

oxyd gar nichts gemein haben weder in ihren Reaktionen noch in der Konstitution, haben genau wie Peroxyde und Persulfide zum Teil bereits in der Kälte sogar glatt unter Sauerstoff- bzw. Schwefelabgabe mit den genannten Reduktionsmitteln reagiert. Als typisches Beispiel möchte ich das Natriumthiosulfat bzw. dessen Estersalz anführen. Das Natriumthiosulfat gibt glatt 1 Atom Schwefel an Arsenit ab unter Bildung von Monosulfoxyarsenat und Sulfit, während sein Estersalz, das Natriumäthylthiosulfat, 1 Atom Sauerstoff abgibt unter Bildung von Arsenat, Sulfit und Äthylmercaptan. Es dürfte daher von Interesse sein, wie die Diazo-, Chinon-, Jodoso- und Jodo-verbindungen, deren Sauerstoffatome bald als ketonartig, bald als hydroxylartig, bald als superoxydartig gebunden angenommen werden, sich gegen die genannten alkalischen Reduktionsmittel verhalten; ich werde auch diese Verbindungen in den Bereich meiner weiteren Untersuchungen ziehen.

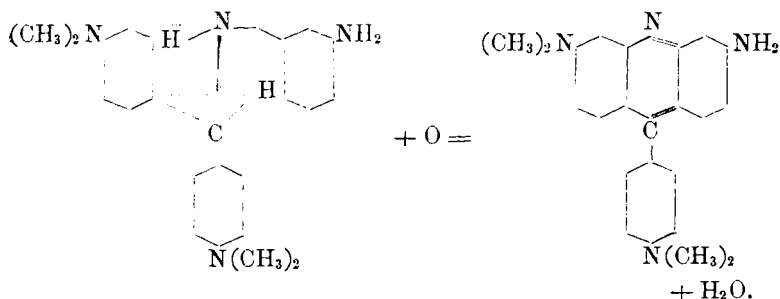
533. Eug. Grandmougin und Arnold Lang:
Zur Kenntnis amidierter Phenylauramine und Rheonine¹⁾.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Unter dem Namen Rheonin wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein gelbbrauner Farbstoff in den Handel gebracht, der auf Tanninbeize und als Lederfarbstoff eine gewisse Verwendung findet.

Seine Herstellung erfolgt nach dem D. R. P. 82989 (vom 14. Dezember 1894) durch Kondensation von *m*-Phenylendiamin mit Michlers Keton unter Zusatz von Chlorzink bei 200°.

Zunächst entsteht ein *m*-amidiertes Auramin, welches hierauf in ein Acridinderivat übergeht.



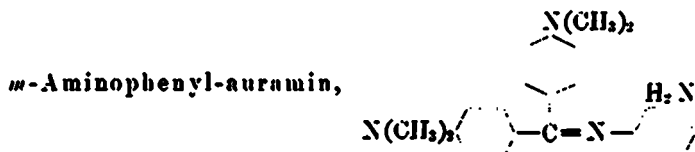
¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. A. Lang: Contribution à l'étude des auramines phénylées, Rhéonines et Flavéosines. Zürich 1908.

Wenigstens wird der Reaktionsverlauf in dieser Weise formuliert, ohne daß unseres Wissens die Reaktion wissenschaftlich studiert worden wäre.

Es schien uns von Interesse, den angenommenen Reaktionsverlauf auf seine Richtigkeit hin zu prüfen, was allerdings größere Schwierigkeiten verursachte, als wir ursprünglich annahmen.

Die Reaktion verläuft keineswegs glatt, und nur in einem Falle konnten wir ein wohl krystallisiertes Acridinderivat erhalten; nebenbei scheinen noch andere, nicht näher aufgeklärte Reaktionen einzutreten. Außerdem wird ein großer Teil der *m*-amidierten Anramine, die sehr säureempfindlich sind, in ihre Komponenten Keton und Diamin gespalten, was sehr schlechte Ausbeuten zur Folge hat.

Als Vorarbeit wurden zunächst eine Reihe amidierter Auramine hergestellt, über die wir zunächst berichten möchten.



Man erhitzt im trocknen Wasserstoffstrom 16 g Auraminbase mit 10 g *m*-Phenylendiamin langsam auf 140°, solange Ammoniakentwicklung stattfindet (4—5 Stunden).

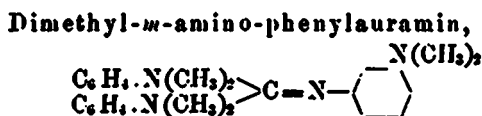
Die tief rotbraune Schmelze wird behufs Entfernung des noch vorhandenen Diamins mehrmals mit Äther extrahiert, dann in Benzol gelöst und die erhaltenen Krystalle nochmals aus Alkohol krystallisiert. Die hellgelben Krystalle schmelzen bei 198°.

(0.1081 g Subst.: 15.8 ccm N (20°, 722 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.78.

Salze konnten in wäßriger Lösung nicht isoliert werden. Die gelbe Lösung der Base färbt sich auf Zusatz von Säuren intensiv rot; doch tritt sehr rasch Entfärbung unter Spaltung ein.

Das gut krystallisierte orangefarbene Pikrat, $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$, schmilzt bei 196°.



Die Herstellung erfolgt wie oben durch Erhitzen von 18 g Auramin mit 11 g Dimethyl-*m*-phenylendiamin während 5 Stunden auf 140°. Die aus Alkohol erhaltenen hellgelben Krystalle schmelzen bei 180°.

0.1274 g Sbst.: 16.48 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{25}H_{30}N_4$. Ber. N 14.51. Gef. N 14.26.

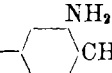
Das rotorange Pikrat schmilzt bei 151°.

Diäthyl-*m*-amino-phenylauramin.

Das aus 15 g Auramin und 11 g Diäthyl-*m*-phenylendiamin hergestellte Produkt krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 157°.

0.1139 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 726 mm).

$C_{27}H_{34}N_4$. Ber. N 13.54. Gef. N 13.64.

m-Amino-tolyl-auramin¹⁾, $[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2C=N-$  CH_3 .

Man erätzt 15 g Auraminbase mit 10 g *m*-Toluyldiamin 5 Stunden auf 150°. Die erhaltene Base wird aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisiert. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 229°.

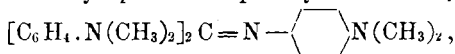
0.1988 g Sbst.: 0.5664 g CO₂, 0.1372 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 16.9 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{24}H_{28}N_4$. Ber. C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » 77.70, » 7.67, » 14.87.

Wir haben außerdem noch dargestellt:

Dimethyl-*p*-amino-phenylauramin²⁾,



aus 14 g Auramin und 9 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin durch 5-stündiges Erhitzen auf 150°. Tief gelbe Krystalle, die bei 179° schmelzen.

0.2053 g Sbst.: 0.5835 g CO₂, 0.1418 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{25}H_{30}N_4$. Ber. C 77.72, H 7.77, N 14.51.

Gef. » 77.51, » 7.67, » 14.24.

Diäthyl-*p*-amino-phenylauramin.

Man erhitzt 5 Stunden auf 135°: 15 g Auramin und 11 g Diäthyl-*p*-phenylendiamin bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung.

Der tiefgelbe, aus Alkohol krystallisierte Farbstoff schmilzt bei 142°.

0.2026 g Sbst.: 0.5814 g CO₂, 0.1538 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 725 mm).

¹⁾ Ein 3.4-Toluylen-auramin wurde von Fehrmann, diese Berichte **20**, 2853 [1887] beschrieben.

²⁾ Das *p*-Aminophenyl-auramin und seine Derivate sind von Finckh und Schwimmer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 401 [1894] studiert worden.

$C_{27}H_{34}N_4$. Ber. C 78.26, H 8.21, N 13.53.
Gef. » 78.26, » 8.23, » 13.58.

Das Pikrat, $C_{27}H_{34}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$, schmolz bei 217°.

Rheonine.

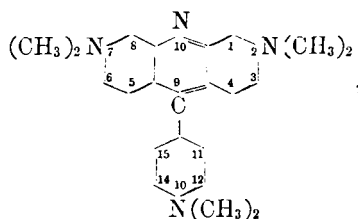
Wie in der Einleitung bereits ausgeführt wurde, gehen die *m*-amidierten Auramine beim Erhitzen mit Chlorzink in Acridinderivate über.

Phenylauramin und *p*-amidierte Phenylauramine zeigen diese Umwandlung nicht.

Statt vom fertigen *m*-amidierten Auramin auszugehen, kann man nach dem D. R. P. 82989 auch Michlers Keton mit *m*-Phenylendiamin und salzsaurem Phenylendiamin bei 200° kondensieren.

Es gelang uns, vom *m*-Phenylendiamin ausgehend, trotz mühevoller Fraktionierung nicht, aus dem entsprechenden Rheonin ein krystallisiertes Produkt zu gewinnen, doch zeigte eine Fraktion in alkoholischer Lösung die charakteristische Fluoreszenz der Acridinderivate (ber. N. 15.73, gef. N 15.54).

Dagegen konnten wir aus dem Dimethyl-*m*-aminophenylauramin das 2.7.13-Hexamethyl-triamino-9-phenylacridin (Hexamethyl-rheonin),



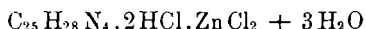
darstellen.

Man erhitzt 8 g Dimethyl-*m*-amino-phenylauramin mit 4 g Chlorzink in einer offenen Schale während ca. 2 Stunden auf 200–210° unter Verfolgung der Reaktion durch zeitweise Probenahme, bis die erhaltene Farbe gegen kochende Salzsäure beständig ist.

Obgleich das Rheonin sich in Salzsäure mit rein roter Farbe löst, ist die Lösung der Schmelze, infolge der Bildung von Nebenprodukten, tief rotbraun. Die erkaltete und pulverisierte Schmelze wird mit schwach angesäuertem Wasser solange extrahiert, bis der Rückstand sich in konzentrierter Schwefelsäure rein gelb mit stark grüner Fluoreszenz löst. Die verdünnte schwefelsaure Lösung muß rein rot sein.

Zurück bleibt das Chlorzinkdoppelsalz des Hexamethylrheonins, das aus salzsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Chlorzink umkrystallisiert wird.

Man erhält so 0.5 g brauner Nadeln mit grünem Reflex, die der Formel



entsprechen.

Aus dem Chlorzinkdoppelsalz kann durch Zerlegen mit Soda und Extrahieren mit Alkohol die Base erhalten werden, die bei 285° schmilzt.

Sie bildet braune Krystalle, die in Alkohol, Aceton und Chloroform löslich, in Benzol und Äther aber unlöslich sind.

In Essigsäure und in Mineralsäuren löst sie sich mit tieferer Farbe; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb mit grüner Fluorescenz.

0.0843 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 729 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.10.

Aus dem ganzen Verhalten der Substanz geht mit Sicherheit hervor, daß es sich um ein Acridinderivat handelt, dem wohl die obige Strukturformel zukommen muß.

Wir geben dem Körper die symmetrische Formel, die am wahrscheinlichsten ist; doch ist die Stellung der einen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe nicht ermittelt.

Die saure rote Lösung ergibt ein aus zwei Streifen bestehendes charakteristisches Absorptionsspektrum; der Hauptstreifen liegt bei λ 503.2, der Nebestreifen bei λ 473.2; in alkoholischer salzsaurer Lösung findet man λ 492.7 und λ 460.2¹⁾.

Hrn. Dr. H. Leemann, der uns bei der Bearbeitung der Rheonine behilflich war, danken wir bestens für seine Mitwirkung.

Malmerspach i. E. und Martigny (Wallis), Oktober 1909.

¹⁾ Siehe Formánek und Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. II. Auflage, Berlin 1908. S. 200.