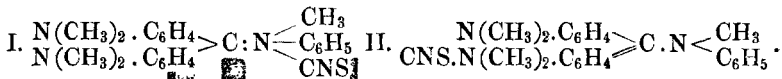


433. C. Graebe: Ueber die Constitution des Auramins  
und über die Salze des Phenyliminobenzophenons.

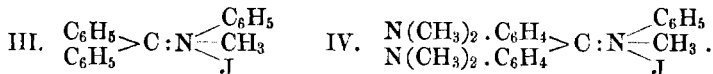
(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Imine des Benzophenons<sup>1)</sup> hatte ich auf die grosse Analogie dieser Verbindungen mit dem Auramin hingewiesen und daraus den Schluss gezogen, dass das Auramin nicht nur als freie Base, sondern auch in den Salzen als ein Amin aufzufassen sei. Ferner hatte ich hervorgehoben, dass auch die gelbe Farbe der Salze gegen die, von Stock zuerst vorgeschlagene, chinoïde Formel des Auraminchlorhydrats spricht; wäre die letztere richtig, so sollte das Auramin intensiver, und zwar blau oder grün gefärbt sein.

Stock hatte seine Ansicht auf die Existenz eines Methylphenylauramins gestützt, das er aber früher nicht in reinem Zustande erhalten konnte. Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> hat er nun ein Rhodanat beschrieben, dessen Analyse Zahlen lieferte, die annähernd mit den berechneten übereinstimmen. Durch dieselben wird aber kein Beweis für die chinoïde Constitution geliefert. Das Rhodanat kann ebenso gut der Formel I wie der Formel II entsprechen.



Um mir nun über diese Frage ein Urtheil zu bilden, habe ich versucht, ein ähnliches Derivat des Phenyliminobenzophenons darzustellen. Es lässt sich nun aus diesem leicht ein Jodmethylat (Formel III) erhalten, und ebenso liefert das Phenylauramin ein Jodmethylat (IV), welches also dem Rhodanat des Methylphenylauramins entspricht.



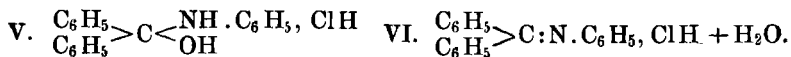
Nicht nur in Betreff der Bildung, sondern auch im Verhalten zeigen beide Körper die grösste Analogie. Bei Einwirkung von Alkalien werden beide in derselben Weise zerlegt; es wird Methylanilin abgespalten und Benzophenon resp. Tetramethyldiaminobenzophenon regenerirt. Meiner Ansicht nach muss man daher denselben auch analoge Constitutionsformeln zuertheilen. Für das Jodmethylat des Phenyliminobenzophenons lässt sich nun keine chinoïde Formel aufstellen, und deshalb ist auch für das entsprechende Phenylauramin-derivat eine solche in höchstem Grade unwahrscheinlich. Auch die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1681 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 318 [1900].

gelbe Farbe des ersteren und die gelbrothe Farbe des zweiten Jodmethylats unterstützen diese Auffassung.

Vor Kurzem haben Dimroth und Zoeppritz<sup>1)</sup> ein Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons dargestellt und gefunden, dass ein Molekül Wasser bei der Salzbildung aufgenommen wird. Sie nehmen für dasselbe die Formel V an:



und betrachten ihre Beobachtung als einen neuen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der chinoiden Formel der Auraminsalze. Ich kann ihre Versuche bestätigen; beim Auflösen von Phenyliminobenzophenon in concentrirter Salzsäure krystallisirt nach ungefähr einstündigem Stehen ein fast farbloses Salz aus, dessen Zusammensetzung mit der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONCl}$  übereinstimmt. (Ber. Cl 11.37. Gef. Cl 11.26). Es dürfte jedoch schwierig, vielleicht unmöglich sein, zu entscheiden, ob dasselbe der Formel V oder VI entspricht. In Chloroform löst es sich mit derselben gelben Farbe, wie das unten beschriebene wasserfreie Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons. Sucht man das Wasser durch Erwärmen auf  $90-100^\circ$  zu eliminiren, so tritt nach und nach Zerfallen in Benzophenon und salzsaures Anilin ein. Erwärmt man die Verbindung dagegen rasch auf höhere Temperatur, so entsteht überwiegend das wasserfreie Salz. Bei der Schmelzpunktsbestimmung erhält man daher, wenn man die Temperatur rasch steigen lässt, annähernd denselben Schmelzpunkt ( $190^\circ$ ), den das wasserfreie Salz zeigt, doch wird immer ein Theil vorher weich. Durch Alkalien sowie Carbonate wird das Salz, so lange es sich nicht zersetzt hat, was beim Aufbewahren nach und nach erfolgt, wieder in Phenyliminobenzophenon verwandelt. Da es nun leicht ist, sauerstofffreie Salze des Phenyliminobenzophenons darzustellen, so ist die Annahme von Dimroth und Zoeppritz, dass alle derartigen Salze wasserhaltig seien, nicht berechtigt.

Chlorhydrat des Phenyliminobenzophenons,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ClH}.$

Dieses wasserfreie Salz erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung des Imins in Benzol. Auch beim Schütteln einer Benzollösung von Phenyliminobenzophenon mit verdünnter Salzsäure (15—18 pCt.) scheidet es sich sofort als hellgelber Niederschlag aus. Im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronhydrat getrocknet, giebt es bei der Analyse Zahlen, die obiger Formel entsprechen. Die eine Chlorbestimmung bezieht sich auf das mit gasförmigem Chlorwasserstoff und die vollständige Analyse auf das mit verdünnter Salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 991 [1902].

säure dargestellte Salz. Das lufttrockene Salz zeigt bei 100° keinen Gewichtsverlust und keine Zersetzung.

0.1239 g Sbst.: 0.3520 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1790 g Sbst.: 8.5 ccm N (725 mm, 21°). — 0.1398 g Sbst.: 0.0689 g AgCl. — 0.3975 g Sbst.: 0.1992 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. C 77.65, H 5.48, N 4.79, Cl 12.08.

Gef. » 77.48, » 5.39, » 4.95, » 12.18, 12.35.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 190°. In Chloroform löst es sich mit intensiv gelber Farbe; das trockne Salz ist dagegen nur sehr schwach gelb gefärbt. Auch in Alkohol löst es sich mit gelber Farbe, aber beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Gemenge von Benzophenon und Anilinchlorhydrat zurück. Durch Alkalien sowie durch Natriumcarbonat wird das Salz langsam in der Kälte und rasch bei gelindem Erwärmen zersetzt und unverändertes Phenyliminobenzophenon regeneriert.

Jodhydrat des Phenyliminobenzophenons,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C : N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, HJ.

Phenyliminobenzophenon wurde in Benzol gelöst und dann die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Jodwasserstoffsäure (15 pCt. Jodwasserstoff) geschüttelt. Es schieden sich sofort gelbe Krystalle aus, welche mit Benzol ausgewaschen und dann im Exsiccator getrocknet wurden. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 185° und ist wasserfrei. Alkalien und Natriumcarbonat zersetzen es unter Bildung von Phenyliminobenzophenon.

0.4134 g Sbst.: 0.2550 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NJ. Ber. J 33.25. Gef. J 33.33.

Einem Salz mit einem Molekül Wasser würden 31.5 Jod entsprechen.

Jodmethylat des Phenyliminobenzophenons,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C : N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>J.

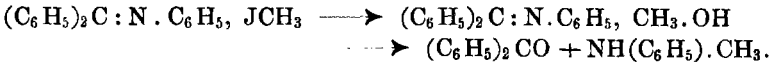
Löst man Phenyliminobenzophenon in Jodmethyl und lässt die Lösung verdampfen, so tritt keine Verbindung ein; auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Jodmethyls bildet sich kein Jodmethylat. Erwärmt man aber das Phenylimin mit Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre während 2—3 Stunden im Wasserbad, so erhält man intensiv gelb gefärbte Krystalle, welche bei 202° schmelzen und deren Jodgehalt dem Jodmethylat entsprechen.

0.1790 g Sbst.: 0.1057 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. J 31.83. Gef. J 31.90.

Beim Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht. Alkalien, sowie Carbonate zerlegen es bei mässigem Erwärmen in Benzophenon

und Methylanilin. Vielleicht entsteht intermediär eine Ammoniumbase, die dann aber sofort zerfällt.



Es wurde vollkommen reines Methylanilin erhalten, wie aus dem Schmelzpunkt des Chlorhydrats hervorgeht. Derselbe wurde entsprechend den Angaben von Mentschutkin<sup>1)</sup> bei 112° gefunden. Ferner wurde es noch in die Nitrosoverbindung übergeführt und aus dieser wieder regeneriert.

#### Methylauramin.

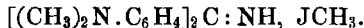
Löst man gut getrocknetes Auramin<sup>2)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur in Jodmethyl und lässt dann die Lösung an der Luft verdampfen, so erhält man ein Jodmethylat, welches der Analyse nach hauptsächlich aus dem Additionsproduct von einem Molekül Jodmethyl an ein Molekül Auramin besteht; es enthielt 34.78 pCt. Jod statt 31.05. Erwärmt man dagegen Auramin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl einige Stunden auf 100° in zugeschmolzener Röhre, so entsteht das Trijodmethylat. Dasselbe bildet gelbe, bei 165° schmelzende Krystalle. Da es schon beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur Jodmethyl verliert, so findet man leicht etwas zu wenig Jod.

0.1648 g Sbst.: 0.1830 AgJ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{J}_3$ . Ber. J 61.47. Gef. J 60.02.

Längere Zeit im Exsiccator getrocknet, wobei fortwährend Gewichtsabnahme eintritt, enthält es weniger Jod; es wurden 42.35 pCt. gefunden; einem Dijodmethylat entsprechen 46.10 pCt. Auch zeigte die Substanz keinen constanten Schmelzpunkt.

Erwärmt man diese Verbindung bis zu constantem Gewicht auf 90—100°, so erhält man das Auraminjodmethylat (erste Analyse),



Noch leichter entsteht dieses durch Erwärmen von Auramin mit Benzol und der genau einem Molekül entsprechenden Menge von Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet (zweite Analyse)

0.0710 g Sbst.: 0.0417 g AgJ. — 0.2333 g Sbst.: 0.1334 g AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{J}$ . Ber. J 31.01. Gef. J 31.73—30.88.

Das Jodmethylat bildet intensiv gelb gefärbte Krystalle, welche bei 235—240° schmelzen. Sie lösen sich wenig in kaltem und etwas

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1898, II, 479.

<sup>2)</sup> Unter Auramin ist hier immer die Base verstanden, welche aus dem käuflichen Farbstoff durch Fällen mit Ammoniak erhalten wird.

besser in heissem Wasser; in Benzol sind sie nicht löslich. Salzsäure löst sie leicht.

Dass dieses Jodmethylat obiger Formel entspricht und daher als Jodhydrat des Methylauramins anzusehen ist, geht daraus hervor, dass es beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge sich leicht in Methylauramin verwandelt. Dasselbe ist dem Auramin sehr ähnlich. Aus Alkohol krystallisirt schmilzt es bei 130°.

$C_{13}H_{23}N_3$ . Ber. C 76.78, H 8.24, N 14.95.  
Gef. » 76.37, » 8.38, » 15.26.

Verdünnte Salzsäure löst es leicht bei schwachem Erwärmen; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat aus.

#### Phenylauramin.

Das zu unseren Versuchen erforderliche Phenylauramin haben wir zum Theil aus dem technischen Chlorhydrat dargestellt, welches wir der Freundlichkeit der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz verdanken; dasselbe wurde in lauwarmem Wasser gelöst, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol krystallisirt. Den Schmelzpunkt fanden wir in Uebereinstimmung mit Baither bei 171° und eine Verbrennung ergab, dass reines Phenylauramin vorlag.

Die Salze des Phenylauramins wurden bisher durch Erhitzen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit salzsaurem Anilin, durch Einwirkung von Anilin auf Auraminchlorhydrat und beim Erhitzen von Anilin und Schwefel mit Tetramethyldiaminobenzophenon dargestellt.

Das freie Phenylauramin lässt sich nun auch direct aus Tetramethyldiaminobenzophenon mit Anilin erhalten, doch muss eine höhere Temperatur als der Siedepunkt des Anilins angewendet werden und dabei zugleich die Bedingung erfüllt sein, dass das gebildete Wasser sich verflüchtigen kann. Man verfährt genau so, wie ich es für die Darstellung des Phenyliminobenzophenons beschrieben habe; man steigert die Temperatur im Innern des Kolbens bis auf 280° und lässt die Reaction während 6 Stunden vor sich gehen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sofort reines Phenylauramin.

Zum Vergleich mit dem Jodmethylat wurde das Phenylauraminjodhydrat,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:N.C_6H_5, HJ$ , dargestellt. Man erhält es durch Fällen der Lösung des technischen Chlorhydrats mit Jodkalium. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche bei 242° schmelzen, in Wasser schwer und reichlich in Alkohol und Chloroform löslich sind. Bei gelindem Erwärmen mit Alkalien wird Phenyl-

auramin ausgeschieden. Das Salz ist wie das Jodhydrat des Auramins wasserfrei.

0.1884 g Sbst.: 0.1050 g AgJ.

$C_{23}H_{26}N_3J$ . Ber. J 29.96. Gef. J 30.10.

Dieses Salz entspricht also dem Jodhydrat des Methyauramins (Monojodmethylat).

#### Jodmethylate des Phenylauramins.

Erwärmt man Phenylauramin mit überschüssigem Jodmethyl während einiger Stunden in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade, so erhält man eine Ausscheidung von rubinrothen Krystallen, welche bei  $185^{\circ}$  schmelzen. Kurze Zeit im Exsiccator getrocknet, entspricht ihre Zusammensetzung einem Trijodmethylat.

$[CH_3J \cdot (CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_5, CH_3J$ .

0.1500 g Sbst.: 0.1387 g AgJ.

$C_{26}H_{34}N_3J_3$ . Ber. J 49.53. Gef. J 49.74.

Beim Erwärmen in einem Trockenkasten mit Wasserdampf verflüchtigt sich ein Theil des Jodmethyls und zwar etwas mehr wie ein Molekül. Es wurden bei der Analyse 38.9 pCt. Jod erhalten, während einem Dijodmethylat 40.5 pCt. entsprechen. Als das Trijodmethylat kurze Zeit mit Benzol bis zum Sieden erhitzt war, betrug der Jodgehalt des Rückstandes nur 37.1 pCt. In beiden Fällen war der Schmp. bis  $200^{\circ}$  gestiegen. Längeres Erhitzen auf  $120^{\circ}$  liefert ein Product, welches der Hauptmenge nach aus einem Monojodmethylat besteht; der Jodgehalt war 27.6 pCt., also noch etwas zu hoch.

Vollkommen rein erhält man das Phenylauraminjodmethylat,

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_5, CH_3J$ ,

beim Erwärmen des Phenylauramins mit der genau berechneten Menge von Jodmethyl und Benzol in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad. Es erwies sich als zweckmässig, nicht zu wenig Benzol anzuwenden, etwa 30 ccm für 6 g Phenylauramin. In der während 2—3 Stunden erwärmten Röhre hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche mit Benzol ausgewaschen wurden. Sie schmelzen bei  $214^{\circ}$  und sind roth gefärbt, doch ist der Farbenton gelblicher wie beim Trijodmethylat. Zur Analyse wurden die Krystalle bei  $90-100^{\circ}$  getrocknet.

0.2704 g Sbst.: 0.5860 g  $CO_2$ , 0.1490 g  $H_2O$ . — 0.1817 g Sbst.: 14.4 ccm N ( $23^{\circ}$ , 731 mm). — 0.3653 g Sbst.: 0.1791 g AgJ.

$C_{24}H_{28}N_3J$ . Ber. C 59.34, H 5.89, N 8.63, J 26.14.

Gef. » 59.12, » 6.10, » 8.61, » 26.49.

Bei einer anderen Darstellung, bei der ein kleiner Ueberschuss von Jodmethyl angewendet worden war, wurden 58.85 pCt. Kohlenstoff, 6.09 pCt. Wasserstoff und 26.99 pCt. Jod gefunden. Dass in

dieser Verbindung das Jodmethyl mit dem Stickstoff der Phenylimino-  
gruppe verbunden ist, geht daraus hervor, dass beim mässigen Er-  
wärmen mit einem Alkali reines Methylanilin übergeht. Dasselbe  
wurde durch Destillation mit Wasserdampf von dem gleichzeitig ent-  
standenen Tetramethylbenzophenon getrennt. Es lieferte ein bei 122°  
schmelzendes Chlorhydrat und mit salpetriger Säure Nitrosomethyl-  
anilin.

Lässt man Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur auf Phenyl-  
auramin einwirken, so entsteht ein Gemenge des Jodmethylats mit  
unverändertem Phenylauramin; den Jodbestimmungen nach war nicht  
ganz die Hälfte in Reaction getreten. Auramin verbindet sich dagegen,  
wie oben angegeben ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht  
mit Jodmethyl. Es stimmt dies vollkommen damit überein, dass die  
Gruppe, = NH, basischer sein muss als der Atomcomplex, = N. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Das Jodmethylat des Phenylauramins kann man auch als Jodür  
eines Methylphenylauramins bezeichnen; doch halte ich den ersteren  
Namen als zweckmässiger, da von der Formel der Auraminbase sich  
kein gleichzeitig am Stickstoff methylyltes und phenylyltes Derivat  
herleiten lässt. Eine Methylphenylauraminbase müsste ein Molekül  
Wasser enthalten. Nach den bisherigen Versuchen ist diese aber  
nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Methylanilin und Tetra-  
methyldiaminobenzophenon.

Die sämtlichen Beobachtungen über Phenyliminobenzophenon  
einerseits, sowie über Auramin und Phenylauramin andererseits be-  
stärken mich in der Ansicht, dass die Iminformel und nicht die chi-  
noide allen Thatsachen am besten Rechnung trägt. Auch die von  
Hantzsch und Osswald<sup>1)</sup> über Leitfähigkeit der Auraminbase  
erhaltenen Resultate stehen mit dieser Auffassung nicht im Wider-  
spruch. Beim Zufügen von Aetznatron zum Chlorhydrat entsteht zu-  
erst die Ammoniumbase, die dann durch Wasserverlust das eigent-  
liche Auramin liefert.



Bei dieser Untersuchung über Auramin hatte ich mich der vor-  
trefflichen Hülfe von Hrn. Dr. F. Consonno zu erfreuen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 297 [1900].