

38. A. Stock: Ueber die Constitution des Auramins.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Der Wunsch, die Constitution des Auramins endgültig zu entscheiden, hat C. Graebe¹⁾ veranlasst, die Imine und Phenylimine der Substitutionsproducte des Benzophenons einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Er kommt dabei zu dem Schluss, dass die Auraminfarbstoffe im Gegensatz zu der von mir²⁾ vor längerer Zeit ausgesprochenen Ansicht, die Salze der Imine diamidirter Benzophenone seien. Die Existenz zweifach substituierter Auramine, die durch eine Iminformel nicht erläutert werden kann, glaubt Graebe bis zur Einbringung des Gegenbeweises bezweifeln zu müssen.

Ich hatte seiner Zeit zur Isolirung des Methylphenylauramins das Chlorzinkdoppelsalz benutzt, das ich jedoch nicht rein erhielt, sodass ich keine directe Analyse beibringen, sondern nur das Verhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff feststellen konnte. — Es ist mir nunmehr gelungen, das Rhodanat des Methylphenyl- und des Diphenyl-Auramins in krystallisirter Form zu erhalten. Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Methylphenylauramin, sei es nun aus dem Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons und Methylanilin oder nach dem Verfahren des D. R.-P. 44 077³⁾ aus Dimethylamidobenzomethylanilin und Dimethylanilin hergestellt, mit einer Rhodanammoniumlösung, so erhält man wie beim Auramin⁴⁾ und anderen basischen Stoffen ein in Wasser schwer lösliches Rhodanat, das sich zu harzigen Massen zusammenballt. Dieser Niederschlag wird in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt; reibt man nun mit einem Glasstab an den Gefässwänden, so beginnt das Rhodanat in granatrothen Krystallen sich auszuschcheiden. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Ausscheiden mittels Aether kann das Präparat weiter gereinigt werden. Auch durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung kann der Farbstoff krystallisirt erhalten und aus 60-procentigem, warmem Alkohol umkrystallisirt werden.

Zur Analyse wurden Präparate benutzt, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt waren.

Gef. C 71.3, H 7.1, N 13.3.

Zwei andere Präparate lieferten bei Spalten mit Alkali 63 bzw. 63.5 pCt. Keton und enthielten 13.7 bzw. 14.1 pCt. Rhodanwasserstoff. Methylphenylauraminrhodanat, $C_{25}H_{28}N_4S$, verlangt: C 72.1, H 6.7, N 13.5, CNSH 14.2, Keton 64.4 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1678. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 401.

³⁾ Diese Berichte 21, R. 768.

⁴⁾ Unter Auramin kurzweg ist stets der im Handel befindliche Farbstoff verstanden.

Das durch Alkalisplaltung neben dem Keton entstehende Amin erwies sich als Methylanilin (durch die Acetverbindung identificirt). — Nach Albrecht¹⁾ entsteht aus Auraminchlorhydrat und Cyankalium das Hydrocyanauramin, eine farblose Verbindung, die mit Säuren unter Ammoniakabspaltung in einen grünen, unbeständigen Farbstoff übergeht. Eine analoge Verbindung entsteht, wenn man Salze des Methylphenylauramins mit Cyankalium in Wechselwirkung bringt. Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man z. B. in der Weise, dass man feingepulvertes Methylphenylauraminrhodanat in Wasser suspendirt, mit Aether überschichtet und unter Umschütteln allmählich bis zum Verschwinden des Farbstoffs Cyankaliumlösung zusetzt. Beim langsamen Verdunsten des Aethers krystallisirt das Methylphenylhydrocyanauramin in grossen, etwas gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 99° aus.

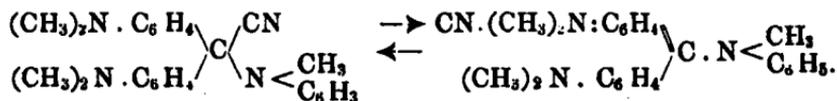
Die Analyse ergab Zahlen, die der Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsprechen.

$\text{C}_{25} \text{H}_{28} \text{N}_4$. Ber. C 78.1, H 7.8, N 14.6.

Gef. » 77.8, » 7.5, » 15.0.

Ganz wie das Hydrocyanauramin wird der Körper durch Säuren in einen unbeständigen grünen Farbstoff übergeführt; natürlich wird hier statt Ammoniak Methylanilin abgespalten.

Die nahe Beziehung des vorliegenden Körpers zum Methylphenylauramin zeigt sich darin, dass er sehr leicht wieder in den Farbstoff zurückverwandelt werden kann. Schon beim Erwärmen mit Alkohol erhält man stets eine gelbroth gefärbte Lösung, in der offenbar ein Theil der Hydrocyanverbindung in das tautomere Cyanid des Methylphenylauramins übergeht und sich zwischen diesen beiden Tautomeren ein Gleichgewichtszustand herstellt:



Erwärmt man nun eine alkoholische Lösung des Methylphenylhydrocyanauramins mit Schwefel, so geht der als Farbstoffcyanid vorhandene Theil durch Schwefelaufnahme in das Rhodanat des Farbstoffs über und neue Mengen der Hydrocyanverbindung werden sich zu Farbstoffcyanid isomerisiren, die dann wieder durch Schwefelaufnahme in Methylphenylauraminrhodanat übergehen.

Eine solche, einige Zeit mit Schwefel erwärmte, alkoholische Lösung des Methylphenylauramins giebt alle Reactionen des Methylphenylauramins. Mit Säuren sowohl als Alkalien tritt Spaltung in Methylanilin und Keton ein; Ammoniak führt in Auramin über.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3294.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass auch das noch nicht beschriebene Hydrocyanphenylauramin (erhalten aus Phenylauraminchlorhydrat und Cyankalium, Schmp. 160^o) und das Hydrocyanauramin Albrecht's durch Erwärmen mit Schwefel in alkoholischer Lösung wieder in Phenylauramin bezw. Auramin übergehen.

Höchst a. M., Januar 1900.

**89. Stefan Meyer: Bemerkung zu der Abhandlung
der HHrn. H. du Bois und O. Liebknecht:
Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden.**

(Eingegangen am 8. Januar.)

In ihrer Abhandlung vom 13. November 1899¹⁾ haben die genannten Forscher gesagt, ich hätte die Mittheilung der HHrn. A. P. Wills und O. Liebknecht²⁾, eingereicht 30. Juni 1899, übersehen. Nun war es mir schon deshalb unmöglich, damals diese Publication zu sehen, weil sie zur Zeit, als ich die meine zur Drucklegung absandte³⁾, überhaupt noch nicht im Drucke vorlag⁴⁾.

Diese Mittheilung vom 30. Juni enthält nun bezüglich der seltenen Erden nur insofern Neues, als, und zwar nur qualitativ, die naheliegende Thatsache, dass die zwei Bestandtheile des paramagnetischen Didyms, Neodym und Praseodym, gleichfalls paramagnetisch sind, gefunden wird.

Abgesehen von einigen, von mir schon etwas früher veröffentlichten Ergebnissen⁵⁾ liegen für Lanthan, Cer und Didym mehrere ältere Bestimmungen (so von G. Wiedemann und G. Quincke) vor, für Yttrium und Erbium ausserdem aber auch noch die älteren Messungen von Ångström⁶⁾, die derselbe an den sehr gut gereinigten Substanzen der HHrn. Nilson und Peterson vorgenommen hat.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3348.

²⁾ Verh. d. deutsch. phys. Gesellsch. I, 170.

³⁾ Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, 6. Juli 1899. Wied. Anu., 8. Juli 1899.

⁴⁾ Wohl nur versehentlich citiren die Herren bei der Arbeit von A. P. Wills und O. Liebknecht den Einreichungstermin und bei meiner die Zeit des Erscheinens.

⁵⁾ Vergl. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, 108, IIa, 184 vom 2. März 1899 und ibid. 767 vom 8. Juni 1899.

⁶⁾ Diese Berichte 13, 1465.