

Kupferhydroxyd aufzunehmen vermag und so nachstehendes basisches Cupritetrammoniumtartrat bildet.

Kupferoxyd-Cupritetrammoniumtartrat,
 $C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$.

5 g Ammoniumtartrat, 6 g Kupferhydroxyd, 25 ccm Wasser und einige ccm Ammoniak mischt man, ohne dabei zu erwärmen, und lässt 2—3 Stunden stehen. Hierauf filtrirt man und giebt eine Mischung von Methylalkohol und Ammoniak hinzu, sodass die Lösung gerade beginnt, trübe zu werden.

Stellt man die Mischung in die Kälte, so scheiden sich bald kleine, lazurblaue Krystallchen aus, die unter dem Mikroskop rautenförmige Gestalt zeigen. Man sammelt den Krystallbrei auf einem Filter und wäscht ihn mit einer Mischung von Methylalkohol und Ammoniak aus. Man trocknet erst zwischen Filtrirpapier, dann im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre. Ausbeute .8 g.

Die Analyse ergab:



Ber. C 14.07, H 4.10, Cu 37.24, NH₃ 19.94.

Gef. » 13.53, » 4.38, » 37.02, » 20.02.

Die Verbindung besitzt die Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung, sie löst sich leicht in Wasser, besonders nach Zusatz von etwas Ammoniak. Beim Erhitzen im Rohr entweicht erst dann Ammoniak, wenn eine tiefergehende Zersetzung beginnt.

Ueber ein zweites Kupferoxyd-Ammoniumtartrat, sowie über einfache Kupferoxyd-Alkali-Tartrate und -Racemate wird in nächster Zeit Mittheilung erfolgen.

371. Richard Meyer und Rud. Gross:
Zur Kenntniss der Benzoflavine.

[Mitgetheilt von R. Meyer.]

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Arbeit, über welche im Folgenden berichtet werden soll, ist in der Erwägung unternommen worden, dass durch die chemische Technik unserer Zeit nicht nur zahlreiche einzelne Verbindungen sondern ganze Körperklassen bekannt geworden sind, welche bisher der wissenschaftlichen Bearbeitung entbehren. Zwar sind die meisten derselben durch die Patentbeschreibungen in ihren Bildungsweisen und hauptsächlichsten Eigenschaften charakterisiert; oft geht sogar die Constitution der beschriebenen Verbindungen aus den Angaben der Patent-schriften — wenigstens mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit

keit — ohne Weiteres hervor. Der Umfang und die Bedeutung wahrer Forscherarbeit, welche in den chemischen Laboratorien unserer Farbenfabriken geleistet wird und welche in den Patentschriften nur theilweise zum Ausdrucke kommt, darf daher durchaus nicht unterschätzt werden.

Andererseits aber werden doch alle diese Arbeiten ausschliesslich im technischen Interesse ausgeführt, und es trifft sie durchaus kein Vorwurf, wenn ausgesprochen wird, dass dieser Beweggrund ihnen den Stempel aufdrückt. Sie entbehren naturgemäss derjenigen Präcision der Angaben, welche die Wissenschaft durchaus fordern muss; vor Allem fehlt es meist vollständig an der nöthigen analytischen Durcharbeitung. Die Folge hiervon ist, dass die enorm umfangreiche Patentliteratur bisher für die theoretische Chemie nur eine relativ untergeordnete Bedeutung gewinnen konnte. So wird man sich auch nicht darüber wundern, dass werthvolle Farbstoffe, welche seit vielen Jahren Gegenstand einer höchst erfolgreichen Industrie sind — beispielsweise die Rhodamine — in das wichtigste, organisch-chemische Handbuch unserer Zeit keine Aufnahme gefunden haben. (Für die weitere Bearbeitung des »Beilsteins« ist allerdings auch eine gewisse Berücksichtigung der Patentliteratur in Aussicht genommen.)

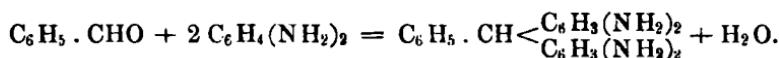
Den Laboratorien unserer Hochschulen scheint mir hieraus die Pflicht zu erwachsen — neben ihren sonstigen Forschungsaufgaben —, diese Lücke zwischen der Erfinderarbeit der Technik und den Ansprüchen der Wissenschaft auszufüllen. Dieser Gesichtspunkt war maassgebend für mehrere Arbeiten, welche auf meine Veranlassung in hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden; so auch für die nachstehend mitgetheilte.

Die Benzoflavine wurden im Jahre 1887 von Ch. Rudolph entdeckt und von der K. Oehler'schen Fabrik in Offenbach a/M. technisch verwertet¹⁾. Es sind basische Farbstoffe, welche Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelb färben.

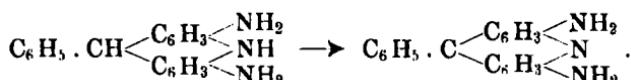
Die Angaben der Patentbeschreibungen über die Darstellung der Benzoflavine führten zu der Vermuthung, dass dieselben Amidoderivate des Phenylakridins, also Verwandte, und zwar Isomere der Chrysaniline seien. Ihre Eigenschaften, insbesondere eine starke Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen war dieser Annahme günstig, und in der That ist diese auch ohne Weiteres in die Lehrbücher der Farbenchemie übergegangen. Die nachstehend mitgetheilte Untersuchung hat denn auch ihre Richtigkeit bestätigt.

¹⁾ D. R.-P. 43714, 28. Juli 1887; 43720, 27. Oct. 1887; 45294, 20. Dec. 1887; 45298, 22. Jan. 1888.

Um zu den Benzoflavinen zu gelangen, wird zunächst ein aromatischer Aldehyd mit einem *m*-Diamin condensirt, wodurch unter geeigneten Bedingungen ein vierfach amidirtes Triphenylmethanderivat entsteht, z. B.:

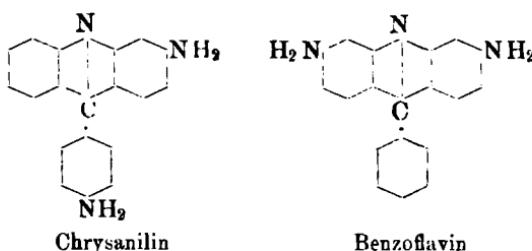


Dieses liefert durch Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak ein Diimidohydrophenylakridin, welches dann durch Behandlung mit milden Oxydationsmitteln in das entsprechende Akridinderivat übergeht:

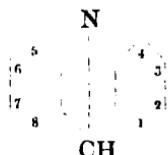


Die letztere Formel entspricht der Base des einfachsten Benzoflavins.

Die nähere Constitution ergiebt sich aus der Erwägung, dass bei der Condensation die Aldehydgruppe zu einer der beiden Amidgruppen eines jeden Diaminmoleküls in *o*-Stellung treten muss, um ein Akridinderivat zu bilden; zur anderen wahrscheinlich in die *p*-Stellung. Von den isomeren Chrysanilinen unterscheiden sich die Benzoflavine dann nur durch ihren symmetrischen Bau:



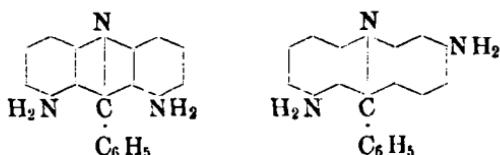
Nach der von C. Graebe für die Akridinderivate eingeführten Bezeichnung¹⁾,



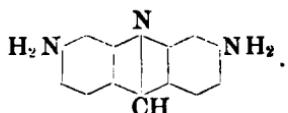
wäre demnach das einfachste Benzoflavin ein *ms*-Phenyl-3-6-di-amidoakridin. Es ist aber von vornherein die Möglichkeit nicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 39.

abzuweisen, dass die Amidogruppen auch die symmetrische Stellung 1.8- oder die unsymmetrische 3.8- einnehmen könnten:



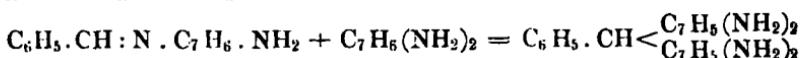
Die Benzoflavine stehen in naher Beziehung zu den, in ganz analoger Weise mittels Formaldehyd und *m*-Diaminen zu erhaltenden Farbstoffen, welche als Akridingelb u. dergl. in den Handel gebracht werden¹⁾ und welche ihrer Bildungsweise nach wahrscheinlich als symmetrische Diamidoakridine anzusehen sind:



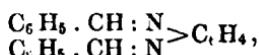
Ausser dem oben besprochenen directen Weg zur Darstellung der Benzoflavine geben die Patentschriften noch einen indirekten an, welcher darin besteht, zunächst 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Diamin zu einem Benzylidenderivate zu condensiren:



Wird dieses dann mit einem zweiten Molekül des Diamins umgesetzt, so resultirt das tetraamidirte Triphenylmethan, offenbar unter gleichzeitiger Umlagerung:



In obigen Gleichungen wurde als Beispiel die Bildung des Toluolenkörpers gewählt, weil *m*-Phenyldiamin, wie unten gezeigt wird, mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung,



liefert.

Die indirekte Bildung der Benzoflavine aus den Benzylidenverbindungen der Diamine erinnert an die gleichfalls mit einer Umlagerung verknüpfte Rosanilinsynthese mittels Formaldehyd, bei welcher das zunächst aus Formaldehyd und 1 Mol. Anilin gebildete Methylenanilin mit einem zweiten Molekül Anilin zu Diamidodiphenylmethan condensirt wird.

¹⁾ A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. D. R.-P. 52324, 27. Juni 1889.

Für die technische Darstellung scheinen in erster Linie nur die mittels *m*-Toluylendiamin entstehenden Condensationsproducte in Betracht zu kommen; offenbar weil sie besser krystallisiren und sich daher leichter reinigen lassen, als die entsprechenden Derivate des *m*-Phenylendiamins. Wir haben bei unsren Versuchen dieselbe Erfahrung gemacht, und daher auch die Toluylenkörper eingehender untersucht.

Das Benzoflavin des Handels.

Zur Untersuchung diente ein als »Benzoflavin No. 6 B. F. O.« bezeichnetes Product der Firma K. Oehler in Offenbach a/M. Es bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in heissem Wasser ziemlich schwer löst, leichter auf Zusatz von etwas Essigsäure. Die Lösung ist rothgelb und fluorescirt grün; mit derselben Farbe und Fluorescenz löst es sich in Weingeist.

Das Product ist chlorhaltig und stark mit Dextrin vermischt. Zur Entfernung des letzteren wurde es mit Alkohol extrahirt. Aus diesem schied sich der Farbstoff krystallinisch ab; er wurde mit verdünnter Essigsäure gelöst, und darauf durch Natronlauge die freie Base in gelben Flocken gefärbt. Diese wurde durch Krystallisation aus Weingeist in braungelben, stumpfen Nadeln erhalten. Die Analyse der im Xylolbade getrockneten Base führte zu der Formel eines Diamidodimethylphenylakridins, $C_{21}H_{19}N_3$.

0.1365 g Sbst.: 0.4052 g CO_3 , 0.0764 g H_2O .

0.1184 g Sbst.: 0.3494 g CO_3 , 0.0668 g H_2O .

0.1194 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 764.5 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$. Ber. C 80.51, H 6.07, N 13.41.
Gef. » 80.96, 80.48, » 6.21, 6.27, » 13.78.

Der Constitutionsbeweis wird unten geführt werden.

Das Diamidodimethylphenylakridin bildet z. Th. gut krystallirende Salze, welche in wässriger Lösung mehr oder weniger leicht dissociiren.

Chlorhydrat. Löst man die Benzoflavinbase in heißer concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten rothbraune, langgestreckte Tafeln ab, welche in Alkohol mit grüner Fluorescenz löslich sind und daraus in brannrothen Nadeln ausfallen. Die Analyse führte zu der Formel eines zweisäurigen Salzes:

0.2132 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben (mit Kalk geglißt)
0.1526 g AgCl.

$C_{21}H_{19}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 18.39. Gef. Cl 17.71.

Das kleine Minus ist vielleicht auf eine geringe Dissociation zurückzuführen; vielleicht auch auf Krystallwasser, da die Formel $C_{21}H_{19}N_3 \cdot 2HCl + H_2O$ 17.52 pCt. Chlor verlangt.

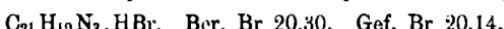
Jodhydrat. Versetzt man die essigsäure oder salzaure Lösung des Benzoflavins mit einer concentrirten Jodkaliumlösung, so fallen goldschimmernde, braungelbe Nadeln aus. Sie lösen sich in Alkohol mit grüner Fluorescenz und scheiden sich aus ihm in langgestreckten Tafeln ab.

Zur Analyse wurde das im Xylolbade getrocknete Salz mit Salpetersäure zerlegt und darauf die Jodwasserstoffsäure durch Silbernitrat gefällt. Das Jodsilber wurde zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, darauf noch mit Alkohol gewaschen. 0.1826 g Substanz lieferten 0.0963 g AgJ.



Bromhydrat. Dargestellt wie das Jodhydrat, fällt es in gelben Nadeln aus, welche sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht mit grüner Fluorescenz lösen; aus ersterem krystallisiert es in rhombischen Pyramiden, aus Eisessig in langen, braunrothen Nadeln.

0.1878 g des im Xylolbade getrockneten Salzes ergaben, in entsprechender Weise analysirt wie das Jodhydrat, 0.0887 g AgBr.



Sulfat. Löst man freies Benzoflavin in concentrirter Schwefelsäure und giebt dann tropfenweise kaltes Wasser hinzu, so fällt das Sulfat in langen, rothen Säulen aus. Es wurde nicht analysirt.

Synthese des Diamidodimethylphenylakridins.

Wie oben dargelegt, kann das als Zwischenproduct der Benzoflavinsynthese auftretende Tetraamidoditolylphenylmethan entweder direct aus Benzaldehyd und *m*-Toluylendiamin, oder indirect über das Benzylidenderivat erhalten werden.

1. Directer Weg.

9.8 g salzaures *m*-Toluylendiamin und 6.1 g freies *m*-Toluylendiamin wurden in Alkohol gelöst und zu der auf 60° abgekühlten Lösung 5.3 g Benzaldehyd auf einmal zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort roth und schied das Chlorhydrat des Tetraamidoditolylphenylmethans in Gestalt eines dichten, aus hellgelben Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Nach weiterem dreistündigem Erwärmen wurde derselbe abgesogen und getrocknet. Sein Gewicht betrug 18.3 g. — Die abgesaugte Lösung besaß dunkelrothe Farbe und grüne Fluorescenz, hinterliess aber beim Verdunsten nur einen ganz geringen Rückstand.

Das Chlorhydrat der Tetraamidobase wurde behufs Abscheidung der letzteren in Wasser suspendirt und an der Turbine mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base schied sich in weissgrauen Flocken ab; sie wurde in Chloroform gelöst und durch freiwilliges Ver-

dunsten dieser Lösung in schönen rhombischen Tafeln erhalten. Nach mehrmaligen Umkristallisiren zeigte sie den constanten Schmelzpunkt 230—231°. Die Analyse der im Xylolbade getrockneten Base ergab folgende Resultate:

0.1130 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

0.0823 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 774.5 mm).

C₂₁H₂₄N₄. Ber. C 75.90, H 7.22, N 16.86.

Gef. » 76.14, » 7.46, » 16.97.

Das Tetraamidoditolylphenylmethan ist in Petroleumbenzin, Ligroin und Beuzol schwer löslich, leichter in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether und Essigester; besonders leicht in Chloroform und Aceton.

Chlorhydrat. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung der Base in salzsäurehaltigem Methyl- oder Aethyl-Alkohol in Tafeln aus. Zur Chlorbestimmung wurde die wässrige Lösung des im Vacuum getrockneten Salzes nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mittels Silbernitrat gefällt.

0.3694 g Sbst : 0.4125 g AgCl.

C₂₁H₂₄N₄.4HCl.2H₂O. Ber. Cl 27.62. Gef. Cl 27.61.

Wird das Chlorhydrat längere Zeit im Xylol- oder Anilin-Bade erhitzt, so nimmt es allmählich dunkelgrünen Metallglanz an, während sich an der Gefäßwand farblose Krystalle ansetzen, welche sich als Salmiak erwiesen. Das dunkelgrüne, noch chlorhaltige Salz löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Ohne Zweifel wird beim Erhitzen in offenem Gefäss das ursprüngliche Salz unter Abspaltung von Ammoniak und gleichzeitiger Oxydation durch den Sauerstoff der Luft wenigstens theilweise in Benzoflavin verwandelt. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates tritt die gelbgrüne Fluorescenz auf, sodass schon unter diesen Umständen die Benzoflavinbildung ihren Anfang zu nehmen scheint.

2. Indirechter Weg.

Monobenzyliden-*m*-Toluylendiamin.

6 g freies *m*-Toluylendiamin wurden in Wasser suspendirt und unter anhaltendem Schütteln 5.3 g frisch destillirten Benzaldehydes (entsprechend 1 Mol.: 1 Mol.) zugegeben. Die Flüssigkeit trübe sich sofort und schied eine hellgelbe, zähflüssige Masse aus, welche nach und nach, besonders beim Kühlen, erhärtete. Nach Abgiessen der klaren, bräunlichen Lösung wurde die harzige Substanz in Aether gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Benzösäure einige Male mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und darauf der Verdunstung überlassen.

Die Benzylidenverbindung schied sich dabei in ziemlich grossen, hellgelben Tafeln aus, welche schliesslich noch mit absolutem Aether

gewaschen wurden. Sie besassen den Schmelzpunkt 90—91°. Zur Analyse wurde ein im Vacuum getrocknetes Präparat verwendet.

0.2348 g Sbst.: 0.6887 g CO_2 , 0.1438 g H_2O .

0.1293 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 732.5 mm).

0.1893 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 732 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.33.

Gef. » 79.99, » 6.80, » 13.61, 13.43.

Das Monobenzyliden-*m*-Toluylendiamin ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester leicht löslich, schwerer in Ligroin; in Petroleumbenzin ist es nicht merklich löslich. Ebenso unlöslich ist es in Wasser, in freien Alkalien und Alkalicarbonaten. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten zerlegt.

Ueberführung des Monobenzyliden-*m*-Toluylendiamins in Tetraamidoditolyphenylmethan. 1.75 g der Benzylidenverbindung wurden in Alkohol gelöst und mit 1.65 g salzaurem *m*-Toluylendiamin 3 Stunden auf 60—70° erwärmt. Auch in diesem Falle färbte sich die Lösung rot und nahm eine grüne Fluorescenz an. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schied sich das Reactionsproduct in gelben Tafeln aus. Sie wurden von der Lösung getrennt, in Wasser gelöst und darauf mit Natronlauge die freie Base ausgefällt. Diese löste sich in Chloroform und schoss aus diesem bei freiwilliger Verdunstung in gelben, rhombischen Tafeln an, welche im Schmelzpunkte und den sonstigen Eigenschaften mit dem direct erhaltenen Tetraamidoditolyphenylmethan übereinstimmten.

Ueberführung des Tetraamidoditolyphenylmethans in Benzoflavin. Schon bei der Darstellung des Tetramins hatte sich gezeigt, mit welcher Leichtigkeit dasselbe unter Abspaltung von Ammoniak und Oxydation in den Farbstoff übergeht. Bei der näheren Untersuchung des Vorganges war zunächst das Bestreben darauf gerichtet, das als Zwischenproduct auftretende Hydroakridinderivat im reinen Zustande zu isoliren. Doch zeigte dies dieselbe Oxydationsfähigkeit wie andere Hydroakridine, sodass von seiner näheren Charakterisirung abgesehen werden musste. Auch der Versuch, es in Form eines Acetates zu fixiren, hatte keinen befriedigenden Erfolg.

Um die Ammoniakabspaltung zu bewirken, wurden 5 g salzaures Tetraamidoditolyphenylmethan mit 25 g 13-procentiger Salzsäure ($d = 1.07$) 7 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand darauf aus einem festen Kuchen röthlicher Nadeln, welche an der Luft bald eine intensiv gelbrothe Farbe annahmen. Alle Versuche, das Product durch Umkrystallisation zu reinigen, scheiterten an seiner grossen Oxydirbarkeit. — Ebenso wenig Erfolg hatte eine Behandlung mit Zinkstaub in salzsaurer

Lösung: die anfangs gelbrothe Flüssigkeit entfärbte sich zwar sehr leicht, oxydirte sich aber an der Oberfläche so leicht, dass von der Ausfällung der Hydrobase abgesehen werden musste. — Es wurde schliesslich noch die von C. Liebermann¹⁾ beim Indigblau angewandte reducirende Acetylierung versucht. Zu dem Zwecke wurde 1 g der theilweise oxydirten Hydrobase mit 3 g Zinkstaub und 2 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben und darauf mit 15 g Essigsäureanhydrid gekocht. Die ursprünglich gelbrothe, grün fluorescirende Lösung entfärbte sich fast vollständig und schied auf Wasserzusatz einen weissen, amorphen Niederschlag aus, der aber nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden konnte. Er war in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Holzgeist, Nitrobenzol leicht löslich, schwer dagegen in Petroleumbenzin und Ligroin.

Um die partiell oxydirte Hydrobase völlig in den Farbstoff überzuführen, wurde das salzaure Salz derselben in wässriger Salzsäure suspendirt, Eisenchlorid hinzugegeben und darauf die Flüssigkeit einige Stunden an der Turbine energisch gerührt. Nachdem der Niederschlag eine intensiv gelbrothe Farbe angenommen hatte, wurde mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und darauf das Röhren noch so lange fortgesetzt, bis die Farbe des Niederschlages hellgelb geworden war. Letzterer wurde darauf abfiltrirt und in Weingeist gelöst. Durch Verdampfen wurde aus dieser Lösung die Farbase in braungelben, stumpfen Nadeln erhalten, welche auch bei 300° nicht schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung der im Xylolbade getrockneten Substanz bestätigte die an der Base aus dem Handelsprodukte festgestellte Zusammensetzung:

0.0845 g Sbst.: 9.6 ccm N (15.5°, 767 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$. Ber. N 13.41. Gef. N 13.48.

Den oben angegebenen Eigenschaften der Benzoflavinbase ist noch hinzuzufügen, dass sie in kaltem Wasser kaum, etwas leichter in heissem Wasser löslich ist. Alkohol löst sie mit starker gelbgrüner Fluorescenz, welche auf Zusatz überschüssiger Säure verschwindet. Auch in Holzgeist, Amylalkohol, Aceton, Aether, Essigester, Chloroform giebt die Base fluorescirende Lösungen; in Petroleumbenzin, Ligroin, Benzol ist sie schwer löslich. Aus Alkohol oder Aether krystallisiert sie in braungelben Nadeln, aus Chloroform in langen, sternförmig angeordneten Säulen, aus Aceton in warzenförmig gruppierten Nadeln.

Constitution des Tolubenzoflavins.

Um den Beweis zu führen, dass das Benzoflavin in Wahrheit die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, musste versucht werden, es durch Elimination der Amidogruppen in das zu Grunde liegende

¹⁾ Diese Berichte 21, 442; 24, 4130.

Dimethylphenylakridin überzuführen. Da aber dieser Körper selbst noch nicht bekannt war, so ergab sich die weitere Aufgabe, ihn auf einem directen synthetischen Wege darzustellen und die beiden Producte auf ihre Identität zu prüfen. Auf diese Weise ist es in der That, wenn auch nicht ohne Schwierigkeit, möglich gewesen, den gewünschten Nachweis zu führen.

Abbau des Benzoflavins zu Phenyldimethylakridin. Es wurde zunächst versucht, den Farbstoff in der gewohnten Weise mittels Nitrit zu diazotiren und den Austausch der Diazogruppen gegen Wasserstoff durch Kochen mit Alkohol zu bewirken. Aber obwohl die Versuchsbedingungen mehrfach variiert wurden, gelangte man auf diesem Wege nicht zum Ziele; ebensowenig durch Anwendung von Amylnitrit. Auch der Versuch, eine Hydrazinverbindung darzustellen und diese zu oxydiren, schlug fehl.

Endlich gelang die Elimination der Amidogruppen unter Bedingungen, welche den von O. Fischer und G. Körner¹⁾ beim Abbau des Chrysanilins innegehaltenen ähnlich sind, nämlich durch Diazotiren in concentrirter Schwefelsäure mittels gasförmiger salpetriger Säure und Zerlegen der gebildeten Diazoverbindung mit siedendem Alkohol. Doch zeigte eine Reihe von Versuchen, dass es auch bei diesem modus procedendi sehr auf Einzelheiten ankommt. Besonders erwies sich die Art und Weise der Entwicklung der salpetrigen Säure von Einfluss; nur ein aus concentrirter Nitritlösung durch concentrirte Schwefelsäure entwickeltes Gas lieferte das gewünschte Ergebniss, während die Anwendung weniger concentrirter Nitritlösung oder eines aus Salpetersäure mittels Stärke oder arseniger Säure entwickelten Gases weniger befriedigend verlief. Bekanntlich ist die Zusammensetzung des Gases in diesen verschiedenen Fällen nicht die gleiche.

5 g freies Tolubenzoflavin wurden in einer Mischung von 50 g concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser suspendirt und bei Zimmertemperatur ein Strom gasförmiger, salpetriger Säure eingeleitet; Kühlung verbietet sich, da sonst das Ganze erstarrt. Die salpetrige Säure wurde aus ganz concentrirter Natriumnitritlösung durch Zutropfenlassen von concentrirter Schwefelsäure entwickelt und nicht getrocknet. Der hellgrüne Brei nahm sofort eine dunkelrothe Farbe an und verflüssigte sich, während zugleich die Fluorescenz verschwand. Sobald Alles in Lösung gegangen war, wurde das Einleiten unterbrochen und der Ueberschuss an salpetriger Säure durch einen Luftstrom verdrängt. Hierzu waren einige Stunden erforderlich, während welcher Zeit die Diazolösung schwach gekühlt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 17, 206.

Darauf wurde dieselbe langsam in kleinen Portionen in 500 g siedenden Alkohol eingetragen. Lebhafte Stickstoffentwickelung und Aldehydgeruch lassen das Stattfinden der Zersetzung erkennen. Nachdem die ganze Masse eingetragen war, wurde aus der rothen, grün fluorescirenden Lösung der Alkohol grösstenteils abdestillirt, darauf die Lösung abgekühlt und in gleichfalls gekühlte Natronlauge eingetragen. Es fielen dunkel gefärbte Flocken aus, welche in Alkohol schwach violette, in verdünnten Säuren intensiv grüne Fluorescenz zeigten. Sie wurden abfiltrirt und mit concentrirter Natronlauge aus dem Oelbade destillirt. Es ging zunächst eine geringe Menge weisslicher Flocken von eigenthümlichem Geruche über, bei 165° aber grünliche Flocken.

Es wurde nun ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet, worauf sich in der Vorlage bald lange, grünlich-gelbe Nadeln absetzten. Die Temperatur des Oelbades wurde allmählich bis 260° gesteigert. Als nichts mehr überging, wurden die Nadeln in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Thierkohle gekocht und die daraus zurückgewonnene Substanz schliesslich mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Sie wurde so in Nadeln vom Schmp. 166—167° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den für ein Phenylidimethylakridin berechneten Werth:

0.1101 g der im Xylolbade getrockneten Subst.: 4.8 ccm N (20°, 758.5 mm).

$C_{21}H_{17}N$. Ber. N 4.94. Gef. N 5.01.

Der Körper löst sich, ausser in Aether und Ligroin, auch in Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroleumbenzin und schiesst aus allen diesen Lösungsmitteln in Nadeln an, bei langsamem Verdunsten der Ligroinlösung in rhombischen Tafeln von schwach gelber Farbe.

Synthese des Phenylidimethylakridins. Um die durch Abbau des Benzoflavins erhaltene Base bestimmt als Phenylidimethylakridin zu charakterisiren, wurde dieser Körper nach der von A. Bernthsen und Bender¹⁾ für die Synthese des Phenylakridins angewandten Methode aus Benzoësäure und *p*-Ditolyamin dargestellt; letzteres war nach der Vorschrift von G. de Laire²⁾ durch Erhitzen von *p*-Toluidin mit seinem Chlorhydrat erhalten worden.

10 g *p*-Ditolyamin wurden mit 7 g Benzoësäure und 20 g geschmolzenem und pulverisiertem Chlorzink verrieben und im Oelbade 10 Stunden lang auf 260° erhitzt. Nach dem Erkalten stellte die Schmelze eine braungelbe, im auffallenden Lichte grün schimmernde Masse dar. Sie wurde in siedendem Alkohol gelöst und die blau-violett fluorescirende Lösung in überschüssiges Ammoniak gegossen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 13.

²⁾ Ibid. 140, 346; Compt. rend. 63, 91.

Als dann nach einigen Stunden stark mit Wasser verdünnt wurde, fielen graue Flocken aus, welche in derselben Weise, wie die aus dem Benzoflavin abgespaltene Substanz, aus concentrirter Natronlauge mittels Wasserdampf übergetrieben wurden. In der Vorlage sammelten sich wiederum grünlich-gelbe Nadeln an, welche sich nach mehrmaligem Umkristallisiren durch den Schmp. 166—167° und die sonstigen Eigenschaften mit dem Abbauproducte des Benzoflavins identisch erwiesen. Die Analyse der im Xylolbade getrockneten Substanz ergab die für Dimethylphenylakridin berechneten Zahlen:

0.0867 g Sbst.: 0.2840 g CO_2 , 0.0475 g H_2O .

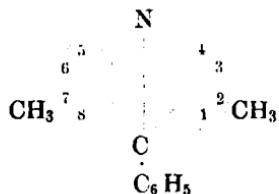
0.1983 g Subst.: 8.8 ccm N (21°, 759 mm).

C₂₁H₁₇N. Ber. C 89.04, H 6.00, N 4.94.

Gef. » 89.33, » 6.08, » 5.20.

Das Dimethylphenylakridin zeigt grosse Aehnlichkeit mit seinem niederen Homologen, dem Phenylakridin. Es ist in Wasser unlöslich; in Aether, Essigester, Aceton, Benzol, Xylool, Ligroin löst es sich farblos und ohne Fluorescenz; in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol dagegen mit bläulicher Fluorescenz, welche besonders in einem Kegel directen Sonnenlichtes deutlich hervortritt. In Säuren löst es sich mit starker, grüner Fluorescenz. Setzt man zu der Lösung des Chlorhydrates in wässrigem Alkohol Ammoniak, so schlägt die grüne Farbe der Fluorescenz in ein zartes Violet um.

Nach der obigen Synthese ist der Körper, unter Benutzung der Graebe'schen Bezifferung ein *ms*-Phenyl-2,7-dimethylakridin:



Das Phenyl-2,7-dimethylakridin bildet Salze, welche aber durch viel Wasser zerlegt werden.

Chlorhydrat. Löst man die freie Base in heißer, concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Abkühlen hellgelbe Nadeln aus; die Mutterlauge liefert dann noch tafelförmige Krystalle. Das Salz löst sich schwer in Wasser, leicht dagegen in Aceton und Chloroform, in letzterem mit lebhaft grüner Fluorescenz; ebenso ist es in Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht löslich. Eine Chlorbestimmung, durch Glühen mit Kalk ausgeführt, ergab einen für das Monochlorhydrat annähernd stimmenden Werth:

0.1748 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0875 g AgCl.

$C_{21}H_{17}N \cdot HCl$. Ber. Cl 11.11. Gef. Cl 12.38.

Das Bromhydrat und Jodhydrat lassen sich mittels Brom- bzw. Jod-Wasserstoff in entsprechender Weise darstellen; ersteres wurde in gelben, rhombischen Tafeln, letzteres in schwälbenschwanzähnlichen Zwillingen erhalten.

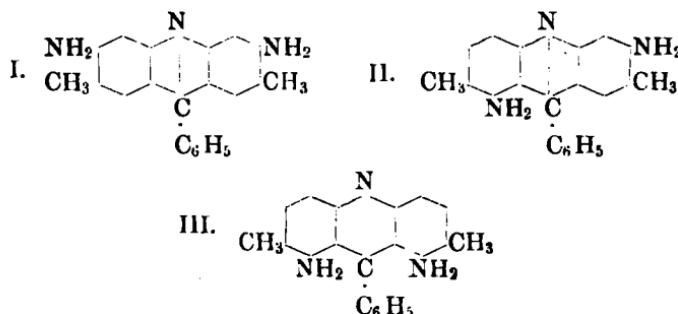
Sulfat. Löst man die freie Base in concentrirter Schwefelsäure und lässt dann tropfenweise kaltes Wasser bis zur bleibenden Trübung zufliessen, so scheiden sich langgestreckte Säulen aus, welche aus Alkohol in Tafeln, aus Chloroform aber wieder in Säulen anschiessen. Sie sind in Wasser leicht löslich, löslich auch in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol. Die Lösungen fluoresciren intensiv grün.

0.1706 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getr.): 0.1095 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. SO_4 25.20. Gef. SO_4 26.40.

Jodmethylat. Die freie Base wurde mit dem fünffachen Gewicht Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 80—100° erhitzt. Der aus einem festen Kuchen rothbrauner Nadeln bestehende Rohrinhalt wurde mit Aether gewaschen und darauf aus Alkohol in langen, rothen, bei 186—187° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Analyse ergab einen für die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ etwas zu hohen Jodgehalt (33.2 pCt. statt 29.88 pCt.) Vermuthlich war die Verbindung nicht ganz rein; doch genügte die Menge nicht zu weiterer Reindarstellung.

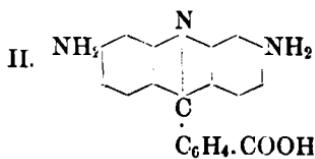
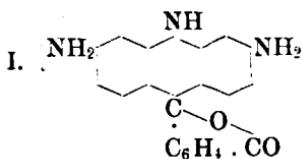
Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist bewiesen, dass sich das Tolubenzoflavin von dem *ms*-Phenyl-2,7-dimethylakridin ableitet. Die beiden Methylgruppen stehen, wie aus der Synthese des letzteren mittels *p*-Ditolylamin bestimmt hervorgeht, in *p*-Stellung zum Ditolylaminstickstoff. Von den Amidgruppen des Benzoflavins steht, in Folge der Darstellung des Farbstoffes aus *m*-Toluylendiamin, ebenso fest, dass sie die *m*-Stellung zum Ditolylaminstickstoff einnehmen. Hiernach kämen für das Benzoflavin die drei folgenden Formeln in Betracht:



Von diesen hat I wohl die grösste Wahrscheinlichkeit, und diese wird noch erhöht durch den Umstand, dass in der Fluoresceingruppe die Entscheidung zwischen drei, den obigen genau entsprechenden

Formeln im Sinne von I gefallen ist. Auch sind die Formeln II und III bisher überhaupt nicht berücksichtigt worden. Dennoch kann die Constitution der Benzoflavine in diesem Punkte noch nicht als eindeutig bestimmt gelten.

Es erschien denkbar, die Formel I endgültig zu beweisen, wenn es gelänge, die Benzoflavine in genetische Beziehung mit dem Fluorescein zu setzen. Hierzu konnte vielleicht eine von R. Meyer und O. Oppelt¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluorescein erhaltenen Base, $C_{20}H_{15}N_3O_2$, als Hebel dienen. Dieselbe wurde von den Genannten als ein Fluorescein betrachtet, in welchem die drei Sauerstoffatome der Resorcinreste durch Amido- bzw. Imido-Gruppen ersetzt sind (s. die folgende Formel I); in zwei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vor einigen Jahren ertheilten Patenten²⁾ wurde der Körper dagegen als eine Diamidophenylakridincarbonsäure (II) aufgefasst:



Wenn die letztere Ansicht und ebenso die obige Formel I der Benzoflavine richtig war, so erschien demnach der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ als die Carbonsäure des einfachsten Benzoflavins, und es konnte die Möglichkeit in's Auge gefasst werden, ihn durch Abspaltung der Carbonylgruppe in dieses überzuführen. Damit aber wäre die Constitution der Benzoflavine endgültig bewiesen.

Es ergab sich somit die weitere Aufgabe, einerseits das typische Benzoflavin, andererseits den Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Der Endzweck derselben ist leider nicht erreicht worden: das Phenobenzoflavin liess sich nicht rein darstellen, und die Abspaltung der Carbonylgruppe aus der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ misslang. Immerhin wurden dabei einige Thatsachen festgestellt, welche nachstehend mitgetheilt werden sollen.

Condensation von Benzaldehyd mit *m*-Phenyldiamin.

Der Versuch, Benzaldehyd mit *m*-Phenyldiamin direct zu Tetraamidotriphenylmethan zu condensiren, verlief äusserlich ebenso wie mit Toluylendiamin, doch gelang es nicht, das Reactionsprodukt in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Durch Abspaltung von Ammoniak und Oxydation lieferte dasselbe einen, dem Tolubenzo-

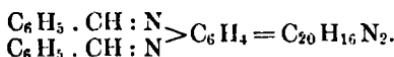
¹⁾ Diese Berichte 21, 3376; vergl. auch ibid. 24, 1412.

²⁾ D. R.-P. 73384 und 75933, 20. Mai 1893.

flavin durchaus ähnlichen Farbstoff, in welchem offenbar der einfachste Vertreter der Gruppe vorlag; seine Reindarstellung bot aber gleichfalls Schwierigkeiten und wurde schliesslich aufgegeben. Dagegen gelang die Darstellung eines

Dibenzyliden-*m*-Phenyldiamin.

3 g freies Phenylendiamin wurden in Wasser suspendirt und 2.8 g Benzaldehyd (entsprechend 1 Mol.: 1 Mol.) hinzugegeben. Die Erscheinungen waren ganz ähnlich den bei der Bildung der Toluylenverbindung beobachteten: die Flüssigkeit trübe sich und schied eine braune, zähflüssige, allmählich erstarrende Masse aus. Sie wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Benzoësäure mit Sodalösung geschüttelt und darauf der Verdunstung überlassen. Es schieden sich gelbliche, warzenförmig gruppierte Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Waschen mit Aether den Schmp. 104—105° zeigten. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte nicht zu der Formel der Monobenzylidenverbindung, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = C_{13}H_{14}N_2$, sondern zu der eines Dibenzyliden-*m*-Phenyldiamins,



0.0975 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 751.5 mm).

0.1385 g Sbst.: 12.7 ccm N (25°, 751 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. N 14.28.

$C_{20}H_{16}N_2$. " " 9.85.

Gef. " 10.07, 10.19.

Das Dibenzyliden-*m*-Phenyldiamin zeigt viel Ähnlichkeit mit dem Monobenzyliden-*m*-Toluylenamin: es ist in Methyl-, Aethyl-Amyl-Alkohol, Aether, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich, viel weniger in Ligroin und Petroleumbenzin. Wasser, sowie Alkalien und deren Carbonate lösen es nicht; durch Säuren wird es in seine Componenten gespalten.

Es ist auffallend, dass *m*-Phenyldiamin und *m*-Toluylenamin unter analogen Bedingungen mit Benzaldehyd nicht analoge Benzylidenverbindungen geben. Das Dibenzyliden-*m*-Toluylenamin,



hat übrigens schon vor langer Zeit H. Schiff dargestellt und beschrieben¹⁾. Er erhielt es durch Einwirkung von Benzaldehyd auf *m*-Toluylenamin bei 100°. Der Körper krystallisiert aus Aether-Alkohol in kleinen, glänzenden, bei 122—128° schmelzenden Blättchen. (Das oben beschriebene Monobenzyliden-*m*-Toluylenamin schmilzt dagegen bei 90—91°.)

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 98.

Der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$.

Erhitzt man Fluorescein mit wässrigem Ammoniak etwa 8 Stdn. auf 180—200°, so bildet sich eine schön krystallisierte Verbindung von obiger Zusammensetzung, über welche schon in den beiden citirten Abhandlungen berichtet wurde. Sie zeigt gleichzeitig basische und saure Eigenschaften, beide wenig ausgeprägt. Ihr Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt; aus der salzauren Lösung fällt Ammoniak die freie Base, während diese sich andererseits in verdünntem, fixem Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löst. Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure, sowie die seines Chlorhydrates in Alkohol besitzen intensiv gelbgrüne Fluorescenz; Wolle wird durch ihn gelb gefärbt.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (l. c.) hat nun die interessante Thatsache festgestellt, dass die Verbindung sich — ebenso wie die Rhodamine — mit grosser Leichtigkeit unter den Bedingungen der Esterbildung alkyliren lässt. Dies führte zu der oben formulirten Auffassung des Körpers als einer Diamidophenylakridinecarbonsäure. In den Patenten ist ferner angegeben, dass der Körper durch Elimination zweier Amidogruppen in die von A. Bernthsen und Traube¹⁾ dargestellte Akridylbenzoësäure — Phenylakridinecarbonsäure — übergeführt werden kann, was der ihm zugeschriebenen Formel günstig ist.

Es schien wichtig, diese Angaben näher zu prüfen bzw. zu bestätigen. Für diesen Zweck stellte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in zuvorkommenster Weise ein Quantum der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$, sowie eine grössere Probe des Esters zur Verfügung, wofür ihr auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Der Aethylester des Körpers $C_{20}H_{15}N_3O_2$.

Es wurde zunächst der von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik dargestellte Ester untersucht. Er stellte ein rothbraunes Pulver dar, welches sich wenig in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig, und zwar mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz löste. Ein starker Chlorgehalt liess erkennen, dass man es mit einem salzauren Salze zu thun hatte; dasselbe konnte aber nicht mit freiem Alkali zerlegt werden, da hierdurch zugleich Verseifung eintrat. Um daher den freien Ester zu gewinnen, wurde das Product unter Rühren mittels Turbine mit Sodalösung behandelt. Die so erhaltenen gelben Flocken wurden aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich nadel- bis tafel-förmige Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 247—248° zeigten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 45.

Die Analysen der im Xylolbade getrockneten Substanz führten zur Formel eines Monoäthylesters, $C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$.

0.1876 g Sbst.: 0.5077 g CO_2 , 0.0932 g H_2O .

0.1792 g Sbst.: 0.4845 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

0.2115 g Sbst.: 22.2 ccm N (18° , 757.5 mm).

$C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$. Ber. C 73.95, H 5.32, N 11.76.
Gef. » 73.80, 73.73, » 5.52, 5.07, » 12.16.

Die Analysen sind beweisend für die angegebene Formel, da für höher alkylirte Verbindungen sich wesentlich andere Zahlen berechnen; für $C_{20}H_{13}N_3O_2(C_2H_5)_2$: 74.80 pCt. C, 5.97 pCt. H, 10.91 pCt. N. — Dass das Alkyl nicht etwa am Stickstoff, sondern an der Carbonylgruppe haftet, geht mit Sicherheit aus der bereits erwähnten leichten Verseifbarkeit hervor. Kocht man den Ester mit wässriger Natronlauge, so löst er sich allmählich zu einer hellgelben, nicht fluorescirenden Flüssigkeit, aus welcher beim Neutralisiren mit einer Säure der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ ausfällt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verseifung, freilich erst nach mehrätigem Stehen.

Es wurde nun der Ester auch nach den Angaben der Patente aus der Base selbst dargestellt.

I. 20 g Chlorhydrat der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ wurden mit 60 g Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, allmählich 30 g conc. Schwefelsäure zugegeben und das Gemisch weitere 8 Stunden im Sieden erhalten. Zuerst ging das Chlorhydrat allmählich in Lösung, nach einigen Stunden aber begann die Abscheidung eines ziegelrothen Körpers, offenbar das Sulfat des gebildeten Esters; derselbe bedeckte zuletzt den Boden des Kolbens in Form eines ziemlich consistenten Kuchen. Er wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung so lange noch mit Wasser verdünnt, bis eine Probe sich beim Abkühlen nicht mehr trübte, und darauf unter Kühlung concentrirte Sodalösung bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben. Die ausgeschiedenen gelben Flocken krystallisierten aus 50-procentigem Alkohol in denselben Formen, welche an dem aus dem Producte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gewonnenen Präparate beobachtet wurden; sie besaßen auch denselben Schmelzpunkt $247-248^\circ$. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität:

0.1548 g der im Xylolbade getrockneten Substanz ergaben 16.2 ccm N (24° , 753 mm).

$C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.72.

Dieselben nadel- bis tafel-förmigen Krystalle vom Schmelzpunkt $247-248^\circ$ wurden erhalten durch 8-stündiges Erhitzen von 1 Theil Chlorhydrat der Base mit 4 Th. Alkohol und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure (nach D. R.-P. 73 334) und weitere Verarbeitung in obiger Weise.

II. 10 g Chlorhydrat der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ wurden mit 100 g Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, während ein Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet wurde. Auch hier löste sich zuerst das Chlorhydrat zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus der aber bald ein rother Körper in solcher Menge ausfiel, dass die Operation unterbrochen werden musste. Bei der Untersuchung des Reactionsproductes zeigte sich dann, dass noch viel unveränderte Base vorhanden war; es konnte aber eine gewisse Menge des Esters mit seiner charakteristischen Krystallform und dem Schmelzpunkt 247—248° isolirt werden.

Mit Mineralsäuren bildet der Ester krystallisirbare Salze, welche aber bei starker Verdünnung in wässriger Lösung hydrolysiert werden. So scheidet sich das Sulfat aus der schwefelsauren Lösung beim Verdunsten in langen, flachen, rothgelben Nadeln aus. — Das Chlorhydrat erhielt man aus salzsäurehaltiger, alkoholischer Lösung in rothen, nadel- bis säulen-förmigen Krystallen; sie wurden nach dem Umkristallisiren analysirt.

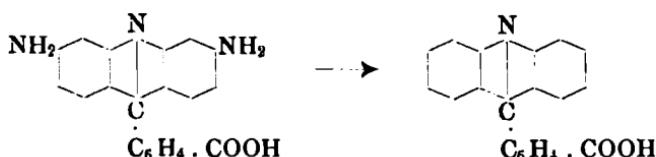
0.1336 g des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.0908 g AgCl.

$C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5 \cdot 2HCl$. Ber. 16.5. Gef. 16.8.

Es löst sich in Alkohol und Eisessig mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Schliesslich sei noch angeführt, dass durch die von O. Hinsberg¹⁾ angegebene Reaction mittels Benzolsulfochlorid die Anwesenheit mindestens einer primären Amidogruppe in dem Ester nachgewiesen werden konnte. Auch wirkt salpetrige Säure deutlich auf ihn ein: die schwefelsaure Lösung nimmt auf Zusatz von Nitrit dunkelrothe Farbe an, während zugleich die grüne Fluorescenz verschwindet.

Abbau der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ zu Akridylbenzoësäure. Wenn die Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ in Wahrheit eine Diamidophenylakridin-carbonsäure war, so musste sie sich durch Eliminirung der Amidgruppen in Akridylbenzoësäure überführen lassen:



Dieser Abbau wäre zugleich der Beweis für die Richtigkeit der für sie angenommenen Constitution. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik giebt in ihrer Patentschrift an, ihn ausgeführt zu haben. Hr. Professor Dr. A. Berthelsen hatte die grosse Freund-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2962.

lichkeit, mir einige Angaben über das dabei befolgte Verfahren zu machen. Nach demselben konnte in der That eine kleine Menge Akridylbenzoësäure gewonnen werden; dieselbe war aber nicht das Hauptproduct der Reaction, da in viel grösserer Menge ein dunkelbrauner, amorpher Körper entstand, welcher offenbar in keiner einfachen Beziehung zum Ausgangsproducte stand. Es wurden daher zahlreiche Versuche angestellt, um einen glatteren Verlauf der Reaction herbeizuführen, aber ohne Erfolg. Ich übergehe ihre Beschreibung und lasse nur kurz das Verfahren folgen, durch welches der Zweck — freilich nur in unvollkommener Weise — erreicht wurde.

5 g der freien Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und unter starker Kühlung mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt; darauf wurde in kleinen Portionen eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser hinzugegeben. Die ursprünglich rothe und fluorescirende Lösung nahm dunkelviolette Farbe an und schied einen braunen Körper aus. Nachdem die Reaction auf salpetrige Säure verschwunden, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung, während sich zugleich starker Aldehydgeruch bemerkbar machte, nahm die Lösung allmählich kirschrothe Farbe an, während sich an den Wänden des Becherglases kleine, anscheinend farblose Kräställchen absetzten.

Nach 15 Minuten war die Reaction beendet; das Gemisch wurde in viel Wasser gegossen und die rothe, grün fluorescirende Lösung von dem rothbraunen Niederschlage getrennt. Letzterer löst sich in Natronlauge mit dunkelrother Farbe und ohne Fluorescenz; eine Probe der Lösung dagegen zeigt beim Zusatze von Natronlauge sofort die bläuliche Fluorescenz der Akridylbenzoësäure. Die Lösung wurde daher mit Soda neutralisiert und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dieser nahm allmählich dunkelrothe Farbe und grüne Fluorescenz an und hinterliess beim Abdestilliren einen rothen, harzigen Rückstand. Letzterer wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und dann über Schwefelsäure gestellt. Es schieden sich gelbe, anscheinend tafelförmige Krystalle aus, welche bei 300° nicht schmolzen und mit Säure und Alkali die für Akridylbenzoësäure charakteristischen Fluorescenzerscheinungen zeigten. Sie wurden im Xylolbade getrocknet und analysirt.

0.1508 g Sbst.: 0.4157 g CO_2 , 0.0632 g H_2O .

0.2594 g Sbst.: 11.2 ccm N (18.5°, 753.5 mm).

$C_{20}H_{15}NO_2$. Ber. C 80.26, H 4.34, N 4.68.
Gef. » 80.60, » 4.65, » 4.97..

Die Identität der analysirten Substanz mit der Akridylbenzoësäure von Bernthsen und Traube wurde noch durch die folgenden Beobachtungen bestätigt. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist

die Säure schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag, der sich in Ammoniak und Salpetersäure löst; mit Kupfersulfat einen blattgrünen, flockigen Niederschlag, gleichfalls löslich in Ammoniak und Salpetersäure; mit Eisenchlorid einen rothgelben, mit Bleiacetat und Mercuronitrat hellgelbe Niederschläge; mit Chlorbaryum giebt sie keine Fällung. Zinkataub führt die Säure in alkalischer Lösung in eine farblose Verbindung über, welche durch Salzsäure ausgefällt wird — also nicht mehr basisch ist — und sich an der Luft unter Gelbwerden rasch wieder oxydirt.

Die vorstehende Untersuchung hat für die Base des Handelsbenzoflavins die ihr zugeschriebene Formel $C_{21}H_{19}N_3$ bestätigt. Durch Abbau zum Dimethylphenylakridin und die Synthese des letzteren aus *p*-Ditolylamin und Benzoësäure wurde ferner die genannte Base als ein Diamidodimethylphenylakridin charakterisiert; zugleich ergibt sich hieraus für die beiden Methylgruppen die Stellung 2.7. Die beiden Amidogruppen stehen mit grösster Wahrscheinlichkeit in 3 und 6; doch sind die Stellungen 1.8 und 3.8 nicht bestimmt ausgeschlossen.

Die Benzoflavine unterscheiden sich von den isomeren Chrysanilinen nur durch die Stellung der Amidgruppen. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit¹⁾ darauf hingewiesen, welchen bedeutenden Einfluss diese Isomerie auf die Fluorescenzerscheinungen ausübt: die Benzoflavine fluoresciren in ihren Lösungen unvergleichlich viel stärker, als die Chrysaniline.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluorescein entstehende Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ lässt sich in der bei Carbonsäuren üblichen Weise esterificiren. Durch Elimination von zwei Amidgruppen konnte sie — entsprechend den Patentangaben der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik — zu Akridylbenzoësäure abgebaut werden. Die Annahme, der Körper sei eine Diamidoakridylbenzoësäure, erhält hierdurch eine wesentliche Stütze.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Labor. für analyt. und techn. Chemie.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 24, 499.