

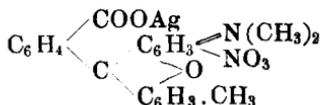


bildet sich ein prachtvoll krystallisirendes Product, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei Gegenwart einer kleinen Menge Silbernitrat ohne Zersetzung gereinigt werden kann. Dieses Product bildet bläulich grüne, metallisch glänzende Blättchen und besteht, wie die Analyse festgestellt hat, aus einer Verbindung von 1 Mol. Rhodamin mit 1 Mol. Silbernitrat.

0.6087 g Sbst.: 0.1069 g Ag.

$C_{28}H_{30}N_2O_3 \cdot AgNO_3$ . Ber. Ag 17.64. Gef. Ag 17.56.

Aporhodamin-silbernitrat,



Das Salz bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem Silbernitrat auf die Aporhodaminbase in siedender, alkoholischer Lösung. Bei Anwendung von genau äquimolekularen Mengen der betreffenden Componenten tritt Zersetzung ein, indem metallisches Silber ausgeschieden wird.

Das in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat erhaltene Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in hellrothen, goldglänzenden Blättchen und ist eine einheitliche Verbindung von 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Aporhodamin. Sie ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Schütteln mit demselben schon in der Kälte, unter Ausscheidung von farbloser Aporhodaminbase.

0.5478 g Sbst.: 0.1110 g Ag.

$C_{23}H_{19}NO_3 \cdot AgNO_3$ . Ber. Ag 20.49. Gef. Ag 20.26.

Aporhodaminester.

Durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl auf die Silbernitratverbindung des Aporhodamins hatten wir erwartet, die Salze der Ester zu erhalten. Merkwürdigerweise ist uns dies unter keinen Bedingungen gelungen; es wurden stets nur Aporhodamin bzw. Aporhodaminsalze gebildet. Es ist also sehr wohl möglich, dass die Silbernitratverbindung nicht ein der obigen Formel entsprechendes Salz, sondern nur ein einfaches Additionsproduct von Aporhodaminbase und Silbernitrat ist.

Die Darstellung des Esters gelang aber leicht nach dem gebräuchlichen Verfahren mit Alkohol und Salzsäure.

Esterificirung des Aporhodamins.

Die Aporhodaminbase wird in absolutem Aethylalkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas in die siedende Lösung, während ungefähr 8 Stunden, eingeleitet.

Nach beendigter Esterification wird der salzsäurehaltige Alkohol abdestillirt und das Chlorhydrat des Aporhodaminesters mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich nun das Chlorhydrat des Esters in hellrothen, goldglänzenden Nadeln aus. Dasselbe ist in kaltem Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich löslich. In siedendem, schwach salzsäurehaltigem Wasser löst es sich leichter als das Salz des unesterificirten Aporhodamins. Es schmilzt bei  $95^{\circ}$  und enthält, wie die Analyse bewiesen hat, 5 Mol. Krystallwasser, die es theilweise (4 Mol.) beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure und vollständig beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  verliert.

Wassergehalt: Verlust beim Trocknen.

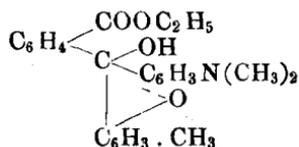
0.8270 g Sbst.: 0.1479 g  $H_2O$ . — 0.1725 g Sbst.: 0.3707 g  $CO_2$ , 0.1015 g  $H_2O$ . — 0.2088 g Sbst.: 0.0605 g  $AgCl$ . — 0.2051 g Sbst.: 0.0594 g  $AgCl$ . — 0.2835 g Sbst.: 7.1 ccm N ( $20^{\circ}$ , 742 mm).

$C_{25}H_{24}NO_3Cl + 5 H_2O$ .

Ber.  $H_2O$  17.59, C 58.65, H 6.62, Cl 7.10, N 2.73.

Gef. » 17.88, » 58.61, » 6.54, » 7.16, 7.15, » 2.79.

Das Aporhodaminester-chlorhydrat ist ein beständiger Körper, der sich leicht aus kochendem Wasser umkrystallisiren lässt, ohne dabei hydrolysirt zu werden. Es verhält sich Alkalien gegenüber in verschiedener Weise je nach den Bedingungen. Beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit verdünnten oder concentrirten Alkalien erleidet das Estersalz Zersetzung, wobei sich die Base des unesterificirten Aporhodamins ausscheidet. Die Umwandlung erfolgt langsam in der Kälte, indem sich zuerst eine gefärbte Base zu bilden scheint, die beim Ausschütteln mit Aether gelb gefärbt in die Lösung geht, sich aber schnell in unesterificirte Aporhodaminbase umwandelt, sodass wir sie in festem Zustande nicht isoliren konnten. Diese Zersetzung des Estersalzes in wässriger Lösung wurde nicht nur beim Behandeln mit starken Alkalien wie Kali- und Natron-Lauge beobachtet, sie tritt auch ein, wenn man das erwähnte Salz mit feuchtem Silberoxyd, mit Soda oder Natriumbicarbonat behandelt. Wir sehen uns deswegen berechtigt, zu vermuthen, dass die Pseudocarinolbase des Aporhodaminesters der Formel



wegen ihrer leichten Lactonisirung nicht existenzfähig ist.

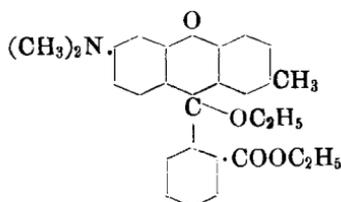
Andere Resultate werden dagegen erhalten, wenn man das Esterchlorhydrat mit Alkalien in kalter, alkoholischer Lösung behandelt.

In diesem Falle erfolgt die Bildung der Esterbase unter gleichzeitiger Aetherificirung des Carbinolhydroxyls derselben.

Beim Behandeln des Estersalzes in alkoholischer Lösung mit Ammoniak entsteht weder die Esterbase, noch das ursprüngliche Rhodamin, sondern ein Säurecarbinolimid, über welches wir im weiteren berichten.

Das Aporphodaminestersalz färbt tannirte Baumwolle gelbstichig roth. Die Färbung ist intensiver und ein wenig bläustichiger, als diejenige des Aporphodamins; sie ist auch bedeutend waschechter als diese Letztere.

#### Aporhodaminäthylester-carbinoläthyläther.



Der Aporhodamindiäthyläther wird erhalten, indem man die kalte, alkoholische Lösung des Esterchlorhydrates mit ungefähr der berechneten Menge Kalilauge versetzt. Er scheidet sich als eine zähflüssige Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus einer mässig concentrirten, heissen, alkoholischen Lösung krystallisirt die Base in farblosen, kleinen Prismen, die bei 105° schmelzen.

Sie löst sich leicht und fast farblos in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Xylol. Beim Kochen der Xylollösung des Esters erfolgt Zersetzung desselben, indem die hellgelbe Farbe der Lösung in gelbbraun übergeht.

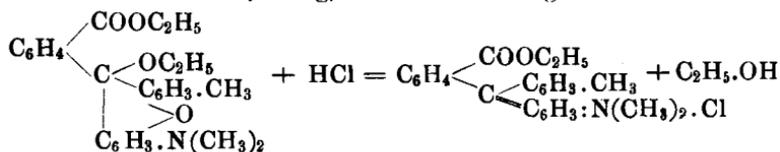
0.1822 g Sbst.: 0.5012 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 0.1766 g Sbst.: 0.4844 g CO<sub>2</sub>, 0.1074 g H<sub>2</sub>O. — 0.1773 g Sbst.: 0.4878 g CO<sub>2</sub>, 0.1105 g H<sub>2</sub>O. — 0.2452 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 744 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 75.17, H 6.72, N 3.25.  
Gef. • 75.03, 74.81, 75.04, » 6.98, 6.75, 6.92, » 3.42.

Die Resultate der Analyse der Esterbase, die für die Formel eines Aethyläthers des Aporhodaminäthylestercarbinols stimmen, wurden auch sonst noch durch das Verhalten desselben bestätigt.

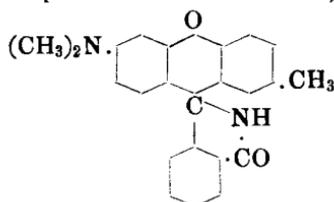
Der Körper löst sich nämlich in heissen Säuren mit rother Farbe unter Alkoholabspaltung und Bildung des gefärbten Salzes, welches mit dem ursprünglichen Estersalz identisch ist. Die Alkoholabspaltung wurde nachgewiesen durch Lösen des Esters in verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Spuren Eisessig, wobei ein starker Essigestergeruch deutlich festgestellt werden konnte.

Dieser Uebergang der farblosen Aetheresterbase in das gefärbte Salz unter Alkoholabspaltung, den die Gleichung



veranschaulicht, bestätigt die von uns angenommene Constitution des Ester-carbinoläthers.

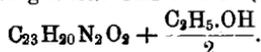
#### Aporhodaminimid,



Lässt man auf das Aporhodaminesterchlorhydrat Ammoniak in alkoholischer, siedender Lösung einwirken, so scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Körper aus, der weder die Eigenschaften der Esterbase, noch diejenigen des ursprünglichen Aporhodamins besitzt. Er ist im Alkohol viel schwieriger löslich und krystallisirt aus den siedenden, alkoholischen Lösungen in Form von weissen, schön glänzenden, grossen Prismen aus. Er schmilzt bei 227° und enthält ein halbes Molekül Alkohol, welches sich durch Erhitzen abtreiben lässt. Der Körper unterscheidet sich vom Aporhodamin wesentlich dadurch, dass er sich fast farblos in siedenden, verdünnten Säuren, unter Bildung von farblosen Salzen, löst.

Analyse der alkoholhaltigen Substanz. Alkoholverlust beim Erhitzen auf 180°:

0.8664 g Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0502 g Alkohol. — 0.1715 g Sbst.: 0.4774 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O. — 0.1668 g Sbst.: 0.4652 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O. — 0.2076 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 733 mm).



Ber. Alkoholverlust 6.08, C 75.99, H 6.07, N 7.38.  
 Gef. » 5.79, » 75.92, 76.06, » 6.14, 6.18, » 7.65.

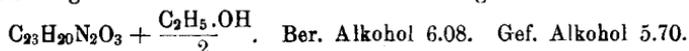
Analyse der alkoholfreien Substanz:

0.1647 g Sbst.: 0.4676 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.53, H 5.62.  
 Gef. » 77.43, » 5.75.

Löst man die alkoholfreie Substanz in siedendem Alkohol, so tritt Addition eines halben Moleküls Alkohol wieder ein, wie die folgende Analyse beweist:

0.5162 g Subst. verloren beim Erhitzen 0.0294 g Alkohol.



Das Aporphodaminimid löst sich in verdünnter Salzsäure unter Bildung eines prachtvoll krystallisirenden, farblosen Salzes.

Die Versuche, das Imid zu verseifen, sind ohne Erfolg geblieben: nach 10-stündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali erhielten wir es unverändert zurück.

Zersetzungsversuche mit concentrirten Mineralsäuren haben uns ebenfalls keine befriedigenden Resultate ergeben. Das Imid wurde zwar beim Kochen mit concentrirter Salzsäure spurenweise verseift, indem die Lösung intensiver gefärbt erschien, jedoch der grösste Theil des aus der sauren Lösung mit Alkalien wieder ausgeschiedenen Körpers erwies sich als unverändertes Imid.

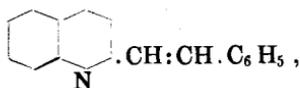
Eine geringe Verseifung war nur insofern zu bemerken, als die saure Lösung tannirte Baumwolle schwach bläulichroth färbte, während das unzersetzte Imid keine Färbbeeigenschaften besitzt.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

#### 447. E. Noelting und E. Witte: Ueber die Färbbeeigenschaften der Condensationsproducte von Chinaldin mit Aldehyden.

(Eingegangen am 30. Juli 1906.)

Vor längerer Zeit schon zeigten Jacobsen und Reimer<sup>1)</sup>, sowie Wallach und Wüsten<sup>2)</sup>, dass das Chinaldin mit Benzaldehyd unter Bildung eines Benzalchinaldins,



reagirt. Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Blum constatirt hat, ist dieses Benzalchinaldin ein Chromogen, welches kräftige Farbstoffe liefert, wenn in dasselbe auxochrome Gruppen, z. B.  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  oder zwei vic. (OH) eingeführt werden. Eine kurze Notiz über diesen Thatbestand findet sich in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, S. 682 und in der Dissertation des Hrn. Blum.

Wir haben die Untersuchung dieser Körper weitergeführt und wollen im Folgenden unsere Resultate mittheilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1086, 2606 [1883].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2007 [1883].