

Bromcyan, dunstet bis zur Vertreibung des Chloroforms und überschüssigen Bromcyans ein und digeriert den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Äther, so bleibt eine kleine Menge (etwa 15 % des Ausgangsmaterials) ungelöst zurück und erweist sich als das bromfreie, bei 222° schmelzende, kürzlich<sup>1)</sup> von mir beschriebene Nitro-

acetyl-cyan-norkodein,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O} \begin{matrix} \text{N.CN} \\ \text{O} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \end{matrix}$ . Aus dem Fil-

trat hinterbleibt beim Verdunsten ein stark bromhaltiges, ganz langsam erstarrendes Öl, das zwar noch Spuren des Nitroacetylcyannorkodeins enthält, im wesentlichen aber das Produkt der Ringsprengung darstellt. Erwärmt man es nämlich auf dem Wasserbade 1 Stunde mit etwas überschüssigem Piperidin, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die rötlich gefärbte Lösung von einer kleinen Verunreinigung ab und macht alkalisch, so fällt eine rötlich gefärbte Base aus,

die die erwartete Zusammensetzung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O} \left\{ \begin{matrix} \text{N} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CN} \\ \text{O} \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \text{C}_5\text{H}_{10} \end{matrix} \right.$  besitzt.

0.1338 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 746 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{O}_6\text{N}_4$ . Ber. N 10.16. Gef. N 10.22.

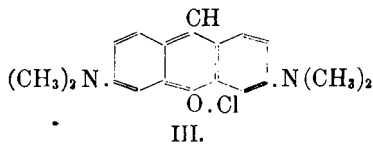
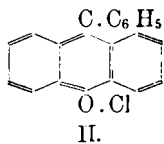
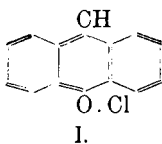
Ich hoffe, wie schon eingangs erwähnt, daß eine Untersuchung von Morphinderivaten, die dieser neuen Klasse angehören, sich von Wert für die Erforschung der Konstitution des Morphinmoleküls erweisen wird.

### 87. J. v. Braun und E. Aust: Die *para*-chinoide Konstitution des Pyronins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. April 1916.)

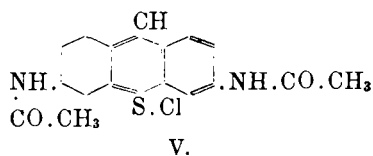
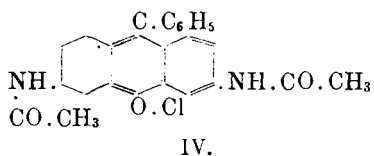
Seit man die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs erkannt hat, seit es Werner<sup>2)</sup> gelungen ist, Xanthoxoniumsalze (I.) zu



<sup>1)</sup> B. 48, 750 [1915].

<sup>2)</sup> B. 34, 3300 [1901].

isolieren, an die sich bald die von Decker und Bünzly<sup>1)</sup> entdeckten Phenyl-xanthoniumsalze und die von Kehrmann und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> in größerer Zahl dargestellten substituierten Phenyl-xanthoniumsalze anschlossen, übertrug man — einer zuerst von Werner (l. c.) gegebenen Anregung folgend — die in den Formeln I resp. II enthaltene Formulierung auch auf Verbindungen, die im Xanthenring Amino- resp. methylierte Aminogruppen enthalten und führte, wie dies z. B. die Lehrbücher von Möhlau-Bucherer und Georgievics-Grandmougin tun, die *ortho*-chinoiden Formeln mit vierwertigem Sauerstoff für die Farbstoffe der Pyronin- (III.), Rhodamin- und Rosaminreihe ein, für die sich auf diese Weise eine weitgehende Analogie in der Struktur mit den gleichfalls *ortho*-chinoid gedeuteten Safranin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffen ergab. Während nun aber der *ortho*-chinoide Bau bei den Safraninen ziemlich sicher erscheint, und bei den Oxazinen und Thiazinen dank den neueren Arbeiten namentlich von Kehrmann und Pummerer zum mindesten stark in Betracht gezogen zu werden verdient, ist unseres Wissens bei den basischen Xanthenderivaten, insbesondere bei der einfachsten Untergruppe, den Pyroninen, niemals experimentell nachgewiesen worden, daß es wirklich der Sauerstoff und nicht der Stickstoff ist, welcher unter Vermehrung seiner Valenzzahl den Säurerest bindet. Im Gegenteil: zwei von Kehrmann herrührende Beobachtungen<sup>3)</sup> scheinen dafür zu sprechen, daß hier bei einer Konkurrenz des Stickstoffs und des Sauerstoffs (resp. des ihm nahe stehenden Schwefels) um eine Vereinigung mit der Säure, der Stickstoff sich als das basisch stärkere Element erweist: wenn man im Diacetyl-phenorosamin (IV.) und im Diacetyl-thionin (V.), die



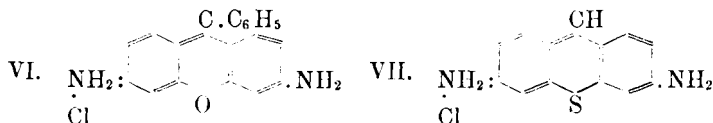
beide zweifellos vierwertigen Sauerstoff resp. Schwefel enthalten und von denen das erstere in Lösung gelb, das letztere orangegelb gefärbt ist, die Acetylgruppen verseift und so den indifferenten Stickstoff basisch macht, so springt bei IV die Farbe in Orangerot, in V in

<sup>1)</sup> B. 37, 2931 [1904].

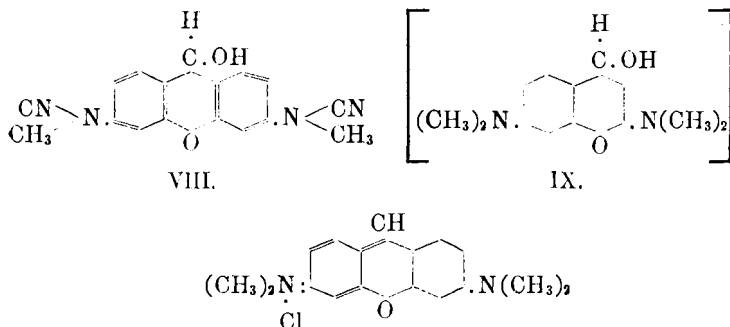
<sup>2)</sup> Vergl. z. B. B. 41, 3440 [1908]; 42, 870 [1909]; 44, 3505 [1911]; 47, 3052 [1914].

<sup>3)</sup> B. 41, 3446 [1908]; 45, 290 [1912].

Scharlachrot um; eine Erscheinung, die unserer Ansicht nach am einfachsten durch strukturelle Änderungen im Sinne der Formelbilder VI und VII zu deuten ist:



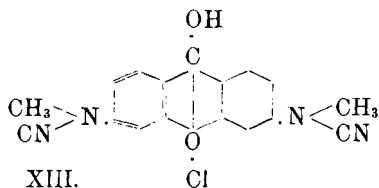
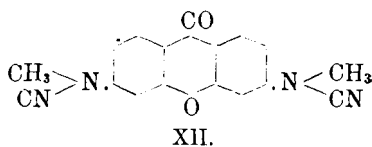
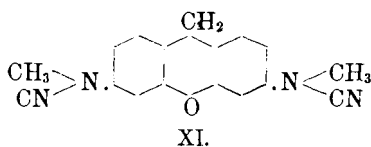
Bei dieser Sachlage schien es von Wert, der Frage nach dem Bau der Pyroninsalze experimentell näher zu treten, und zwar versuchten wir es zuerst auf einem Wege, den der eine von uns vor 12 Jahren beschritten hat<sup>1)</sup>, um der damals dank der Untersuchungen Baeyers über das Triphenylcarbinol revisionsbedürftig gewordenen Konstitution der Malachitgrünsalze näher zu kommen. Unsere Absicht ging darauf hin, das Dicyandimethyldiamino-xanthhydrol (VIII.) zu erhalten und dieses Xanthenderivat, in welchem die Stickstoffatome noch weniger wie in dem Acetylderivat V basische Eigenschaften besitzen, mit dem Produkt der gelinden Oxydation von Tetramethyldiamino-xanthen, dem in saurer Lösung sofort in Pyronin übergehenden Hydrol IX zu vergleichen: ein übereinstimmendes Verhalten gegen Säuren hätte, da bei VIII Salzbildung nur unter Beteiligung des vierwertigen Sauerstoffs denkbar ist, die neue durchaus noch hypothetische Formel III des Pyronins so gut wie bewiesen, ein abweichendes ihre Unhaltbarkeit dargetan und die frühere Formel X wieder zu Ehren gebracht.



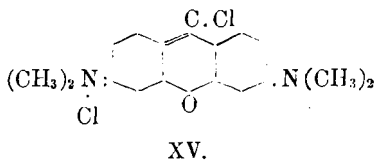
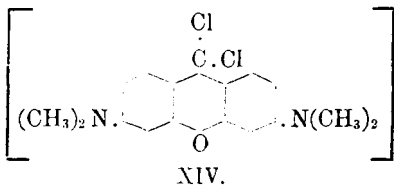
Leider konnten wir auf diesem Wege unser Ziel nicht ganz erreichen. Wohl gelang es uns, das Dicyan-dimethyl-diaminoxanthen (XI.) zu gewinnen und daraus durch energische Oxydation das zuge-

<sup>1)</sup> B. 37, 633 [1904].

hörige Xanthon (XII.) zu erhalten, weder durch Reduktion noch durch gemäßigte Oxydation des Xanthons konnten wir aber zum



Xanthhydrol-Komplex kommen. Wir machten nur die für unsere Frage sehr wichtige Wahrnehmung, daß das nicht-basische Xanthen XI gegenüber dem Leukopyronin sehr beständig gegen Oxydationsmittel ist, daß also die leichte Bildung der stark gefärbten Pyroninsalze an die Gegenwart der zwei basischen Stickstoffkomplexe gebunden ist. Das nicht-basische Keton XII vermag übrigens — ähnlich dem Pyron und Xanthon — nur mit konzentrierten Säuren durch Wasser leicht hydrolysierbare, schwach gelb gefärbte Salze zu bilden, denen wohl Formel XIII zukommt. — Daß nun für das Zustandekommen der Pyroninsalze die basischen Stickstoffgruppen in der Tat die Hauptrolle spielen, ergab sich aus einer zweiten Versuchsreihe: läßt man auf das farblose Tetramethyldiamino-xanthon Phosgen oder Oxalylchlorid einwirken, so erhält man sehr leicht ein Produkt (XV.), das durch Ersatz des Sauerstoffs durch zwei Chloratome zustande kommt, tief rotbraun gefärbt ist, sich klar in Wasser mit einer dem Pyronin sehr ähnlichen Farbe löst, dabei ein Chloratom elektrolitisch abdissoziiert, und ohne Zweifel durch momentane Umlagerung des primär gebildeten Ketochlorids XIV in ähnlicher Weise zustande kommt, wie nach Staudinger<sup>1)</sup> das blaue chinoide Chlorprodukt aus Oxalylchlorid oder Phosgen und Michlerschem Keton:  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$ .



<sup>1)</sup> B. 42, 3966 [1909].

Durch energischere Hydrolyse wird Tetramethyldiamino-xanthon zurückgebildet.

Versucht man nun in ähnlicher Weise in dem cyanierten Keton XII einen Ersatz des Sauerstoffs durch Chlor vorzunehmen, dann zeigt sich, daß erstens dieser Ersatz ungemein viel schwieriger erfolgt, so daß auch bei energischer Chlorierung ein großer Teil unverändert bleibt; zweitens aber, und das ist wichtiger, stellt sich heraus, daß das Umwandlungsprodukt, welches gelblich gefärbt ist, gar keine Salzeigenschaften mehr besitzt, sich in Wasser gar nicht löst und nur langsam damit zum Ausgangsketon hydrolysiert wird. Da somit für das Zustandekommen der Pyroninfarbstoffe den zwei basischen Stickstoffgruppen zweifellos die Hauptrolle zukommt, halten wir die alte *para*-chinoide Formel für weit rationeller, als die in den letzten Jahren bloß aus Analogiegründen ohne experimentelle Grundlagen eingeführte *ortho*-chinoide Formel mit vierwertigem Sauerstoff<sup>1)</sup>.

#### Experimentelles.

Das für unsere Versuche nötige Tetramethyl-diaminoxanthen wurde nach Biehringer<sup>2)</sup> aus *m*-Oxy-dimethylanilin dargestellt<sup>3)</sup>, für die Darstellung des Tetramethyl-diaminoxanthons benutzten wir statt der von Biehringer empfohlenen Oxydation des Pyronins mit Ferricyankalium das von Ehrlich und Benda (l. c.) vorgeschlagene Verfahren, das über das Cyan-pyronin führt.

#### Dicyan-dimethyl-diaminoxanthen.

Der Ersatz zweier Methylgruppen im Tetramethyl-diaminoxanthen durch Cyanreste läßt sich mit Hilfe von Bromcyan in folgender Weise bewerkstelligen. Man schmilzt die Base in Portionen von 10 g im

<sup>1)</sup> In ihrer schönen Arbeit »Über die Einwirkung von Cyankalium auf Pyronin- und Acridiniumfarbstoffe« (B. 46, 1931 [1913]) glauben Ehrlich und Benda den Farbenunterschied zwischen dem roten Pyronin und dem grünblauen, am *meso*-Kohlenstoff cyanierten Pyronin darauf zurückführen zu können, daß das letztere im Gegensatz zum *ortho*-chinoiden Pyronin *para*-chinoid gebaut ist. Uns scheint die Annahme einer Strukturverschiedenheit überflüssig. Wie in den blauen Salzen des Michlerschen Hydrols,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , durch Einführung von CN für H am mittelständigen C Farbvertiefung zu Grün erfolgt, so kommt man wohl auch hier mit der Annahme einer durch Substitution hervorgerufenen Farbvertiefung ganz gut aus.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 54, 217 [1896].

<sup>3)</sup> Für die Überlassung einer größeren Menge dieser Verbindung möchten wir den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld auch an dieser Stelle besten Dank sagen.

Schwefelsäurebade bis wenig über den Schmp. 116°, versetzt auf einmal mit der gleichen Gewichtsmenge Bromcyan, wobei eine sehr energische Reaktion erfolgt, erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, wobei der Kolbeninhalt zu einer dunkelcarminroten Masse erstarrt, läßt erkalten, zerreibt sehr sorgfältig mit verdünnter Salzsäure, läßt mehrere Stunden stehen, filtriert die noch rötlich gefärbte Cyanverbindung, wäscht gut mit verdünnter Salzsäure aus und trocknet. Man erhält so das neue Produkt, dessen Ausbeute 45 % vom Gewichte der Ausgangssubstanz beträgt, fast analysenrein, aber noch schwach rot gefärbt. Um die kleine Menge Farbstoff, von dem das Cyanprodukt durchtränkt ist, zu entfernen, löst man es durch Erwärmen in ganz konzentrierter Salzsäure, fällt durch Zusatz von kaltem Wasser aus und krystallisiert die bedeutend entfärbte Verbindung aus Alkohol, in dem sie sich in der Kälte schwer löst, um. Sie stellt dann ein fast farbloses feines Pulver dar und schmilzt, je nach der Geschwindigkeit des Anwärmens, bei 190—193°.

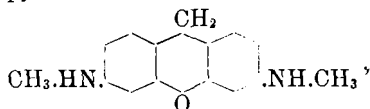
0.1322 g Sbst.: 0.3408 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O. — 0.0738 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 70.31, H 4.86, N 19.31.

Gef. » 70.31, » 5.30, » 19.50.

In verdünnten Säuren ist das Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon ganz unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auch von warmer konzentrierter Salzsäure wird es, wie oben erwähnt, aufgenommen.

Gegen saure Verseifungsmittel ist die Verbindung recht beständig; so z. B. stellten wir fest, daß sie nach 5-stündigem Erwärmen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade nahezu quantitativ zurückgewonnen werden konnte; nach 18-stündigem Erwärmen betrug die unverseifte Menge noch 50 %. Viel schneller verläuft die Verseifung mit alkoholischem Alkali: auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein erst klebriger, beim Stehen bald festwerdender Niederschlag ab, der sich am Licht intensiv rot färbt und im wesentlichen aus dem kürzlich von Biehringer<sup>1)</sup> beschriebenen Dimethyl-formoleukopyronin:



bestehen dürfte: wir haben ihn nicht näher untersucht. Während Leukopyronin in saurer Lösung mit den kleinsten Mengen Eisenchlorid

<sup>1)</sup> A. 391, 308 [1912].

oder Natriumnitrit unter intensiver Rotfärbung und Pyroninbildung reagiert, verhält sich das Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon völlig indifferent: auch bei mehrstündigem Stehen der mit  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{NaNO}_2$  versetzten salzsauren Lösungen konnte unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Nimmt man Chromsäure als Oxydationsmittel, so wird die Methylenbrücke in Carbonyl verwandelt und in recht glatter Reaktion

#### Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon (XII)

gebildet. Zur Darstellung empfiehlt es sich, mit kleinen Mengen zu arbeiten und in folgender Weise zu verfahren: 2 g Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon werden warm in 20 ccm Eisessig gelöst und auf einmal mit einer Lösung von 3 g Chromtrioxyd in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig versetzt. Es erfolgt eine heftige Reaktion, und es tritt sehr bald Grünfärbung an Stelle der Dunkelrotfärbung auf. Man läßt erkalten, wobei sich schon ein Teil des Oxydationsprodukts in feinen Nadeln abscheidet, verdünnt mit viel kaltem Wasser und läßt zur Vervollständigung der Abscheidung 5 Stunden stehen. Dann filtriert man die grau gefärbte Masse ab, trocknet, löst in möglichst wenig heißem Eisessig, läßt langsam erkalten, saugt die in Form schöner gelber Nadeln abgeschiedene Verbindung ab und befreit durch Waschen mit wenig Eisessig von etwas anhaftender roter Mutterlauge. Die Ausbeute an dem reinen Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon beträgt im Mittel 65 %. Die Verbindung schmilzt, nachdem sie im Vakuum bei  $120^\circ$  getrocknet worden ist, bei  $274^\circ$ , ist in Petroläther und Äther völlig, in Alkohol und Chloroform nahezu unlöslich, löst sich sehr schwer in Benzol, leichter in Nylol, verhältnismäßig am leichtesten in Eisessig.

0.1257 g Sbst.: 0.3091 g  $\text{CO}_2$ , 0.0465 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 67.10, H 3.91.

Gef. » 67.06, » 4.14.

Während das Tetramethyl-diaminoxanthon sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos mit himmelblauer Fluoreszenz löst, wird das cyanierte Keton mit gelber Farbe und schwach grünblauer Fluoreszenz aufgenommen.

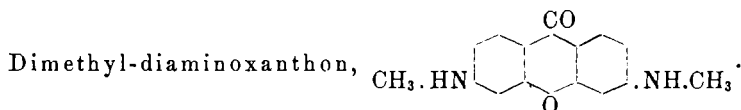
Das darin zweifellos enthaltene Oxoniumsulfat konnte ebenso wenig isoliert werden, wie das Oxoniumchlorid, das sich zweifellos in der mit konzentrierter Salzsäure entstehenden gelben Lösung bildet. Setzt man aber konzentrierte Eisenchloridlösung zu, so fällt das gelbe Ferridoppelsalz aus, das nach dem Absaugen und Trocknen bei  $142^\circ$  schmilzt und sich rein erweist.

0.0841 g Sbst.: 0.0139 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.0971 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$ . Ber. Fe 11.11, Cl 28.17.

Gef. » 11.56, » 28.56.

Es wird durch Wasser natürlich zersetzt.



Das cyanierte Xanthon läßt sich wie das cyanierte Xanthen durch Säuren nur sehr schwer verseifen: so stellten wir z. B. fest, daß beim 6 Stunden langen Erwärmen mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade 80 % unverändert bleiben und durch Zusatz von Wasser rein wiedergewonnen werden können, während nur 20 % in Dimethyl-diaminoxanthon übergehen. Leichter kann man diese neue disekundäre Base fassen, wenn man Alkali zur Verseifung benutzt: man übergießt 1 Tl. Cyanketon mit einer Lösung von 4 Tln. Natriumhydroxyd in 40 Tln. Alkohol und kocht auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Beim Abkühlen der gelben Lösung findet schon Abscheidung eines Teiles des Verseifungsproduktes statt, vervollständigt wird sie durch Zusatz von Wasser. Das in gelblichen Flocken abgeschiedene Diamin, dessen Ausbeute so gut wie quantitativ ist, wird nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert und im Vakuum bei 120° getrocknet. Es schmilzt dann bei 235°.

0.1058 g Sbst.: 0.2735 g  $\text{CO}_2$ , 0.0505 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1067 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 751 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 70.82, H 5.51, N 11.02.

Gef. » 70.50, » 5.34, » 11.07.

Das Dimethyl-diaminoxanthon löst sich leicht in Alkohol und Chloroform mit prachtvoll violetter Fluoreszenz. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt dieselbe himmelblaue Fluoreszenz wie die des Tetramethyl-diaminoxanthon. Ziemlich schwer löst es sich in verdünnten Säuren (Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure): diese gelben Lösungen zeigen eine intensive grüne Fluoreszenz.

Das Chlorhydrat erhält man rein, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit ätherischer Salzsäure versetzt: es fällt dann, indem die violette Fluoreszenz in eine prachtvoll grüne übergeht, fast sofort als gelbrotes Krystallmehl aus, das nach dem Waschen mit Äther bei 215° schmilzt und wie das salzsaure Salz des Tetramethyl-diaminoxanthon 1 Mol. Salzsäure enthält.

0.1224 g Sbst.: 0.2796 g  $\text{CO}_2$ , 0.0567 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0150 g Cl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 61.96, H 5.16, Cl 12.22.

Gef. » 62.30, » 5.18, » 12.26.



Das schwer lösliche Platinsalz schmilzt bei 225°.

Die Nitrosoverbindung fällt in saurer Lösung in fast farblosen Flocken aus, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die Dicyanverbindung und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 235°.

0.0732 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 17.95. Gef. N 18.15.

Die Acetylverbindung kann durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser, Abstumpfen mit Ammoniak und Stehenlassen in feinen Flocken gewonnen werden, die in Äther unlöslich, in Alkohol mit blau-grüner Fluorescenz löslich sind. Schmp. 178°.

0.1018 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ . Ber. N 8.28. Gef. N 8.39.

Die

Reduktion des Dicyan-dimethyl-diaminoxanthons zum entsprechenden Xanthydrol wurde zuerst nach dem für das Xanthon von R. Meyer und Saul<sup>1)</sup> ausgearbeiteten Verfahren mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung versucht: schon die ersten Vorversuche zeigten uns aber, daß, wie zu befürchten war, die Cyangruppen verseift werden, bevor noch eine energische Reaktion einsetzt. Auch in saurer Lösung werden die Cyangruppen leider sehr leicht angegriffen, so daß wir bei der Unmöglichkeit, das Reduktionsprodukt mit völlig intakten Cyangruppen zu isolieren, diese Versuche schließlich als aussichtslos aufgeben mußten.

#### *meso*-Chlor-pyronin (XV).

Wird eine Lösung von Tetramethyl-diaminoxanthon in Benzol mit 1 Mol. Oxalylchlorid in Benzol versetzt, so tritt momentan Dunkelrotfärbung und Abscheidung eines flockigen carminroten Stoffes ein, die nach dreistündigem Stehen als beendet angesehen werden kann. Man saugt ab, wäscht mit Benzol gut aus und trocknet im Vakuum bei 70°. Die Verbindung stellt ein dem Fuchsin ähnliches braunrotes Pulver mit dunkelgrünem Glanz dar, schmilzt bei 226° und entsteht aus dem Ausgangsketon durch Eintritt zweier Chloratome für ein Sauerstoffatom.

0.1138 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1006 g Sbst.: 0.0210 g Cl.

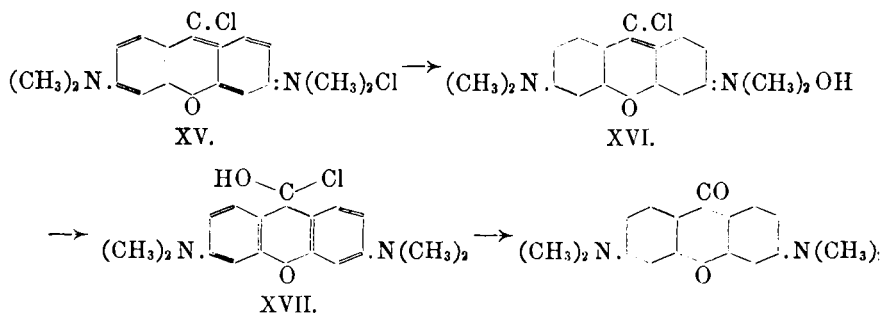
$C_{17}H_{18}ON_2Cl_2$ . Ber. Cl 21.07, N 8.31.

Gef. » 20.87, » 8.61.

Ihre Bildung erfolgt auch in verdünntester Lösung so schnell, daß schon mit Spuren Tetramethyl-diaminoxanthon versetztes Benzol

<sup>1)</sup> B. 26, 1276 [1893].

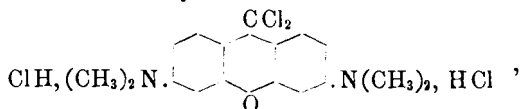
auf Zusatz eines Tropfens Oxalylchlorid momentan eine rote Farbe annimmt; die Abscheidung des roten Niederschlags erfolgt bei dieser Verdünnung natürlich erst allmählich. Langsamer verläuft die Umsetzung, wenn man statt Oxalylchlorid eine Toluollösung von Phosgen anwendet. — Das neue Produkt löst sich leicht in Chloroform und — fast ohne Rückstand — in Wasser. Die carminrote Farbe der Lösung, die der des Pyronins sehr ähnelt, nur keine rotgelbe Fluoreszenz aufweist, ändert beim Stehen in der Kälte ihre Nuance — im Gegensatz zum analogen Produkt aus Tetramethyl-diaminobenzophenon (Staudinger l. c.) — nicht merklich; auch die violettrote Farbe, mit der sie Wolle anfärbt, erweist sich — gleichfalls im Gegensatz zum Produkt aus dem Michlerschen Keton — als ziemlich beständig. Damit steht im Einklang, daß es in der Kälte gelingt, annähernd die Hälfte des Chlors (mit einem Fehler von etwa + 1.2 %) auszufällen, ohne die Farbe der Lösung merklich zu ändern. Erst beim Kochen, oder schneller auf Zusatz von Alkali, findet Entfärbung unter Rückbildung des Tetramethyl-diaminoxanthons statt. Die Reaktion:



scheint sehr schnell zu verlaufen, denn die Bildung der Chinonbase (XVI.), die ähnlich dem Chlorid (XV.) stark gefärbt sein sollte, haben wir nicht wahrnehmen können. Aus dem Filtrat vom Tetramethyl-diamino-xanthon konnte bei einem quantitativ durchgeführten Versuch das gesamte, im Ausgangsprodukt enthaltene Chlor durch Fällen mit Silbernitrat isoliert werden.

Versetzt man die wäßrige Lösung des *meso*-Chlorpyronins mit konzentrierter Salzsäure, so geht die Farbe in ein helleres Rot über, indem wahrscheinlich auch der zweite Stickstoff Chlorwasserstoff bindet. Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in die carminrote Chloroformlösung, so findet Aufhellung und Abscheidung von nur schwach rötlich gefärbten Flocken statt. Sie sind so ungemein zer-

fließlich, daß eine Entscheidung darüber, ob hier das Chlorhydrat des Pyronins oder das Dichlorhydrat des Ketochlorids:



was wir für wahrscheinlicher halten, nicht getroffen werden konnte.

Mit tertiären Basen, wie Dimethylanilin, setzen sich Chloroform-Lösungen des *meso*-Chlorpyronins leicht um. Die so entstehenden Farbstoffe, die zugleich zur basischen Triphenylmethan- und zur Pyroninreihe gehören, sollen in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Dicyan-dimethyl-diaminoxanthon und Oxalylechlorid mußten wegen der Schwerlöslichkeit des Cyanids in Benzol in Xylol in Reaktion gebracht werden. Beim Zusammenbringen findet lediglich eine Gelbfärbung der Lösung unter nur geringer Abscheidung eines festen Stoffes statt. Auch nach 3-stündigem Erwärmen bis auf 120° ist die Umsetzung noch lange nicht vollständig. Der Rohrinhalt wurde ohne Rücksicht auf das abgeschiedene feste Produkt mit Petroläther versetzt, der gelbliche Niederschlag, der an der Luft leicht schmierig wird, schnell abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Er zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt (230—235°) und eine zwischen dem Ausgangsprodukt ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ , ber. C 67.10, H 3.91) und dem Ketochlorid ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{Cl}_2$ , ber. C 56.82, H 3.34, Cl 19.78) liegende Zusammensetzung (gef. C 60.9, H 4.3, Cl 9.6), so daß zweifellos ein Gemisch der beiden vorlag. In Berührung mit Wasser — und das war der springende Punkt des Versuchs — konnte kein Auftreten einer Färbung wahrgenommen werden. Beim Schütteln bildete sich schnell die reine Ausgangsverbindung zurück, während das Wasser sauer wurde und Chlorwasserstoff aufnahm.

### 88. Robert Behrend: Über die Konfiguration der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure. Vorläufige Mitteilung.

(Eingegangen am 4. April 1916.)

Nachdem die Muconsäure ein verhältnismäßig leicht zugänglicher Stoff geworden ist<sup>1)</sup>, haben wir versucht, durch Oxydation ihre Konfiguration zu ermitteln und zugleich eine Synthese von Zuckersäuren durchzuführen.

<sup>1)</sup> A. 394, 242.