitzernden grauschwarzen Blättchen mit grünem Metallglanz ausfällt, ergab nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{22}N_2O_2PtCl_4)_2$.

Procente: Pt 20.3.

Gef. » » 20.4, 20.3.

Nach einem Patent²⁾ der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. entsteht derselbe Farbstoff durch Zusammenschmelzen von Dimethyl-*m*-amidophenol mit Paraldehyd und Chlorzink.

Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-*m*-amidophenol.

Nach dem Verfahren³⁾ von A. Leonhardt & Co. werden 30 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 60 g Alkohol gelöst und mit 3 g Formaldehydlösung versetzt. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form kleiner violetter Blättchen vom Schmelzpunkt 175°. Seine Eigenschaften gleichen denjenigen des entsprechend zusammengesetzten Aethylidenproducts. Zur Analyse wurde es bei 60° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_2 = CH_2[C_6H_3(OH).N(CH_3)_2]$

Procente: C 71.3, H 7.7.

Gef. » » 70.9, » 7.8.

Durch Behandeln mit wasserentziehenden und oxydirenden Agentien erhält man aus ihm das Formaldehydtetramethylamidofluorium, welches als Chlorzinkdoppelsalz unter dem Namen Pyronin bekannt ist. Wahrscheinlich ist mit diesem der von Gerber & Co.

1) D. R.-P. No. 58955.

2) D. R.-P. No. 59003.

unter der Bezeichnung Rose fabricirte Farbstoff identisch, welcher aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan über die Dinitro-, Diamido-, Tetrazo- und Dioxyverbindung hergestellt wird ¹⁾.

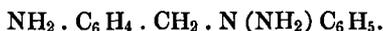
Dresden, Laboratorium für Farbenchemie der Techn. Hochschule.

530. Max Busch: Ueber *o*-Amidobenzylhydrazine. Synthese von siebengliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Wie ich vor einiger Zeit mittheilte ²⁾, entsteht bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylphenylnitrosamins unter bestimmten Bedingungen, die im Folgenden näher angegeben, *o*-Amidobenzylphenylhydrazin



Dieses Hydrazinderivat, welches inzwischen auch von C. Paal und A. Bodewig ³⁾ durch Condensation von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Phenylhydrazin und Reduction der entstandenen Nitroverbindung gewonnen wurde, regte in mehrfacher Hinsicht zu näherem Studium an. In der eingangs bezeichneten Abhandlung ist bereits erwähnt worden, dass die Base durch salpetrige Säure in Phenyl- β -phen-dihydrotriazin übergeführt wird. Weiteres Interesse bot das vorliegende Hydrazin gleich seinen Derivaten



nun namentlich insofern, als bei jenen Reactionen, welche die *o*-Amidobenzylamine in die sechsgliedrigen Chinazolinringe überführen, hier Verbindungen mit einem siebengliedrigen Ringcomplex zu erwarten waren, Verbindungen, deren Bildung bisher nur in wenigen Fällen beobachtet wurde.

Während nun Paal und Bodewig (l. c.) die Tendenz zur Bildung eines siebengliedrigen Ringes nicht wahrnehmen konnten, indem das *o*-Amidobenzylformylhydrazin im Gegensatz zum *o*-Amidobenzylformanilid nicht in ein inneres Anhydrid übergeht, fand ich, dass bei der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff auf fragl. *o*-Amidobenzylhydrazine die erwarteten ringförmigen Harnstoff- und Thioharnstoffderivate ohne Schwierigkeit entstehen, entsprechend folgenden Gleichungen:

¹⁾ D. R.-P. No. 60505.

²⁾ Diese Berichte 25, 446.

³⁾ Diese Berichte 25, 2901.