

Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung beider Substanzen, der Ortho- und der Para-Verbindung, wenn es in sehr geringer Menge zugesetzt wird, tief blau, in etwas grösserer Menge aber grün.

Wir sind mit dem Nachweis beschäftigt, dass die Ueberführung von Anilinbasen in β -substituirte Hydroxylamine auch in andern Fällen möglich ist ¹⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

255. C. Graebe: Ueber Imine des Benzophenons und über die Constitution des Auramins.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Der Wunsch, die Frage nach der Constitution des Auramins endgültig zu entscheiden, hat mich veranlasst, die Imine und Phenylimine der Substitutionsproducte des Benzophenons einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Aus dem experimentellen Material hat sich nun als interessantes Resultat ergeben, dass durch Substituenten in Orthostellung die Bildung dieser stickstoffhaltigen Derivate ausserordentlich begünstigt wird.

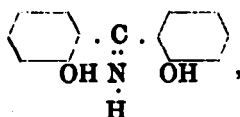
Nach M. Pauly ²⁾ wirkt weder Ammoniak noch Anilin direct auf Benzophenon, weshalb er zur Darstellung des Phenylimins das Chlorid des Benzophenons benutzte. Gelegentlich einer Arbeit über Oxybenzophenone hatten Eichengrün und ich ³⁾ gefunden, dass das 2.2'-Dioxybenzophenon (Xanthonsäure) leicht durch Ammoniak in einen stickstoffhaltigen Körper verwandelt wird, während Ammoniak auf 4.4'-Dioxybenzophenon nicht einwirkt. Wir hatten damals nur angegeben, dass die aus Xanthonsäure erhaltene, intensiv gelb gefärbte Verbindung die Zusammensetzung eines Aminooxybenzophenons, $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(NH_2)$, besitzt und dass es uns trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, sie in Acridon zu verwandeln, während sie leicht in Xanthon übergeht. Ich habe nun noch festgestellt, dass beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus derselben wieder Dioxybenzophenon regenerirt wird, und dass es ferner durchaus nicht

¹⁾ Nachschrift: Im Begriff, das Manuscript an die Redaction zu senden, ersehen wir aus einem in der Chem.-Zeitung (pag. 439) erschienenen Bericht über die Sitzung der Chemical Society vom 4. Mai 1899, dass Dunstan und Goulding eine secundäre Base der Fettreihe, das Diäthylamin, zu dem entsprechenden Hydroxylamin oxydirt haben.

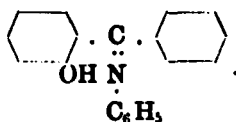
²⁾ Ann. d. Chem. 187, 199.

³⁾ Ann. d. Chem. 269, 321.

gelingt, sie zu diazotiren. Es spricht dies dafür, dass sie als das Imin des 2,2¹-Dioxybenzophenons,



aufzufassen ist. Durch die beiden Hydroxyle in Orthostellung wird also bewirkt, dass in der Xanthonsäure der Ketonsauerstoff ausserordentlich leicht durch Imid ersetzt wird. Bei Versuchen mit *o*-Oxybenzophenon hat sich nun ergeben, dass es sich nicht direct in ein Imin verwandeln lässt, dagegen tritt beim Erhitzen mit Anilin schon bei 130—140° Wasserabspaltung auf, und es bildet sich das Phenylimin des Oxybenzophenons:

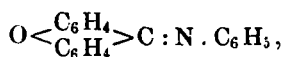


Diese Beobachtung veranlasste mich, das Verhalten einer Reihe substituierter Benzophenone gegen Anilin zu untersuchen. Es ergab sich als allgemeines Resultat, dass der leichte Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Gruppe N.C₆H₅ in den Benzophenonderivaten nur dann erfolgt, wenn mindestens ein Wasserstoff in Orthostellung durch andere Elemente oder Radicale ersetzt ist.

Bei diesen vergleichenden Versuchen wurden die betreffenden Benzophenonderivate mit dem gleichen Gewicht Anilin während drei Stunden auf 195—200° (in dem Gemenge gemessen) erhitzt und dann auf Bildung von stickstoffhaltigen Condensationsproducten untersucht. In den Fällen, in denen Reaction eingetreten war, genügte es meist, mit Alkohol zu versetzen, indem sich die gebildeten schwerlöslichen Phenylimine sofort ausschieden. Trat dies nicht ein, so wurde das beim Versuch zurückgebliebene Anilin mit verdünnter Essigsäure entfernt und dann untersucht, ob sich das Benzophenonderivat verändert hatte oder nicht. Unter diesen Bedingungen lieferten *o*-Oxybenzophenon, 2,4¹-Dioxybenzophenon und 2,3,4-Trioxybenzophenon die entsprechenden Phenylimine mit fast quantitativer Ausbeute, während meta- und para-Oxybenzophenon, sowie 4,4¹-Dioxybenzophenon unverändert zurück erhalten wurden. Eine ziemlich gute Ausbeute lieferten *o*-Methoxybenzophenon und *o*-Chlorbenzophenon, während aus meta- und para-Chlorbenzophenon kein Phenylimin gebildet wurde. Eine verhältnissmässig geringe Menge eines stickstoffhaltigen Condensationsproductes war aus *o*-Methylbenzophenon entstanden. Diese ver-

schiedenen Phenylimine habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Keller untersucht; sie sind in der folgenden Abhandlung beschrieben. *o*-Nitrobenzophenon und *o*-Aminobenzophenon gehen unter obigen Versuchsbedingungen nicht in die entsprechenden Phenylimine über.

Das 2.2'-Dioxybenzophenon liefert unter gleichzeitiger Rückbildung des Xanthonrings das Xanthonphenylimin,



welches weiter unten in der Arbeit von Röder und mir beschrieben ist.

Abweichend von den oben erwähnten Orthoderivaten des Benzophenons verhält sich das Salicylresorcin, welches beim Erhitzen mit Anilin kein Phenylimin bildet, sondern in Salicylphenylamid und Resorcin gespalten wird, genau wie auch Ammoniak auf dasselbe einwirkt.

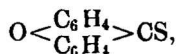
Ich habe Benzophenon wiederholt unter den angegebenen Versuchsbedingungen, d. h. bei 190—200° mit Anilin während mehrerer Stunden erhitzt, ohne eine isolirbare Menge Benzophenonphenylimin zu erhalten. Immerhin ist der Unterschied in Betreff der Einwirkung von Anilin auf Benzophenon einerseits und auf die Orthoderivate desselben andererseits nur ein relativer. Auch Benzophenon kann, entgegen den bisherigen Angaben, direct mit Anilin condensirt werden, wenn man die Reaction bei 240—250° vor sich gehen lässt und zwar im offenen Gefäss, damit das gebildete Wasser verdampfen kann. Diese Beobachtung führt zu einer zweckmässigen Darstellung des Benzophenonphenylimins, $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Man erhitzt Benzophenon mit wenig Anilin in einem Kölbchen mit sehr langem Hals, welches sich in einem Bad von concentrirter Schwefelsäure oder Oel befindet, auf 240—250°; das Thermometer taucht in das Benzophenon. Aus einem Tropftrichter lässt man dann Anilin ganz langsam zutropfen, sodass bei mässigem Sieden die Temperatur des Gemenges während 6—8 Stunden auf 240—250° erhalten wird. Die hierzu notwendige Menge Anilin hängt von der Anordnung des Apparats ab; bei meinen Versuchen habe ich 3—4 Mal so viel als Benzophenon benutzt. Wendet man ein Fractionirkölbchen an, so kann man das übergelohende Anilin auffangen. Zweckmässig ist es, in das Gemenge von Benzophenon und Anilin einen dicken Metalldraht einzutauchen, um beim Sieden ein plötzliches Uebersteigen zu verhindern. Ist die Reaction vollendet, so lässt man auf ungefähr 100° erkalten und giesst nach Zufügen von wenig Alkohol das Product in Wasser, welches etwas Essigsäure enthält, um das nicht verdampfte Anilin zu lösen. Das Ungelöste wird rasch fest und kann durch Behandeln mit kaltem Alkohol leicht von etwas unverändertem Benzo-

phenon befreit werden. Man erhält direct das Benzophenonphenylimin rein, vom Schmp. 112—113°, und in sehr guter Ausbeute.

Diese neue Methode, Benzophenon durch Anilin bei einer den Siedepunkt des letzteren erheblich übersteigenden Temperatur in Benzophenonphenylimin zu verwandeln, gestattet auch die Benzophenonderivate, welche keine Substituenten in Orthostellung enthalten, mit Anilin zu condensiren. So liefert das 4.4'-Dioxybenzophenon ein orangegelbes Phenylimin.

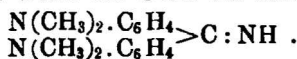
Wie das Benzophenonphenylimin selbst, sind alle Derivate desselben deutlich gelb gefärbt. Das Methyl- und das Chlor-Substitutionsproduct sind nur hellgelb, die Oxyderivate dagegen intensiv gefärbt und um so intensiver, je grösser die Zahl der Hydroxyle ist. Alle diese Verbindungen zeigen denselben chemischen Charakter wie das Auramin. Mit Salzsäure bilden sie gelbe Salze, welche beim Erwärmen mit Wasser in Anilinchlorhydrat und in die zur Darstellung benutzten Benzophenonderivate zerfallen. Genau so verhalten sich die von Hantzsch und Kraft¹⁾ durch Einwirkung von Benzophenonchlorid und Methoxybenzophenonchlorid auf Anilin und auf Amino- benzoëssäuren erhaltenen, gelb gefärbten Ketoniminoverbindungen.

Auch Schwefelwasserstoff wirkt auf die Phenylimine mehr oder weniger leicht ein; hierbei wird der Stickstoff durch Schwefel ersetzt wie bei der gleichzeitig von mir und von Fehrmann aufgefundenen Bildung des Tetramethyldiaminothiobenzophenons aus Auramin. Näher untersucht wurde das aus dem Phenylimin des Xanthons erhaltene Xanthion,

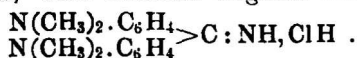


welches in der folgenden Abhandlung über das Oxim des Xanthons beschrieben ist.

Aus allen Beobachtungen über die Ketonimine und Ketonphenylimine ergibt sich also die grösste Analogie mit dem Auramin; hiermit stimmt die von Anfang an gleichzeitig von Fehrmann und von mir aufgestellte Ansicht überein, dass dieser Farbstoff sowohl als freie Base wie in der Form der Salze ein Ketonimin ist:

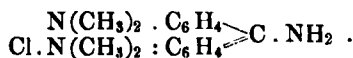


In Betreff der Constitution der Salze scheint es mir zweifellos, dass die Säuren sich mit dem Iminstickstoff verbinden, da ja auch das Imin des Dioxybenzophenons, sowie die unten beschriebenen Phenylimine gelbe Salze liefern. Dem salzsauren Auramin, dem käuflichen Farbstoff, wäre demnach folgende Formel zu zuertheilen:



¹⁾ Diese Berichte 24, 3518.

Dieser Ansicht hatte später Stock¹⁾ die Auffassung gegenüber gestellt, dass den Salzen des Auramins eine chinonartige Constitution zukomme und zwar dem Chlorhydrat die folgende:



Sollte dies der Fall sein, so müsste ein grosser Unterschied zwischen der Farbe der Auraminbase und deren Chlorhydrat vorhanden sein. Dies trifft aber nicht zu, denn das freie Auramin ist zweifellos gelb gefärbt und nur in ganz fein vertheiltem Zustand erscheint es fast farblos. Der Unterschied in der Färbung ist geringer, als zwischen Akridin und dessen Chlorhydrat und entspricht demjenigen, welchen die Oxybenzophenone einerseits und deren Salze andererseits zeigen. Auch das Phenylimin des Acetoxybenzophenons ist fast farblos, liefert aber ein gelbes Chlorhydrat. Wäre die chinonide Formel für die Salze die richtige, so könnte man das Auraminchlorhydrat dem Malachitgrün an die Seite stellen und vom letzteren durch Ersatz des nicht substituirten Phenyls durch Amid herleiten. Es sollte alsdann auch eine ähnlich intensive, grüne oder blaue Färbung besitzen.

Die Annahme von Stock, welche der grossen Analogie des Auramins mit allen Ketonimininen widerspricht, stützt sich auf die Darstellung eines Acetylphenylauramins, eines Methylphenylauramins und eines Diphenylauramins. Keiner dieser Körper konnte aber in reinem, analysirbarem Zustand erhalten werden, wie dies für das Phenylauramin leicht der Fall ist. Für das Acetylphenylauramin liegen nur Zahlen für ein complicirtes Doppelsalz, welches Sulfoeyanwasserstoffsäure und Sulfoeyanzink enthält, vor, aus denen mit Bestimmtheit keine Formel sich ableiten lässt. Für das Methylphenylauramin und das Diphenylauramin ist nur das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt. Ich habe versucht, nach Stock's Angaben Acetylphenylauramin und Methylphenylauramin darzustellen, habe aber gleichfalls nur Producte erhalten, die sich nicht reinigen lassen und glaube auf Grund dieser Versuche annehmen zu dürfen, dass diese Auraminderivate nicht existiren, wenigstens so lange es nicht gelungen ist, ihre Existenz durch Analysen zu beweisen.

Was besonders gegen eine Analogie des Phenylauramins mit einem möglicherweise entstehenden Methylphenylauramin spricht, sind vergleichende Versuche über Einwirkung von Anilin einerseits und Methylanilin andererseits auf Auramin. Wie zuerst in dem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik angegeben ist, tritt beim Erhitzen von Auraminchlorhydrat mit Anilin eine Entwicklung von Ammoniak

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 401.

auf, welche namentlich bei 130° reichlichst ist und gegen 180° aufhört, weil sie dann vollendet ist. Der vom überschüssigen Anilin befreite Rückstand gab Fehrmann Zahlen, welche dem Chlorhydrat des Phenylauramins entsprechen. Ich kann diese Beobachtungen vollkommen bestätigen und habe zur Controlle eine Chlorbestimmung des so erhaltenen Products ausgeführt, welche mit der Formel $C_{23}H_{26}N_3Cl$ gleichfalls stimmt.

Gef. Cl 9.6. Ber. Cl 9.3.

Bei Anwendung von reinem Methylanilin trat unter denselben Versuchsbedingungen keine merkliche Ammoniakentwicklung ein und aus der Schmelze liess sich nur unverändertes Auraminchlorhydrat isoliren.

Gef. Cl 12.0. Ber. Cl 11.7.

Nach dem Entfernen des Methylanilins mittels Aether, lieferte der Rückstand sowohl auf Zusatz von Ammoniak wie von verdünnter Natronlauge, die mit Eis gekühlt war, nur Auraminbase. Die Thatsache, dass durch Anilin das salzsaure Auramin leicht in Phenylauramin übergeht und unter denselben Versuchsbedingungen nicht durch Methylanilin verändert wird, steht vollkommen mit der Ansicht im Einklang, dass auch in den Auraminsalzen die Gruppe $C:NH$ vorhanden ist. Ich bin daher von Neuem und zwar vor Allem auf Grund der Untersuchung der Ketonimine und Ketonphenylimine in der Ansicht bestärkt worden, dass im Auramin wie in dessen Salzen das Gefärbtsein durch den Atomcomplex $C:NH$ bedingt ist und dieselben als Ketoniminverbindungen aufzufassen sind. Die chromophore Gruppe $C:NH$ steht in Betreff des Einflusses auf das Gefärbtsein so ziemlich in der Mitte zwischen den beiden Chromophoren CO und CS .

256. C. Graebe und F. Keller: Ueber Orthoderivate des Benzophenonphenylimins.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Folgenden werden wir diejenigen Verbindungen beschreiben, welche wir durch directe Condensation von Anilin mit den Orthosubstitutionsproducten des Benzophenons erhalten haben. Zur Darstellung im Kleinen haben wir das Gemenge der betreffenden Körper in einem Reagensrohr erwärmt, welches in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Kölbchen tauchte. Zur Beobachtung der Temperatur befand sich das Thermometer direct in dem Gemenge. Will man grössere Mengen darstellen, so benutzt man zweckmässig Kolben und ein Oelbad.