Zur Kenntniss der Auramine;

von

A. Stock.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.)

1. Theoretischer Ueberblick.

Unter den Produkten der Einwirkung von Aminen auf das Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons sind bisher nur diejenigen primärer¹⁾ und tertiärer²⁾ Basen näher bekannt gewesen. Von secundären Aminen waren in dieser Beziehung nur einige rein aromatische³⁾ untersucht. Während nun diese ähnlich den tertiären Basen Triphenylmethanfarbstoffe bilden, indem das zur Imidgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom in Reaction tritt, wirkt bei den übrigen secundären Aminen der Imidwasserstoff ein unter Bildung von Produkten, die den durch Einwirkung primärer Basen entstehenden Auraminen sowohl in physikalischen als chemischen Eigenschaften so ähnlich sind, dass eine Einordnung derselben in die Auraminreihe nahe liegt. Dies ist jedoch bei der seither angenommenen Constitution der Auramine als Imide⁴⁾ des Tetramethyldiamidobenzophenons unmöglich, da sie nur einfach substituirte Derivate zulässt. Eine andere Ansicht über ihre Structur, die auch die Existenz von zweifach substituirten Derivaten erklärt, ergibt sich nun, wenn man von den erwähnten Reactionsprodukten secundärer Amine auf das Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid ausgeht.

Wirkt auf letzteres Chlorid ein solches Amin ein, so tritt, wie unten gezeigt werden wird, nur ein Molekül der Base mit einem Molekül des Chlorids in Reaction; die entstehende Verbindung ist chlorhaltig. Die Einwirkung erklärt sich am einfachsten nach folgender Gleichung, wobei für das Ketonchlorid die Formel zu Grunde gelegt sei, welche man wegen seiner Farbstoffnatur vorgeschlagen hat⁵⁾:

¹⁾ Ber. 17, Ref. 452 (D. R. P. 29060).

²⁾ Das. Ref. 339 (D. R. P. 27789). ³⁾ Das. Ref. 339 (D. R. P. 27789).

⁴⁾ Das. 20, 2844 u. 3263.

⁵⁾ R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. 2. Aufl. S. 83.

Dieser Vorgang ist ganz analog der Bildung des Hexamethylviolett's aus demselben Chlorid und Dimethylanilin, mit dem Unterschied, dass im ersten Fall der Imidwasserstoff, im zweiten ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in Reaction tritt:

Aus obiger Constitutionsformel der zweifach substituirten Auramine ergibt sich für das Auramin, resp. dessen Monoderivate folgende Structur. (Unter Auramin kurzweg ist im Folgenden immer das nicht substituirte Auramin verstanden.)

Die Reactionen der Auramine ergeben sich aus diesen Formeln ebenso gut wie aus den seither angenommenen. Die Entstehung der Basen aus den Farbstoffen durch Alkalien oder Ammoniak erklärt sich so, dass zunächst den Carbinolbasen der Triphenylmethanfarbstoffe entsprechende Körper entstehen, die unter Wasserabspaltung in die thatsächlich beobachteten Basen, die Imidbasen genannt seien, übergehen.

Mit Säuren findet zunächst eine Aufspaltung der Imidgruppe der Base statt; die so entstandene Verbindung geht wieder ganz wie in der Triphenylmethanreihe in den eigentlichen Farbstoff über.

Zugleich giebt die Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffen, von welchen sich die Auramine nach dieser Annahme durch Ersetzung eines Benzolkerns gegen eine Amidgruppe unterscheiden, eine weit bessere Erklärung des Farbstoffcharakters dieser Körper als die alte Constitutionsformel, nach der aus der ungefärbten Imidbase durch einfache Salzbildung ohne eine Structuränderung ein Farbstoff entstehen sollte.

Die Richtigkeit der im Vorstehenden gemachten, theoretisch durchaus wahrscheinlichen Annahme über die Constitution der Auramine wurde experimentell bestätigt durch den in nachbeschriebenen Versuchen geführten Nachweis des Vorhandenseins eines Amidwasserstoffatoms im Phenylauramin.

Ausser der im Vorstehenden angenommenen Structurformel der Triphenylmethanfarbstoffe kommen für dieselben und somit für die Auramine noch zwei andere in Betracht.

Nietzki¹⁾ leitet die Triphenylmethanfarbstoffe von den Chinonen ab und giebt ihnen folgende Structur:

Die entsprechende Formel für Auramin wäre:

Aus neuester Zeit liegt eine von Rosenstiehl²⁾ versuchte nähere Begründung der zuerst von Hofmann³⁾, dann von

¹⁾ Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 2. Aufl. S. 88.

²⁾ Compt. rend. (1893) 116, 194.

³⁾ Ber. 18, 770.

Richter¹⁾ ausgesprochenen Ansicht vor, wonach die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe Ester der Carbinolbasen sind. Es wäre dann folgendes die Structurformel für Hexamethylviolett, resp. Auramin:

2. Acetylphenylauramin.

Ein Theil durchaus trocknes Phenylauramin, das nach der Angabe Fehrmann's²⁾ hergestellt war, wurde mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat in einem Kölbchen mit Chlorcalciumrohr solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich eine Probe des Produktes in Wasser mit violettblauer Farbe löste. Es wurde nun die ganze Masse in kleinen Portionen in Wasser eingetragen und möglichst vertheilt, da ein Zusammenballen die Ausbeute sehr beeinträchtigt. Aus der filtrirten Lösung wurde durch Zusatz von Rhodankalium und Chlorzink sowie Versetzen mit Kochsalz die in Kochsalzlösung sehr schwer lösliche Rhodanzinkdoppelverbindung des Farbstoffes ausgeschieden. Der Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet, in Chloroform gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Meistens ballte sich der ausgefällte Körper zu einer amorphen Masse zusammen, die nach dem Festwerden fein gepulvert und im Vacuum getrocknet wurde. Er bildet dann ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver.

Wie alle bis jetzt bekannten substituirten Auramine krystallisirt die Verbindung nicht. Auch im Uebrigen besitzt sie vollständig Auramincharakter. Erwärmen mit Salzsäure zersetzt den Farbstoff schnell, langsamer geht die Zersetzung schon bei anhaltendem Erhitzen in wässriger Lösung vor sich. Dabei schieden sich Blättchen von Tetramethyldiamidobenzophenon aus, die den für diesen Körper angegebenen Schmelzpunkt (173°) zeigten. Die filtrirte salzsaure Flüssigkeit färbte einen Fichtenspan gelb. Durch Diazotiren des so nachgewiesenen Anilins und Combiniren mit Resorcin oder Naphtol

¹⁾ Ber. 21, 2477.

²⁾ Das. 20, 2850.

entstanden Azofarbstoffe. Durch Schütteln mit Silbercarbonat wurde die Flüssigkeit von Rhodanwasserstoff und Salzsäure befreit. Das Filtrat gab dann mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwand. Zugleich hatte sich weisses Chlorsilber ausgeschieden. Beim Erwärmen schied die Flüssigkeit allmählich schwarzes Silber aus. Sie enthielt offenbar essigsäures Silber. Die gleiche Spaltung in Tetramethyldiamidobenzophenon, Anilin und Essigsäure erleidet der Körper beim Erwärmen mit Alkalien. In der Kälte bringt Alkali zunächst einen bläulich-weissen Niederschlag hervor, der auf Zusatz von Essigsäure wieder mit blauer Farbe in Lösung geht und wohl die Carbinolbase des Acetylphenylauramins ist. Wird aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit erwärmt, so tritt beim Ansäuern nicht eine blaue, sondern die gelbrothe Farbe des Phenylauramins auf. Bei genügend langem Erwärmen wird die Zersetzung eine vollständige. Es wurde versucht, die Menge des durch Spaltung entstehenden Ketons und der Essigsäure zu bestimmen. Eine abgewogene Menge des Farbstoffs wurde durch Erhitzen mit Barytwasser zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und im Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd gefällt. Die Lösung enthielt dann Baryumrhodanat und Baryumacetat. Die Rhodanwasserstoffsäure wurde durch Silbernitrat gefällt und auf einem bei 110° getrockneten Filter gewogen. Die in Lösung befindliche Barytmenge wurde als Baryumsulfat bestimmt. Aus der Differenz des Gesamtbaryums und der dem Rhodanwasserstoff entsprechenden Menge desselben wurde die Essigsäure berechnet. Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde als solches auf einem bei 110° getrockneten Filter gewogen.

Die Analyse ergab Zahlen, die angenähert der Formel

entsprechen. Bei der Unmöglichkeit, den Körper zu reinigen, sind die Abweichungen nicht zu gross:

	Gefunden:	Berechnet für vorstehende Formel:
C	48,8	48,2 %
H	5,3	5,2 „
N	12,3	12,1 „
Zn	9,0	9,3 „
Keton	37,8	38,4 „
HCNS	24,0	25,4 „
Essigsäure	6,5	8,6 „

Die bedeutende Abweichung bei den Zahlen der Essigsäure erklärt sich zum Theil wohl daraus, dass sie aus der Differenz zweier Bestimmungen gefunden wurde, wobei eine Anhäufung der Fehler möglich ist.

Wie hier offenbar eine Acetylgruppe eingetreten war, so ist es auch möglich, durch Erhitzen von Phenylauramin mit Jodmethyl eine Methylgruppe einzuführen. Das Phenylauramin wurde mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Rohr 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Produkt wurde dann so lange in einer Porzellanschale auf dieselbe Temperatur erwärmt, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden war. Nunmehr wurde der Körper durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt. Es blieb ein Körper zurück, der nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons zeigte (173°). Mit dem Wasserdampf ging ein gelbliches Oel über vom Geruch des Methylanilins. Wurde die salzsaure Lösung desselben mit Kaliumnitrit versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterliess derselbe beim Verdunsten ein gelbes Oel, das den Geruch des Nitrosamins des Methylanilins besass und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigte. Von noch beigemischtem Anilin wurde das Methylanilin nach Hinsberg¹⁾ getrennt. Das Benzolsulfamid zeigte denselben Schmelzpunkt wie das aus Methylanilin dargestellte Amid. Er stimmte auch mit dem von Beckmann und Fellrath²⁾ angegebenen überein (79°). Es hatte sich also aus dem Phenylauramin und Jodmethyl das nachbeschriebene Methylphenylauramin gebildet.

3. Methylphenylauramin.

Bei der Einwirkung von Methylanilin auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid, welche am einfachsten in der Weise eingeleitet wird, dass man molekulare Mengen von Methylanilin, Tetramethyldiamidobenzophenon und Phosphoroxchlorid, mit Benzol verdünnt, längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, erhält man eine gelbrothe, grün schillernde Masse, die nach

¹⁾ Ber. 23, 2962.

²⁾ Ann. Chem. 273, 23.

dem Auswaschen mit Benzol und Aether und nach dem Trocknen im Vacuum ein hellrothes, amorphes Pulver bildet. In krystallisirtem Zustand konnte dasselbe nicht erhalten werden. Die Analyse zeigte, dass folgende Umsetzung erfolgt war:

	Gefunden:	Berechnet für diese Formel:
Cl	16,47	16,54 %
N	9,6	9,77 „
Ein zweites Präparat enthielt 16,5 % Cl.		

Der Körper ist in Chloroform, Alkohol und Wasser löslich. In beiden letzteren Lösungsmitteln tritt bald Entfärbung ein, in Wasser unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Versetzt man die entfärbte wässrige Lösung mit Natronlauge und destillirt im Wasserdampfstrom, so lässt sich dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether Methylanilin entziehen, das durch den Geruch und durch die Chlorkalkreaction zu erkennen ist. Der feste Körper, der sich aus der Lösung des Farbstoffes ausgeschieden hatte, zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Aussehen sowie den Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidbenzophenons (173°); auch das Pikrat zeigte den von Fehrmann¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt. Das Methylphenylauramin hatte sich also in wässriger Lösung in das Keton und das Amin gespalten, aus denen es entstanden war.

Der Grund dieser leichten Spaltung, der bei den übrigen Auraminen nur bei Gegenwart einer freien Mineralsäure so rasch eintritt, ist wohl darin zu suchen, dass der Körper, der nach der Analyse ein zweisäuriges Salz ist, ähnlich wie dies auch die mehrsäurigen Salze anderer Farbbasen thun, in wässriger Lösung freie Salzsäure abspaltet, unter deren Einfluss die Zersetzung eintritt. Versetzt man daher, um das Auftreten von Salzsäure zu verhüten, die Lösung mit Natrium-

¹⁾ Ber. 20, 2846.

acetat, so ist sie nicht unbeständiger als die anderer Auramine. Durch einen Ueberschuss von Chlorzink wird ein hellrother, amorpher Niederschlag gefällt, der die Chlorzinkdoppelverbindung des Farbstoffs ist. Sie ist in Wasser leicht, in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Kochsalz- und Chlorzinklösung schwer löslich und kann daher durch diese Mittel aus ihren wässrigen Lösungen ausgeschieden werden. Tannirte Baumwolle wird gelbroth angefärbt.

Da der Farbstoff stets durch anhaftendes Chlorzink verunreinigt war, aber nur durch Fällen aus seinen Lösungen erhalten werden konnte, so wurde bei der Analyse das Verhältniss des Kohlenstoff- zum Stickstoffgehalt festgestellt, das von der Menge des mit dem Farbstoff verbundenen Chlorzinks unabhängig ist. Es entspricht folgender Formel:

	Gefunden:	Berechnet für obige Formel:
Kohlenstoff	6,87	6,86 %.
Stickstoff		

Leitet man in die Lösung des Methylphenylauramins in Chloroform trocknes Ammoniakgas ein, so geht die gelbrothe Farbe der Lösung in braungelb über. Nach dem Verjagen des Chloroforms kann dem Rückstand durch Aether Methylanilin entzogen werden, das auf die oben erwähnte Weise nachgewiesen wurde. Der in Aether unlösliche Theil krystallisirt aus warmem Wasser oder Alkohol in den goldgelben Blättchen des salzsauren Auramins. Zur Identificirung mit diesem Körper wurden die Schmelzpunkte des Chlorhydrats, des Pikrats und der freien Base bestimmt. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden:	Angegeben:
Schmelzp. des Chlorhydrats	260° (unt. Zersetz.)	265°—280° (unt. Zersetz.)
„ „ Pikrats	233°—236° (undeutl.)	230°—236° (undeutl.)
„ der Base	136°	136°.

Die Schmelzpunkte für das Chlorhydrat und Pikrat sind die von Fehrmann¹⁾, derjenige der Base der von Gräbe²⁾

¹⁾ Ber. 20, 2848 u. 2850.

²⁾ Das. S. 3264.

angegebene. Für den Schmelzpunkt des Chlorhydrats führt letzterer 267° an.

Eine Stickstoffbestimmung der Base ergab 15,8% Stickstoff, während die Rechnung 15,7% fordert.

Ausserdem zeigte der Körper sonst alle Eigenschaften des salzsauren Auramins. Tannirte Baumwolle wurde reingelb angefärbt, durch freie Salzsäure wurde beim Erwärmen die gelbe Lösung schnell entfärbt unter Abscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon.

Wie durch freie Mineralsäuren, so tritt beim Methylphenylauramin auch durch Alkali Zersetzung in Keton und Methylanilin ein.

Ursache dieses auch bei den anderen zweifach substituirten Auraminen beobachteten Verhaltens, das von dem der einfach substituirten abweicht, ist wohl der Umstand, dass bei jenen die Bildung einer Imidbase unmöglich ist. Es tritt daher folgender Vorgang ein:

Es ist diese Spaltung selbst in der Kälte schon in sehr kurzer Zeit vollendet.

Wässriges Ammoniak wirkt grösstentheils wie Alkali unter Spaltung in Keton und Methylanilin; daneben entstehen geringe Mengen von Auraminbase.

Wie die übrigen Auramine kann das Methylphenylauramin auch durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzophenon mit der salzsauren Base und Chlorzink erhalten werden.

Identisch mit dem aus Keton und Methylanilin hergestellten Methylphenylauramin ist ein nach einem Patent der „Höchster Farbwerke“¹⁾ entstehender Körper, der sich durch Condensation des Methylphenylamids der Dimethylamidbenzoësäure mit Dimethylanilin mittelst Phosphoroxchlorids bildet. Als Zwischenprodukt entsteht ein Amidchlorid,

¹⁾ Ber. 21, Ref. 768 (D. R. P. 44077).

dem wegen seines Farbstoffcharakters folgende Constitution zukommen dürfte:

Dieses wirkt auf Dimethylanilin unter Bildung von Methylphenylauramin.

Eine Isolirung des nicht näher untersuchten Amidchlorids ist nicht nöthig, vielmehr können beide Operationen vereinigt werden. Man erwärmt ein Gemisch des Amids mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbad in einem Kölbchen mit Chlorcalciumrohr. Ein Zutritt von Feuchtigkeit ist deshalb zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des gebildeten Auraminderivates in Methylanilin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten wird, das sich nun mit Dimethylanilin zu Krystallviolett condensirt.

Nach Beendigung der Reaction bildet das Einwirkungsprodukt eine gelbrothe, metallisch grün schimmernde Schmelze, die je nach einem kleineren oder grösseren Ueberschuss von Dimethylanilin mehr oder weniger fest ist. Sie wird in wenig Alkohol, dem man etwas Natriumacetat zugesetzt hat, gelöst, und die Lösung mit Wasser versetzt. Nachdem von dem Ungelösten und dem ausgeschiedenen Dimethylanilin klar abfiltrirt ist, fällt man den Farbstoff durch einen Ueberschuss von Chlorzink als Chlorzinkdoppelverbindung. Diese stimmt in jeder Beziehung mit der oben beschriebenen des Methylphenylauramins überein. So wird der Farbstoff durch freie Säuren und Alkalien in Keton und Methylanilin gespalten und liefert mit Ammoniak Auramin, wie es für diesen Körper schon in dem betreffenden Patent angegeben ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
<u>Kohlenstoff</u>	6,77	6,86 %.
<u>Stickstoff</u>		

Je nach dem angewandten Amid der Dimethylamido-benzoesäure können so die verschiedensten einfach und zweifach substituirten Auramine erhalten werden. Das Dimethylanilin kann dabei durch ein anderes tertiäres Amin ersetzt werden.

Auch Auramine mit zwei aromatischen Substituenten, die im Allgemeinen nicht aus dem Keton und dem betreffenden Amin erhalten werden können, sind nach dieser Methode darstellbar. Eine ganze Reihe solcher Condensationsprodukte, die als Auraminderivate zu betrachten sind, werden in dem erwähnten Patent aufgezählt.

4. Diphenylauramin.

Diphenylauramin entsteht durch Condensation von Dimethylamidobenzodiphenylamid mit Dimethylanilin. Die Ausführung der Operation, sowie die Isolirung ist ganz wie oben beim Methylphenylauramin angegeben wurde. Die so gewonnene Chlorzinkdoppelverbindung des Farbstoffs zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Methylphenylauramin. Im chemischen Verhalten ist nur der Unterschied, dass die Spaltung durch Alkali in Tetramethyldiamidobenzophenon und Diphenylamin bedeutend langsamer verläuft. Ebenso ist die Einwirkung von Ammoniak träger. Durch wässriges Ammoniak tritt fast nur Spaltung in Keton und Amin ein; nebenbei entstehen nur Spuren von Auramin, die sich beim Ansäuern der zersetzten Lösung durch Gelbfärbung zu erkennen geben. Die Lösung des Farbstoffs selbst ist dunkelkarmoisinroth und färbt tannirte Baumwolle mit dieser Farbe an. Es wurde wieder das Verhältniss von Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt bestimmt:

	Gefunden:	Berechnet:
<u>Kohlenstoff</u>	8,19	8,29 %.
<u>Stickstoff</u>		

Während man zur Darstellung des Diphenylauramins nur von dem Amid ausgehen kann, geben Derivate des Diphenylamins, in denen beide Parastellen zur Imidgruppe besetzt

sind, wie Tetramethyldiamidodiphenylamin und Ditolylamin, auch bei der Einwirkung auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid Auraminfarbstoffe. Dieselben sind in jeder Beziehung dem Diphenylauramin ähnlich. Durch Säuren und Alkalien tritt Spaltung ein. Trocknes Ammoniak liefert Auramin unter Abspaltung von Tetramethyldiamidodiphenylamin, resp. Ditolylamin.

5. Pentamethylenauramin.

Dieses Auramin wurde durch Einwirkung von Piperidin auf das Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons erhalten. Da Piperidin auf Phosphoroxychlorid heftig einwirkt, so ist es nicht möglich, bei der Darstellung so zu verfahren wie bei den bereits erwähnten Auraminen, nämlich ein Gemisch des Ketons und des Amins mit Phosphoroxychlorid zu erwärmen. Es ist vielmehr nöthig, das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Tetramethyldiamidobenzophenon entstehende Ketonchlorid durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther zu isoliren. Das Chlorid wird dann wieder in möglichst wenig Chloroform gelöst und nach und nach soviel Piperidin zugesetzt, dass die blaue Farbe des Chlorids vollständig in eine gelbbraune übergeht; man erwärmt dann noch bis zur Verjagung des Chloroforms auf dem Wasserbad. Der Farbstoff wird nun in Wasser gelöst, filtrirt und durch Chlorzink als Zinkdoppelverbindung ausgefällt. Verdünnte Lösungen des Pentamethylenauramins in Wasser sind gelb, concentrirte gelbbraun gefärbt. Auf tannirter Baumwolle wird der Farbstoff mit rein gelber Farbe fixirt. Mit der grösseren Basicität des Amidrestes ist gegen das Methylphenyl- und das Diphenylderivat zugleich die Reactionsfähigkeit gegen Alkali und Ammoniak gewachsen. Eine wässrige Lösung wird durch Alkali schon in wenigen Secunden vollständig zersetzt unter Ausscheidung von Tetramethyldiamidobenzophenon; zugleich tritt Piperidingeruch auf. Dem äusseren Anschein nach wirkt wässriges Ammoniak gerade so. Der ausgeschiedene Körper zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons, sondern den der Base des Auramins (136°). Auch der Schmelzpunkt des Pikrats stimmte mit dem von Fehrmann für Auraminpikrat angegebenen überein.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden:	Berechnet für die Base des Auramins:
N	15,85	15,7 %.

Das Pentamethylenauramin hatte also schon in wässriger Lösung ganz glatt den Piperidinrest gegen die Amidogruppe ausgetauscht.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung seien in folgenden Sätzen kurz zusammengefasst:

Die Auramine leiten sich von den Triphenylmethanfarbstoffen dadurch ab, dass einer der Benzolkerne durch eine Amidgruppe ersetzt wird.

Die Farbe hängt von der Basicität des eingetretenen Amidrestes ab. Sie ist bei stark basischen gelb und geht mit der Abnahme der Basicität durch Gelbroth in Roth über. Durch Einführung eines Säurerestes geht die Farbe in Violettblau über.

Zweifach substituirte Auramine werden ausser durch Säuren auch durch Alkalien in Keton und Amin gespalten.

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak wird der Amidrest unter Abspaltung des betreffenden secundären Amins durch die Gruppe NH_2 ersetzt.

Wässriges Ammoniak wirkt theils wie Alkali, theils wie trocknes Ammoniak. Letztere Reaction tritt um so mehr in den Vordergrund, je basischer der Amidrest des betreffenden Auramins ist.

Giessen, im März 1893.