

## 589. W. Fehrmann: Zur Kenntniss der Auramine.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Das Tetramethyldiamidobenzophenon, gegenwärtig das Ausgangsmaterial für werthvolle Farbstoffe, wurde zum ersten Male von Michler<sup>1)</sup> 1876 durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Dimethyl-anilin dargestellt. Längere Zeit blieb das Tetramethyldiamidobenzophenon in der Industrie unbeachtet, wenigstens kamen erst Jahre später Farbstoffe in den Handel, welche sich als Derivate dieses Ketons erwiesen. An solcher Erscheinung mag namentlich der Umstand Schuld tragen, dass die fabrikmässige Gewinnung von Chlorkohlenoxyd auf grosse technische Schwierigkeiten gestossen ist. Den ausdauernden Bemühungen der Firma Bindschedler, Busch & Co., jetzt »Gesellschaft für chemische Industrie in Basel«, gelang es schliesslich, ein Verfahren auszubilden, welches erlaubt, Chlorkohlenoxyd in beliebiger Menge im Grossen zu erzeugen. Seit ungefähr 1882 wird das Tetramethyldiamidobenzophenon als regelmässiges Fabrikationsproduct von der »Badischen Anilin- und Soda-fabrik« im Verein mit der oben genannten Firma erzeugt und zur Darstellung verschiedener Farbstoffe, insbesondere von Krystallviolett, Victoriablau und Auramin verwendet.

Ich trete hier nur auf das Auramin ein. Dieser rein gelb tingirende Farbkörper, welcher in der Baumwollenfärberei und Druckerei bedeutende Verwendung findet, ist erst im Jahre 1884 bekannt geworden. Seine Gewinnung — durch Erhitzen des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Salmiak und Extraction des Schmelzproductes — wird beschrieben im D. R.-P. No. 29060 der Badischen Anilin- und Soda-fabrik vom 11. März 1884: »Verfahren zur Darstellung gelber, orange-rother und brauner Farbstoffe, genannt Auramine, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die tetraalkylirten Diamidobenzophenone«. Ein Zusatzpatent (No. 38433, 3. Juni 1886) giebt an, dass statt der Ammoniumsalze Acetamid zur Auraminbildung verwendet werden kann.

Nach einem D. R.-P. No. 31936 von Ewer und Pick in Berlin: »Verfahren zur Darstellung gelber bis braungelber Farbstoffe durch Einwirkung von Harnstoffen auf aromatische Amine und tetraalkylirte Benzophenone« tritt überall dort Auraminbildung ein, wo Cyansäure, Harnstoffe oder Abkömmlinge derselben mit aromatischen Aminen zusammentreffen, welche eine Condensation ermöglichen.

Ferner sollen nach einem französischen Patent vom April 1886: »Préparation des amidodérivés alkylés de l'acide thiobenzoïque et de la thiobenzophénone et de matières colorantes jaunes, oranges, brunes,

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 716.

violettes, bleues et vertes», Kern, den besprochenen Farbstoffen ähnliche Pigmente durch directe Behandlung der Tetraalkyldiamido-thioketone mit Ammoniak oder den entsprechenden aromatischen Aminen erhalten werden.

Obschon die Auramine und zwar namentlich die einfachste der hierher gehörenden Substanzen, das Auramin par excellence, grosse industrielle Bedeutung erlangt haben, so sind sie in theoretischer Hinsicht, wie es scheint, doch noch völlig unerforscht.

Unter solchen Umständen war von Industriellen der Farbstoffbranche eine einlässlichere Untersuchung der Auramine gewünscht worden und ich habe auf Veranlassung des Hrn. Professor Merz dieselbe übernommen.

Doch erschien es für angezeigt, noch vor obiger Untersuchung mehr Erfahrungen über das Ausgangsmaterial zu den Auraminen, das Tetramethyldiamidobenzophenon, zu sammeln, weil Michler diesen Körper nur ganz kurz beschreibt.

Tetramethyldiamidobenzophenon,  
 $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ .

Das von der »Gesellschaft für chemische Industrie« zur Verfügung gestellte Product war, wie auch Michler für noch nicht völlig reines Präparat angiebt, mit einem blauen Farbstoff durchzogen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhielt ich silberglänzende, weisse Blättchen, welche bei  $172-174^\circ$  und schliesslich bei  $172-172.5^\circ$  schmolzen.

Der Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons ist von Michler zu  $179^\circ$  und in neuester Zeit von Baither zu  $178^\circ$  angegeben worden.

Die Tetramethylbase ist in Wasser unlöslich, mittelmässig löslich in Alkohol, nur sehr wenig löslich in Aether, aber sehr leicht in warmem Benzol.

Hydrochlorat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ .

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Auflösung des Ketons in Benzol; es entstand hierbei sofort ein weisser käsiger Niederschlag, der abfiltrirt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, dann durch Krystallisation aus warmem Alkohol in kleinen weissen, radial gruppirten Prismen erhalten wurde.

Chlorgehalt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlor 20.83	20.27 pCt.

Das aus der Benzollösung des Tetramethyldiamidobenzophenons gefällte Hydrochlorat zerfloss, im Gegensatz zur krystallisierten Verbindung, schnell an der Luft und färbte sich zugleich gelb. In wenig

Wasser löste sich das Hydrochlorat vollständig mit röthlicher Farbe. Beim Stehen dieser Lösung jedoch oder auf Zusatz von mehr Wasser entstand freies Tetramethyldiamidobenzophenon, welches flockig ausfiel, allmählich aber in silberglänzende Blättchen überging. Der abfiltrirte und mit Wasser erschöpfend ausgewaschene Niederschlag gab an ammoniakhaltiges Wasser nur noch Spuren von Chlor ab, so zwar, dass Silbernitrat in dem mit Salpetersäure versetzten Filtrat nicht mehr als ein schwaches Opalisiren hervorrief.

**Platindoppelsalz,  $C_{17}H_{20}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ .**

Zu einer alkoholischen salzsäurehaltigen Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon wurde eine gleichfalls alkoholische Platinchloridlösung gesetzt; sofort bildete sich ein zuerst flockiger, nach einem Stehen körnig-krystallinisch werdender, hellgelb gefärbter Niederschlag, den ich nach dem Waschen mit Alkohol bei 80—90° trocknete und einer Platinbestimmung unterwarf.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O \cdot H_2PtCl_6$	Gefunden
Platin 28.69	28.54 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser gar nicht und in Alkohol nur wenig löslich.<sup>1)</sup>)

**Pikrat,  $C_{17}H_{20}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .**

Dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen des Tetramethyldiamidobenzophenons und von Pikrinsäure. Ein Theil des Pikrats schied sich sofort in orangefarbenen Flocken aus; ein anderer Theil krystallisierte aus dem zunächst eingeengten Filtrat. Die vereinigten Theile sind durch Krystallisation aus warmem Alkohol in purpurrothen, radial gruppirten kleinen Prismen erhalten worden.

**Pikrinsäure- und Ketongehalt des über Schwefelsäure getrockneten Präparates (nach üblichem Verfahren bestimmt):**

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
Pikrinsäure 46.08	45.85 pCt.
Keton 53.92	54.15 >

In kaltem Wasser ist das Pikrat unlöslich, in heissem sehr wenig löslich; in heissem Alkohol löst es sich mittelmässig. Schmelzpunkt der krystallisierten Verbindung 156—157°.

Noch sei mir erlaubt, hier, bevor ich zu den Auraminen übergehe, folgende Bemerkung über die Nomenclatur einzuschalten, welche

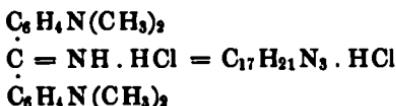
<sup>1)</sup> Michler schon gedenkt dieses Doppelsalzes, giebt jedoch den von der Theorie verlangten Platingehalt irrthümlicher Weise zu 27.48, statt zu 28.69 pCt. an, und scheint die von ihm untersuchte Verbindung nicht unverändert gewesen zu sein.

zur Vermeidung von Missverständnissen beitragen wird. Das Auramin des Handels ist nämlich das salzaure Salz einer Farbbase, welche ich weiter unten näher beschreibe und — der Einfachheit fernerer Benennungen halber — kurzweg Auramin heisse; das käufliche Auramin wäre darnach als salzaures Auramin anzusprechen. Ich reservire also allgemein die Bezeichnung »Auramine« für die Farbbasen, welche im Verlaufe dieser Arbeit abgehandelt sind.

Ich bereitete mir das:

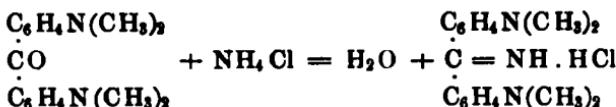
### salzaure Auramin

(das Auramin des Handels, zugleich das einfachste Glied der Auraminreihe)



nach den Angaben, wie sie in der Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, deren ich in der Einleitung gedacht habe, verzeichnet sind.

Gleiche Theile von Tetramethyldiamidobenzophenon, Salmiak und Chlorzink, gut gemengt, wurden in einer Porzellanschale auf dem Oelbade auf 150—160° erwärmt. Schon unter 100° begann das Gemenge zu schmelzen und die ganze Masse nahm eine sehr dunkelgelbe bis braune Farbe an, welche während des Verlaufs der Operation noch intensiver wurde. Nach ca. 1½—2 Stunden war die Farbstoffbildung beendet, was man daran erkennt, dass sich eine Probe des Schmelzproduktes nahezu vollständig in Wasser löst.



Die nach dem Erkalten fest gewordene Schmelze wurde gepulvert, vom Chlorzink und überschüssigem Salmiak mit etwas kaltem, salzsäurehaltigem Wasser befreit und endlich der Farbstoff in warmem Wasser aufgenommen. Aus der gelben, zunächst filtrirten Lösung schied sich das salzaure Auramin beim Eintragen von Kochsalz in Flocken aus, die abfiltrirt und durch Krystallisation aus 60—70° warmem Wasser in sehr schönen, gelben, goldglänzenden Blättchen erhalten wurden. Höhere Temperatur als eben angegeben oder gar das eigentliche Kochen mit Wasser sind zu vermeiden, weil andernfalls viel Tetramethyldiamidobenzophenon regenerirt wird und sich ausscheidet. Ich habe die Lösung so wie so stets unmittelbar vor der Krystallisation filtrirt. Die bei ca. 40° getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen. Sie erleiden übrigens, wie spätere Versuche ergaben, auch bei 100° noch keine weitere Gewichtsabnahme.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> . HCl	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	67.22	66.89	67.12 pCt.
Wasserstoff	7.25	7.53	7.41 »
Stickstoff	13.84	13.46	13.61 »
Chlor	11.69	—	11.35 »
	100.00		99.49 pCt.

### Krystallwassergehalt der lufttrockenen Substanz:

Berechnet für 1 Molekül Wasser	Gefunden
5.60	5.23 pCt.

Das salzaure Auramin löst sich in kaltem Wasser schwer, bedeutend leichter in Alkohol, krystallisiert aber aus diesem weniger schön als aus Wasser. Bei 265—280° scheidet die salzaure Farbbase Kohle aus, ohne deutlich ersichtlich zu schmelzen. Auch verdünnte Mineralsäuren zersetzen das salzaure Auramin bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit, beim Erwärmen aber fast augenblicklich unter Rückbildung des Tetramethyldiamidobenzophenons; die anfangs intensiv gelb gefärbte Lösung entfärbt sich vollkommen. Das aus einer solchen farblos gewordenen Lösung mit Ammoniak gefällte Tetramethyldiamidobenzophenon krystallisierte aus Weinsteinkohle in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 172—174° und bildete mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung, während das Pikrat des Auramins gelb gefärbt ist.

Bereits früher wurde erwähnt, dass schon beim Erwärmen und namentlich Kochen des salzauren Auramins auch in rein wässriger Lösung Tetramethyldiamidobenzophenon entsteht. Ich erhielt aus 0.4263 g salzaurem Auramin bei einständigem, rückfliessendem Sieden mit 85 ccm Wasser (die circa 200fache Gewichtsmenge) 0.1955 g dieses Ketons, das sind 51.9 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das salzaure Auramin tingirt tannirte Baumwolle rein gelb und diese Färbung ist verhältnismässig recht säurebeständig. Da solche Eigenschaft — wie bereits gezeigt — dem Farbstoff allein vollkommen abgeht, so scheint die Faser mit dem beim Färben auf ihr gebildeten Tannat des Auramins eine wichtige Rolle zu spielen.

### Platin doppelsalz, (C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Vermischt man wässrige Lösungen von salzaurem Auramin und Platinchlorid, so entsteht ein orangefarbener, körnig-krystallinischer Niederschlag, der gut gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

### Platin- und Stickstoffbestimmung:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	20.61	20.45 21.14 pCt.
Stickstoff	8.91	8.18 — »

**Das Auraminplatindoppelsalz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.**

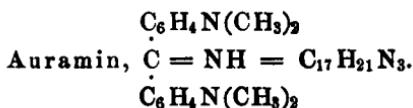
Anfänglich hatte ich versucht, dieses Doppelsalz aus alkoholischer Lösung darzustellen, doch ist mir dies — wie nachstehende Analysen zeigen — nicht gelungen.

Vereinigte alkoholische Lösungen von salzaurem Auramin und von Platinchlorid schieden einen intensiv gelben, körnigkristallinischen Körper aus, der aber beim Stehen seine Farbe zusehends in eine ganz hellgelbe umwandelt. Darauf wurde filtrirt, mit vielem salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um in Folge von Zersetzung etwa aus gefallenen Platinsalmiak zu entfernen, über Schwefelsäure getrocknet und die Platinbestimmung I ausgeführt.

Bei einer zweiten Probe filtrirte ich den soeben erhaltenen Niederschlag rasch ab, verfuhr im übrigen wie vorhin und fand die Platinmenge sub II.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O · H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
I.	II.
Platin 28.69	29.35 26.55 pCt.

Demgemäß erhält man beim Ausfällen einer Lösung des salzauren Auramins in Alkohol mit Platinchlorid wenigstens in der Hauptsache nicht das Doppelsalz der Farbbase, sondern dasjenige des Tetramethyldiamidobenzophenons.



Auf Zusatz von Ammoniak zu einer wässrigen und mit Eis gekühlten Lösung des salzauren Auramins (gute Kühlung erforderlich, um der Rückbildung von Tetramethyldiamidobenzophenon zu begegnen) schied sich ein flockiger, kaum gelblich gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt, abgewaschen und in kaltem Alkohol aufgenommen, aus welcher Lösung bei freiwilligem Eindunsten citronengelbe Blättchen anschossen.

#### Stickstoffgehalt der schwefelsäuretrockenen Verbindung:

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
Stickstoff 15.73	15.47 15.29 pCt.

Das Auramin ist unlöslich in Wasser und Aether, mittelmässig löslich in Alkohol. Aus der in Alkohol gelösten Base konnte ich durch Zusatz der theoretisch verlangten Menge Salzsäure und darauf folgende Fällung mit Aether das salzaure Auramin wiederherstellen, welches aus warmem Wasser in den bekannten, charakteristischen, goldglänzenden Blättchen anschoss.

**Pikrat des Auramins,  $C_{17}H_{21}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .**

Beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen des Auramins und von Pikrinsäure scheiden sich feine gelbe Blättchen des gewünschten Pikrates aus. Die abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle wurden bei  $50-60^{\circ}$  getrocknet; sie färbten sich hierbei orange.

Ber. für $C_{17}H_{21}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
Stickstoff 16.94	16.61 pCt.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser spurenweise, in kaltem Alkohol schwer, in heissem dagegen mittelmässig löslich. Es scheint zwischen  $230-236^{\circ}$  zu schmelzen.

**Oxalat des Auramins,  $(C_{17}H_{21}N_3)_2H_2C_2O_4$ .**

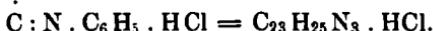
Die hellgelbe Lösung des Auramins in Alkohol färbte sich auf Zusatz einer gleichfalls alkoholischen Oxalsäurelösung intensiv gelb. Nach einiger Zeit krystallisierten kleine, orangegelbe Nadelchen aus, welche mit Alkohol gewaschen, dann bei ca.  $30-40^{\circ}$  getrocknet wurden.

**Elementaranalyse:**

Berechnet für $(C_{17}H_{21}N_3)_2 \cdot H_2C_2O_4$	Gefunden
Kohlenstoff 69.23	69.00 pCt.
Wasserstoff 7.05	7.51 »
Stickstoff 13.46	13.02 »

Das Oxalat ist in Wasser spärlich, in warmem Alkohol mittelmässig löslich. Es schmilzt bei  $193-194^{\circ}$  und entwickelt zugleich Gas.

**Hydrochlorat des Phenylauramins:**



Durchaus trockenes Auramin wurde mit Anilin zu einem dünnen Brei angerührt. Diesen habe ich in einer Porzellanschale im Oelbade langsam erwärmt; schon bei  $60-70^{\circ}$  trat deutliche Rothfärbung ein. Als die Temperatur höher stieg, fand Ammoniakentwicklung statt, am reichlichsten bei circa  $130^{\circ}$ ; bei  $175-180^{\circ}$  hörte sie ganz auf.

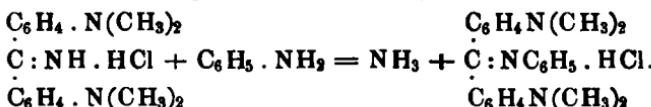
Die ursprünglich leichtflüssige Schmelze war ganz zähe geworden, hatte eine dunkle, rothbraune Farbe mit bläulichem Metallglanz angenommen und erstarrte beim Erkalten zu einer ausgesprochen kry stallinischen Masse.

Ich habe diese zerrieben, vom überschüssigen Anilin mit Aether befreit und die zurückgebliebene rothe Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

## Elementaranalyse:

	Berechnet für C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> · HCl	Gefunden
Kohlenstoff	72.72	72.49 pCt.
Wasserstoff	6.85	7.36 >
Stickstoff	11.07	10.89 >
Chlor	9.36	9.69 >
	100.00	100.43 pCt.

Hiernach hatte folgende Reaction stattgefunden:



Das salzaure Phenylauramin ist in reinem Wasser nur mittelmässig löslich, reichlicher in essigsäurehaltigem Wasser und in Alkohol.

Die wässerige Lösung des Salzes trübt sich, analog derjenigen des salzauren Auramins, schon beim Stehen allmälig durch die Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon und wird durch Mineralsäure in demselben Sinne sehr rasch zersetzt.

1.1636 g schwefelsäuretrockenes, salzaures Phenylauramin wurden mit 300 ccm Wasser und 5 ccm Normal-Salzsäure vermischt. Nach 10—15 Minuten hatte sich die anfänglich intensiv rothe Lösung fast vollständig entfärbt. Auf Zusatz von Soda schied sich in weissen Flocken Tetramethyldiamidobenzophenon aus, welches vom mitentstandenen Anilin durch Destillation mit Wasser befreit, dann abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. — Gewicht der Ketonbase 0.8143 g oder 69.98 pCt. von demjenigen des angewandten salzauren Auramins statt theoretisch verlangter 70.62 pCt. — Das noch aus Weingeist umkrystallisierte Tetramethyldiamidobenzophenon hatte alle Eigenschaften der normalen Verbindung. — Im oben erwähnten wässerigen Destillat wurde Anilin mit den üblichen Farbenreactionen nachgewiesen.

Ich habe das salzaure Phenylauramin auch direct aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon durch Zusammenschmelzen mit salzaurem Anilin in guter Ausbente erhalten. Doch entsteht jene Verbindung noch glatter aus dem salzauren Auramin mit Anilin, und ist diese Bereitungsweise wegen ihrer Einfachheit für Laboratoriumszwecke vorzuziehen, weshalb ich auf die Beschreibung des andern Verfahrens nicht näher eintrete.

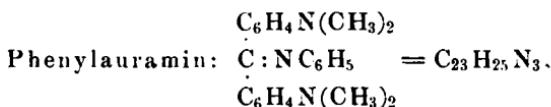
#### Platin-doppelsalz des Phenylauramins, (C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Vereinigte wässerige Lösungen von salzaurem Phenylauramin und von Platinchlorid geben sofort einen prachtvoll purpurrothen, flockigen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Berechnet für $(C_{23}H_{25}N_3)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Platin 17.75	17.80 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser wenig, in Alkohol mittelmässig löslich, konnte aber nicht deutlich krystallisiert erhalten werden, sondern schied sich in dunkelrothen, anscheinend amorphen Flocken wieder aus.

Aus dem salzauren Phenylauramin isolirte ich das



indem ich zu seiner stark verdünnten, wässerigen Lösung bei ungefähr  $10^{\circ}$  Ammoniak setzte. Sofort entstand ein schwach orangefarbener, flockiger Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser durch Krystallisation aus warmem Alkohol in graugelben, radial gruppirten Nadelchen erhalten wurde.

Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3$	Gefunden
Kohlenstoff 80.47	80.27 pCt.
Wasserstoff 7.29	7.61 »

Das Phenylauramin ist in Wasser und Aether unlöslich, mittelmässig löslich in Alkohol. Schmelzpunktsversuche ergaben, dass es sich schon bei circa  $80^{\circ}$  zu zersetzen anfängt und hierbei in einen festen und flüssigen Theil zerfällt.

Aus dem Säuren gegenüber so unbeständigen Phenylauramin habe ich in derselben Weise wie aus dem Auramin das salzaure Salz wieder herstellen können.

#### Pikrat des Phenylauramins, $C_{23}H_{25}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O H.$

Abgewogene Mengen Phenylauramin und Pikrinsäure wurden in Alkohol gelöst und das entstandene Pikrat aus der orangenen Flüssigkeit mit viel Wasser niedergeschlagen und gewaschen. Es bildete tief rothorangene Flocken.

Bestimmung der Pikrinsäure und des Phenylauramins in der schwefelsäuretrockenen Substanz:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Pikrinsäure 40.04	40.11 pCt.
Phenylauramin 59.96	59.36 »

In Wasser ist das Pikrat nur spurenweise löslich, dagegen reichlich in Alkohol, aber es konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade schied es sich als ein dunkelrothes Oel aus, welches beim Erkalten zu einer harten, homogenen Masse erstarrte.



Tolylauramin, C : N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. CH<sub>3</sub> = C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>.  
 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Das salzaure Salz dieser Farbbase wurde durch Erhitzen von salzaurem Auramin mit *p*-Toluidin erhalten. Gleich als das *p*-Toluidin geschmolzen war, nahm das Gemisch eine dunkelrothe Farbe an und trat Ammoniakentwicklung ein; sie hielt ungefähr eine Stunde an, während welcher Zeit ich die Temperatur auf 160° erhöht hatte. Das teigartige Produkt erstarrte beim Erkalten vollständig zu einer feinkörnig krystallinischen Masse und diese wurde genau nach dem bei der Darstellung des salzauren Phenylauramins benutzten Verfahren verarbeitet. Das hierbei erhaltene salzaure Tolylauramin hat nahezu identische Eigenschaften mit dem salzauren Phenylauramin, doch färbt es tannirte Baumwolle um etwas dunkler.

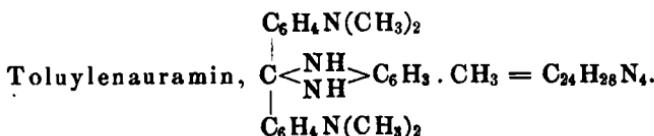
Platindoppelsalz des Tolylauramins, (C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Versetzt man die alkoholische Lösung des salzauren Salzes mit alkoholischem Platinchlorid, so scheiden sich sofort rothe Flocken aus. Sie wurden nach dem Waschen mit Alkohol im Exsiccator getrocknet.

#### Platinbestimmung.

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin 17.30	17.45 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich kaum in Wasser, wenig in Aether, aber ziemlich leicht in warmem Alkohol. Beim freiwilligen Eindunsten der alkoholischen Lösung schied es sich wieder in Flocken aus.



Aehnlich wie einsäurige Amine wirken auf das salzaure Auramin auch mehrwehrige Basen, so das sogenannte *o*-Toluylendiamin (genauer *m-p*-Toluylendiamin) ein.

Beim Zusammenschmelzen des Auraminsalzes mit dem Diamin bildete sich Ammoniak und trat Rothbraunfärbung ein; nach ca. einer Stunde war die Temperatur auf 180° gestiegen, aber die Schmelze trotzdem beinahe fest geworden und die Ammoniakentwicklung hatte aufgehört. Das erkaltete, harte, rothbraune bis fast schwarze Reactionsprodukt verarbeitete ich nach früher angegebenem Verfahren, löste übrigens das gereinigte salzaure Toluylauramin schliesslich in verdünnter Essigsäure und fällte die Farbbase aus der tiefbraunen

Lösung mit Ammoniak. Der grünlichgelbe, flockige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und durch Krystallisation aus lauwarmem Alkohol in kleinen braunen Blättchen erhalten.

Angewandt zur Elementaranalyse über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden	
Kohlenstoff	77.42	77.12	77.40 pCt.
Wasserstoff	7.53	7.95	7.74 »
Stickstoff	15.05	14.92	— »
	100.00	99.99	

Die braune Lösung des Toluylauramins in verdünnter Essigsäure scheidet unter Entfärbung in der Kälte nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, weisses, flockiges Tetramethyldiamidobenzophenon ab. Mineralsäuren fördern diese Zersetzung, aber sie geht doch, soweit man nach der Zeitdauer für die Entfärbung urtheilen kann, etwas langsamer vor sich, als bei den schon abgehandelten Auraminen.

Seide und tannirte Baumwolle wurden durch die schwach essigsäure Lösung der Toluylenbase rothbraun gefärbt.

Das Hydrochlorat des Toluylauramins ist wenig beständig. Versetzt man die hellgelbbraune Lösung der Farbbase in Alkohol mit der doppelt molecularen Salzsäuremenge, so wird sie sofort rothbraun. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schossen ganz feine, braun gefärbte Nadelchen an.

Die Krystalle färbten sich beim Trocknen über Schwefelsäure immer heller, zerfielen schliesslich vollständig und verloren den grössten Theil ihres Chlorwasserstoffes, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

#### Platin doppelsalz, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Vermischte alkoholische Lösungen von Platinchlorid und der salzsäuren Farbbase gaben sofort einen ziegelrothen, sehr feinkörnigen, krystallinischen Niederschlag, welcher mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

#### Platinbestimmung.

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	24.88      24.46 pCt.

In warmem Alkohol ist das Platin doppelsalz mittelmässig, in Wasser und ebenso in Aether kaum löslich.

#### Pikrat, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Dargestellt durch Vermischen von 1 Molekül Toluylauramin mit 2 Molekülen Pikrinsäure in alkoholischer Lösung. Aus der tiefbraun

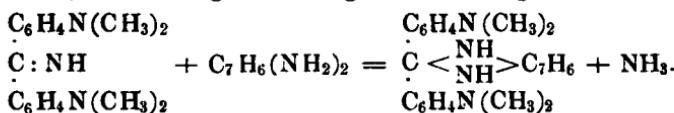
gewordenen Flüssigkeit fällte überschüssiges Wasser orangefarbene Flocken, welche vollkommen ausgewaschen wurden. Krystallisationsversuche hatten keinen Erfolg.

#### Gehalt des Pikrats an Säure und Base.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Pikrinsäure	55.18	55.41 pCt.
Farbase	44.82	44.32 »

In Wasser löst sich das Pikrat fast gar nicht, in warmem Alkohol mittelmässig. Die alkoholische Lösung schied beim Einengen auf dem Wasserbade ein dunkelbraunes Oel ab, welches amorph erstarre, beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols wurden rothe Flocken erhalten.

Bei der Reaction des salzauren Auramins mit dem *o*-Toluylendiamin konnte 1 Molekül des Diamins entweder auf 1 oder auf 2 Moleküle jener Verbindung einwirken. Die Untersuchung der neuen Base und ihrer Salze beweist genugsam, dass der erste Vorgang stattgefunden hat, also gilt (immerhin von der Möglichkeit eines polymeren Condensationsproductes abgesehen) folgende Gleichung:

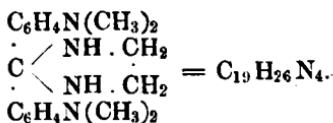


Bei der Synthese des *o*-Toluylauramins findet, wie bei so manchen Metamorphosen der Orthoverbindungen, eine Ringbildung statt. Die Muthmaassung aber, dass ein derartiges Auramin viel säurebeständiger sein würde, als andere Auramine, hat sich nicht bestätigt.

Um zu erkennen, wie sich Diamine der Fettreihe an der Auraminbildung betheiligen, stellte ich das

#### Aethylenauramin

dar. Seine Untersuchung ergab, dass es dem *o*-Toluylauramin analog constituiert ist und ihm somit nachstehende Structurformel zukommt:



Das salzaure Auramin wurde mit Aethylendiamin (genauer Aethylendiaminhydrat) zu einem dicken Brei angerührt und langsam erhitzt, bis die bald eingetretene Ammoniakentwicklung (gegen 100—110°) wieder aufgehört, auch die anfangs dünnflüssig gewordene Reactionsmasse sich wieder verdickt hatte. Die Masse wurde wie üblich verarbeitet und schliesslich aus ihrer intensiv orangefarbenen Lösung in verdünnter Essigsäure mit Ammoniak das Aethylenauramin gefällt. Den flockigen, wenig gefärbten Niederschlag habe ich aus warmem

Alkohol in gelblichen Krystallblättchen erhalten und diese nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden	
	I.	II.
Kohlenstoff 73.55	73.32	73.40 pCt.
Wasserstoff 8.39	8.28	8.31 »
Stickstoff . 18.06	—	17.45 »
100.00		99.16 pCt.

In Wasser ist die Aethylenbase unlöslich, in warmem Alkohol mittelmässig löslich, mit röthlich gelber Farbe. Die schwach essigsaurer Lösung scheidet, wie solche Lösungen anderer Auramine, schon in der Kälte und rascher beim Erwärmten Tetramethylidiamidobenzophenon aus. Mineralsäuren bringen auch hier rasche Zersetzung.

Tannirte Baumwolle und Seide werden durch die essigsaurer Lösung gelb gefärbt, mit einem Stich ins Röthliche.

Ein Hydrochlorat des Aethylenauramins liess sich ebenso darstellen, wie die entsprechende Verbindung des Toluylenuaramins, war aber nicht weniger unbeständig. Die schönen gelben Nadeln zersetzen sich auch im Exsiccator, unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

#### Platindoppelsalz, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Dieses Doppelsalz wird aus einer alkoholischen Lösung des salzauren Aethylenauramins mit Platinchlorid in orangefarbenen Flocken gefällt.

#### Platingehalt des schwefelsäuretrockenen Niederschlags

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin 27.02	26.76 pCt.

Löst sich nicht in Wasser und Aether, ziemlich reichlich in warmem Alkohol, scheidet sich daraus wieder in amorphen Flocken aus.

#### Pikrinsaures Salz, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

Vereinigte alkoholische Lösungen des Aethylenauramins und der Pikrinsäure gaben bei genügender Concentration sofort einen gelben flockigen Niederschlag. Aus dem Filtrat wurde durch Wasser gleich beschaffene Substanz gefällt.

#### Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Pikrats.

Ber. für obige Formeln	Gefunden
Pikrinsäure 59.64	60.06 pCt.
Base . . 40.36	39.72 »

Das Pikrat ist in Wasser nur spurenweise, dagegen in Alkohol ziemlich erheblich löslich. Krystallisierungsversuche vergeblich. Beim freiwilligen Eindunsten der alkoholischen Lösung wurde es wieder flockig, beim Eindunsten auf dem Wasserbade als Oel ausgeschieden.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff  
auf Auramine.

Wie bereits erwähnt wurde, zersetzen sich die verschiedenen Auramine beim Erhitzen mit Wasser in Ammoniak oder Amine und in das Tetramethyldiamidobenzophenon.

Aller Wahrscheinlichkeit nach musste Schwefelwasserstoff auf die Auramine in analoger Weise einwirken, also unter Bildung des dem obigen Benzophenon entsprechenden Thioketons und im Uebrigen der gleichen anderen Körper.

Leitet man durch die schwach gelbe, alkoholische Lösung des gewöhnlichen Auramins bei 60° Schwefelwasserstoff, so tritt nach einigen Minuten Rothfärbung ein, welche in etwa einer halben Stunde ihr Maximum erreicht hatte. Die purpurroth gewordene Lösung schied beim Erkalten dunkelrothe, abgeplattete Nadelchen bis Spiesse ab, welche mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei ca. 60° auf ihren Schwefelgehalt untersucht wurden.

Dieser Gehalt stimmte auf denjenigen eines Tetramethyldiamidothiobenzophenons:  $\text{CS}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 = \text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ .

Berechnet	Gefunden
Schwefel 11.27	10.82 11.23 pCt.

Ich bereitete das

**Platindoppelsalz**

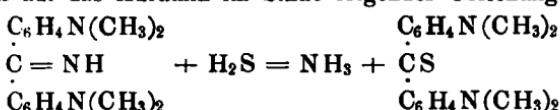
dieses Thiophenons, indem ich zu seiner röthlich gefärbten Lösung in verdünnter Salzsäure Platinchlorid setzte. Sofort entstand ein violett-schwarzer, flockiger Niederschlag, welchen ich mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet habe.

**Platinbestimmung:**

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Platin 28.04	28.17 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol, aber leicht in überschüssiger Salzsäure mit purpurrother Farbe. Beim Erwärmen entfärbt, beziehungsweise zersetzt sich die purpurrothe Lösung unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelplatin.

Nach den eben mitgetheilten Resultaten war in der That Tetramethyldiamidothiobenzophenon<sup>1)</sup> entstanden und wirkt der Schwefelwasserstoff auf das Auramin im Sinne folgender Gleichung ein:



<sup>1)</sup> Das Tetramethyldiamidobenzophenon kann nach einem D. R.-P. 37730 vom 18. März 1886 des Herrn Kern auch analog dem Tetramethyldiamidothiobenzophenon durch Einwirkung von Kohlenstoffsufoxchlorid auf Dimethylanilin erhalten werden.

**Das hier angenommene Ammoniak liess sich in der Mutterlauge des auskristallisierten Thioketons leicht nachweisen.**

**Ausbeute an Tetramethyldiamidothiobenzophenon sehr befriedigend.**  
Ich erhielt auf 2 g Auramin 2.02 g Thiophenon statt verlangter 2.14 g.

**Das Tetramethyldiamidothiobenzophenon<sup>1)</sup>** löst sich nicht in Wasser und keineswegs reichlich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die beiden letzten Lösungen fluoresciren von Roth in's Grüne. Schmelzpunkt zweier besonders sorgfältig dargestellter Präparate 163—164° und 164—165°, sonst circa 164—166°. Oefteres Umkristallisiren des Thioketons ist, wie es scheint, von geringer Zersetzung begleitet und erhöht sich dessen Schmelzpunkt langsam. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Erhitzen mit Wasser unter Verschluss auf 110—120° geht das Tetramethyldiamidothiobenzophenon in Schwefelwasserstoff und in Tetramethylbenzophenon über, welches sich am Habitus der Krystallisation und durch den Schmelzpunkt leicht identificiren liess.

Ganz nach Art des gewöhnlichen Auramins wird in 60° warmer Lösung auch sein phenylirtes Derivat durch Schwefelwasserstoff zersetzt, also unter Bildung des Tetramethyldiamidothiobenzophenons und von Anilin. Ich habe schliesslich die dunkelroth gewordene Lösung bei gelinder Wärme eingedampft und den Rückstand mit etwas Aether extrahirt. Letzterer, abgedunstet, hinterliess Oeltropfen vom Verhalten des Anilins (Chlorkalkreaktion u. s. w.). Der vom Aether nicht aufgenommene Körper krystallisierte aus warmem Alkohol in kleinen rothen Nadeln bis Spiessen vom Schmelzpunkt 164—166° und war offenbar das Tetramethyldiamidothiobenzophenon.

**Erhalten auf 3 g Phenylauramin 2.15 g Thioketon, berechnet 2.49 g.**

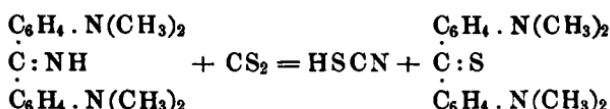
Ganz analog wie das Auramin und Phenylauramin zersetzt der Schwefelwasserstoff in ihrer warmen alkoholischen Lösung auch das *p*-Tolylauramin und Aethylenauramin, also unter Bildung von Tetramethyldiamidothiobenzophenon und von *p*-Toluidin, beziehungsweise Aethylendiamin.

<sup>1)</sup> Die hier mitgetheilte Abhandlung ist so gut wie vollständig ein Auszug meiner im April lfd. Jahres der philosophischen Facultät hiesiger Universität eingereichten Inauguraldissertation. Seit dieser Zeit ist das Tetramethylthiobenzophenon auch von Hrn. O. Baither, diese Berichte XX, 1731, untersucht worden, dessen Angaben von den meinigen in mehreren Punkten abweichen; so wird der Schmelzpunkt des Thioketons viel höher, zu 202—203°, angegeben und hat die Darstellung eines Platindoppelsalzes nicht gelingen wollen. Ohne Zweifel war das von Baither untersuchte Thioketon nicht nach dem von mir benutzten Verfahren dargestellt worden und kommen hier vielleicht Verschiedenheitsursachen in's Spiel, ähnlich denen, welche von Nietzki und Witt, diese Berichte VII, 1403, sowie von Will und Pukall, ibid. XX, 1125, beobachtet worden sind.

Das *p*-Toluidin wurde vom Thioketon nicht anders getrennt als das Anilin, das Aethylendiamin, nach identischem Einleitungsverfahren, dagegen unter Anwendung von Wasser. Beim Schütteln des wässerigen Auszuges mit Acetessigäther entstand ein weisser flockiger Niederschlag, welcher aus Alkohol in feinen weissen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 126—127° anschoss und hiernach zweifellos das Condensationsproduct des Acetessigäthers mit dem Aethylendiamin<sup>1)</sup> war.

#### Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Auramine.

Nach den Erfahrungen über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu organischen Verbindungen mit der Gruppe  $\text{C}=\text{N}\text{R}$ , war vorzusetzen, dass jener Körper im Sinne folgender Gleichung auf das Auramin einwirken würde:



Das Auramin färbt sich im Contact mit Schwefelkohlenstoff sehr bald roth; in etwa 6 Stunden ist die Reaction beendet und die ganze Mischung, falls nur wenig Schwefelkohlenstoff genommen wurde, krystallinisch erstarrt. Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhielt ich neben den dunkelrothen Krystallen des Tetramethyldiamidothiobenzophenons gelblich gefärbte, gruppenweise vertheilte kleine Nadelchen — eine Verbindung des Thioketons mit Rhodanwasserstoffsäure. Behandelt man nämlich die Krystallmischung mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser und setzt zum Auszug überschüssige Salzsäure, dann Eisenchlorid, so tritt die für jene Säure charakteristische blutrothe Färbung sofort ein.

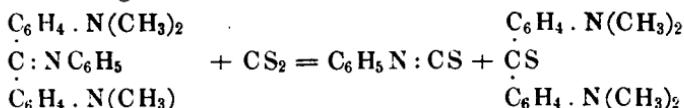
Auramin und Schwefelkohlenstoff haben also in der That nach Erwartung reagirt.

Viel schwieriger als das Auramin selbst wird durch den Schwefelkohlenstoff das Phenylauramin angegriffen. Nach 10ständigem Erhitzen der Mischung am Rückflusskühler war die Reaction noch unvollendet. Ich erhielt beim Umkrystallisiren der vom Schwefelkohlenstoff befreiten Masse aus Alkohol neben den purpurrothen, charakteristischen Krystallen des Tetramethyldiamidothiobenzophenons die nur wenig gefärbten Nadelchen des Phenylauramins. Dagegen war das Phenylauramin nach 5ständigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf circa 150° vollständig umgewandelt worden. Geringer Druck im Verschlussrohr. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb dunkelrothes, deutlich nach Phenylsenföl riechendes Thioketon

<sup>1)</sup> Mason, diese Berichte XIX, 274.

zurück. Und in der That destillirte mit Wasserdampf ein Öl über, welches alle Eigenschaften jener Phenylverbindung anwies. Beobachteter Siedepunkt 219—220°, angegebener 222°.

Phenylauramin und Schwefelkohlenstoff sind also in Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Phenylsenföl übergegangen, offenbar gemäss Gleichung:



### Zusammenfassung.

Gegenstand der Untersuchung waren das Auramin des Handels und Substitutionsderivate desselben.

Das Handelsauramin ist das Chlorhydrat einer Base, welche ich, der einfacheren Nomenklatur wegen, selbst Auramin heisse. Die Namensbildung für ihre Substitutionsderivate folgt ohne Weiteres.

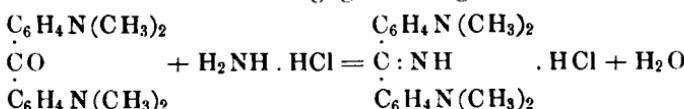
Hauptausgangssubstanz bei Darstellung des salzauren Auramins ist das noch wenig untersuchte Tetramethyldiamidobenzophenon:<sup>1)</sup>  $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

Die von mir benutzte Verbindung bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 172—172.5°. Verhält sich wie eine zweisäurige, schwache Base. Ihr in kleinen weissen Nadelchen krystallisirendes salzaures Salz,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , zerfällt mit überschüssigem, auch kaltem Wasser so gut wie vollständig in Chlorwasserstoff und die freie Base.

Platinodoppelsalz,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , und Pikrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , bilden krystallinische, gefärbte, in Wasser nicht lösliche Körper.

Behufs Darstellung des salzauren Auramins wurde Tetramethyldiamidobenzophenon, nach industriell benutztem Verfahren, mit Salmiak und Chlorzink zusammengeschmolzen. Das Keton tauscht seinen Sauerstoff um gegen eine Imidgruppe. Das so gebildete salzaure Auramin krystallisiert aus warmem Wasser in schön goldgelben, glänzenden Blättchen.

### Bildungsgleichung:



<sup>1)</sup> Die HHrn. P. Müller und M. Nathanson sind mit dem einlässlichen Studium dieses Körpers und des Tetramethyldiamidobenzophenons beschäftigt und werden in einiger Zeit Mittheilungen darüber machen. Merz.

Das salzaure Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, reichlich in Weingeist. Es verändert sich leicht und zersetzt sich sogar mit verdünnten Mineralsäuren rasch in der Kälte, sofort beim Erhitzen; auch kochendes reines Wasser wirkt spaltend ein — und zwar in demselben Sinne unter Bildung von Ammoniumsalz und von Tetramethyl-diamidobenzophenon (siehe obige Gleichung rückwärts gelesen). Weit säureächter ist das Pigment auf tannirter, von ihm schön gelb gefärbter Baumwolle.

Durch Platinchlorid wird aus der wässerigen Lösung der salzauren Farbbase ihr orangefarbenes, krystallinisches Doppelsalz niedergeschlagen, aus ihrer alkoholischen Lösung dagegen, wenigstens in der Hauptsache, das Doppelsalz des Tetramethyldiamidobenzophenons.

Ammoniak fällt aus der verdünnten kalten, wässerigen Solution des salzauren Auramins die freie Base,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}=\text{NH}$ , in gelben Flocken, welche aus kaltem Alkohol in citronengelben Nadeln krystallisiren.

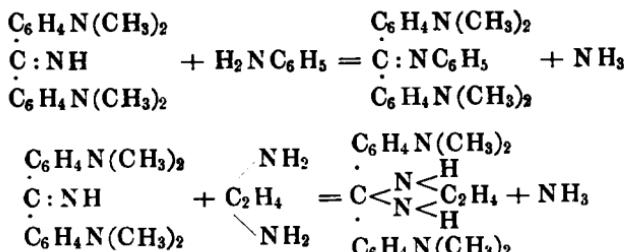
Das Auramin löst sich nicht in Wasser und Aether, mittelmässig in Alkohol. Seine Salze werden zweckmässig bereitet, indem man zur alkoholischen Lösung die theoretisch verlangte Menge Säure setzt.

Dargestellt wurden das Oxalat,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , und Pikrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}\text{H}$ . Beides krystallinische, in Wasser wenig bis fast nicht lösliche, in Alkohol mässig lösliche Körper.

Gleich den Guanidinen verhält sich das Auramin wie eine einsäurige Base.

Beim Erhitzen des salzauren Auramins mit Anilin, *p*-Toluidin, *o*-Toluylendiaminen und Aethylendiamin tritt Ammoniak aus und entstehen die salzauren Salze des Phenyl-, *p*-Tolyl-, *o*-Toluyl- und Aethylauramins.

#### Beispielsweise Reactionsgleichungen:



Aus ihren Hydrochloraten wurden die substituirten Auramine (nicht untersucht die *p*-Tolylbase) bei niedriger Temperatur mit Ammoniak abgeschieden. Alle diese Basen krystallisiren.

Die Phenylbase ist graugelb, die Aethylbase hellgelb, die Toluylbase braun gefärbt. Säuren gegenüber verhalten sich das

Phenyl- und *p*-Tolylauramin nur einwerthig, das Aethylen- und Toluylenauramin zweiwerthig.

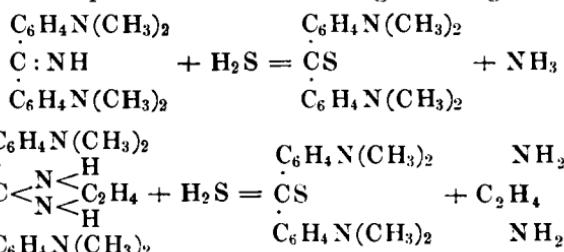
Durch überschüssige, auch kalte und verdünnte Mineralsäuren werden die vier Auramine, resp. ihre zunächst entstandenen, stark gefärbten Salze zersetzt unter Entfärbung und Bildung einerseits überall von Tetramethyldiamidobenzophenon und andererseits von Anilin, beziehungsweise von *p*-Toluidin, Toluylen- oder Aethylen-diamin.

Bei der Synthese des Aethylen- und Toluylendiamins erfolgt, wie das Studium dieser Körper zeigt, eine Ringbildung, aber die Säurefestigkeit im Vergleich zu derjenigen anderer Auramine wird dadurch nicht auffallend erhöht.

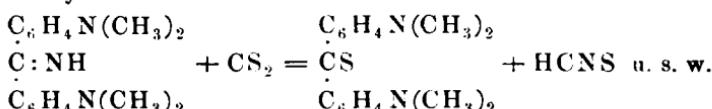
Seide und tannirte Baumwolle färben sich in einer schwach essigsauren Lösung des Toluylenauramins braunrot, des Aethylenauramins aber gelb mit schwachem Rothstich.

Schwefelwasserstoff zersetzt die verschiedenen Auramine in ihrer warmen alkoholischen Lösung unter Bildung von Tetramethyldiamido-benzophenon und von Ammoniak, resp. von substituirten Ammoniaken, also in analoger Art wie säurehaltiges Wasser.

#### Beispieleweise Reactionsgleichungen:



Mit Schwefelkohlenstoff geht das Auramin schon bei gewöhnlicher Temperatur über in Rhodanwasserstoff und in das Tetramethyldiamido-thiobenzophenon. Die phenylirte Base dagegen wird durch den Schwefelkohlenstoff bei rückfliessendem Sieden nur theilweise, aber bei 150° ganz vollständig umgewandelt in oben erwähntes Thioketon und in Phenylsenföl.



Die verschiedenen Spaltungen der Auramine bestätigen durchaus die Schlüsse, welche sich aus der Bereitungsweise dieser Körper auf ihre Constitution ergeben.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.