

252. C. Liebermann und W. Schiller: Über Azafrin (II).

(Eingegangen am 6. Juni 1913.)

Nach dem Erscheinen der ersten Mitteilung des einen von uns über das Azafrin¹⁾ machte Hr. van Hasselt denselben auf die große Ähnlichkeit aufmerksam, die zwischen dem schon länger bekannten, von van Hasselt neuerdings eingehend untersuchten²⁾ Bixin und dem Azafrin, besonders in der blauen Reaktion gegen konzentrierte Schwefelsäure, besteht, und sprach die Vermutung aus, daß vielleicht beide Verbindungen identisch sein möchten. Zugleich übersandte Hr. van Hasselt Proben gut krystallisierten Bixins, Methyl-bixins und Norbixins, für welche wir hier den besten Dank aussprechen, da sie einen unmittelbaren Vergleich zuließen. Von einer Identität von Azafrin und Bixin konnte eigentlich von vornherein keine Rede sein, wenn die beiderseitigen Analysenresultate zumal für den Wasserstoff zutrafen; denn die zahlreichen früheren Analysen des Bixins von Etti, Zwick, Marchlewski und Matejko, sowie die neueren von van Hasselt ergaben in guter gegenseitiger Übereinstimmung einen Wasserstoffgehalt von im Durchschnitt 7.60%, während die Azafrinalysen einen solchen von über 1% mehr, im Durchschnitt 8.74%, ergeben hatten. Es mag hier gleich bemerkt sein, daß drei weitere Analysen des Azafrins, welche im Laufe dieser Arbeit (beiläufig mit in neuer Weise, z. B. durch eingeschobenes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure, gereinigtem Azafrin) ausgeführt wurden, genau dieselben Zahlen wie früher und einen Durchschnitt von 8.82% Wasserstoff lieferten. Die Blaufärbung in konzentrierter Schwefelsäure ist aber im Gebiet der Farbstoffe³⁾ viel zu weit verbreitet, als daß sie eine Identitätsannahme begründen kann.

Indessen waren wir in der glücklichen Lage, direkte Vergleiche anstellen zu können. Daraus ergab sich, daß Azafrin und Bixin manche recht große Ähnlichkeiten in ihren äußereren Eigenschaften besitzen, die auf einen nahen inneren Zusammenhang beider Verbindungen schließen lassen. Aber ebenso liegen scharfe, nicht zufällige Unterschiede schon im äußeren Verhalten vor, welche die Identität ausschließen (siehe experimentellen Teil). Die sichere qualitative Entscheidung aber gibt eine Reaktionsart, in der sich das Azafrin ganz besonders auszeichnet, und die schon in der ersten Notiz des einen von uns in den Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure und

¹⁾ C. Liebermann, B. 44, 850 [1911].²⁾ R. 30 [2e Série 15], 1911.³⁾ Siehe hierüber auch van Hasselts zitierte Abhandlung, S. 33—35.

Salzsäure in Eisessig angedeutet ist. Diese Reaktionen sind nur Teile einer sehr ausgedehnten Reaktionsart des Azafrins. Es reagiert nämlich unter günstigen Bedingungen mit fast allen starken Mineralsäuren und sogar auch mit einigen der stärksten organischen Säuren wie Ameisensäure, Oxalsäure und Trichlor-essigsäure unter sehr schönen Farbreaktionen. Diese Reaktionen sind, wenn man sie erst einmal beherrscht, so charakteristisch, daß sie für den Vergleich zweier Substanzen nicht besser gewünscht werden können. Indem wir sie beim Bixin und dem Methylbixin wiederholten, konnten wir zwar öfter wohl Andeutungen ähnlicher Reaktionen auch bei den letzteren Verbindungen feststellen. Aber die Farbwirkung bei ihnen war stets eine ganz verschwommene, unschöne und unbrauchbare, wie dies auch schon für die früher berichtete, beim Kochen mit Salzsäure in Eisessig oder Alkohol gilt. Dies liegt keineswegs an einer Unreinheit der van Hasseltschen Präparate, denn diese waren selbst viel schöner krystallisiert als unser Azafrin, das nur in unscheinbaren Nadelchen erhältlich ist.

Alle diese Säurereaktionen waren von vornherein als auf Salzbildung, ähnlich wie beim Aurin oder richtiger als auf einer Art Halochromie beruhend anzusehen, wofür das Azafrin sich als eins der elegantesten Beispiele erweist. Schwieriger ist es, brauchbares Analysenmaterial zu erlangen, und es hat einige Zeit gedauert, bis wir die Reaktionen soweit beherrschten lernten, um Nutzen aus den Analysen zu zieben.

Diese Aufgabe erwies sich um so wichtiger, als andere Wege zur näheren Aufklärung des Azafrins, Oxydation, Reduktion, Substitution, Metallsalze, Hydroxyl- und Keto-Reaktionen entweder völlig versagten oder doch stets nur solche noch hochmolekulare Substanzen lieferten, aus deren Analyse nicht viel mehr als aus der des Azafrins zu schließen war. Hingegen konnte man hoffen, bei den Verbindungen mit Säuren durch gleichzeitige Bestimmung und Variieren der Säuren zu einem Aufschluß wenigstens über die Rohformel des Azafrins zu gelangen.

Eine Schwierigkeit bestand noch darin, daß vom Azafrin mit ein und derselben Säure oft oder meist mehrere Verbindungsstufen mit ein, zwei oder drei Mol. Säure auf 1 Mol. Azafrin bestehen, welche mehr oder weniger leicht zersetztlich sind. Es galt nun diejenige Stufe herauszufinden, welche möglichst für sich, charakteristisch und haltbar erhalten werden kann.

Zur Vermehrung der Sicherheit haben wir noch einen Kunstgriff gebraucht. Nachdem es uns gelungen war, durch Behandeln von Azafrin mit Methylsulfat ein gut krystallisiertes Methyl-azafrin darzustellen, haben wir dieses als ein zweites Ausgangsmaterial für die

Säureverbindungen neben dem Azafrin benutzt. Von dem Methyl-azafrin haben wir eine dem Azafrin fast vollständig parallelaufende Reihe von Salzen dargestellt und analysiert. Bei den oft recht milden Reaktionen, welche für die Salzbildungen angewendet werden konnten, war eine Abspaltung des Methyls während der Umwandlung unwahrscheinlich. Zudem zeigten auch die analogen Reaktionsprodukte des Azafrins und Methyl-azafrins oft, wenn auch nur kleine, so doch erkennbare Unterschiede. Auch wurden mehrfach an dazu geeigneten Methylazafrin-Derivaten Methylbestimmungen mit positivem Ergebnis ausgeführt.

So sind wir für das Azafrin mit leidlicher Sicherheit zu der Formel $C_{31}H_{42}O_5$ und für das Methylazafrin zu der um CH_3 höheren $C_{32}H_{44}O_5$ gelangt, wobei aber bemerkt werden muß, daß sehr ähnliche Formeln, z. B. für das Azafrin $C_{31}H_{40}O_5$ oder $C_{30}H_{38}O_5$, noch nicht als ganz ausgeschlossen gelten dürfen. Immerhin ist es bemerkenswert, daß das Azafrin dadurch der Formel des Bixin, $C_{29}H_{34}O_5$ ¹⁾, von van Hasselt und $C_{28}H_{38}O_5$ seiner Vorgänger recht nahe kommt. Wenn sich in der Folge ein näherer Zusammenhang von Azafrin und Bixin ergeben sollte, so verdient hervorgehoben zu werden, daß zwischen den die beiden Farbstoffe erzeugenden Pflanzen (Bixin aus Bixa orellana und Azafrin aus den Scrophulariaceen), wie uns Dr. Pilger mitteilt, ein botanischer Zusammenhang nicht existiert.

Die Säureverbindungen des Azafrins und Methylazafrins zeigen das merkwürdige Verhalten, daß sich aus ihnen die Grundform nicht wieder abspalten läßt. Diese Verbindungen lösen sich meist in kalten, verdünnten Alkalien oder Ammoniak mit hellgelber Farbe auf und fallen auf Zusatz verdünnter Säuren als die früheren tiefgefärbten Salze wieder heraus. Auch warmes Alkali vertragen sie oft oder verlieren dabei meist nur einen Teil der Säure. Ganz von Säure befreit und in analysierbarem Zustand haben wir das Zerlegungsprodukt bisher noch nicht erhalten, soviel steht aber fest, daß es niemals Azafrin ist oder enthält, da es keine Spur der für Azafrin so charakteristischen blauen Schwefelsaurereaktion oder der Reaktion von Salzsäuregas auf die Chloroformlösung (s. u.) zeigt. Hieraus folgt unmittelbar, daß die analysierten Verbindungen nicht als bloße Salze aufgefaßt werden dürfen. Offenbar sind es Additionsprodukte der Säuren an irgendeine, sei es Kohlenstoff- oder Sauerstoffdoppel- (bezw. Brücken-)bindung im Azafrin.

¹⁾ Da Bixin im Gegensatz zum Azafrin eine Methoxylgruppe enthält, muß, genauer genommen, die Formel des Norbixin, $C_{28}H_{32}O_5$, mit der des Azafrins verglichen werden.

Im experimentellen Teil sind noch einige Verbindungen, Leukoprodukte, Oxydationsprodukte, ein Eisessig-Zersetzungprodukt, ein Phenylhydrazon u. a. des Azafrins kurz beschrieben. Einige davon verdienen eine Weiterbearbeitung, die Aussicht auf ein tieferes Eindringen in die Konstitution des Azafrins bietet. Vorläufig mußten wir diese Versuche einschränken, um an dem kostbaren Material, das wir aus ca. 20 kg Pflanzenteilen im Gesamtbetrage von etwa 180 g ausgezogen hatten, zu sparen. Nachdem unser Material fast aufgebraucht ist, sind wir aber durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr.-Ing. Br. Guggiari neuerdings wieder in den Besitz von 20 kg Azafranillo-Wurzel und -Stiele gelangt, so daß wir die Arbeit weiter fortsetzen können.

Experimentelles.

Bei der Extraktion größerer Mengen unseres Wurzel- und Stengelmaterials am Soxhlet mit Benzol erwies es sich als zweckmäßig, das Material vorher im Mörser in kleine Stückchen zu zerklippen und dasselbe Benzol nicht zu lange zur Extraktion zu verwenden. Sonst reichert sich letzteres zu sehr an einem zugleich mit dem Azafrin in Lösung gehenden Harz — »Azafrin-Harz« — an, das die Krystallisation des Azafrins ungünstig beeinflußt, und sich dann nur durch erneute Krystallisationen aus dem Azafrin wieder entfernen läßt. Das Harz selbst gewinnt man durch Einengen der benzolischen Mutterlaugen auf ein sehr kleines Volumen. Äußerlich sieht es dem Azafrin sehr ähnlich, ist aber in allen Lösungsmitteln viel löslicher und scheidet sich aus allen harzig, ohne eine Spur von Krystallisation ab. In Wasser ist es unlöslich. Es ist kein Glykosid, Methoxyle enthält es nicht. Die blaue Schwefelsäure- und Salzsäure-Reaktion des Azafrins zeigt es zwar auch noch, aber von ganz schmutziger Färbung. Azafrin ließ sich aus ihm nicht mehr isolieren, auch nachdem es durch kaltes Ligroin von einer ölichen Verunreinigung befreit war. Es enthält viel weniger Kohlenstoff als Azafrin (gef. 69.52 und 69.43 % C und 8.97 und 8.84 % H)¹⁾. Die neue Sendung Azafran-Wurzel und -Stengel enthielt ca. 1/2 % Azafrinharz neben 1.3 % Azafrin; außerdem enthält der wäßrige Auszug der Wurzel kleine Mengen eines wasserlöslichen Farbstoffs, der Wolle gelb färbt, sowie eine beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glykose abspaltende Substanz.

Azafrin aus der neuen Sendung, welches behufs Gewinnung einer Musteranalyse durch Lösen in Alkali, Filtrieren und Ausfällen mit

¹⁾ Diese Zusammensetzung würde auf die Addition von 2 Mol. Wasser an die Formel des Azafrins, $C_{31}H_{42}O_5$, stimmen ($C_{31}H_{46}O_7$, ber. C 70.19, H 8.68), doch soll ein solcher Schluß hier nicht gezogen werden.

Säure, sowie erneutes Umkristallisieren aus Benzol gereinigt war, ergab:

0.1459 g Sbst.: 0.4007 g CO₂, 0.1140 g H₂O.
 $C_{31}H_{44}O_5$. Ber. C 75.30, H 8.50.
 Gef. > 74.90, > 8.74.

Also dieselben Prozentzahlen wie früher (C 75.04, 75.08, 75.06 und H 8.92, 8.65, 8.66), welche zur Formel $C_{31}H_{44}O_5$ stimmen. Der Schmelzpunkt lag bei 208°.

Methyl-azafrin, $C_{32}H_{44}O_5$. Zu seiner Darstellung fügt man zu einer Lösung von 4 g Azafrin in 100 ccm Methylalkohol, dem etwas analytisches Kali zugesetzt ist 12 ccm Methylsulfat und hält durch zeitweises Zugeben einiger Tropfen Kalilauge die Reaktion dauernd alkalisch. Das Methyl-azafrin scheidet sich dabei schon größtenteils freiwillig krystallisiert aus, den Rest fällt man als unreineren Teil aus dem alkoholischen Filtrat mit Wasser.

Aus Methylalkohol oder Eisessig umkristallisiert erhält man es in stark glänzenden rotgelben Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 191°. Es löst sich in Alkalien nicht auf.

0.1513 g Sbst. (im Vakuum bei 110° getr.): 0.4262 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 0.4819 g CO₂, 0.1477 g H₂O. — 0.0950 g Sbst.: 0.2632 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 0.4452 g CO₂, 0.1322 g H₂O. — 0.1991 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1005 g AgJ. — 0.1842 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0908 g AgJ. — 0.5250 g Sbst.: 7.0240 g Phenol. 1.13° Depression (Eykman).

$C_{32}H_{44}O_5$. Ber. C 75.59, H 8.66,
 Gef. > 76.83, 75.58, 75.56, 76.36, > 9.14, 9.50, 9.61, 9.30.
 Ber. CH₃ 2.95, Mol.-Gew. 485.
 Gef. > 3.25, 3.17, > 508.

In Chloroform ist Methylazafrin sehr leicht, in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin ziemlich leicht löslich. Mit Mineralsäuren bildet es gefärbte Verbindungen, welche in allen Stücken denen des Azafrins sehr ähnlich sind. Vom Methylbixin ist es schon durch seinen 35° höheren Schmelzpunkt und 1.6% höhere Wasserstoffgehalt scharf unterschieden.

Verbindungen von Azafrin und Methyl-azafrin mit Säuren. Zunächst zeigte es sich, daß die in der ersten Abhandlung beschriebenen, charakteristischen prächtigen Farbreaktionen des Azafrins mit Schwefelsäure und mit Salzsäure, die übrigens auch für Methylazafrin gelten, sich in sehr verschiedener Weise variieren lassen. Bei der Schwefelsäure bleibt man z. B. keineswegs auf die konzentrierte Säure angewiesen. Vielmehr erhält man eine schöne, jetzt violette Farbreaktion, wenn man zu der konzentrierten, orangegelben Lösung von Azafrin in Eisessig einige Tropfen verdünnter (15-prozentiger) Schwefelsäure zusetzt und kurze Zeit kocht. Ja bei vorsichtigem Verdampfen des Eisessigs in kleinen, nicht mehr als 5 Minuten benötigenden Por-

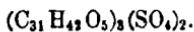
tionen auf dem Wasserbade erhält man cantharidenglänzende Krusten, die sich, mit etwas Wasser ausgewaschen, in Alkohol schön violett lösen und durch schnelles Verdampfen zurückerhalten werden können.

Ähnlich verhält es sich mit der Salzsäure-Reaktion. An Stelle der in der 1. Abhandlung angegebenen alkoholischen Lösungen kann man auch durch Zusatz von Salzsäure zur kochenden eisessigsauren Lösung des Azafrins die Violettfärbung sehr schön hervorrufen. Nach einiger Zeit (3—24 Stunden) treten diese Reaktionen sogar schon in der Kälte ein. Leitet man Salzsäuregas in eine kaltgesättigte Lösung von Azafrin in Chloroform ein, so wird die Lösung prachtvoll kornblumenblau. Beim Verdunsten in einem guten Vakuum erhält man eine rotmetallisch glänzende Schicht, die sich, je nach der Zeitspanne, in Chloroform noch mit derselben kornblumenblauen oder schon violetten — Salzsäureverlust — Farbe löst. Allmählich wurden auf diese Weise Verbindungen des Azafrins und des Methyl-azafrins mit den wichtigeren stärkeren Mineralsäuren (SO_4H_2 , HCl , HBr , HJ , HClO_4) und sogar mit einigen der stärksten organischen Säuren (Oxalsäure, Trichloressigsäure) dargestellt. Bei diesen Verbindungen fällt es besonders auf, daß sie durch Wasser die Azafrine nicht zurückbilden, wie dies sonst bei den meisten Sulfaten der stickstofffreien Farbstoffe der Fall ist, ja sich zum Teil in alkalischen Mitteln ohne völligen Verlust ihrer Säure lösen, und durch Säuren z. T. so wieder ausfallen. Auch nach Abspaltung der Säuren wird aus ihnen kein unverändertes Azafrin (bezw. Methyl-azafrin) zurückgewonnen.

Azafrin und Schwefelsäure, $(\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5)_3, (\text{SO}_4\text{H}_2)_3$.

0.8 g Azafrin wurden in 100 ccm siedendem Eisessig gelöst, filtriert und mit 3 ccm Eisessig nachgewaschen, dann 2 ccm 15-prozentige Schwefelsäure zugesetzt und 3 Minuten gekocht, wobei die Violettfärbung ihren Höhepunkt erreicht. Als dann in Portionen von ca. 2 ccm auf dem Wasserbade schnell bis auf 1 Tropfen verdampft. Kalt mit wenig Wasser verrieben und auf Ton abgesaugt. Das cantharidenglänzende Produkt wird in wenig Methylalkohol gelöst, filtriert, der Alkohol auf dem Wasserbade fast ganz entfernt, von neuem auf reinem Ton abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Alle Operationen müssen schnell ausgeführt werden; trocken ist die Substanz haltbar. Amorphe cantharidengrüne Masse. In Wasser teilweise mit roter Farbe, vielleicht unter Zersetzung löslich. I, II, III sind Substanzen gesonderter Darstellungen.

I. 0.1930 g Sbst.: 0.4648 g CO_2 , 0.1307 g H_2O . — II. 0.1626 g Sbst.: 0.3964 g CO_2 , 0.1181 g H_2O . — III. 0.1488 g Sbst.: 0.3613 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — I. 0.2062 g Sbst.: 0.0462 g BaSO_4 (nach Carius). — II. 0.1605 g Sbst.: 0.0458 g BaSO_4 (nach Carius). — III. 0.1719 g Sbst.: 0.0497 g BaSO_4 (nach Carius).



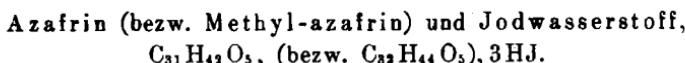
Ber. C	66.50,	H	7.75,	S	3.81.
Gef. •	65.68, 66.49, 66.22,		7.57, 8.12, 7.70,	•	3.07, 3.91, 3.97.



Mit Methylazafrin sonst wie oben dargestellt. Verhalten ebenso. Hier wurde noch eine Methylbestimmung nach Zeisel ausgeführt.

0.1669 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.0432 g BaSO₄. — 0.1614 g Sbst.: 0.0707 g AgJ.

(C₃₂H₄₄O₅)₃(SO₄H₂)₂. Ber. C 66.97, H 7.91, S 3.72, CH₃ 2.61.
Gef. • 66.31, • 8.02, • 4.03, • 2.72.



Die Verbindungen wurden so dargestellt, daß 2 g Azafrin (Methyl-azafrin) in 30 ccm Eisessig heiß gelöst, mit einem großen Überschuß, 10 ccm, frisch entfärbter und destillierter Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 auf dem Wasserbade digeriert wurden. Nach einer halben Stunde wurde die violette Lösung unter Röhren in 200 ccm Wasser gegossen, wodurch die Substanz als dunkelvioletter, schwerer Niederschlag gefällt wird, der mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird (Ausbeute 3.2 g). Hierauf löst man ihn in warmem Chloroform, fällt die königsblaue Lösung mit Petroläther und trocknet im Vakuum bei 60°. Die Verbindung ist gegen kaltes Wasser recht beständig, weniger gegen Alkohol. Trocken hält sie sich dauernd. Produkte getrennter Darstellung ergaben:

0.1777 g Sbst.: 0.2803 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.1762 g Sbst.: 0.1471 g AgJ. — 0.1499 g Sbst.: 0.1211 g AgJ.

C₃₁H₄₄O₅, 3HJ. Ber. C 42.36, H 5.26, J 43.39,
Gef. • 43.02, • 5.35, • 43.65, 45.12,

vom Methyl-azafrin aus:

0.1521 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.0743 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 0.1303 g AgJ. — 0.1369 g Sbst.: 0.1074 g AgJ. — 0.1431 g Sbst.: 0.1142 g AgJ. — 0.2511 g Sbst.: 0.0593 g AgJ (Zeisel).

C₃₂H₄₄O₅, 3HJ. Ber. C 43.04, H 5.26, J 42.71, CH₃ 1.68.
Gef. • 44.72, • 5.57, • 43.94, 42.89, 43.12, • 1.50.

Beide Substanzen lösen sich in Chloroform mit blauer, in Alkohol mit violetter Farbe; diese Erscheinung, welche sich auch noch bei mehreren anderen Säureverbindungen der Azafrins und Methylazafrins wiederholt, röhrt offenbar von einer durch den Alkohol bewirkten teilweisen Hydrolyse her. Daher löst auch Chloral blau. Daß meist mehrere derartige Säureverbindungen existieren, zeigte sich recht deutlich an den Produkten mit Brom- und Chlorwasserstoffsäure. Wir hielten uns immer an die möglichst beständigen dieser Verbindungen, wozu einige Übung gehört.

Dies ist allerdings ein Übelstand bei der Verwertung dieser Substanzen zur Feststellung der Formel des Azafrins, den aber das hier gehäufte Material bis zu einem gewissen Grade wieder gut macht, so daß wir wohl hoffen dürfen, der Rohformel des Azafrins zum mindesten sehr nahe gekommen zu sein.

Azafrin (bezw. Methyl-azafrin) und Bromwasserstoff, $C_3H_4O_5$ (bezw. $C_3H_4O_5$), $2HBr$. Die Verbindungen wurden ähnlich wie bei der Jodwasserstoff-Verbindung mit Eisessig und Bromwasserstoff (spez. Gewicht 1.49) dargestellt. Nur mußte hier möglichst wenig von beiden Mitteln angewendet werden, da die Endverbindung durch Wasser nicht unverändert gefällt wird.

1 g Azafrin wurde daher mit 10 ccm Eisessig fein angeschlämmt und mit 2 ccm Bromwasserstoff heiß digeriert, wobei alles mit schön tief-violetter Farbe in Lösung geht. Im Vakuumexsiccator über angefeuchtetem Kali verdunstet, hinterbleibt eine braunglänzende, zähe Masse, welche aber in diesem Zustand keine gleichmäßigen brauchbaren Zahlen gibt. Durch häufiges Zerkleinern, Betupfen mit Wasser auf reiner Tonplatte und Wiederauspumpen des Exsiccators erhielten wir sie schließlich fest. Eine jetzt angestellte Analyse gab folgende Zahlen:

0.1626 g Sbst.: 0.3382 g CO_2 , 0.1002 g H_2O . — 0.1386 g Sbst.: 0.0829 g AgBr.

$C_3H_4O_5$, $2HBr$. Ber. C 56.71, H 6.71, Br 24.39.

Gef. » 56.73, » 6.89, » 25.45.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde vom Methylazafrin die analoge Verbindung erhalten:

0.1509 g Sbst.: 0.3192 g CO_2 , 0.0996 g H_2O . — 0.1336 g Sbst.: 0.0671 g AgBr. — 0.1514 g Sbst.: 0.0848 g AgBr.

$C_3H_4O_5$, $2HBr$. Ber. C 57.31, H 6.87, Br 23.88.

Gef. » 57.69, » 7.38, • 21.37, 23.84.

Die größten Schwierigkeiten hat uns die Salzsäure-Verbindung des Azafrins bereitet, da wir sie frühzeitig beobachtet hatten und damals noch nicht die nötige Erfahrung in der Behandlung dieser Verbindungen besaßen. So versuchten wir die Verbindung aus ihrer eisessigsauren oder alkoholischen Lösung darzustellen, wobei sie aber zu leicht einen Teil ihrer Salzsäure verliert. Aus demselben Grunde muß man die Substanz baldmöglichst nach der Darstellung analysieren. Mit Salzsäure existieren offenbar auch mehrere Verbindungen, von denen die eine, salzsäurerichere sich mit blauer, die andere mit rot-violetter Farbe in Chloroform löst. Für die Darstellung analysierbarer Substanz eignet sich am besten folgender Weg:

Azafrin und Salzsäure, $C_3H_4O_5$, HCl . 1 g Azafrin werden in 15 ccm Chloroform heiß möglichst gelöst, abgekühlt und trocknes Salzsäuregas unter Vermeidung jeder Spur Feuchtigkeit eingeleitet. Nach einigen Farben-

Übergängen wird die Lösung prachtvoll kornblumenblau. Man läßt 5 Stunden verschlossen stehen, filtriert, wenn nötig, schnell und füllt mit niedrig siedendem Ligroin. Schön violette Flocken, Ausbeute 0.6 g. Nach 20-stündigem Verweilen im Chlorcalcium-Exsiccator wurde die Substanz analysiert. Sie löste sich in Chloroform nur noch mit violetter Farbe.

I. 0.1493 g Sbst.: 0.3875 g CO₂, 0.1225 g H₂O. — II. 0.1618 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.1261 g H₂O.

I. 0.1354 g Sbst.: 0.0386 g AgCl. — II. 0.1521 g Sbst.: 0.0455 g AgCl.

C₃₁H₄₂O₅, HCl. Ber. C 70.18, H 8.11, Cl 6.60.

Gef. » 70.78, 68.91, » 9.11, 8.72, » 7.05, 7.40.

Unter sehr ähnlichen Verhältnissen gab hier Methylazafrin eine abweichende Verbindung, nämlich mit 2 Mol. Salzsäure. Vielleicht führt dies daher, daß Methylazafrin sehr leicht, Azafrin sehr viel schwerer in Chloroform löslich ist und die Operationen hierdurch sehr beschleunigt und Wasseranziehung leichter vermieden werden konnte. Diese Verbindung löst sich auch noch blau in Chloroform.

0.1637 g Sbst.: 0.4066 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 0.0702 g AgCl.

C₃₂H₄₄O₅, 2HCl. Ber. C 66.09, H 7.92, Cl 12.22.

Gef. » 67.74, • 8.24, • 12.55.

Azafrin und Überchlorsäure, C₃₁H₄₂O₅, ClO₄H. Zu einer filtrierten Lösung von 1 g Azafrin in 20 ccm Eisessig wurden 1.2 g 60-proz. Überchlorsäurelösung¹⁾ mit 3 ccm Eisessig vermischt zugesetzt. Die Lösung wurde bald braun, nach einigen Stunden schön violett und hatte über Nacht (1/2 g) schöne, stahlblaue Nadeln der Verbindung abgeschieden, die mit Wasser gewaschen im Exsiccator und dann bei 45° getrocknet wurden. Dies ist die einzige dieser Verbindungen, welche wir krystallisiert erhalten haben. Aus der tiefpermanganatfarbenen Mutterlauge ließ sich der Rest der Verbindung mit Wasser als dunkelvioletter Niederschlag noch recht gut ab scheiden. Die Nadeln wurden analysiert:

0.1390 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 0.0395 g AgCl.

C₃₁H₄₂O₅, HClO₄. Ber. N 62.62, H 7.29, Cl 5.89.

Gef. • 62.16, » 6.18, » 6.78.

Methyl-azafrin-Verbindung:

0.1777 g Sbst.: 0.4085 g CO₂, 0.1133 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 0.0349 g AgCl.

C₃₂H₄₄O₅, HClO₄. Ber. C 63.15, H 7.40, Cl 5.76.

Gef. » 62.70, » 7.13, » 6.38.

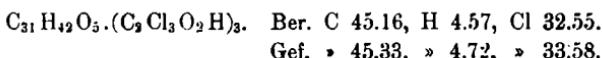
Von den organischen Säuren wirkten einige der stärkeren auf die Azafrine im Sinne der Mineralsäuren ein. Näher geprüft wurden

¹⁾ Die von Kahlbaum bezogene Überchlorsäurelösung war salzsäurefrei und blieb auch so nach 24-stündigem Stehen mit Eisessig und selbst als mit diesem oder mit Methylalkohol einige Minuten gekocht wurde.

Oxalsäure und Trichlor-essigsäure, die erstere aber nur qualitativ, da bei ihr die Gewinnung analysenbrauchbarer Substanz nicht gelang. Die konzentrierte Eisessig-Azafrin-Lösung nimmt eine schön violette Färbung an, wenn man sie etwa 10 Minuten mit feinst gepulverter Oxalsäure, etwa dem gleichen Gewicht des Azafrins kocht. Mit Trichloressigsäure erhält man die Reaktion in ähnlicher, aber auch vielfach anderer Weise. Zur Gewinnung der Analysensubstanz blieben wir bei folgendem Verfahren stehen:

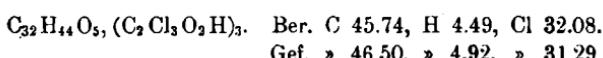
Azafrin (bezw. Methylazafrin) und Trichlor-essigsäure, $C_{31}H_{42}O_5$ (bezw. $C_{32}H_{44}O_5$), $3C_2HCl_3O_2$. 1 g feinst verteiltes Azafrin (Methylazafrin) und 6—7 g Trichloressigsäure¹⁾ wurden $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad miteinander verschmolzen, wobei die Masse schön violett metallglänzend wird. Die abgekühlte Schmelze wird mit 100 ccm niedrigst siedendem Ligroin durchgeknetet und bis zum anderen Tage unter demselben stehen gelassen. Dieser erste Auszug ist oft sehr stark rotviolett gefärbt, da die große Menge in Lösung gehender Trichloressigsäure offenbar mitlösend auf die Säureverbindung des Azafrins wirkt, die an sich in Ligroin nicht löslich ist²⁾. Nach Abgießen des Ligroins bleibt der Hauptteil der Verbindung in der Schale zurück. Er wird nun in gleicher Weise so oft mit je 100 ccm Ligroin zusammengestellt und ausgezogen, als noch nennenswert Trichloressigsäure in dasselbe übergeht. Dann löst man den Rückstand in Chloroform und fällt ihn mit Ligroin als schön violett gefärbte Flocken aus.

0.1541 g Sbst.: 0.2561 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — 0.1609 g Sbst.: 0.2185 g AgCl.



Für Methyl-azafrin:

0.1613 g Sbst.: 0.2750 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1450 g Sbst.: 0.1835 g AgCl.



Eine prachtvolle violette Reaktion, die aber bisher nur qualitativ verfolgt wurde, gibt Azafrin beim Aufkochen mit wasserfreier Ameisensäure. Die Lösung lässt sich nachträglich in der Kälte mit Wasser zu einer tiefpermanganatrotten, viele Tage beständigen Flüssigkeit verdünnen. Kleine Mengen Azafrin können durch diese Reaktion erkannt und identifiziert werden. Verdünnte Ameisensäure zeigt diese Reaktion nicht. Ebenso wenig wasserfreie Essigsäure, dagegen wohl

¹⁾ Sie war frei von Salzsäure und hatte den geforderten Chlorgehalt. In Benzol, Chloroform und Ligroin ist sie leicht löslich.

²⁾ Einen Rest weniger reiner farbiger Substanz kann man daraus durch Verdunsten der Ligroinlösung, schnelles Waschen mit wenig Wasser und Absaugen auf Ton gewinnen.

eine Lösung von Azafrin in einer Mischung gleicher Teile 100-proz. Ameisen- und Essigsäure bei 4—5-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur. Bixin gibt die Reaktion nicht.

Desgleichen gibt Azafrin eine schöne violette Farbreaktion auch beim Aufkochen mit Phosphoroxychlorid, die aber auch vielleicht mit der entstehenden Salzsäure zusammenhängt. Von den Mineralsäuren gibt noch Metaphosphorsäure in der Eisessig-Azafrinlösung eine schwache violette Reaktion; ebenso kleine Mengen Salpetersäure, die man der eisessigsauren Lösung zugesetzt hat, nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei den vorstehenden Säureverbindungen des Azafrins ist stets absichtlich die Säure in großem Überschuß angewendet worden, um möglichst zu einer einheitlichen Endverbindung zu gelangen. Denn anscheinend kommen öfter mehrere Verbindungsstufen mit Säuren vor, wobei 3 Moleküle einer einbasischen Säure die Höchstzahl bilden. Welche Stufe sich am besten festhalten läßt, hängt wohl auch von speziellen Bedingungen der Reaktion ab; wir haben uns nur die stabilsten festzuhalten bemüht. Einen Überblick unserer Resultate gibt die folgende Tabelle:

Azafrin, $C_{31}H_{42}O_5$:	Methyl-azafrin, $C_{29}H_{44}O_5$:
$(C_{31}H_{42}O_5)_3(SO_4H_2)_2$	$(C_{29}H_{44}O_5)_3(SO_4H_2)_2$
$C_{31}H_{42}O_5$, 3 HJ	$C_{29}H_{44}O_5$, 3 HJ
$C_{31}H_{42}O_5$, 2 HBr	$C_{29}H_{44}O_5$, 2 HBr
$C_{31}H_{42}O_5$, HCl	$C_{29}H_{44}O_5$, 2 HCl
$C_{31}H_{42}O_5$, ClO_4H	$C_{29}H_{44}O_5$, ClO_4H
$C_{31}H_{42}O_5$, $(CCl_3.CO_2H)_3$	$C_{29}H_{44}O_5$, $(CCl_3.CO_2H)_3$

Die einzelnen Säuremoleküle spielen konstitutiv wohl auch eine recht verschiedene Rolle. Ein Teil derselben widersteht selbst stärkeren Abspaltungsversuchen; zum Azafrin kamen wir nie wieder zurück; das entstehende Produkt konnten wir aber noch nicht einwandfrei fassen. Daß in keinem Fall alle Säuremoleküle salzartig gebunden sind, geht aus folgendem allgemeinen Verhalten der Azafrinsäure-Verbindungen hervor, das namentlich am Sulfat eingehender untersucht wurde. Die violetten Lösungen in Alkohol werden auf Zusatz von Ammoniak, Pyridin oder verdünntem Alkali hellgelb. Selbst wenn man die Lösung kurze Zeit kocht, nimmt sie bei Zusatz von Essigsäure noch wieder die violette Farbe der Säureverbindung, allerdings weniger tief an. Die Schwefelsäure läßt sich auch beim Kochen mit Baryt nur teilweise abspalten. Ganz säurefreie brauchbare Produkte entstanden nicht.

An dieser Stelle muß noch ein sonderbares Verhalten des Azafrins gegen Eisessig erwähnt werden. In der Kälte oder bei kurzem

Kochen kann man sich seiner als Lösungsmittel für Azafrin bedienen. Wird aber das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so wird das Azafrin gänzlich verändert. Die volle Umwandlung erreicht man z. B., wenn man Azafrin in seinem 10-fachen Gewicht Eisessig 5 Stunden am Rückflußkühler kocht. Wasser fällt dann das Produkt in reichlicher Ausbeute in schweren hellgelben Flocken, welche weder mit kalter konzentrierter Schwefelsäure noch mit Eisessig und Salzsäure mehr die charakteristische Farbenreaktionen des Azafrins geben. Welche Art Veränderung hier stattgefunden hat, konnten wir noch nicht feststellen.

Die vorstehende lange und schöne Verbindungsreihe der Azafrine gestattet nun, die Frage nach einer etwaigen Identität des Azafrins mit Bixin leicht zu lösen. Eine solche Identität ist nicht vorhanden. Die prächtigen blauen und violetten Reaktionen des Azafrins und Methylazafrins gegen Salzsäure in Alkohol oder Eisessig, gegen Eisessig und verdünnte Schwefelsäure, gegen Jodwasserstoff, Überchlorsäure, Phosphoroxychlorid, Ameisensäure führten beim Bixin und Methylbixin nur zu undefinierbaren, hellen, schwach schmutzig-violetten, oft braunen Färbungen, die mit denen des Azafrins keine Ähnlichkeit haben. Die beiden Reaktionen des Einleitens von Salzsäuregas in die Chloroformlösung und des Kochens mit 100-prozentiger Ameisensäure genügen zur sicheren Unterscheidung vollkommen. Wir können daher hier auf ein näheres Eingehen auf die vielen kleinen Unterschiede in den Schmelzpunkten, Löslichkeiten, Farbtönen u. dgl. verzichten.

Trotzdem ist die Wahrscheinlichkeit eines näheren inneren Zusammenhangs zwischen Bixin und Azafrin nicht zu erkennen. Dahin gehören, außer der blauer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, das Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und namentlich mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor, gegen Hydroxylamin, beim Acetylierungsversuch u. a., vor allem auch die nahen Formelbeziehungen, welche nach den allerdings noch nicht absolut sicheren Formeln für das Bixin, $C_{29}H_{34}O_5$, nach Hasselt, oder noch besser $C_{28}H_{34}O_5$ nach Etti¹⁾, Marchlewski und Matejko²⁾ und Riffart³⁾ und für $C_{31}H_{48}O_5$ für Azafrin nach unseren Versuchen zu bestehen scheinen. Es wäre nicht undenkbar, daß ein im Kohlenstoffskelett hinzugetretener Propylrest die Verschiedenheit des Azafrins vom Bixin bedingt.

Für die Konstitutionsermittlung des Azafrins konnte bisher wenig erreicht werden. Versuche durch Metallsalze, Acylierung, Oximierung,

¹⁾ B. 11, 864 [1878].

²⁾ C. 1906, II, 1265.

³⁾ Dissertation, München, Universität 1911.

Hydrazonisierung¹⁾), Reduktion, Oxydation, trockne Destillation ein diesbezügliches positives Ergebnis zu erzielen, sind bisher gescheitert. Die trockne Destillation wurde ausgeführt, weil van Hasselt auf diesen Versuch beim Bixiu, bei dem er *m*-Xylol erhielt, so großen Wert legt, daß er sogar, wenn auch mit Vorbehalt die Gleichung: $C_{29}H_{34}O_5 = C_6H_{10} + C_{21}H_{24}O_5$ aufstellt. Wir glauben allerdings nicht, daß in dem *m*-Xylol ein primäres Zersetzungprodukt vorliegt. Azafrin gibt übrigens erst ziemlich hoch über seinem Schmelzpunkt ein Destillat in nicht unbedeutender Menge, welches aber ein zähfließendes Harz ist und meist erst bei wiederholter Destillation auch niedriger siedende Bestandteile liefert. Größeres Material mochten wir vor der Hand diesem Versuch nicht opfern, doch kommen wir vielleicht im weiteren Verlauf der Arbeit noch auf denselben zurück.

Die Reduktion des Azafrins läßt sich mit heißem Eisessig und Zinkstaub unter Zusatz von etwas Salzsäure, bis die Lösung farblos wird, ausführen.

Das durch Wasser fällbare weiße Produkt ist amorph, und läßt sich nur durch Umfällen reinigen. Ein bloßes Leukoproduct des Farbstoffs ist es nicht, da es in diesen durch Oxydation nicht zurückgeführt wird. Dies zeigen auch die, noch etwas schwankenden Analysen verschiedener Darstellung, welche nicht nur mehr Wasserstoff, sondern auch mehr Kohlenstoff als das Ausgangsprodukt enthalten.

0.1797 g Sbst.: 0.5151 g CO₂, 0.1598 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 0.5052 g CO₂, 0.1564 g H₂O. — 0.2023 g Sbst.: 0.5812 g CO₂, 0.1688 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.4565 g CO₂, 0.1417 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.4374 g CO₂, 0.1397 g H₂O.

Wahrscheinlich tritt mit der Zufuhr von Wasserstoff Sauerstoff aus dem Farbmolekül aus.

$C_{21}H_{46}O_4$. Ber. C 77.18, H 9.54.
Gef. > 78.17, 78.11, 78.40, 76.85, 76.81, > 9.89, 9.85, 9.26, 9.76, 10.06.

Das Methylazafrin-Produkt gab:

0.1542 g Sbst.: 0.4383 g CO₂, 0.1376 g H₂O.
 $C_{32}H_{48}O_4$. Ber. C 77.42, H 9.68.
Gef. > 77.52, > 9.98.

In der Hoffnung, noch mehr Sauerstoff abzuspalten, wurde die vorstehende Verbindung mit Jodwasserstoff (1.7 spez. Gew.) und rotem Phosphor auf 190—200° erhitzt. Man erhält ein gut aussehendes farbloses Produkt, welches aber, auch nach dem Umfällen aus alkalischer Lösung noch nach Phosphorwasserstoff roch, und bei der Analyse noch viel Phosphor (6.2% P) ergab. Es erwies sich noch

¹⁾ Phenylhydrazin gibt zwar eine Verbindung mit Azafrin, ob sie aber das Phenylhydrazen ist, steht noch nicht fest.

als ein Phosphorigsäure- oder Unterphosphorigsäure-ester, der sich auch bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali nur unvollständig spaltete.

Eine Oxydation des Azafrins gelang uns mit Ammoniumpersulfat. Zur siedenden Lösung von 2 g Azafrin in 40 g Eisessig läßt man die Lösung von 15 g Persulfat in 30 ccm Wasser allmählich zulaufen. Die auftretende Violettfärbung röhrt von freiwerdender Schwefelsäure her und verschwindet mit der Zerstörung des Azafrins. Die farblose Lösung kocht man auf ihr halbes Volumen ein und fällt das Produkt (1.3 g) durch Wasser aus. Die weiße, flockige Fällung stellt eine, in wenig kaltem Aceton leicht lösliche Säure dar. Nach verschiedenen Reinigungsmethoden erhielten wir für eine Veröffentlichung noch nicht genügend übereinstimmende Zahlen.

Wir hoffen aber in dem Oxydations- und obigem Reduktionsprodukt geeignete Verbindungen zu einer Weitererforschung des Azafrins jetzt in Händen zu haben.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

253. K. Dziewoński und C. Paschalski: Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. II.¹⁾

(Eingegangen am 3. Juni 1913).

Der gelbe Kohlenwasserstoff, das Acenaphthylen, verwandelt sich, wie es bereits der eine von uns an dieser Stelle²⁾ berichtet hat, in zwei farblose, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe. Nachdem in der ersten Mitteilung über dieses Thema nur das höher schmelzende (Schmp. 306—307°) und schwerer lösliche Polymerisationsprodukt als ein Diacenaphthylen (Dinaphthylen-cyclobutan) näher charakterisiert werden konnte, sind wir jetzt in der Lage, auch über das andere Polymere (Schmp. 232—234°) eingehender zu berichten und somit die Reaktion in ihrem ganzen Umfange zu betrachten.

Wird das Acenaphthylen in Pulverform oder in Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bilden sich die beiden erwähnten Kohlenwasserstoffe gleichzeitig und zwar in einem verschiedenen quantitativen Verhältnis, das von der Lichtintensität und dem angewandten Lösungsmittel abhängig ist. Beide Acenaphthylen-Polymeren unterscheiden sich vom Acenaphthylen und von einander in vielfacher Beziehung, so durch Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt. Dank ihrer ver-

¹⁾ Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 2. Juni 1913.

²⁾ B. 45, 2491 [1912].