

585. Eug. Grandmougin und Arnold Lang:
Beitrag zur Kenntnis der Flaveosine¹⁾.

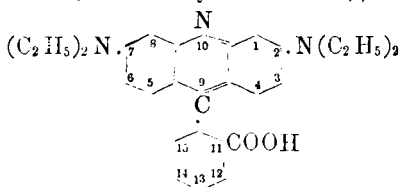
(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Unter dem Namen Flaveosin ist vor längerer Zeit von den Farbwerken Höchst ein Acridin-Farbstoff patentiert worden (D. R.-P. 49850 vom 11. Mai 1889), der sich durch die Fluorescenz seiner Färbungen auf Seide auszeichnet, praktisch aber wohl nie verwendet worden ist.

Ogleich anzunehmen war, daß das Flaveosin ein Derivat der Acridyl-benzoesäure²⁾ darstellt, wie bereits mit großer Wahrscheinlichkeit aus den Untersuchungen von Decker und seinen Mitarbeitern³⁾ gefolgert werden konnte, so war der endgültige Beweis dafür doch nicht geliefert, wie z. B. aus Nietzkis Chemie der organischen Farbstoffe (5. Auflage) hervorgeht, wo verschiedene Formeln in Diskussion gezogen werden.

Aus der folgenden Untersuchung geht unserer Ansicht nach nun mit Sicherheit hervor, daß das Flaveosin tatsächlich eine Tetraäthyldiamino-acridylbenzoesäure ist.

2.7-Tetraäthyldiamino-9-phenyl-acridin-11-carbonsäure⁴⁾
(Tetraäthyl-flaveosin),



Dieser Körper ist bereits im erwähnten D. R.-P. 49850 eingehend beschrieben.

Zur Herstellung fanden wir es vorteilhaft, zunächst das Monoacetyl-diäthyl-*m*-phenyldiamin zu isolieren, und zwar durch 7-stündiges Erhitzen von 10 g Base mit 12 g Eisessig, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt waren. Das in üblicher Weise durch Wasser abgeschiedene Produkt ist zunächst ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit und bildet aus wäßrigem Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 73°.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. Arnold Lang, Zürich 1908.

²⁾ Bernthsen, Ann. d. Chem. **224**, 45.

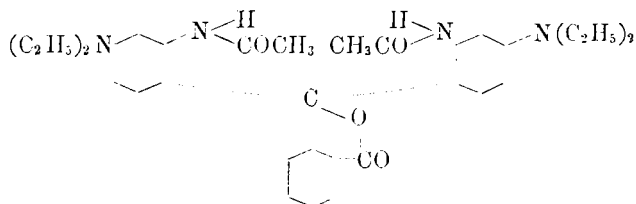
³⁾ Diese Berichte **37**, 1002 [1904]; **39**, 749 [1906].

⁴⁾ Unter Benutzung der Deckerschen Nomenklatur.

0.1098 g Sbst.: 14 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{12}H_{18}N_2O$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.89.

Man erhitzt nun weiter: 9.1 Tle. Monacetyldiäthyl-*m*-phenylendiamin, 3.3 Tle. Phthalsäureanhydrid, 2.25 Tle. Essigsäureanhydrid während 5 Stunden auf 150°. Durch Kochen mit Alkohol wird hierauf das Essigsäureanhydrid zerstört, und es scheidet sich nach einiger Zeit das ebenfalls im D. R.-P. 49850 beschriebene Diacetyl-diamino-diäthylauilinphthalein:



ab. Es bildet weiße, sehr beständige Krystalle, die bei 246° schmelzen¹⁾.

0.1981 g Sbst.: 0.5119 g CO_2 , 0.126 g H_2O . — 0.1493 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{32}H_{38}N_4O_4$. Ber. C 70.84, H 7.01, N 10.31.

Gef. » 70.46, » 7.06, » 10.39.

Zur Überführung in Farbstoff kocht man 1 Tl. des Phthaleins mit 20 Tln. 20-prozentiger Salzsäure, bis die tiefrote Lösung an Farbtintensität nicht mehr zunimmt. Man verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisiert mit Natronlauge unter Vermeidung eines Überschusses, der das Flaveosin als Natriumsalz teilweise lösen würde.

Aus Alkohol krystallisiert das Flaveosin in orangegelben Nadeln, die bei ca. 333° schmelzen.

0.2054 g Sbst.: 0.5725 g CO_2 , 0.1312 g H_2O . — 0.1002 g Sbst.: 9.1 ccm N (25°, 723 mm).

$C_{28}H_{31}N_3O_2$. Ber. C 76.19, H 7.03, N 9.52.

Gef. » 76.05, » 7.10, » 9.57.

In frisch gefälltem Zustande löst sich der Farbstoff in verdünnter Natronlauge mit hellgelber Farbe; auf Zusatz von Essigsäure fällt er wieder aus.

Das Flaveosin löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in Essigsäure und Aceton; diese tief orange gefärbten Lösungen besitzen eine wunderbar grün gefärbte Fluorescenz. Es ist weniger löslich in Benzol, Essigester, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther und Ligroin.

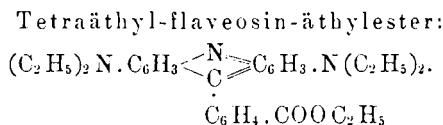
¹⁾ Von einem ausführlicheren Studium dieser Verbindung wurde abgesehen. Über basische Phthaleine siehe Otto Fischer und E. Römer, diese Berichte **42**, 2934 [1909].

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist hellgelb mit blaugrüner Fluoreszenz; beim Verdünnen erhält man eine tiefrote Lösung mit schwach brauner Fluoreszenz, die bei weiterer Verdünnung orange und schließlich gelborange mit grüner Fluoreszenz wird.

Auch in anderen mäßig verdünnten Mineralsäuren löst sich Flaveosin ebenfalls mit tieferer Farbe.

Das Flaveosin gibt prachtvoll krystallisierte Salze, von denen wir das Pikrat: $C_{28}H_{31}N_3O_2$, $C_6H_3N_3O_7$, Schmp. 268° , das Chlorhydrat: $C_{28}H_{31}N_3O_2$, $2HCl$, das Chlorzinkdoppelsalz: $[C_{28}H_{31}N_3O_2, 2HCl]_2, ZnCl_2$, das Quecksilberdoppelsalz: $[C_{28}H_{31}N_3O_2, 2HCl]$, $2HgCl_2$ und das Chloroplatinat: $[C_{28}H_{31}N_3O_2, 2HCl]$, $2PtCl_4$ dargestellt und analysiert haben.

Meist bilden die Salze rote Krystalle mit grünem Metallreflex.

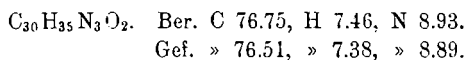


Die Gegenwart einer Carboxylgruppe läßt sich leicht durch die Veresterung nachweisen.

Man erhitzt 1.9 Tle. Flaveosin mit 20 Tln. alkoholischer Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade¹⁾. Durch Verdünnen mit 75 Tln. Wasser und Abkühlen auf -10° krystallisiert das Chlorhydrat des Esters in Form prächtig roter Nadeln mit grünem Reflex aus. Durch Neutralisieren mit Natronlauge wird der freie Ester krystallinisch abgeschieden und aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert.

Orangegelbe Nadeln, Schmp. 248° , die in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig und Aceton leicht, schwieriger in Benzol löslich sind.

0.1778 g Sbst.: 0.4983 g CO_2 , 0.1128 g H_2O . — 0.1034 g Sbst.: 8.6 ccn N (21.5° , 718 mm).



Durch Erhitzen mit alkalischem Kali wird der Ester verseift; es scheidet sich das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz des Flaveosins ab. Durch Eingießen in Wasser erhält man eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Essigsäure wieder Flaveosin abscheidet.

Die Salze des Esters krystallisieren ausgezeichnet.

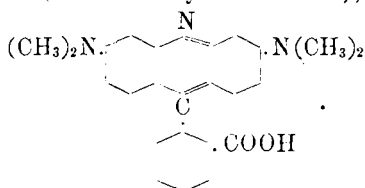
¹⁾ Diese Berichte **39**, 749 [1906].

Dargestellt wurden: das Chlorhydrat, Chloroplatinat, Chlorzinkdoppelsalz, Chloromercurat und Jodhydrat.

Das rotorange Pikrat schmilzt bei 227°.

Durch Bromieren in alkoholischer Lösung wurde ein Tetra-brom-flaveosinäthylester erhalten, der aus Alkohol in roten Nadeln krystallisiert. Schmp. 167°. Voraussichtlich enthält der Körper die vier Bromatome in der Eosinstellung.

2.7-Tetramethyldiamino-9-phenyl-acridin-11-carbonsäure
(Tetramethyl-flaveosin),



Die Bildung dieses Körpers ist bereits von Majert (D. R.-P. 61 867 vom 22. 6. 1890) beobachtet, aber falsch gedeutet worden; Majert glaubte die entstandene tiefrote Färbung einer Rhodaminbildung zuschreiben zu müssen, während es sich um ein Salz des Flaveosins handelte.

Zur Darstellung verfuhrer wir wie folgt. Zunächst stellten wir das Monacetyl-dimethyl-*m*-phenylendiamin, Schmp. 87°, dar¹⁾.

Man erhitzt nun 12.5 Tle. der Monacetylverbindung mit 4.5 Tln. Phthalsäureanhydrid und 3.1 Tln. Essigsäureanhydrid ca. 5 Stunden auf 150°.

Das Zwischenprodukt (Phthalein) wurde nicht weiter gereinigt, sondern, nach Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Alkohol, wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 350 ccm 20-prozentiger Salzsäure so lange gekocht, bis keine Zunahme der Rotfärbung mehr eintrat.

Es wird nun die Base unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge gefällt und zunächst aus Alkohol und Benzol, dann aus Benzol und Aceton, schließlich aus Eisessig umkrystallisiert. Die gut ausgebildeten, orange gefärbten Krystalle sind bei 360° noch nicht geschmolzen.

¹⁾ Nebenbei haben wir das anscheinend noch nicht beschriebene Diacetylprodukt des Dimethyl-*m*-phenylendiamins durch Köchen der Base mit Essigsäureanhydrid hergestellt.

Aus Alkohol erhält man es in weißen Krystallen vom Schmp. 69°.

0.1507 g Stbst.: 18.4 ccm N (23°, 722 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 13.03.

Das Diacetylprodukt kondensiert sich nicht mehr mit Phthalsäureanhydrid und kann daher nicht in Flaveosin übergeführt werden.

Sie lösen sich am besten in warmem Eisessig; auf Zusatz von Wasser fällt die Base in glitzernden, krystallinischen, gelben Blättchen aus.

Die essigsäure Lösung färbt auf Seide ein Gelb mit grüner Fluorescenz. Das Pikrat bildet rotbraune Krystalle mit grünem Reflex und schmilzt bei 285°.

Durch Bromieren in Eisessiglösung wird ein Tetrabrom-tetramethylflaveosin erhalten, welches sich bereits in Carbonaten löst. Es bildet aus Alkohol rotbraune Krystalle, die über 360° schmelzen.

0.0967 g Sbst.: 0.102 g AgBr.

$C_{24}H_{19}N_3O_2Br_4$. Ber. Br 45.64. Gef. Br 44.91.

Der Äthylester des Tetramethyl-flaveosins wird durch 3-stündiges Erhitzen des Flaveosins mit alkoholischer Salzsäure gewonnen. Durch Verdünnen und Abkühlen auf -10° erhält man violette Krystalle des Chlorhydrats, die mittels Lauge zerlegt werden.

Der freie Ester bildet aus Alkohol rotbraune Nadeln, die beim raschen Erhitzen gegen 350° schmelzen.

0.1046 g Sbst.: 10.2 ccm N (21° , 726 mm).

$C_{26}H_{27}N_3O_2$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.53.

Aus dem Ester wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat in Nitrobenzollösung das Acridinium-methylsulfat-Derivat des Esters erhalten, welches aus Benzol mit Alkohol in braunvioletten Nadeln mit grünem Reflex krystallisiert, die bei 268° schmelzen.

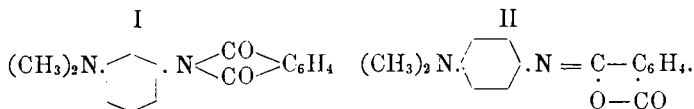
0.1027 g Sbst.: 7.6 ccm N (20° , 724 mm).

$C_{28}H_{33}O_6N_3S$. Ber. N 7.79. Gef. N 8.01.

Die meisten der oben beschriebenen Flaveosine und ihre Derivate geben scharfe Absorptionsspektren¹⁾.

Als Nebenprodukte bei der Flaveosin-Darstellung werden sehr leicht Phthalanilderivate erhalten, die wir öfters aus der Schmelze isoliert haben. Da dieselben zur Charakterisierung der unsymmetrischen Dialkylphenylendiamine dienen können, möchten wir sie kurz beschreiben.

Meistens wird diesen Derivaten die symmetrische Formel I zugeschrieben, doch dürfte die intensiv gelbe Färbung der *p*-Derivate nur durch die unsymmetrische Formel II erklärt werden.



¹⁾ Näheres in: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, Formánek und Grandmougin, II. Aufl., S. 200.

Eine ähnliche Beobachtung wurde übrigens bereits früher bei Körpern aus derselben Gruppe von Piutti und Abati¹⁾ gemacht; sie ist allerdings von der unserigen insoweit verschieden, als diese Autoren denselben Körper in der weißen und gelben Modifikation erhielten.

Dimethyl-*m*-aminophthalanil (I).

Die Verbindung bildet sich unter den mannigfachsten Bedingungen bei der Einwirkung von Dimethyl-*m*-phenylendiamin auf Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart eines Kondensationsmittels.

Am einfachsten erhält man sie nach der Methode von Rich. Meyer und Maier²⁾ durch Erhitzen der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat. Sie bildet aus Alkohol lauge, weiße Nadeln vom Schmp. 144°. Die Lösung in Säure ist farblos.

0.1722 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.80.

Diäthyl-*m*-amino-phthalanil.

Die in ähnlicher Weise hergestellte Verbindung bildet aus Alkohol hellgelbe Nadeln, Schmp. 120°.

0.1496 g Sbst.: 13.7 ccm N (25°, 723 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.75.

Der Vollständigkeit halber wurden auch die *p*-Derivate hergestellt und analysiert.

Das Dimethyl-*p*-amino-phthalanil (II) bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 255°.

0.1412 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 723 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.75.

Diäthyl-*p*-amino-phthalanil:

Das aus Phthalsäureanhydrid und Diäthyl-*p*-phenylendiamin unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung hergestellte Präparat bildet tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 217°.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.68.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 996 [1903]. ²⁾ Ann. d. Chem. **327**, 42.