

Lösungen in Benol oder Aether schön bläulich fluoresciren, während die Lösungen des Apoharmins, dessen Schmelzpunkt früher bei 183^o, neuerdings etwas höher bei 186^o gefunden wurde, nur sehr schwach bläulich fluoresciren.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2$.

Procente: N 19.17.
Gef. » » 19.50.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in gelben Prismen, welche sich beim Erhitzen von 240^o an dunkel färben und gegen 260^o sich vollständig zersetzen:

Analyse: Ber. für $(C_9H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.70.
Gef. » » 27.84.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass sehr energische Oxydation des Apoharmins in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Oxalsäure und Ammoniak lieferte. Auch das aus Harmin durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei 140^o (besser bei 150—160^o) entstehende Harmol (diese Ber. 18, 402) lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in verdünnter Schwefelsäure, neben geringen Mengen complicirterer Substanzen, beträchtliche Quantitäten von Oxalsäure und Ammoniak. Die Oxalsäure wurde durch das Bleisalz isolirt. Indem ich mir vorbehalte, später auf die aus den experimentellen Daten zu ziehenden Folgerungen näher zurückzukommen, will ich nicht unterlassen den HHrn. Assistenten Dr. G. Fischer, Dr. Albert und Dr. W. Reess meinen Dank für die Unterstützung bei vorliegender Untersuchung auszudrücken.

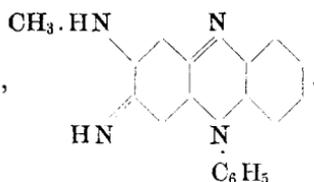
445. O. Fischer und C. Giesen: Ueber die Einwirkung von Basen auf Aposafranin.

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

(Eingegangen am 25. October.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp über Indulin und Fluorindinbildungen aus Aposafranin (diese Berichte 29, 361) haben wir die Einwirkung von Methylamin, *p*-Anisidin, Aethylendiamin, *o*-Amidophenol und *o*-Naphthylendiamin auf das genannte Farbderivat studirt. Die Monamine bilden dabei Induline, die Diamine auch Fluorindine.

Methylaminoaposafranin,



4 g salzsaures Aposafranin, 2 g salzsaures Methylamin sowie 10 ccm 33-procentige Methylaminlösung wurden, mit 40—50 g Alkohol gemischt, 5—6 Stunden im Rohr bei 100° digerirt. Die fuchsinrothe Lösung des Safranins war nun orangefarben geworden, während in dieser Lösung ein schwerlöslicher, offenbar complexer Körper abgetrennt war. Die von letzterem abfiltrirte Lösung wurde angesäuert und, um den Alkohol zu vertreiben, eingedampft. Man kochte den Rückstand mit heissem Wasser aus, filtrirte von Harz und schwerlöslichen Farbstoffen ab und salzte mit Kochsalz oder besser mit Bromkalium aus. Das Bromid des Indulins krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in prächtigen braunen Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_4 \cdot HBr$.

Procente: Br 21.0, N 14.7.

Gef. (bei 100° getrocknet) » » 21.3, » 15.0.

Die Lösung des Salzes, wie überhaupt der einfachsauren Salze ist orangeroth; diese Lösungen werden durch concentrirte Salzsäure fuchsinroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper ebenfalls roth. Die Lösungen der Base sind gelb und werden durch Zusatz von Essigsäure nur wenig geändert.

Die Salze sind in Wasser meist leichtlöslich, ihre alkoholische Lösung fluorescirt schwach nach braun; diese Lösung ändert sich nicht durch Essigsäure, während sie durch Zusatz von Mineralsäuren roth wird, unter Verschwinden der Fluorescenz. Schwer löslich ist das Jodid, welches als brauner Niederschlag erhalten wird, wenn man die wässrige Lösung der anderen Salze mit Jodkaliumlösung versetzt.

Einwirkung von *p*-Anisidin auf Aposafranin. Je 5 g salzsaures Aposafranin, -*p*Anisidin und salzsaures *p*-Anisidin wurden, mit 100 g Alkohol gemischt, längere Zeit im Sieden erhalten. Die rothe Farbe der Lösung geht allmählich in braunroth über. Beim Einengen schieden sich gelbgrüne nadelförmige Kryställchen des salzsauren Salzes ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure violett; diese Farbe wird beim Verdünnen roth. Concentrirte Salzsäure löst ebenfalls violett.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}N_4O \cdot HCl$.

Procente: C 70.0, H 4.90, N 13.06, Cl 8.25.

Gef. » » 69.6, » 5.26, » 13.00, » 8.00.

Die Base, *p*-Anisidinoaposafranin, wurde aus der alkoholischen Lösung des Salzes durch Natronlauge in der Hitze abgeschieden (eventuell Verdünnen mit Wasser).

Sie wurde aus siedendem Alkohol, worin sie schwer löslich ist, in grünen, beim Reiben elektrisch werdenden Kryställchen gewonnen. Ihre Lösungen sind braun gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{20}N_4O$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.24.

Aethylendiamin und Aposafranin. Bei der Einwirkung dieser Körper entstehen zwei verschiedene Substanzen, wovon die eine die Reaction der Induline zeigt, während die andere zu der Klasse der Fluorindine zu rechnen sein dürfte und durch Oxydation aus ersterer entsteht.

Je 5 g salzsaures Aposafranin, Aethylendiamin und salzsaures Aethylendiamin wurden mit 80 g Alkohol während 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die anfangs rothe Lösung orangefarben wird und eine Probe der Lösung, mit concentrirter Salzsäure versetzt, violet erscheint. Dann wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Wasser gefällt, wobei ein braunes Pulver erhalten wurde. Dasselbe wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in heissem Alkohol gelöst und aus der orangerothern Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in spiessigen Krystallen mit bläulichgrünem Reflex gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_4$.

Procente: C 76.60, H 5.54, N 18.00.

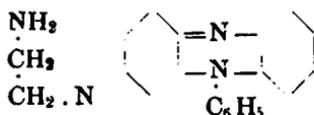
Gef. » » 76.43, » 5.73, » 17.84.

Die Werthe für $C_{20}H_{18}N_4$ liegen den gefundenen Zahlen ebenfalls nahe.

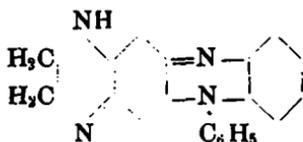
Die Base löst sich orangeroth ohne Fluorescenz, Essigsäure färbt diese Lösungen braun, verdünnte Mineralsäuren violet ohne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure blaue Lösung, beim Verdünnen roth werdend.

Das einfachsaure salzsaure Salz löst sich in heissem Wasser sowie in Alkohol gelbstichig roth und zeigt starkes Färbvermögen. Die Base schmilzt nicht unzersetzt, sondern geht theilweise in den fluorescirenden Körper über. Letzterer Vorgang findet sehr leicht durch Oxydationsmittel statt, im geringen Maassstabe schon durch anhaltendes Kochen in alkoholischer Lösung, rasch durch Quecksilberoxyd

in Nitrobenzollösung. Es dürfte demnach das erste Reactionsproduct wohl die Constitution



besitzen. Jedoch könnte auch



vorliegen.

Der Uebergang in den fluorindinartigen Körper findet jedoch am bequemsten statt, wenn man von vornherein das Reactionsgemisch von Aposafrafin und Aethylendiamin höher erhitzt (150—160° während einiger Stunden). Die Masse ist nun braun geworden, man fällt heiss mit verdünnter Kalilösung, wäscht das grünlich schimmernde Product mit Wasser, trocknet und krystallisirt aus Nitrobenzol um. Man erhält in dieser Weise ein in der Lösung lebhaft flimmerndes, grünglänzendes, krystallinisches Product, welches sich zu einem braungelben Pulver zerreiben lässt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich blau. In heissem Eisessig ist die Farbe weinroth. Wie alle Fluorindine löst sich die Base sehr schwer in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln; die gelben Lösungen in Benzol, Xylol etc. zeigen eine schöne grüngelbe Fluorescenz. Die alkoholische Lösung der Base wird auf Zusatz von wenig Mineralsäure zunächst roth, bei reichlicherem Säurezusatz durch violett in blau übergehend. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch. Beim Erhitzen sublimirt die Substanz theilweise als ein bräunlichgelber Rauch.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$.

Procente: C 76.9, H 5.1, N 17.95.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$: * * 77.4, * 4.5, * 18.00.

Gef. * * 76.6, * 5.0, * 17.70.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, sodass die Analyse keine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln giebt. Jedenfalls enthält sie eine secundäre Aminogruppe, da sie beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung liefert, welche aus der allmählich heller werdenden Lösung mit heissem Wasser als ein bräunlicher, sehr schwerlöslicher Niederschlag gefällt wird. Man kochte denselben zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknete bei 140°.

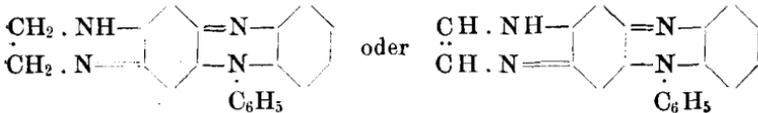
Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_4O$.

Procente: C 74.5, H 5.08.

Ber. für $C_{22}H_{16}N_4O$: » » 75.0, » 4.50.

Gef. » » 74.7, » 5.00.

Zieht man den analogen Verlauf der Reaction zwischen Aposafranin und Aethylendiamin einerseits und *o*-Phenylendiamin andererseits in Betracht, so muss man zur Ueberzeugung gelangen, dass dem fluorindinartigen Körper aus Aethylendiamin entweder die Constitutionsformel



zukommt.

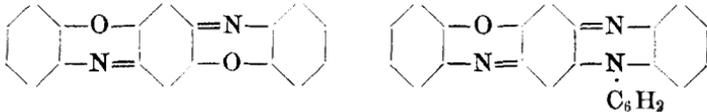
o-Amidophenol und Aposafranin. Gleiche Moleküle salzsaures Aposafranin, salzsaures *o*-Amidophenol und *o*-Amidophenol wurden in alkoholischer Lösung etwa 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die fuchsinrothe Lösung des Safranins allmählich in dunkelblau übergeht. Die kochende Lösung wurde nun mit alkoholischem Ammoniak versetzt, die braune Base abfiltrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie aus siedendem Benzoesäureäthylester, in welchem sie mit rother Farbe löslich ist, umkrystallisirt. Sie bildet braunrothe Nadelchen, die sich sehr schwer in Alkohol mit kirschrother, in Benzol und Toluol mit gelbrother Farbe lösen. Diese Lösungen fluoresciren blutroth. Die blauen Lösungen der Salze fluoresciren roth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz tiefblau.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{15}N_3O$.

Procente: C 79.77, H 4.15, N 11.64.

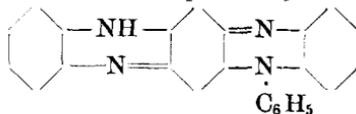
Gef. » » 79.20, » 4.38, » 11.65.

Bei der Einwirkung von *o*-Amidophenol auf Aposafranin treten also Ammoniak und 2 Wasserstoff aus, man dürfte es also hier mit einem Product zu thun haben, welches gleichzeitig Oxazin und Azin ist und in der Mitte steht zwischen Triphendioxazin und Phenylfluorindin, wie folgende Formeln zeigen:



Triphendioxazin

Triphenoxazin-*N*-phenylazin
(Körper aus Aposafranin + *o*-Amidophenol)



Phenylfluorindin.

Auch bei der Einwirkung von salzsaurem *o*-Naphtylendiamin auf Aposafrafin in alkoholischer Lösung entsteht ein fluorindinartiger Körper. Derselbe ist sehr schwer löslich; die alkoholische Lösung ist roth mit blutrother Fluorescenz, beim Ansäuern wird die rothe Lösung blau und die Fluorescenz grünlich.

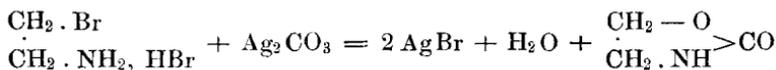
446. S. Gabriel und G. Eschenbach: Notizen über Bromäthylamin und Vinylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Oktober.)

1. Bromäthylbromhydrat und Natriumbicarbonat.

Wie S. Gabriel¹⁾ gezeigt hat, wird das genannte Bromhydrat durch Erwärmen mit aufgeschlämmtem Silbercarbonat nach der Gleichung



in das innere Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verwandelt.

Da wir für später zu beschreibende Versuche grössere Mengen dieses Anhydrids brauchten und dabei die Anwendung des Silbercarbonates umgehen wollten, haben wir versucht, ob sich ein billigeres Carbonat mit Vortheil statt des Silbersalzes verwenden lässt.

In der That kann, wie aus Folgendem ersichtlich, für den vorliegenden Zweck bequem Natriumbicarbonat benutzt werden.

Man löst 14 g Bromäthylaminbromhydrat in etwa 150 ccm Wasser auf, fügt etwa 15 g gepulvertes Natriumbicarbonat hinzu und erwärmt das Ganze unter Umrühren auf dem Wasserbade auf 40–60°; dabei entweicht beständig Kohlensäure. Vinylamin, das ja bekanntlich beim Erwärmen von Bromäthylaminbromhydratlösung mit fixem Alkali schon bei 45–48° entsteht²⁾, ist in der Flüssigkeit selbst nach 10 Minuten andauerndem Erwärmen auf 40–60° in einer angesäuerten Probe durch Zusatz von Jodwismuthkalium nicht nachzuweisen.

Man dampft nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade völlig ein und zieht die hinterbliebene Salzkruste mit siedendem Alkohol aus. Beim Verdunsten desselben verbleibt ein Gemisch von Bromkalium und Syrup, das nochmals mit Alkohol ausgezogen wird. Dieser Auszug liefert nach dem Verjagen des Alkohols nur noch wenig Brom-

¹⁾ Diese Berichte 21, 568.

²⁾ S. Gabriel, ebenda 21, 2665.