Die Konstitution des Auramins;

von *Leopold Semper*.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingelaufen am 25. Februar 1911.)

Für den von Caro und Kern 1883 entdeckten gelben Farbstoff *Auramin*¹⁾, das Chlorhydrat einer farblosen Base

sind zwei verschiedene Formeln aufgestellt worden, die beide seinen Farbcharakter gut zu erklären scheinen und zwischen denen auch heute noch keine endgültige Entscheidung getroffen ist:

und

Nach der älteren, von Fehrmann²⁾ und Graebe³⁾ gleichzeitig aufgestellten Formel I würde der Farbstoff aus der zugehörigen Base ohne Umlagerung entstehen. Die Formel stützt sich vor allem auf die von Graebe aufgefundene große Ähnlichkeit des Auramins mit den hellgelb gefärbten Salzen anderer Benzophenonimine⁴⁾, bei denen irgendwelche Umlagerungen ausgeschlossen sind, wie beim Benzophenonphenylimin

¹⁾ D. R.P. 27889.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2847 (1887).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3260 (1887).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1681 (1899); **35**, 2615 (1902).

und führt die Färbung, wie bei diesen, auf die Anwesenheit einer chromophoren *Imingruppe* zurück.

Die Annahme dieser Formel stößt aber doch auf große Schwierigkeiten. Bekanntlich ist die Imingruppe ein ziemlich schwacher Chromophor, der nicht einmal dem Chinondiimin und seinen Salzen Farbe verleihen kann¹⁾, eine Tatsache, die ihren Entdecker, Willstätter, denn auch veranlaßte, Zweifel an der Richtigkeit der Graebeschen Formel zu äußern.²⁾

Hierzu kommt aber vor allem, daß dem intensiv gelben Farbstoff eine *völlig ungefärbte* Base³⁾ entspricht. Dieser Tatsache scheint sich viel besser die von Stock 1893 aufgestellte chinoide Formel⁴⁾ (II) anzupassen, die das Auramin in Parallele mit den Triphenylmethanfarbstoffen stellen würde. Wie bei diesen geht nach den Untersuchungen von Hantzsch und Osswald⁵⁾ die elektrische Leitfähigkeit auch beim Auramin auf Zusatz von Alkali nur langsam zurück, was, wie dort, auf eine

¹⁾ Willstätter und Pfannenstiel, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4607 (1904); K. A. Hofmann, Metzler und Lecher, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 181 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4606 (1904).

³⁾ Sorgfältig gereinigte Auraminbase ist, wie im Gegensatz zu den Angaben von Fehrmann und Graebe gezeigt wurde, *völlig farblos*, während die entsprechende Carbonylverbindung, das Michlersche Keton, auch in ganz reinem Zustande stets einen deutlichen Stich ins Gelbe zeigt (Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3262 [1887]). Also auch hier ist die Carbonylgruppe der Imingruppe als Chromophor überlegen, entsprechend der Regel von Willstätter und Pfannenstiel (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4606 [1904]). Vgl. Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2495 (1910). Die der Base gewöhnlich anhaftende gelbe Färbung rührt von oberflächlich gebildetem *Carbonat* her.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. **47**, 401 (1893); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 318 (1900). Dort auch weitere Gründe für die chinoide Formel; dagegen: Graebe, Ber. d. d. Ges. **32**, 1681 (1899); **35**, 2615 (1902).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 283 (1900).

bilde, welches sich langsam zum nichtleitenden Imin anhydriert¹⁾; doch kann dagegen wieder eingewendet werden, daß eine solche *allmähliche* Anhydrierung eines Ammoniumhydroxyds in wäßriger Lösung überhaupt ohne Analogie dastehen würde.

Es lassen sich also gewichtige Gründe für und gegen jede der beiden Konstitutionsformeln anführen.²⁾ Vorliegende Arbeit versucht, zwischen ihnen definitiv zu entscheiden.

Chinoide Auraminderivate.

Von den chinoiden Farbstoffen unterscheidet sich das Auramin, wie erwähnt, durch seinen nur gelben Farbton. Diesem Unterschied entspricht im sichtbaren Spektrum ein Gegensatz zwischen seiner *kontinuierlichen* Absorption im blauen und violetten Teil zu der *selektiven* jener Verbindungen. Von seinen nächsten Verwandten, den äußerst hygroskopischen und zersetzlichen Diphenylmethanfarbstoffen³⁾, zeichnet es sich ferner durch seine verhältnismäßige Beständigkeit deutlich ab.

Es wurde nun versucht, die Konstitutionsfrage dadurch zu lösen, daß einige einfache, zweifellos chinoide Derivate des Auramins dargestellt und mit der Muttersubstanz verglichen wurden. In Verfolgung einer vor 17 Jahren gemachten Beobachtung von Finkh und Schwimmer, daß Benzoylauramin sich mit tiefer Farbe in Säuren löst⁴⁾, gelang ganz allgemein der Nachweis, daß *acylierte Auraminbasen*,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2621 (1902).

²⁾ Vgl. Straus u. Bormann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 731 (1910).

³⁾ Albrecht, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3294 (1894); Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3971 (1909); Straus und Bormann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 728 (1910).

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. **50**, 433 (1894).

an und für sich hellgelb gefärbte Verbindungen¹⁾, durch Säuren, Metallhalogenide oder Halogenalkyle in tief blauviolette oder blaugrüne Farbsalze übergeführt werden. Von diesen wurden die Derivate des Acetylauramins näher untersucht. Die Salze entsprechen in ihrer tiefen Färbung, ihrer typisch selektiven Absorption, ihrer großen Unbeständigkeit, die bei dem Benzolsulfoderivat überhaupt die Isolierung des festen Salzes vereitelte, endlich durch ihre Fähigkeit, durch überschüssige Säure in helle, orangegelb gefärbte zweisäurige Salze überzugehen, völlig den übrigen chinoiden Diphenylmethanfarbstoffen, als deren Analoga sie also aufzufassen sind, z. B.

und

Der Übergang in die chinoide Form durch Säuren erfolgt bei Gegenwart und bei Ausschluß von Wasser, und zwar besonders beim Acetylauramin mit einer solchen Geschwindigkeit und Schärfe, daß man dieses geradezu als *Indicator* verwenden kann.³⁾

¹⁾ Es gelang nicht, die freien Verbindungen farblos zu erhalten wie ihre Muttersubstanz, die Auraminbase selbst. Es scheint also, daß in diesem Falle die Acylierung eine geringe Farbvertiefung hervorruft, während sie gewöhnlich farbaufhellend wirkt.

²⁾ Die Bildung dieser Farbsalze ist wohl so zu erklären, daß das primär gebildete normale Salz $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{N}\cdot\text{COCH}_3 \\ | \\ \text{HCl} \end{array}$ sich in ein Carbinolchlorid umwandelt: $\begin{array}{c} | \\ \text{ClC}-\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 \\ | \end{array}$, welches dann die chinoide Umlagerung erfährt.

³⁾ Das Acetylauramin kommt an Empfindlichkeit dem Phenolphthalein nahe und eignet sich wegen seines sehr bequemen Farbumschlages (Gelb: Blau) vor allem zum Titrieren schwach gefärbter Flüssigkeiten. S. experimentellen Teil S. 257.

Die tiefgefärbten Salze der Acylauramine sind in jeder Hinsicht verschieden von denen der Auraminbase selbst und ihren bisher bekannten (Methyl-Phenyl-usw.) Derivaten.¹⁾ Zwar erfolgt auch bei den letzteren durch die Substitution des Imidwasserstoffatoms eine Vertiefung des Farbtons (zum Orange bzw. Rot), doch hält sich diese nur in mäßigen Grenzen und ändert gar nichts an dem Charakter der Lichtabsorption, die sie nur etwas weiter nach Rot verschiebt.

In diese letztere Reihe *echter* Auraminabkömmlinge gehören auch die *Mono-, Di- und Trinitroderivate* des eben erwähnten *Phenylauramins*. Sie wurden dargestellt, um zu entscheiden, ob sich aus dem Auramin durch stärkere Belastung mit noch anderen negativen Resten als den Acylgruppen ebenfalls zweifellos chinoiderivate Derivate erhalten ließen; doch zeigten auch sie völlig den Typus der Auraminsalze sowohl in ihrer Beständigkeit, wie auch in ihrer kontinuierlichen, allerdings sehr weit nach dem Rot verschobenen Absorption.²⁾ Die fundamentale Verschiedenheit beider Typen geht aus umstehender Tabelle S. 240 klar hervor.

Durch die Darstellung und Untersuchung dieser neuen Gruppe zweifellos chinoider Salze der Auraminreihe ist nun die chinoider Struktur für das Auramin selbst so gut wie ausgeschlossen.

Es sind allerdings Fälle bekannt, in denen bloße Acetylierung bei Farbstoffen Farbvertiefung (von Violett zu Grün) bewirkt: bei den Tetra- und Pentamethylrosanilinen. Bei ihnen handelt es sich aber nur um eine, nicht einmal sehr erhebliche, Verschiebung der *schon vorher vorhandenen* selektiven Absorption, während hier durch die Acetylierung mit dem Umschlag von Gelb zu

¹⁾ Fehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2850 (1887); Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2618 (1902); Finkh und Schwimmer, Journ. prakt. Chem. 50, 403 (1894).

²⁾ Auffällig ist hier, wie viel tiefer die Dinitroverbindung gefärbt ist, als der entsprechende Trinitrokörper.

Blau eine sprunghafte Veränderung sämtlicher Eigenschaften erfolgt ist.

Damit bleibt für die gelben Auraminsalze nur die von Graebe für richtig gehaltene Iminformel übrig. Es fragt sich nun, wie weit diese mit den für die chinoide Auffassung ausschlaggebenden Argumenten, den Messungen von Hantzsch und Osswald und dem überraschenden Gegensatz zwischen dem Farbstoff und seiner farblosen Base in Einklang zu bringen ist.

Verhalten des Auraminchlorhydrats gegen Alkali.

Eine Nachprüfung der Messungen von Hantzsch und Osswald bei 25° in der mit der äquivalenten Menge Alkali versetzten Farbstofflösung ergab zunächst, im wesentlichen wie bei diesen, einen langsamen Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit, die erst nach 140 Minuten einen konstanten Endwert erreichte. Ganz anders wurde aber das Resultat, als unter sonst ganz gleichen Bedingungen durch beständiges Rühren im Widerstandsgefäß die Krystallisation der bei der Reaktion ausfallenden Auraminbase beschleunigt wurde. Hierbei erfolgte die Einstellung des gleichen Endwertes bereits

nach 14 Minuten, also in einem *Zehntel* der für den obigen Versuch benötigten Zeit.

Aus diesen beiden Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Auraminbase primär in *übersättigter Lösung* vorhanden ist und daß die Leitfähigkeit des Systems in dem Maße sinkt, als diese Übersättigung aufgehoben wird. Es wird hier also die *Geschwindigkeit der Krystallisation* und nicht die einer Umlagerung gemessen. *Damit verlieren die Leitfähigkeitsmessungen beim Auramin völlig an Beweiskraft für die chinoide Konstitutionsformel.*

Daß eine Umlagerung des Systems äußerst unwahrscheinlich ist, folgt bereits aus den Messungen von Hantzsch bei 0°. Fände hier nämlich eine solche statt, so müßte ihre Geschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung verlangsamt, die erste Messung also einen entsprechend höheren Anfangswert als bei 25° geben, während er in Wirklichkeit bedeutend tiefer liegt (25,6 Einheiten bei 0°, 47,7 bei 25°).

Im Gegensatz zur chinoiden Auffassung vermag hier die Graebesche Iminformel in der Tat eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der Auraminsalze gegen Alkali zu geben, wenn man in der Lösung, wie in einer wäßrigen Ammoniaklösung, ein *Gleichgewicht* zwischen Imoniumbase, bzw. deren Ionen, und Iminbase annimmt. Dieses muß sich dann in dem Maße, als die letztere wegen ihrer Schwerlöslichkeit ausfällt, nach rechts verschieben:

Gegen eine solche Annahme scheinen allerdings sehr die Versuche von Hantzsch und Osswald bei zwei anderen, nicht völlig substituierten und nicht umwandelbaren Basen zu sprechen, dem p-Leukanilin und dem Piperidin¹⁾, die zur Bildung eines Ammoniumhydroxyds nicht befähigt waren und die Leitfähigkeit auf Zusatz von Alkali zu ihren Salzlösungen daher sofort völlig einbüßten. Andererseits haben aber die gleichen

¹⁾ a. a. O. S. 304.

Forscher in einem ganz ähnlichen Falle der Annahme doch nicht ausweichen können, daß ein derartiges Imoniumhydroxyd (oder dessen Ionen) wenigstens vorübergehend in Lösung existieren könne, nämlich beim *p-Fuchsin*.¹⁾ Die diesem Farbstoff entsprechende Iminbase, die Homolkasche Base, zeigt tatsächlich mit der Auraminbase im Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit; denn man kann die letztere einfach durch Weglassung des chinoiden Kerns von ihr ableiten:

Die Existenzfähigkeit eines Imoniumhydroxyds scheint also auch beim Auramin denkbar.

Dann ist aber hier zu erwarten, daß auch beim *Endpunkt* der Krystallisation eine gewisse Menge Imoniumbase in Lösung vorhanden ist. Im Gegensatz zum Fuchsin, bei dem die Leitfähigkeit des Systems Farbsalz + Alkali schließlich infolge gänzlicher Umwandlung in das Carbinol auf Null sinkt, muß hier also ein höherer Endwert gefunden werden. Das ist schon bei den Versuchen von Hantzsch und Osswald der Fall (8,3 Einheiten bei 25°, etwa 12,5 bei 0°).²⁾ Diese Zahlen geben jedoch noch keine ganz zweifellose Entscheidung, da man sie auch auf Kohlensäureabsorption der Auraminbase zurückführen könnte.

Ein einwandfreier Beweis liegt dagegen in der gelben, durch Aurammoniumionen $=\text{C}=\text{NH}_2^+$ bedingten *Farbe* der Lösung, die auch nach dem Ende der Krystallisation fast unverändert bestehen bleibt, zu ihrem all-

¹⁾ Ebenda S. 303.

²⁾ Extrapoliert aus der S. 286 abgedruckten Tabelle.

mählichen Verschwinden einen ganz erheblichen Alkaliüberschuß verbraucht (Zurückdrängung der Ionisation des Imoniumhydroxyds durch OH'-Ionen) und durch Verdünnen mit viel Wasser wieder erzeugt werden kann. Ganz besonders deutlich lassen sich diese Verhältnisse an einer alkoholischen, mit Alkali entfärbten Auraminsalzlösung beobachten, die beim Verdünnen mit Wasser sofort die gelbe Färbung regeneriert, um sie bei weiterem Alkalizusatz wieder einzubüßen.

Nun haben zwar Hantzsch und Osswald eigens festgestellt, daß die Auraminbase in Wasser nur äußerst schwer löslich ist. Bei der Untersuchung des Systems Auraminsalz + Alkali war jedoch die ausgeschiedene Base nicht in Berührung mit reinem Wasser, sondern einer verdünnten Chlornatriumlösung; in dieser ist sie in der Tat bedeutend besser löslich. Dies läßt sich durch Schütteln ihrer (farblosen) benzolischen Lösung mit reinem Wasser und mit Chlornatriumlösung deutlich zeigen: im ersteren Falle erfolgt nur schwache, im letzteren dagegen lebhafte Gelbfärbung der wäßrigen Schicht, ein Beweis, daß etwas Aurammoniumionen in Lösung vorhanden sind. Damit stimmt auch das Ergebnis eines quantitativen Versuches gut überein, bei dem in der Konzentration der Leitfähigkeitsmessungen ($\frac{1}{1024}$ normal) eine gewogene Auraminsalzmenge durch die äquivalente Menge Alkali ausgefällt wurde; hierbei verblieb etwa $\frac{1}{4}$ der Substanz in Lösung.

Die größere Löslichkeit in verdünnten Lösungen von Alkalichloriden hat die Auraminbase ebenfalls gemein mit der Homolkaschen Base.¹⁾ Auch in der anorganischen Chemie gibt es hierfür Analoga, denn das gleiche Verhalten ist auch am Calcium- und Bariumhydroxyd²⁾ beobachtet worden.

¹⁾ Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2852 (1904).

²⁾ Cabot, Journ. Soc. chem. Ind. **16**, 417; Gmelin-Kraut, 7. Aufl. (1909), II, 2, 19 und 208. Vgl. Maigret, Bull. Soc. chim. [3] **33**, 631 (1905).

Die angeführten Versuche bilden ein weiteres, wichtiges Argument gegen die chinoide Auffassung des Auramins, nach der die freie Farbbase, das quaternäre chinoide Imoniumhydroxyd

wie seine Homologen in der Triphenylmethanreihe nach einer bestimmten Zeit völlig umgelagert sein müßte.

Der Grund für das auffällige Verhalten der Auraminbase dürfte (wie bei der Homolkaschen Base) in der starken Basizität ihrer Imingruppe liegen, die unter dem Einfluß der endständigen Dimethylamidgruppen zu einer abnormen Höhe gesteigert wird. Diese gewissermaßen *induzierte Basizität* zeigt sich deutlich auch im übrigen Verhalten der Auraminbase, wie in ihrer Empfindlichkeit gegen Kohlensäure, in der alkalischen Reaktion der wäßrigen Carbonatlösung, endlich in der bemerkenswerten Tatsache, daß der Iminstickstoff beim Di- und Trinitrophenylauramin (s. oben), bei Derivaten also zweier Verbindungen ohne jede Basizität, des Dinitroanilins und des Pikramids, noch deutlich basische Eigenschaften zeigt:

Pikramid, nicht basisch Chlorhydrat des Trinitrophenylauramins

Halochromie bei Iminen und Azomethinen.

Schon vor längerer Zeit hat Kauffmann¹⁾ darauf hingewiesen, daß „Stickstoff im Chromophor“, also in

¹⁾ Kauffmann und Beisswenger, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 567 (1903). Kauffmann, Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, Ahrenssche Sammlung (1904) S. 33.

Form der Gruppen $\text{—N=N—}^1)$ und =C=N— doppelt gebundener Stickstoff, bei der Salzbildung sprunghafte Farbvertiefung geben kann, und hat unter die diese besondere Art von *Halochromie* zeigenden Verbindungen auch die Auraminbase eingereiht.

Mit dieser Auffassung scheint nun die Tatsache im Widerspruch zu stehen, daß eine erhebliche Zahl von einfachen Iminen und Azomethinen (z. B. Chinondiimin, Benzophenonimin, Benzalanilin, Chinolin, Chinoxalin) *farblose* Salze bilden. Dies dürfte aber mit der relativ schwachen chromophoren Kraft der Gruppe =C=N— genügend erklärt werden können. Der große Unterschied, der hierin zwischen der Imidogruppe und der sonst analogen Carbonylgruppe besteht (Willstätter), ist eben nicht nur bei den freien Verbindungen vorhanden, sondern in noch viel höherem Maße bei den Salzen, die z. B. beim Chinon und beim Benzophenon²⁾ bereits deutliche Farbvertiefung zeigen.

Erst bei stärkerer Belastung des Moleküls mit ungesättigten Gruppen tritt der halochrome Charakter der Imingruppe deutlich und ausnahmslos zutage. Dies kann erreicht werden entweder durch Häufung oder dichtere Lagerung von *Doppelbindungen oder Phenylgruppen*³⁾ oder durch Eintritt von *Auxochromen*.⁴⁾ Je stärker ungesättigt das Gesamtmolekül ist, um so kräftiger ist bei der Salz-

¹⁾ Auf die hier nicht näher eingegangen wird.

²⁾ K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2572 (1908); ebenda **43**, 162 (1910).

³⁾ Z. B. Phenylchinondiimine (Willstätter und Kubli, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4142 [1909]); Benzophenonphenylimin (Graebe, ebenda **35**, 2616 [1902]); Fluorenonimin (Kliegl, ebenda **43**, 2494 [1910]); Benzal- β -naphthylamin (Dimroth und Zoeppritz, ebenda **35**, 984 [1902]); Acridin (Graebe und Caro, diese Annalen **158**, 269 [1871]); Phenazin (Claus, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 600 [1875]) usw.

⁴⁾ Z. B. Oxybenzophenonimine (Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1682 [1900]); Amidochinonimine (Kehrmann, ebenda **41**, 2342 [1908]); 3-Aminochinolin (Mills und Watson, Journ. chem. Soc. **97**, 741 [1910]). Ebenso wirkt Halogen (o-Chlorbenzal-p-chloranilin, Hantzsch und Schwab, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 823 [1901]).

bildung die Farbvertiefung. Diese kann dann beim Zusammenwirken beider Einflüsse zur *Farbstoffbildung* werden.¹⁾

Unter derartige ungesättigte Imine hat man nun, vermöge ihrer stark auxochromen Amido- und Dimethylamidogruppen auch die Homolkasche und die Auraminbase zu stellen, auf deren große Ähnlichkeit vorhin wiederholt hingewiesen wurde; *in beiden Fällen kann die Bildung des Farbstoffes aus der wenig gefärbten oder farblosen Base als Halochromie betrachtet werden.*²⁾ Die Ansicht von Graebe und von Kauffmann wird also durch diese Entwicklung völlig bestätigt.

Bei der vorhin hervorgehobenen Analogie zwischen Carbonyl- und Iminogruppe ist nun auch bei dem der Auraminbase entsprechenden Keton, dem Michlerschen Keton, Halochromie zu erwarten. Derartige, normalerweise tiefer als Auramin gefärbte (orangerote) Oxoniumsalze sind zweifellos in der alkoholischen Lösung des Ketons nach Zusatz von ätherischer Halogenwasserstoffsäure enthalten. Ihre Isolierung ist schon von verschiedenen Seiten versucht worden³⁾ und ist auch mir

¹⁾ Z. B. die Kondensationsprodukte aus Arylaminen und Furfurol

$$\text{ArHN}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar},$$

$$\text{HCl}$$

(Zincke und Mühlhausen, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3824 [1905]; Dieckmann und Beck, ebenda **38**, 4122 [1905]); ferner das Chinonanildiphenylhydrazonchlorhydrat

(Wieland und Wecker, ebenda **43**, 3266 [1910]). In diesen Fällen leitet sich der Farbstoff von der zugehörigen Base *ohne Umlagerung* ab.

²⁾ Auch bei den übrigen basischen Anilinfarben kann die Färbung, wenigstens teilweise, auf die Halochromie der in ihnen enthaltenen Chinoniminreste zurückgeführt werden.

³⁾ Diehl, Inaug.-Diss. München 1906, S. 13. Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3984 (1909); Straus und Bormann, ebenda **43**, 731 (1910). Die Färbung wurde bisher auf chinoide Konstitution zurückgeführt.

bei den Halogenwasserstoffsalzen nicht geglückt; an ihrer Stelle konnte aber als Typ dieser halochromen Salze die blutrote Zinnchloriddoppelverbindung

dargestellt werden.

Eine weitere Bestätigung der Graebeschen Formel bildet die Tatsache, daß das Auramin bei Berührung mit überschüssiger Säure in trockenem Zustande oder in indifferentem Lösungsmittel seine Farbe bis zum Orangebraun noch weiter vertieft. Auf Grund der chinoiden Formel, die, wie in der Fuchsinreihe oder bei den Acylauraminen heller gefärbte, mehrsäurige Salze erwarten ließe, kann diese Erscheinung nicht gedeutet werden. Diese *weitergehende Farbvertiefung*¹⁾ erinnert vielmehr an die bekannten Verhältnisse beim Dibenzalacetone, dessen einsäurige Salze gelb, dessen zweisäurige rot gefärbt sind und bei denen zweifellos nur Halochromie vorliegt.²⁾

Mit dem Nachweis, daß die Iminformel die Farbe des Auramins nach jeder Hinsicht befriedigend erklärt, schwindet auch der letzte Halt für die chinoide Auffassung. Diese muß daher endgültig aufgegeben werden.

Experimentelles.

Auraminbase.

Völlig farblos, frei von Carbonat und dessen Lichtzersetzungsprodukten, erhält man die Base durch Schütteln der wäßrigen Suspension (oder wäßrig-alkoholischen

¹⁾ Auch unter den Azomethinen sind einige scheinbar hierher gehörige Fälle beschrieben. So ist das Dibromhydrat des Pyridins rotbraun (Kaufler und Kunz, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 392 [1909]). Vielleicht gehört hierher auch das 3-Aminochinolin, dessen einsäuriges Salz mit überschüssiger Säure seine Farbe ebenfalls etwas vertieft (Mills und Watson, Journ. chem. Soc. 97, 741 [1910]).

²⁾ Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2682 (1901); Straus, ebenda 37, 3277 (1904).

Lösung) des durch mehrfaches Umkrystallisieren gut gereinigten Chlorhydrats mit überschüssiger verdünnter Natronlauge und Benzol in der Kälte. Die über Natronkalk getrocknete, im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom filtrierte, farblose Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum die Auraminbase als glänzend weiße Krystallmasse, die sich an kohlensäurehaltiger, feuchter Luft sofort oberflächlich gelb anfärbt. Im Gegensatz zu ihren lichtempfindlichen Salzen hält sich die freie Base in reinem Zustand am Licht unverändert. Auf Zusatz von Alkohol wird die farblose benzolische Lösung sofort gelb.

Phenolphthalein, das typische Reagens auf Hydroxylionen, ruft in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in der wäßrigen, kurze Zeit erhitzten und dann abgekühlten Suspension der Base Orangerotfärbung hervor, die vor dem Spektroskop den charakteristischen Streifen der chinoiden Phenolphthaleinsalze zeigt. Daraus geht hervor, daß die Auraminbase sich mit Wasser teilweise zu einem *Imoniumhydroxyd* vereinigt.

Das *Carbonat* des Auramins kann unrein durch Überleiten von feuchter Kohlensäure über die feingepulverte Base erhalten werden. Ebenso entsteht es durch Einleiten von Kohlendioxyd in deren feuchte ätherische Lösung, während bei Wasserausschluß keine Einwirkung erfolgt. Leitet man das Gas in die wäßrige Suspension der Base, so geht nach und nach alles in Lösung. Solange noch unangegriffenes Auramin am Boden vorhanden, also noch kein Bicarbonat in Lösung ist, reagiert die Flüssigkeit auf Curcumapapier deutlich alkalisch. (Gesättigte Auraminchlorhydratlösung färbt zwar Curcumapapier auch an, aber nur in ganz geringem Grade.)

Überchlorsäure fällt aus der ätherischen oder benzolischen Lösung der Base das Perchlorat zunächst als orangefarbenen, flockigen Niederschlag, der sich alsbald in gelbe Krystalle umwandelt und in Wasser sehr schwer löslich ist.

Ätherische Lösungen von *Mercurichlorid* und *Zinnchlorid* fällen aus der Benzollösung ein eigelbes bzw. hellorangefarbenes Additionsprodukt.

Mit *Phenol* gibt die Auraminbase Orangefärbung, die beim Zusatz von Alkohol oder Äther in Gelb umschlägt. Die Färbung bleibt auch bei verhältnismäßig starker Verdünnung bestehen.

Auffälligerweise gibt die wäßrige Lösung des Auraminchlorhydrats mit *Silbernitrat* in der Kälte *keine Fällung von Chlorsilber* (dagegen auf Zusatz von Salpetersäure oder beim Erwärmen). Beim Stehenlassen der bei stärkerer Konzentration etwas trüben Flüssigkeit scheidet sich ein *Additionsprodukt* in schönen gelben Nadelchen ab, die beim Kochen mit Alkohol Chlorsilber abscheiden.¹⁾

Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen der Auraminsalze zeigen in der Wärme einen viel lebhafteren Farbton als in der Kälte, eine Erscheinung, die auch beim Fuchsin²⁾, und besonders auffallend bei der angesäuerten alkoholischen Lösung des Michlerschen Ketons auftritt.³⁾

Mehrsäurige Salze. Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff färbt sich die Base sofort lebhaft orange, zerfließt aber sehr bald darauf infolge weiterer Säureaufnahme zu einer farblosen, sirupartigen Masse. Auch beim Übergießen der Base mit konz. Säuren, auch mit Eisessig, läßt sich eine schnell verschwindende Orangebraunfärbung wahrnehmen. In indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Essigester) rufen bereits die ersten Tropfen ätherischer Salzsäure einen orangefarbenen Niederschlag hervor, der dann aber sehr bald die charakteristische citronengelbe Farbe der gewöhnlichen Auraminsalze annimmt.

¹⁾ Beim Safranin scheinen ähnliche Additionsverbindungen zu existieren (Hofmann und Geyger, Ber. d. d. chem. Ges. 5, 529 [1872]), nicht aber beim Fuchsin (Tortelli, ebenda 28, 1703 [1895]).

²⁾ Kayser, Spektroskopie, III, 101.

³⁾ Diehl, Inaug.-Diss. München 1906, S. 13.

Überschüssige Säure bewirkt dann wieder beträchtliche Farbvertiefung bis zu einem dunklen, stumpfen Orangeton, der nach längerem Stehen jedoch ebenfalls langsam, bei Zusatz von Alkohol sehr bald, zurückgeht. Ebenso wirkt Wasser, weshalb die Filtration dieser Salze bei Feuchtigkeitsausschluß vorzunehmen ist. Beim Trocknen im Vakuum verlieren sie so viel Säure, bis ihr Gehalt 2 Mol. entspricht.

Zur Analyse wurde die Substanz in eiskaltem Wasser gelöst und die nunmehr durch Dissoziation abgespaltene überschüssige Säure unter Anwendung von Acetylauramin als Indicator (s. u.), gegen welches das einsäurige Salz indifferent ist, titriert.

0,1700 g verbrauchten 4,95 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Die weitere Titration unter Zusatz von Phenolphthalein, mit dem der Farbumschlag allerdings unscharf ist (s. o.), verbrauchte ungefähr 4,8 ccm. Ber. je 5,0 ccm.

Beim Erwärmen auf 100° nehmen diese mehrsäurigen Salze, auch wenn sie durch Feuchtigkeitsanziehung gelb geworden sind, lebhaften Orangeton an.

Bei Anwendung von ätherischer Oxalsäure erhält man noch leichter dissoziierende Salze, die zum Teil schon durch den gegen die Chlorhydrate indifferenten Essigester zerlegt werden. Daher erklärt es sich, daß die orangefarbene Endfarbe erst beim Eintritt des dritten Äquivalents auftrat.

0,1506 g verbrauchten 6,8 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH (+ 3,8). Ber. je 3,7 ccm.

Hierher gehört wohl auch die dunkelbraune, flockige Verbindung mit *überschüssigem* Zinnchlorid, die mit dissoziierenden Medien ebenfalls das einsäurige Salz zurückbildet.

Auch in Lösung, z. B. in alkoholischer, ist die Farbvertiefung mit überschüssiger Säure deutlich. Wahrscheinlich ist auch die Orangefarbe der Phenollösung der Base durch die Bildung derartiger mehrsäuriger Salze bedingt (s. o.).

Die dargestellten Verbindungen scheinen keine einheitlichen Individuen zu sein, sondern Mischsalze wechselnder Zusammensetzung zwischen helleren, durch Absättigung der endständigen Dimethylamidogruppen gebildeten Salzen und eines durch weitere Säureaufnahme an der mittleren Iminogruppe gebildeten tieferfarbigen Körpers.

Verhalten des Auraminchlorhydrats gegen Alkali.

Zusatz von Alkali zur wäßrigen Lösung des Farbstoffes scheidet die Base zunächst in amorphen, klebrigen Flocken ab, die sich erst nach einigem Stehen in feine Krystallnadeln umwandeln. Die Menge der ausgeschiedenen Base vermehrt sich mit der Zeit etwas.

Bei der Nachprüfung der Leitfähigkeitsmessungen von Hantzsch und Osswald wurden unter den von diesen Autoren eingehaltenen Bedingungen folgende Werte erhalten:

Leitfähigkeit des Auraminchlorhydrats bei 25°:

$$\mu_{512} = 87,40 \text{ (Hantzsch und Osswald 86,4).}$$

Leitfähigkeit des Systems (Auraminchlorhydrat + NaOH) bei der Verdünnung $\nu = 1024$, nach Abzug des Kochsalzwertes (118):

		+	1	2	5	7	10	14	15	60	120	140	180
I. Ohne Rühren	μ_{1024}	50,7	50,7	48,5	47,8	45,9		45,5	37,3			23,7	[20,8]
II. Mit „	„	52,8	52,0	29,9	26,1	24,9	23,7		23,7				
[III. Hantzsch u. } Osswald }	„	47,7				41,7				12,4		8,3]	

Bei dem ersten Versuch stieg nach gelindem Rühren der Endwert [20,8] wieder etwas, bis auf 23,4. Die EndEinstellung ist also bei I nach 140', bei II schon nach 14' eingetreten.

Die gefundenen Endwerte liegen beträchtlich höher als die von Hantzsch und Osswald angegebenen ($\mu_{1024} = 8,3$ bei 25°, = etwa 12,5 bei 0°). Auf eine Aufklärung der Differenz wurde verzichtet, da es sich hier nur um untereinander vergleichbare Werte handelte.

Teilweise sind die hohen Endwerte wohl auf Kohlensäureabsorption zurückzuführen.

Bei den Leitfähigkeitsversuchen blieb die gelbe Farbe der Lösung auch am Schluß fast unverändert bestehen. Um die Farbe in dieser Konzentration einigermaßen zurückzudrängen, wurde etwa das *Vierfache* der berechneten Menge Alkali (n_{512}) verbraucht. Es fand dabei kein scharfer Umschlag statt, und auch am Schluß behielt die Lösung eine helle gelbliche Färbung.

Rascher erfolgt die Entfärbung bei Anwendung von konz. Alkali oder beim Arbeiten in wäßrig-alkoholischer Lösung; durch starkes Verdünnen mit Wasser kann die Färbung dann wieder schwach hervorgerufen werden.

Bei Ausschluß von Wasser ist die Entfärbung durch alkoholisches Kali oder Äthylat vollkommen. Die Lösung wird aber beim Verdünnen mit kohlensäurefreiem Wasser auch bei überschüssigem Alkali wieder lebhaft gelb und büßt diese Farbe erst bei weiterem Alkalizusatz wieder ein. Verdünnen mit Wasser bringt sie wieder zum Vorschein.

Um die bei den obigen Messungen zurückgebliebene Auraminmenge annähernd zu bestimmen, wurden 0,2965 g Auraminchlorhydrat in 750 ccm Leitfähigkeitswasser gelöst und mit 250 ccm verdünnter Natronlauge (enthaltend 9,75 ccm n_{10} -NaOH = 1 Mol.) zum Liter aufgefüllt. Diese Lösung hatte die Konzentration der Leitfähigkeitsmessungen (n_{1024}). Nach vierstündigem Stehen bei 18° wurde auf einem gewogenen Filter filtriert, dieses dreimal ausgewaschen und im Toluolbad getrocknet. Erhalten 0,1988 g Auraminbase = 0,2260 g Chlorhydrat (= 76,2 Proz.). Der Rest ist also in Lösung geblieben.

Unterschichtet man die farblose Benzollösung der Auraminbase mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung, so färbt sich diese sofort lebhaft gelb an, während ein Parallelversuch mit reinem Wasser nur eine schwache Färbung ergibt, die erst nach längerem Stehen, wohl durch Kohlensäureaufnahme, die Intensität der anderen Lösung erreicht. Noch bedeutend stärker ist die Färbung

mit wäßriger Chlorammonlösung. Damit stimmt überein, daß die Farbstofflösung durch wäßriges Ammoniak auch bei einem Überschuß davon stets unvollständig ausgefällt und nie völlig entfärbt wird.

10 g Auraminbase, suspendiert in 10 ccm trocknen Benzols, werden mit 4 g Essigsäureanhydrid (ber. 3,8 g) versetzt. Unter tiefer Rotfärbung geht die Base alsbald in Lösung und ist etwa nach 20 Minuten völlig acetyliert. Den Endpunkt der Reaktion kann man durch Versetzen einer mit Benzol verdünnten Probe mit einem Tropfen ätherischer Salzsäure leicht erkennen; solange noch unveränderte Auraminbase vorhanden ist, entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, da ihre Ausfällung vor derjenigen des viel schwächer basischen Acetylkörpers erfolgt. Sofort nach Beendigung der Acetylierung werden zur Entfernung des unverbrauchten Anhydrids etwa 30 ccm Alkohol zugegeben. Nach kurzem Stehen wird die Lösung dann unter Rühren in stark verdünnte Sodalösung eingetragen, wobei sich die Verbindung als gelbes, bald erstarrendes Öl abscheidet (9 g). Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren zeigte das in feinen Nadeln krystallisierende Acetylauramin den konstanten Schmelzp. 221°, behielt dabei aber noch immer eine hellgelbe Färbung, die auch durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle nicht zu entfernen war. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

0,1778 g gaben 0,4799 CO₂ und 0,1197 H₂O.

0,2895 g „ 36,0 ccm Stickgas bei 18° und 716 mm Druck.

Ber. für C₁₉H₂₃ON₃

Gef.

C	73,79	73,61
H	7,44	7,48
N	13,59	13,70

Die Verbindung färbt sich bei längerer Belichtung oberflächlich orangegebl. Ungleich größer ist aber ihre Empfindlichkeit gegen Säuredämpfe, selbst gegen die Kohlensäure der Luft, durch die sie sehr rasch bläulich anläuft; sie darf daher auch nicht über Schwefelsäure aufbewahrt werden.

Acetylauramin löst sich wie die Benzoylverbindung in Phenol mit moosgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Äther rasch wieder zurückgeht.

Chinoides Chlorhydrat des Acetylauramins,

Zu 1 g Acetylauramin, gelöst in 15 ccm absolutem Alkohol, wurde bei 0° das gleiche Volumen verdünnter alkoholischer Salzsäure (1 Mol.) unter Umschwenken zugetropt. Die sofort tiefrote Lösung wurde mit 1/2 Liter absolutem Äther versetzt und ließ dann langsam das Chlorhydrat in schweren, grünglänzenden Nadeln ausfallen, die unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Die Verbindung enthält nach der Analyse 1 Mol. Krystallalkohol.

0,2111 g gaben 0,4957 CO₂ und 0,1423 H₂O.

0,1752 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 16° und 713 mm Druck.

Ber. für C ₁₉ H ₂₄ ON ₃ Cl + C ₂ H ₅ OH	Gef.
C 64,37	64,04
H 7,41	7,49
N 10,73	11,10

Die Salzsäure wurde durch Titration bestimmt. 0,2117 g, in 50 ccm absolutem Alkohol bei 0° gelöst, verbrauchten bis zum Farbumschlag in Gelb 6,7 ccm einer 0,0816 norm. KOH. Ber. 9,32 Proz., gef. 9,42 Proz. HCl.

Das Salz löst sich in Wasser mit violettstichig blauer, in dickerer Schicht roter Farbe, in Eisessig und Alkohol blauviolett, in Aceton rötlichviolett, in Chloroform violettrot auf. Die alkoholische Lösung zeigt einen nach dem Rot hin scharf begrenzten Streifen

(Maximum bei 585) und ferner Absorption im Blau und Violett.

Die Salzsäure wird schon durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink oder festem Natriumcarbonat unter Rückbildung von Acetylauramin glatt abgespalten.

Gegen Wasser oder Säure ist der sehr hygroskopische Farbstoff, wie sämtliche chinoide Diphenylmethanfarbstoffe, sehr empfindlich; seine Lösung trübt sich daher schon beim Stehen unter Abscheidung von *Michlers Keton* und allmählicher Entfärbung, rascher beim Kochen oder beim Zusatz von Säure. Der mit überschüssiger Säure gekochten Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Abfiltrieren des Michlerschen Ketons durch Äther in geringer Menge ein krystallisierter Körper entzogen, der durch seine große Wasserlöslichkeit und durch die Ammoniakabspaltung beim Erwärmen mit Alkali als das andere zu erwartende Spaltstück, *Acetamid*, erkannt wurde.

Primär liefert überschüssige Säure jedoch ein orangefarbenes *zweisäuriges* Salz, das in wäßriger oder alkoholischer Lösung nur bei großem Säureüberschuß eine Zeitlang existenzfähig ist und sich durch Verdünnen in das tiefgefärbte einsäurige Salz zurückverwandelt. In Substanz kann es durch Zutropfen von etwas mehr als der berechneten Menge ätherischer Salzsäure zur Benzol-Ätherlösung des Acetylauramins bei 0° in orangefarbenen Flocken erhalten werden; doch spaltet es beim Trocknen im Vakuum unter gleichzeitiger Violettfärbung die überschüssige Säure langsam wieder ab, so daß eine Titration nach dreiwöchentlichem Stehen nur 17,17 Proz. HCl (statt 19,11 Proz.) ergab.

Ähnliche tiefgefärbte Verbindungen wie mit Säuren liefert das Acetylauramin auch mit *Halogeniden*, wie mit Zinnchlorid oder Merkurichlorid. Letztere Verbindung

scheidet sich aus der gekochten benzolischen Lösung der Komponenten beim Erkalten in schönen Kristallen ab.

Jodmethylat aus Acetylauramin,

1 g Acetylauramin wird in 10 ccm trocknen Chloroforms gelöst und mit 1 g Jodmethyl (ber. 0,6 g) versetzt. Die Flüssigkeit nimmt bald tiefgrünen, in der Durchsicht roten Ton an. Nach 1—2 tägigen Stehen wird die Verbindung mit Gasolin (etwa 30 ccm) als Öl niedergeschlagen, das beim Verreiben mit portionenweise zugegebenem, absolutem Äther zu einer harten, größtenteils an der Gefäßwandung festhaftenden Masse wird. Die unter Feuchtigkeitsausschluß filtrierte, erst mit Äther, dann mit Gasolin ausgewaschene, schwarzgrüne Substanz verliert schon beim Stehen im Vakuum langsam Jodmethyl unter Rückbildung von Acetylauramin, sie ist daher nicht gewichtskonstant zu erhalten. Äußerst leicht verläuft diese Spaltung durch indifferente Solvenzien wie Äther, Ligroin, Essigester usw.

Die Substanz wurde nach zweitägigem Trocknen analysiert.

0,0992 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 12° und 726 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ON}_3\text{J}$		Gef.
N	9,32	9,66

Die Verbindung ist äußerst hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit tief grünblauer Farbe. Das Absorptionsspektrum ist ähnlich dem des Chlorhydrats, nur daß der linke Streifen bedeutend breiter ist und sich viel weiter ins Rot hinein erstreckt. (Maximum der Absorption bei $\lambda = 600$.)

Die wäßrige Lösung zersetzt sich sehr bald unter Abscheidung von Michlers Keton, wie die des Chlorhydrats,

Durch überschüssiges Alkali wird die Farbe der Lösung erst himmelblau und verschwindet dann bald völlig. Immerhin läuft der Vorgang, im Gegensatz zum Acetylauraminchlorhydrat, mit einer meßbaren Geschwindigkeit ab. Es liegen hier also Verhältnisse *wie beim Methylviolett* vor.

Mit *Jodäthyl* entsteht aus Acetylauramin eine ähnliche Verbindung, die jedoch noch weit unbeständiger ist und viel leichter durch dissozzierende Medien gespalten wird. Ähnlich wirkt *Dimethylsulfat*.

Pikrylchlorid lagert sich in Chloroformlösung ebenfalls an Acetylauramin an. Der dabei entstehende, intensiv rotviolette Farbstoff konnte jedoch wegen seiner großen Tendenz, zu dissozzieren, nicht in Substanz isoliert werden.

Anwendung von Acetylauramin als Indicator.

Vermöge seines sehr scharfen und bequemen Umschlages von Gelb zu Blau durch Säuren kann das Acetylauramin sehr gut als Indicator in der Maßanalyse verwendet werden.¹⁾

Die *Dissoziationskonstante* des Acetylauramins wurde nach der Methode von Salm²⁾ mittels geeigneter Mischungen von $\frac{1}{10}$ -Lösungen von primärem und sekundärem Natriumphosphat bestimmt. Bei einer H-Ionenkonzentration von 10^{-7} trat noch eine deutliche Blaufärbung auf, bei der nächst niederen Stufe [10^{-8}] eine grüngelbe Mischfarbe und erst bei 10^{-9} blieb die gelbe Farbe des Indicators unverändert. Die Empfindlichkeit kommt also der des Phenolphthaleins nahe (Dissoziationskonstante = 10^{-9}). Man kann mit Acetylauramin also schon die geringsten Mengen Säure, z. B. gelöster Kohlensäure im Leitfähigkeitswasser, nachweisen.

¹⁾ Da Base und Salz hier zweifellos verschiedene Konstitution besitzen, fügt sich das Acetylauramin gut in die neuere Umlagerungstheorie der Indicatoren von Stieglitz und Hantzsch ein.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 481 (1897).

Wegen dieser großen Kohlensäureempfindlichkeit eignet sich der Indicator, besonders bei Anwendung verdünnterer Lösungen, weniger zum Titrieren von Alkalien als von Säuren. Da er durch längere Berührung mit Säuren gespalten wird, wird er bei Anwendung konzentrierterer Lösungen zweckmäßig erst kurz vor Beendigung der Titration hinzugegeben. Angewandt wurde eine 0,1-prozentige Lösung in Alkohol.

20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl verbrauchten mit Acetylauramin 20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl verbrauchten mit Phenolphthalein 20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

20,1 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl verbrauchten mit Acetylauramin 20,1 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

15,0 ccm $\frac{n}{100}$ -HCl verbrauchten mit Acetylauramin 15,03 ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH.

15,0 ccm $\frac{n}{100}$ -HCl verbrauchten mit Phenolphthalein 15,25 ccm $\frac{n}{100}$ -NaOH.

Nach der Titration mit Alkali färbt sich die gelbe Lösung durch Kohlensäureanziehung rasch wieder blau.

Der Umschlag ist auch in *alkoholischer* Lösung genau. Nach Zusatz von 40 und 100 ccm Alkohol zu je 20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl wurden verbraucht je 20,0 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Gegen schwache Basen, deren Salze hydrolytisch gespalten sind, wie gegen Ammoniak, ist das Acetylauramin natürlich unscharf. Es läßt sich hier mit Vorteil zum qualitativen Nachweis einer etwaigen hydrolytischen Spaltung verwenden.

Der neue Indicator dürfte sich vor allem zur Titration schwach gefärbter, besonders gelber Flüssigkeiten eignen.¹⁾

Farbsalze aus Benzoylauramin.

Chlorhydrat,

¹⁾ Bei der Titration der mehrsäurigen Salze des Auramins wurde bereits davon Gebrauch gemacht (s. S. 250).

Zu 0,5 g Benzoylauramin¹⁾, gelöst in 50 ccm mit etwas Gasolin versetzten Benzols, wird bei 0° die berechnete Menge ätherischer Salzsäure unter Umschwenken tropfenweise zugegeben. Das Salz stellte nach dem Trocknen ein dunkelviolettes sehr hygroskopisches Pulver dar, das sich von der entsprechenden Acetylverbindung nur durch seine geringere Krystallisationsfähigkeit und seine größere Unbeständigkeit gegen Säuren und Alkalien, sowie gegen organische Lösungsmittel unterschied.

0,1451 g gaben 0,0460 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	8,70	7,84

Die Färbung der Lösungen ist die gleiche wie bei der Acetylverbindung. (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 590$).

Mit *Jodmethyl* reagiert auch das Benzoylauramin unter Bildung einer tiefgrünen Farblösung, doch ließ sich der hierbei entstandene Farbstoff wegen seiner Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande isolieren.

Benzolsulfonauramin,

8 g Auraminbase (2 Mol.), gelöst in 30 ccm Benzol, werden mit 3,5 g Benzolsulfochlorid (1 Mol.) versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung des Auraminchlorhydrats, die nach etwa 5 Stunden beendet ist. Der nach dem Abdunsten des Benzols hinterbleibende krystallinische Rückstand wird vor dem Filtrieren zur Entfernung der letzten Spuren Benzolsulfochlorid mit etwas Alkohol digeriert. Ausbeute 5,3 g. Aus Alkohol und dann aus Essigester umkrystallisiert, bildet die Verbindung gelbe glänzende Prismen vom Schmelzp. 182°.

Schwerlöslich in Alkohol, Benzol, Essigäther, Äther, leicht löslich in Chloroform. Die Verbindung verbrennt sehr schwer.

¹⁾ Finkh u. Schwimmer, Journ. prakt. Chem. 50, 431 (1894).

0,2626 g gaben 0,6542 CO₂ und 0,1494 H₂O.

0,2122 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 13,5° und 713 mm Druck.

Ber. für C₃₃H₂₅O₂N₃S

Gef.

C	67,81	67,94
H	6,14	6,32
N	10,32	10,44

Das Benzolsulfonauramin löst sich in Phenol wie in Eisessig mit rotbrauner Farbe. Aus der benzolischen Lösung fällt ätherische Salzsäure oder Oxalsäure einen schmutziggrünen, sich rasch gelb färbenden Niederschlag. Etwas beständiger ist der grüne flockige Niederschlag mit Zinnchlorid, doch erleidet auch dieser sehr bald Zersetzung, so daß auf seine Analyse verzichtet wurde. Dagegen sind diese Farbsalze in absolut alkoholischer Lösung, erhalten durch Zusatz weniger Tropfen alkoholischer Salzsäure zur Lösung des Benzolsulfonauramins leidlich beständig. Die hierbei auftretende, tiefrote, violettstichige Färbung hält sich beim Stehen einige Zeit, wird aber durch überschüssige Säure oder durch Wasser sofort zerstört. Das Absorptionsspektrum hat denselben Charakter wie das der Acetylverbindung; das Maximum der Absorption liegt ungefähr bei 570.

4-Nitrophenylauramin,

5 g Auraminbase werden mit 2,8 g p-Nitranilin (1 Mol.) 2 Stunden auf 160° erhitzt. Die noch warme Schmelze wird beim Digerieren mit Alkohol fest und gibt etwa 4 g des Nitrokörpers in dunkelgelben Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol oder Essigester bei 226° schmelzen.

0,1689 g gaben 0,4396 CO₂ und 0,0946 H₂O.

Ber. für C₂₃H₂₄O₂N₄

Gef.

C	71,09	70,98
H	6,23	6,27

Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Essigäther und Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol und Amylalkohol. Die Lösungen haben gelbe, etwas orangestichige Farbe.

Phenol und Eisessig lösen mit blutroter Farbe. Den gleichen Farbton hat das Chlorhydrat, das durch ätherische Salzsäure aus der Benzollösung in Flocken ausgefällt wird.

2,4-Dinitrophenylauramin,

Nachdem ein Versuch, die Verbindung analog wie die obige durch Zusammenschmelzen von Auramin mit 2,4-Dinitroanilin darzustellen, mißglückt war, wurde sie durch Zusammengeben von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. Auraminbase in benzolischer Lösung erhalten. Die Umsetzung ging langsam vor sich und brauchte bei Anwendung von 6 g Auraminbase zur Vollendung etwa 3 Tage. Die orangerote Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Auraminchlorhydrat abfiltriert und hinterließ nach dem Abdunsten große rote Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol als ziegelrotes Pulver vom Schmelzp. 198° erhalten wurden. Aus dem abfiltrierten Auraminchlorhydrat wurde durch Auskochen mit Essigester oder Benzol noch eine weitere Menge des Dinitrokörpers erhalten.

0,1645 g gaben 0,3821 CO₂ und 0,0822 H₂O.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₃ O ₄ N ₅	Gef.
C	63,68	63,35
H	5,35	5,59

Ziemlich leicht löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Amylalkohol, sehr schwer löslich in Äthylalkohol. Die Farbe der Lösungen ist orange.

Mit Phenol und Eisessig entstehen tief dunkelrote Farblösungen, die zu ihrer Entfärbung ziemlich viel Äther gebrauchen. Aus der benzolischen Lösung fällt ätherische Salzsäure das *Chlorhydrat* in dunkelroten Flocken aus, die etwas hygroskopisch sind, darin aber immerhin den Salzen des Acetylauramins weit nachstehen. Die alkoholische Lösung hat dunkelrote Farbe, durch viel Alkohol wird sie entfärbt.

2,4,6-Trinitrophenylauramin,

Die Verbindung wurde analog wie der Dinitrokörper erhalten, nur erfolgte die Umsetzung hier mit einer ungleich größeren Geschwindigkeit. 10 g Auraminbase (2 Mol.) wurden mit 5 g Pikrylchlorid (1 Mol.) in 100 ccm Benzol vermischt. Die Lösung färbte sich sofort rot und schied unter beträchtlicher Erwärmung Auraminchlorhydrat ab, von dem nach etwa einer Stunde abfiltriert wurde. Beim Einengen der Lösung hinterblieb die Trinitroverbindung in großen, schwarzen, glänzenden Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein waren und eine Krystallbenzolverbindung des Trinitrophenylauramins darstellten.

0,0924 g gaben 0,2041 CO₂ und 0,0405 H₂O.

Ber. für C ₂₃ H ₂₂ O ₆ N ₆ + 1/2 C ₆ H ₆		Gef.
C	60,35	60,25
H	4,84	4,87

Die Verbindung verliert das Krystallbenzol durch Erwärmen auf etwa 150°, ebenso durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Amylalkohol. Aus letzterem wird sie in glänzenden roten Nadeln erhalten, die bei 211° zu einer blutroten Flüssigkeit schmelzen.

0,1766 g gaben 0,3750 CO₂ und 0,0761 H₂O.

0,1351 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 716 mm Druck.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₂ O ₆ N ₆	Gef.
C	57,74	57,91
H	4,60	4,79
N	17,57	17,91

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, ziemlich löslich in Äther, schwer löslich in Amylalkohol, sehr schwer in Äthylalkohol, unlöslich in Gasolin und Wasser. Die Lösungen haben orangerote Farbe.

Gegen Säuren ist die Verbindung verhältnismäßig beständig; so wurde sie nach 5 Minuten langem Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit wäßriger Salzsäure unverändert mit dem Schmelzp. 212° zurückgewonnen.

Längeres Kochen bewirkt dagegen auch hier Zersetzung. Aus der vorübergehend dunkelgefärbten, zuletzt ganz farblosen Lösung schied sich schon in der Hitze *Pikramid* ab, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrte (Schmelzp. 188°). Alkalizusatz fällte aus dem Filtrat *Michlers Keton* (Schmelzp. 173°).

Rascher erfolgt die Spaltung in wasserfreien Lösungsmitteln durch überschüssige ätherische Salzsäure. Bei Anwendung berechneter Mengen erhält man jedoch aus der gekühlten benzolischen Lösung ein *Chlorhydrat* in dunkelrotbraunen Flocken, die sich nach kurzer Zeit in schöne, bronzeglänzende Nadeln verwandeln.

0,1223 g gaben 0,0354 AgCl.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₂ O ₆ N ₆ Cl	Gef.
Cl	6,89	7,16

Das Salz ist ziemlich luftbeständig. Es wird aber schon durch feuchten Alkohol, ebenso durch heißen absoluten größtenteils dissoziiert. Die absolute alkoholische Lösung hat braunrote Farbe. Den gleichen Farbton hat auch die Lösung in Phenol und in Eisessig; alle diese Lösungen sind bedeutend schwächer gefärbt als die der entsprechenden Dinitroverbindung.¹⁾

¹⁾ Absorptionsspektren der Nitrophenylauraminsalze, s. Tabelle auf S. 240.

Farbige Salze aus Tetramethyldiamidobenzophenon
(Michlers Keton).

Sowohl mit Phenol wie mit Eisessig gibt Michlers Keton intensiv gelbe tingierende Lösungen. Doch konnte weder hier noch bei der Untersuchung der bekannten orangefarbigten Lösung des Ketons in salzsäurehaltigem Alkohol ein dem Auraminchlorhydrat entsprechendes *einsäuriges* (Oxonium-) Salz gefaßt werden.

Daß das Keton mit organischen Säuren gelbliche Niederschläge bildet, hat bereits Graebe erwähnt. Bei Zusatz von einem Äquivalent Oxalsäure in wasserfreiem Äther zur benzolischen Lösung des Ketons bei 0° konnte jedoch einmal ein *orangefarbiges* Salz in Flocken ausgefällt werden, das jedoch nach ganz kurzer Zeit, noch unter der Lösung, unter Umwandlung in das normale Salz hellgelb wurde.

Die gleiche Orangefarbe hat das Perchlorat, das sich auf Zusatz von ätherischer Überchlorsäure zur Benzollösung ölig abscheidet.

Isolierbare Derivate entstehen dagegen mit Metallhalogeniden. 0,5 g Keton wurden in mit etwas Gasolin versetztem Benzol bei 0° gelöst und mit der Gasolinlösung von 0,5 g *Zinnchlorid* versetzt (1 Mol.). Der ausfallende scharlachrote, flockige Niederschlag wurde erst mit Benzol-Gasolin, dann mit Gasolin allein ausgewaschen. Die Verbindung ist ungemein empfindlich gegen die Feuchtigkeit der Luft, mit der sie sich sofort gelb anfärbt.

Die Analyse erfolgte durch Zersetzen einer Portion der frisch dargestellten Substanz mit eisgekühltem Wasser, Titrieren der gebildeten freien Säure, Aufnehmen des zurückgebildeten Ketons in Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels in einer Platinschale.

0,3517 g Michlers Keton entsprachen 56,2 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH, berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2 \cdot SnCl_4$ 52,5 ccm.

(Geschlossen den 16. Mai 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.