

Eigenthümlich ist den neuen Körpern die lockere Bindung eines Theiles des Schwefels, sodass dieser schon bei der Reduction als Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Es ist zu vermuthen, dass dieser Schwefel an Stickstoff gebunden sei.

Bei den obigen Versuchen wurde ich durch Hrn. Dr. P. Mähly in dankenswerther Weise unterstützt.

Basel, Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

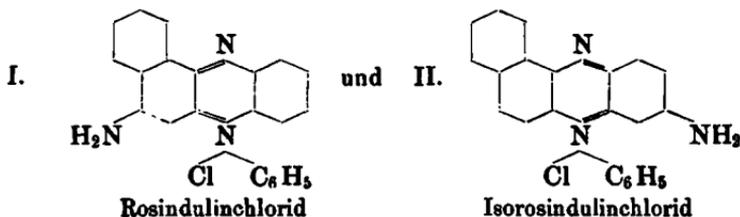
129. Richard Möhlau und W. Schaposchnikoff:
Ueber die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf
Rosindulin und Isorosindulin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 16. März.)

Nachdem festgestellt worden war ¹⁾, dass die Condensation von Benzhydrolen mit Chinonen und chinoiden Verbindungen nur dann erfolgt, wenn diese der Parareihe angehören, schien es von Interesse zu untersuchen, ob nicht gewisse orthochinoiden Körper auf Grund ihrer Fähigkeit, als parachinoiden Verbindungen zu reagiren, dieser Umsetzung zugänglich sein würden.

Wir prüften zunächst die Chloride des Rosindulins und des Isorosindulins, für deren Constitution die Formeln



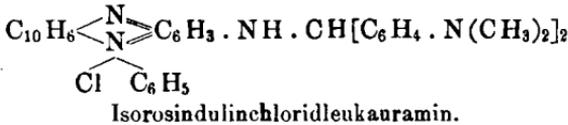
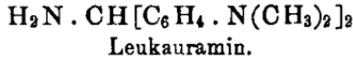
zur Zeit als den Thatsachen am besten entsprechend betrachtet werden, auf ihre Combinirbarkeit mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Zu unserer Ueberraschung fanden wir, dass sich mit diesem Hydrol nur das Isorosindulin und zwar in molekularem Verhältniss vereinigt. Das Rosindulin verhält sich dem Hydrol gegenüber durchaus indifferent.

Das Condensationsproduct ist aber keineswegs, wie zu vermuthen war, ein kernsubstituirtes Isorosindulin, denn es zerfällt durch Hydro-

¹⁾ P. Möhlau und V. Klopfer, diese Berichte 32, 2146.

lyse (Wasser, Säuren) in dieses und Tetramethyldiamidobenzhydrol, ein Verhalten, welches es demnach mit dem Leukauramin theilt, als dessen Derivat es anzusprechen ist.



Wie ich demnächst mit Hrn. Heinze zeigen werde, treten sämtliche primäre Amine der aromatischen Reihe mit Tetramethyldiamidobenzhydrol zu substituirten Leukauraminen zusammen.

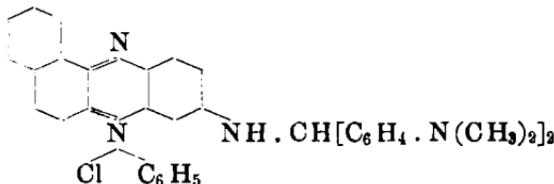
Um so merkwürdiger erscheint daher die Indifferenz des Rosindulins.

Nimmt man mit Kehrman die obigen Formeln (I und II) für Rosindulin und Isorosindulin an, so ist dieses Verhalten schwer zu erklären.

Giebt man aber bei dieser Reaction für das Isorosindulin die Möglichkeit eines »Platzwechsels der orthochinoïden Doppelbindungen«¹⁾ zu, die dann freilich für das Rosindulin ebenso entschieden zu vermeiden sein würde, so könnte man in dem Isorosindulin der Formel



im Gegensatz zum Rosindulin eine in ihrer Reactionsweise, durch das Fehlen der chromophoren Doppelbindungen der Stickstoffatome nach der Seite des Benzolkerns, nicht beeinträchtigte primäre Base erblicken, welche zu dem substituirten Leukauramin der Formel

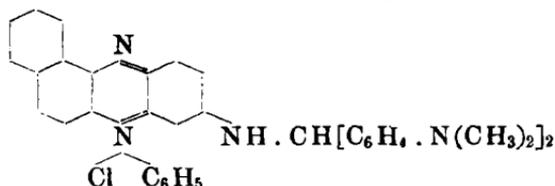


umgewandelt wird.

¹⁾ Kehrman, diese Berichte 31, 977.

Freilich würde von einer derartig constituirten Verbindung erwartet werden dürfen¹⁾, dass sie in Gegenwart von Ammoniak an der Luft in ein Naphtophenosafraninderivat überführbar sei. Dies ist aber nach Untersuchung meines Assistenten, Dipl.-Ing. Miklosich, nicht der Fall.

Man würde demnach anzunehmen haben, dass die Kehrman'sche Formel für das Isorosindulin zu Recht besteht, dass Letzteres aber mit dem Michler'schen Hydrol im Sinne der Formel (III) reagirt, um dann in der Form des Leukauraminkörpers



wieder die Formel (II) anzunehmen.

Wir sind damit beschäftigt, die primären Basen der Phenazingruppe auf ihre Condensationsfähigkeit mit Michler'schem Hydrol zu prüfen.

Experimenteller Theil.

1. Tetramethyldiamidobenzhydrol und Rosindulin.

5 g Rosindulinchlorid, aus Isorosindulinchlorid nach der Methode von Kehrman und Schaposchnikoff²⁾ dargestellt, und 4.5 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in absolut alkoholischer Lösung während mehrerer Stunden im Wasserbade erhitzt.

Die bei geeigneter Concentration sich ausscheidenden Krystalle wurden mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Sie erwiesen sich durchaus als säurebeständig und lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe; die Lösung wurde beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser erst grün, dann roth, ein Verhalten, welches mit demjenigen des Rosindulins übereinstimmt.

Die Analysen der exsiccatorrocknen Krystalle verschiedener Darstellung bestätigen die Beobachtung von Kehrman und Messinger³⁾, dass der Wassergehalt des Rosindulinchlorids schwankt.

0.152 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₃Cl + 2¹/₂ H₂O. Ber. C 65.59, H 5.21.

Gef. » 65.52, » 4.87.

0.1618 g Sbst.: 0.3996 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₃Cl + 2 H₂O. Ber. C 67.06, H 5.08.

Gef. » 67.34, » 4.73.

¹⁾ Kehrman und Schaposchnikoff, diese Berichte 30, 1565.

²⁾ Diese Berichte 30, 2627.

³⁾ Diese Berichte 24, 588.

Ausser dem Rosindulin und dem Michler'schen Hydrol war ein dritter Körper in dem Trockenrückstand nicht aufzufinden, eine Condensation war demnach nicht erfolgt und auch bei längerer Einwirkung nicht zu constatiren.

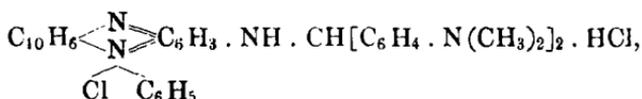
2. Tetramethyldiamidobenzhydrol und Isorosindulin.

10 g Nietzki-Otto'sches Isorosindulinchlorid wurden in der Wärme in der gerade genügenden Menge absoluten Alkohols gelöst und mit 8.5 g Tetramethyldiamidobenzhydrol während 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die rothe Lösung nimmt allmählich eine violette Färbung an. Wenn sich dieselbe nicht mehr ändert, so ist die Reaction beendet.

Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer rothvioletten Krystallmasse, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol gekocht wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden grüne, metallisch glänzende, lange Nadeln des einfach salzsauren

Isorosindulinchloridleukauramins,



erhalten.

Das Salz krystallisirt im lufttrocknen Zustande mit 5 Mol. Krystallwasser, wenn es aus Wasser umgelöst wird.

0.1049 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₃₉H₃₇N₅Cl₂ + 5 H₂O. Ber. C 63.59, H 6.39.

Gef. » 63.79, » 6.63.

Zwei dieser 5 Mol. Krystallwasser sind nur locker gebunden und spalten sich bei kurzem Trocknen im Exsiccator ab.

0.2061 g Sbst.: 0.5028 g CO₂, 0.1151 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 0.5382 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₃₉H₃₇N₅Cl₂ + 3 H₂O. Ber. C 66.86, H 6.16.

Gef. » 66.53, 66.69, » 6.20, 6.00.

Bei sechstägigem Verweilen im Exsiccator und mehrstündigem Trocknen bei 105—110° verliert das Salz sein gesamtes Krystallwasser.

0.2061 g Sbst. verloren: 0.0156 g H₂O.

3 H₂O. Ber. H₂O 7.17. Gef. H₂O 7.57.

0.2484 g Sbst. bei 110° getrocknet: 0.6699 g CO₂, 0.1368 g H₂O. — 0.1223 g Sbst. exsiccator trocken: 0.3253 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.2391 g Sbst. bei 105° getrocknet: 24 ccm N (24°, 750 mm).

C₃₉H₃₇N₅Cl₂. Ber. C 72.44, H 5.73, N 10.84.

Gef. » 72.39, 72.54, » 6.02, 5.82, » 11.03.

In Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Wasser, doch lässt es sich aus alkali- und säure-freiem Wasser umkrystallisiren. Die Lösungen sind rothviolet und zeigen keine Fluorescenz. Saure Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte, noch leichter in der Wärme unter Bildung von Rosindulin und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Eine solche Hydrolyse findet auch beim Ausscheiden des Körpers aus seinen Lösungen durch neutrale Salze, wie Chlornatrium oder Natriumnitrat, statt. Die Base scheidet sich aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von Ammonium- und Alkali-Carbonat als violetter Niederschlag aus. Sie löst sich leicht in Benzol und Aether mit violetter Farbe und krystallirt daraus in violetten, nadelförmigen Prismen.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie und die Salze mit reinblauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser erst violet, dann rosenroth wird. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser gleichfalls roth. Die Lösung in Eisessig ist gleich derjenigen des Isorosindulins rosaroth, wird aber beim Erwärmen in Folge der Hydrolabspaltung blau.

Chromat, Pikrat, Tannat und die Doppelsalze mit Zink, Quecksilber, Gold und Platin sind in Wasser unlöslich.

Das Platindoppelsalz fällt aus der neutralen wässrigen Lösung des Chlorids als rothvioletter, krystallinischer Niederschlag aus. Das mit Wasser gewaschene und bei 105–110° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.6378 g Sbst.: 0.1260 g Pt.

$C_{39}H_{37}N_5Cl_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 19.75. Gef. Pt 19.76.

Die Umwandlung des als Leukauraminderivat aufgefundenen Farbkörpers in das entsprechende Auramin durch Oxydation war seiner leichten Zersetzlichkeit halber nicht durchführbar, doch wurde beobachtet, dass die rothviolette Farbe seiner mit verdünnter Essigsäure angesäuerten wässrigen Lösung durch Bleisuperoxydpaste in ein röthliches Gelb umsprang, und dass der entstandene Farbstoff tannirte Baumwolle mit gelblichrothem Tone anfärbte.