nuten zur Anwendung kommen. Auch zeigten die verschiedenen Kupferpräparate beim längerem Aufbewahren, entgegen dem Verhalten des β -Kupferderivats von Wislicenus¹⁾, keine Änderung in ihren physikalischen oder chemischen Eigenschaften.

Newton Centre, Mass. U.S.A.

Über zwei neue Bildungsweisen von Farbstoffen der Pyroningruppe;

von J. Biehringer.

(Nach Versuchen von R. Glücksberg und A. Tanzen.)

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingelaufen am 11. Juni 1912.).

Die im Jahre 1889 von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld und der Firma A. Leonhardt & Co. aufgefundenen roten, in Lösung gelb fluorescierenden Pyroninfarbstoffe werden durch Kondensierung von 1 Mol eines fetten oder aromatischen Aldehyds oder der entsprechenden Carbonsäure mit 2 Mol Dialkyl-m-aminophenol, Abspaltung von Wasser aus der entstandenen Verbindung unter Schließung des Pyronringes und Oxydation der so erhaltenen Leukobase zum Farbstoff gewonnen.²⁾

Neben dieser Bildungsweise, welche aus den Formelbildern der aufeinander folgenden Reaktionen leicht zu

¹⁾ Diese Annalen **291**, 163 (1896).

²⁾ Vgl. J. Biehringer, Journ. prakt. Chem. (2) **54**, 217 (1896).
R. Möhlau und P. Koch, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2896 (1894).
R. Gnehm und R. Schüle, diese Annalen **299**, 356 (1899).

verstehen ist, haben wir zwei neue Entstehungsweisen gefunden, welche sich nicht voraussehen ließen, nämlich:

1. die Bildung des Tetramethylbenzopyronins bei Kondensation von Benzil mit Dimethyl-m-aminophenol,
2. die Bildung des symmetrischen Dimethylformopyronins durch Selbstkondensierung des Dimethyl-m-aminophenols bei höherer Temperatur.

Über sie soll auf den folgenden Blättern berichtet werden.

I. Die Bildung von Tetramethylbenzopyronin aus Benzil und Dimethyl-m-aminophenol.

Wenn aus Benzil beim Zusammenschmelzen mit Dimethyl-m-aminophenol in einer Kohlensäureatmosphäre ein Farbstoff erhalten wird, der nach seiner Zusammensetzung, seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig mit dem von Heumann und Rey¹⁾ aus Benzotrichlorid und Dimethyl-m-aminophenol gewonnenen Tetramethylrosamin übereinstimmt, so ist dies bloß unter

Tetramethylrosamin

der Voraussetzung möglich, daß das Benzil in der Schmelze gespalten wird. Tatsächlich ist ein Zerfall des letzteren, unter gleichzeitiger Reduktion und Oxydation, in Benzaldehyd und Benzoesäure mehrfach beobachtet worden, und zwar bei Behandlung mit schwach alkalischen Mitteln, mit Silberoxyd und Wasser²⁾, mit konz. Sodalösung und etwas Cyankalium, ferner mit Alkoholen bei Gegenwart von etwas Cyankalium, wobei neben Benz-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3002 (1889).

²⁾ H. Klinger und W. Martinoff, diese Annalen **389**, 237 (1912).

aldehyd, bzw. Benzoin, Benzoessäureester entsteht.¹⁾ Auch bei neunstündigem Erhitzen mit Anilin auf 220° wird Benzanilid und Bittermandelöl aus ihm erhalten.²⁾ Daß in unserem Falle, vielleicht unter dem Einflusse des schwach alkalischen Dialkyl-m-aminophenols³⁾, eine ähnliche Spaltung des Benzils stattfinden muß, beweist die große Menge Benzoessäure, die in der Farbstoffschmelze neben Benzoin aufgefunden wurde.

Aus dem Vorhandensein von Benzoin in der Reaktionsmasse könnte auch der Schluß gezogen werden, daß das aus Benzil wahrscheinlich durch die Reduktionswirkung des Dimethyl-m-aminophenols⁴⁾ über das Stilbendiol⁵⁾ entstehende Benzoin, woraus gleichfalls unter gewissen Bedingungen Benzaldehyd und andere Benzylidenverbindungen entstehen⁶⁾, die Bildung des Benzopyronins veranlasse. Indessen zeigte ein Gemisch von 1 Mol Benzoin und 2 Mol Dimethyl-m-aminophenol, in einem ins Wasserbad tauchenden Kolben unter Kohlensäure erhitzt, nach 16stündigem Erwärmen bloß eine schwach rosenrote Färbung. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 160 bis 170° entsteht ein roter, in Weingeistlösung gelb fluoreszierender Farbstoff, während bei Benzil dazu Wasserbadtemperatur genügt. Desoxybenzoin (6 g) liefert, mit Dimethyl-m-aminophenol (10 g) 6 Stunden lang bei 150° geschmolzen, ebenfalls einen solchen Farbstoff.

Experimentelles.

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildete eine Patentanmeldung der Farbenfabriken vorm. Friedrich

¹⁾ Fr. Jourdan, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 658 (1883); vgl. A. Michael und G. M. Palmer, Jahresber. für 1885, 585.

²⁾ M. Siegfeld, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2600 (1892).

³⁾ Die wäßrige Lösung des Dimethylaminophenols reagiert schwach alkalisch.

⁴⁾ Biehringer, a. a. O. 222.

⁵⁾ J. Thiele, diese Annalen 306, 97, 142 (1899).

⁶⁾ Zinin, Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1207 (1873). H. Vogtherr, ebenda 25, 636 (1892). E. Knoevenagel und J. Arndts, ebenda 35, 1982 (1902).

Bayer & Co., betreffend die Darstellung roter Farbstoffe aus Benzil durch Kondensierung mit Dialkyl-m-aminophenolen.¹⁾

Für die Darstellung erwies sich folgendes Verfahren am vorteilhaftesten: 22 g Benzil (1 Mol) und 30 g Dimethyl-m-aminophenol (2 Mol)²⁾, welches unter stark vermindertem Druck umdestilliert war, wurden gut miteinander verrieben und in einem Kolben, durch den zur Verhütung der Oxydation des Aminophenols Kohlensäure geleitet wurde, im kochenden Wasserbade 4—5 Stunden erhitzt. Der roten Schmelze konnte zunächst durch warme verdünnte Sodalösung Benzoesäure (5 g vom Schmelzp. 122°) entzogen werden, dann durch abwechselnde Behandlung mit heißer starker Salzsäure und Wasser bis zur Erschöpfung der Farbstoff. Der Löserückstand besteht aus Benzoin, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 136° erhalten wurde (3,2 g).

Aus den vereinigten salzsauren Lösungen schied sich beim Stehen über Nacht die Hauptmenge des Farbstoffs als Chlorhydrat in krystallinischer Form ab; der Rest wurde ausgesalzen. Die Ausbeute war 10 g.

Die Farbstoffbase. Die aus den sauren Lösungen der Schmelze durch Ammoniak auszufällende Base stellt nach dem Trocknen ein dunkelrotes Pulver vor, welches sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig mit blauroter Farbe und starker rotgelber Fluorescenz löst. Von kaltem Wasser wird es nicht, von heißem Wasser nur wenig aufgenommen; Äther, Ligroin, Toluol, Xylol sind ohne Wirkung. Die Base krystallisiert nicht. Erwärmt man die rohe Schmelze gelinde mit 10 prozentiger Natronlauge und gießt ab, so ist die erhaltene Flüssigkeit erst

¹⁾ Patentanmeldung F 4520 vom 24. Dezember 1889. (Friedländer, Fortschritte usw. 2, 88 (1891).

²⁾ Das Dimethyl-m-aminophenol verdanken wir der Güte der Elberfelder Farbenfabriken und der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

ungefärbt, wird aber nach einiger Zeit tiefrot und scheidet beim Verdünnen einen Niederschlag ab, der größtenteils aus der Farbbase besteht, daneben aber noch geringe Mengen der durch Petroleumbenzin ausziehbaren Leukobase enthält.

Bei der Oxydation des Farbstoffs in heißer, verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat wurde nur Benzoesäure (Schmelzp. 122°) erhalten.

Chlorhydrat. Man erhält es in roten, stahlblau glänzenden Nadeln aus der Lösung der reinen Base in verdünnter Salzsäure bei längerem Stehen, oder beim Fällern durch tropfenweise zugesetzte gesättigte Kochsalzlösung, darauffolgendes Erwärmen und Abkühlen. Kochsalzlösung fällt es auch aus der stark verdünnten weingeistigen Lösung der freien Base unter Umsetzung. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton gewinnt man es in aschefreien Nadeln vom Schmelzp. 258° , welche sich nicht völlig verbrennen ließen.¹⁾

0,1504 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 16° und 751,5 mm Druck.

0,1588 g „ 0,0596 AgCl (Carius).

0,3020 g „ 0,1156 AgCl.

0,3846 g, in 40,405 g absol. Alkohol, ergaben $A = 0,03^{\circ}$ (nach Landsberger).

	Ber. für $C_{23}H_{25}ON_2Cl$	Gef.
N	7,4	7,48
Cl	9,37	9,28 9,46
M	378,5	330

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und fluoresciert nicht; auf Zusatz von Wasser wird sie rot und zeigt gelbe Fluorescenz.

Chloroplatinat. Man löst ganz reines Chlorhydrat in wenig Wasser, setzt Platinchloridchlorwasserstoffsäure zu, erwärmt auf dem Wasserbade und läßt über Nacht

¹⁾ Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs nach dem von F. W. Küster und A. Stallberg [diese Annalen 278, 214 (1894)] abgeänderten Verfahren Messingers wurden 71,86 und 71,97 Proz. C statt der berechneten 72,91 Proz. erhalten. Die Verbrennung im Rohr ergab noch niedrigere Werte.

stehen. Die ausgefallenen feinen, dunkelroten Nadeln werden mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1064 g gaben 0,0190 Pt.

Ber. für $(C_{23}H_{23}ON_2)_2PtCl_6$	Gef.
Pt 17,84	17,85

Nitrat. Die Lösung des Chlorhydrats gibt nach Zusatz gesättigter Kalisalpeterlösung allmählich einen flockigen Niederschlag des Nitrats. Getrocknet, schießt letzteres aus heißem Weingeist beim Abkühlen in roten glänzenden Nadeln an.

0,1638 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 23° und 734 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{23}ON_2.NO_3$	Gef.
N 10,37	10,31

Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester.

Pikrat. Man fällt es aus der Lösung des Chlorhydrats durch gesättigte wäßrige Pikrinsäurelösung in gelinder Wärme, filtriert sofort, kocht mehrmals mit Ligroin zur Entfernung etwa beigemengter Pikrinsäure aus, und löst es in Weingeist, woraus es in grüngelben, stark glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 187° krystallisiert.

0,1748 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 23° und 734 mm Druck.

0,1696 g „ 18,2 ccm „ „ 15° „ 742 mm „

Ber. für $C_{23}H_{23}ON_2.OC_6H_4(NO_2)_3$	Gef.
N 12,27	12,01 12,20

Das Pikrat löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht in Aceton, während es von Äther, Ligroin, Toluol, Xylol nicht aufgenommen wird.

Die Leukobase. Da die durch Reduktion auf nassem Wege erhaltene Leukoverbindung sich an der Luft sehr leicht oxydiert, wurde sie besser auf trockenem Wege in folgender Weise hergestellt. 3 g des rohen Farbstoffs wurden mit etwa 2 g feinen, mit Salzsäure ausgekochten Sandes zusammengerieben und dann in einer kleinen, schwer schmelzbaren Retorte mit 20 g

Zinkstaub und 20 g feingepulverten Natronkalks innig durch Schütteln gemischt. Die Retorte wird mit einer gekühlten Kugelvorlage versehen und anfänglich schwach, zuletzt stark erhitzt. Erst geht Wasser über; dann folgen gelbe Dämpfe, welche sich in den kühleren Teilen zu einem feinen, gelben, krystallinischen Sublimat verdichten (Ausbeute 0,8 g). Aus Fuselöl krystallisiert es erst in kleinen Nadeln, dann in seidenglänzenden Blättchen, welche nach mehrmaligem Umlösen aus Fuselöl, dann aus Benzol bei 225° unter Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

0,2247 g gaben 0,6588 CO₂ und 0,1417 H₂O.

0,4140 g „ 1,2168 CO₂ „ 0,2598 H₂O.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₄ ON ₂	Gef.	
C	80,17	79,95	80,15
H	7,03	7,05	7,02

Die Leukobase ist auch aus der Farbstoffschmelze zu isolieren. Zu dem Ende befreit man die aus dem rohen Chlorhydrat durch Sodalösung ausgefällte und getrocknete Base durch Behandeln mit wenig kaltem Aceton von dem Hauptteil der Farbbase und löst den Rückstand in heißem Aceton, woraus nur die Leukobase in Nadeln auskrystallisiert. Beim Umkrystallisieren nimmt ihre Löslichkeit immer mehr ab.

0,1671 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 22° und 730 mm Druck.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₄ ON ₂	Gef.
N	8,1	8,03

Die so gewonnene Leukobase wird an der Luft sehr rasch rot.

Es blieb nun noch übrig, die Übereinstimmung des im vorstehenden beschriebenen Farbstoffs mit dem Tetramethylrosamin von Heumann und Rey oder Tetramethylbenzorhodamin der Badischen Anilin- und Soda-fabrik¹⁾ und ferner mit dem aus Bittermandelöl und Dimethyl-m-aminophenol herzustellenden Benzopyronin festzustellen.

¹⁾ D.R.-P. 56018 (Friedländer, Fortschritte 3, 167 (1896).

Zu dem Zwecke mußte die Untersuchung von Heumann und Rey erst vervollständigt werden. Die Darstellung des Rosamins geschah nach der dort angegebenen Vorschrift; nur wurde zur Mäßigung der Reaktion Toluol zugesetzt. Das so gewonnene Chlorhydrat, wofür kein Schmelzpunkt angegeben ist, wurde aus Aceton umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt wies zuerst einen niedrigeren Schmelzpunkt (180°) und höheren Chlorgehalt auf als das Chlorhydrat des Farbstoffs aus Benzil.¹⁾ Aber nach mehrmaligem Umlösen stieg der Schmelzpunkt der Substanz auf 255° und blieb unverändert, als ihr von dem Chlorhydrat des Farbstoffs aus Benzil zugemischt wurde. Der Chlorgehalt stimmte nun ebenfalls überein.

0,1718 g	Rosamin	gaben	0,0646	AgCl.	
0,3518 g	„	„	0,1340	AgCl.	
	Ber. für	$C_{33}H_{23}ON_2Cl$		Gef.	
Cl		9,37		9,30	9,42

Auch nach der Farbe und Fluorescenz der Lösungen, ihren sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, so ihrem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, sind beide Farbstoffe völlig identisch. Die Vergleichung ihrer Absorptionsspektren wird weiter unten besprochen werden.

Desgleichen zeigt das Pikrat des Heumannschen Rosamins, auf die früher beschriebene Art hergestellt, dieselben grüngelben Nadeln vom Schmelzp. 187° , wie das pikrinsaure Salz des Farbstoffs aus Benzil. Auch die Leukobase, in der gleichen Weise durch Destillation des rohen Chlorhydrats mit Zinkstaub und Natronkalk unter Sandzusatz gewonnen, verhielt sich genau wie diejenige des Farbstoffs aus Benzil und schmolz nach der Reinigung durch Umkrystallisieren ebenfalls bei 225° .

Benzopyronin aus Benzaldehyd. Die Darstellung des Benzopyronins aus Benzaldehyd und Dimethyl-m-amino-

¹⁾ Das verwendete Benzotrichlorid enthielt auch Chlor im Kern (ber. 54,44, gef. 55,76 u. 55,84 Proz.).

phenol ist bereits früher durchgeführt worden, ergab aber eine Benzopyroninmonosulfosäure, weil beim Erhitzen des Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethyl-m-aminophenol mit konz. Schwefelsäure zur Schließung des Pyronrings zugleich Sulfurierung statt-hat.¹⁾ Da es nicht gelang, diese Sulfogruppe abzuspalten, weder durch mehrstündiges Einleiten überhitzten Wasserdampfes in den mit Schwefelsäure 1:5 zu einem dünnen Brei angerührten Farbstoff, noch durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr bis auf 200°, so wurde das Benzopyronin nach dem Patent Nr. 62574 der Elberfelder Farbenfabriken²⁾ dargestellt.

Eine Lösung von 27,4 g Dimethyl-m-aminophenol (2 Mol) und 30 g Chlorzink in 20 ccm Salzsäure ($d = 1,19$) wurde in einem Kölbchen im siedenden Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure erhitzt, innerhalb 6 Stunden mit 10,6 g Bittermandelöl (1 Mol) aus einem Tropftrichter versetzt, und noch einen Tag lang erwärmt. Die erhaltene gelbbraune Schmelze wurde hierauf unter Luftzutritt und stetem Umrühren allmählich bis auf 200° erhitzt, wobei sie rot und immer zähflüssiger wird. Dann wurde sie in verdünntem Weingeist aufgenommen, filtriert, zur Vollendung der Oxydation mit etwas Natriumnitritlösung versetzt, und abermals filtriert. Aus der roten, gelb fluorescierenden Lösung wurde der Farbstoff durch Zusatz einer gesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad als Pikrat abgeschieden. Aus weingeistiger Lösung schießt es in den schon mehrfach erwähnten grüngelben Prismen an, welche nach mehrmaligem Umlösen bei 187° schmolzen.

Damit ist, wie auch zu erwarten war, der experimentelle Nachweis geliefert, daß aus Benzotrichlorid und Benzaldehyd mit Dimethyl-m-aminophenol ein und dasselbe Benzopyronin entsteht.

¹⁾ Biehringer, a. a. O. S. 250 ff.

²⁾ Friedländer, Fortschritte usw. 3, 98 (1896).

*Spektralanalytische Vergleichung der Chlorhydrate
des Benzopyronins aus Benzil und aus Benzotrichlorid.*

Die Identität beider Farbstoffe wurde schließlich noch durch die Absorptionsspektren ihrer alkoholischen Lösungen bei steigender Verdünnung nachgewiesen. Um auch den ultravioletten Teil des Spektrums heranziehen zu können, wurde ein großer Hilgerscher Quarzspektrograph benutzt. Als Lichtquelle diente die Bogenlampe, welche R. Meyer und O. Fischer¹⁾ in ihrer Untersuchung über die Absorptionsspektren von Phthaleinsalzen beschrieben haben, zur Aufnahme der Lösungen ein Quarztrog von 10 mm Schichtdicke. Die Absorptionsspektren wurden auf Perutzsche Perchromoplaten²⁾ photographiert, indem bei konzentrierten Lösungen 15", bei den verdünnten 10" belichtet wurde. Zum Vergleich wurde auf jeder Platte oben und unten, d. h. am Anfang und Ende jeder Versuchsreihe, das Spektrum einer Quarz-Quecksilberbogenlampe photographiert, dessen Wellenlängen nach den Tabellen in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie³⁾ bestimmt waren. Die Messungen der Spektren wurden an den photographischen Negativen ausgeführt, weil bei diesen die Grenzen der Absorptionsbanden viel deutlicher zu beobachten sind, als an den Positiven.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Absorption bei zunehmender Verdünnung. Es bedeuten dabei nach dem Vorgange von R. Meyer und O. Fischer die ausgezogenen Linien die Absorptionsbanden, deren Grenzen in Wellenlängen $\mu\mu$ angegeben sind, die punktierten Linien die hellen Teile des Spektrums, worin keine Absorption stattfindet.

Die erhaltenen Werte wurden weiter in ein Koordinatensystem eingetragen (Fig. 1). In letzteres sind, um eine bessere Darstellung zu ermöglichen, anschließend

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1944 (1911).

²⁾ Biehringer, in E. Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden I, 621 Anm. (Berlin und Wien 1910).

³⁾ 5. Bd. S. 538ff. (Leipzig 1910).

an das Verfahren von R. Meyer und K. Marx¹⁾ statt der Verdünnungen die Logarithmen der Konzentrationen, welche letztere wegen ihrer Kleinheit mit 1 Million multipliziert worden waren, als Ordinaten eingezeichnet, als Abszissen die Grenzen der Absorptionsstreifen in Wellenlängen $\mu\mu$.

Verdünnung	Konzentration $\times 10^6$	log	Grenzen der Absorptionsbanden in Wellenlängen $\mu\mu$
1:100	10 000	4,0	610.....
1:200	5 000	3,7	605.....
1:400	2 500	3,4	600.....
1:800	1 250	3,1	597.....
1:1600	625	2,8	595—458.....436—385.....379—
1:3200	312	2,5	590—460.....410—385.....376—
1:5000	200	2,3	585—480.....370—338.....320—
1:10 000	100	2,0	580—493..........312—
1:20 000	50	1,7	577—495..........296—
1:40 000	25	1,4	575—535..........269—
1:160 000	6	0,8	560—550..........244—

Die beiden Benzopyronine verschiedener Herkunft gaben dabei genau übereinstimmende Werte.

Fig. 1.

II. Die Bildung von symmetrischem Dimethylformopyronin durch Selbstkondensation des Dimethyl-m-aminophenols.

Bei der Reinigung des Dimethyl-m-aminophenols durch Vakuumdestillation sowie bei längerem Erhitzen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2448 (1908).

teils oxydierend, worauf schon die massenhafte Entwicklung von schwefliger Säure hinweist.

Experimentelles.

10 g feinzerriebenes Dimethyl-m-aminophenol werden unter Rühren langsam in einen mit der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure beschickten Kolben eingetragen, wobei die Temperatur auf 0° gehalten wurde, und sodann das Ganze im Ölbad erwärmt. Bei 110—120° beginnt sich Schwefeldioxyd zu entwickeln, dessen Menge mit steigender Temperatur zunimmt. Ist letztere auf 160 bis 170° gekommen, so wird sie 5—6 Stunden unverändert gehalten, bis die Schwefeldioxydabgabe aufhört und die Farbe und Fluorescenz einer gezogenen Probe in Weingeistlösung sich nicht mehr vertieft.¹⁾ Die zähflüssige Reaktionsmasse wird unter Umrühren in Wasser eingetragen und die entstehende Lösung mit der berechneten Menge calcinierter Soda neutralisiert. Die sich abscheidende Farbstoffbase wird sofort filtriert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der ablaufenden Flüssigkeit nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurden so 6—7 g eines blauroten Pulvers gewonnen²⁾, welches neben der Farbbase noch etwas Leukobase enthielt. Durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure und Zugabe von etwas Eisenchloridlösung zur filtrierten Flüssigkeit wird die Farbstoffbildung vollständig.

Die Farbstoffbase löst sich sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren mit blauroter Farbe und orangegelber Fluorescenz und wird durch Zusatz von Natriumacetatlösung wieder abgeschieden. Die Lösung in Eisessig

¹⁾ Bei größeren Mengen ist entsprechend länger oder höher (auf 195—200°) zu erhitzen. Wird die Temperatur über 220° gesteigert, so bildet sich neben viel Harz ein roter, aber grün fluoreszierender Farbstoff.

²⁾ Das Diäthyl-m-aminophenol gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure einen Farbstoff, welcher dem oben beschriebenen in allen Stücken gleicht. Die Farbbase wurde indessen nur als bräunlich gefärbte, harzige Masse erhalten.

wird durch Wasser, noch leichter durch Natriumacetatlösung, welche die an sich schwache Ionisation der Essigsäure noch mehr zurückdrängt, gefällt. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird sie nicht, wie das am Methankohlenstoffatom phenylierte Benzopyronin, durch Kochsalz als Chlorhydrat abgeschieden, sondern nur nach vorherigem Zusatz von konz. Zinnchlorür- oder Zinkchloridlösung als Doppelsalz, welches von Wasser leicht aufgenommen wird und erst auf Zusatz von etwas Säure kräftig fluoresciert. Beide Doppelsalze waren nicht zur Krystallisation zu bringen. Auch die aus der Lösung der Chlorzinkverbindung mittelst Ammoniak abgeschiedene, nach dem Abfiltrieren gut ausgewaschene Base krystallisiert nicht.¹⁾ Sie wird von kaltem Wasser nicht, von heißem wenig gelöst.

Das Chlorzinkdoppelsalz färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle mit schönem blaustichig-rotem Farbenton.

Leukobase. Ihre Darstellung geschah in ganz ähnlicher Weise wie beim Benzopyronin aus Benzil. 5 g roher Farbstoff, 2 g reiner Sand und 25 g Zinkstaub wurden miteinander innig verrieben, in eine kleine schwerschmelzbare Retorte gefüllt und mit 25 g feingepulverten Natronkalks durch Schütteln gut gemischt. Die mit einer Vorlage verbundene Retorte wurde anfänglich mit rußender, dann mit starker entleuchteter Flamme erhitzt, wobei etwa 1 g eines gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Sublimats erhalten wurde.²⁾ Aus Weingeist schießt es an in schimmernden, schwach rosenroten, beiderseits zugespitzten Nadeln vom Schmelz-

¹⁾ Ist der Farbstoff nicht, wie oben erwähnt, durch Eisenchlorid völlig oxydiert worden, so scheidet sich aus der tiefroten weingeistigen Lösung der Base beim Stehen die noch vorhandene Leukobase in Krystallen ab, welche trotz mehrmaligen Umlösens nicht ganz farblos zu bekommen waren und bei 191° schmolzen.

²⁾ Bei der Destillation entwich Ammoniak, das in bekannter Weise als Platinsalmiak nachgewiesen wurde.

punkt 192—193°.¹⁾ Die Verbindung wurde lufttrocken analysiert.

0,1619 g	lieferten	0,4472 CO ₂	und	0,0982 H ₂ O.
0,1876 g	„	0,5184 CO ₂	„	0,1152 H ₂ O.
0,1582 g	„	17,4 cem Stickgas bei 24° u. 754,5 mm Druck.		
0,1521 g	„	16,4 cem Stickgas bei 23,5° u. 758 mm Druck.		

	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ ON ₂	Gef.	
C	74,96	75,34	75,36
H	6,74	6,78	6,87
N	11,68	12,17	12,03

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1870 g ergaben, in 25,360 Chloroform (K = 35,9°) gelöst, im Landsbergerschen Apparat $\Delta = 0,12^\circ$. Die Lösung färbte sich während der Ausführung der Bestimmung allmählich rot.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ ON ₂	Gef.
Molgew.	240,17	220,6

Auf nassem Wege läßt sich die Leukobase erhalten, wenn man die in verdünnter Salzsäure gelöste Farbbase nach und nach mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung versetzt und nach kurzem Kochen filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich alsbald das Chlorzinkdoppelsalz der Leukobase in guter Ausbeute als weißer Niederschlag ab, dessen wäßrige Lösung durch Natronlauge zerlegt wird. Die so erhaltene Base ist ebenso, wie beim Leukobenzopyronin, viel leichter oxydierbar als die auf trockenem Wege gewonnene, und wird nach mehrmaligem Umlösen aus Weingeist unter Zusatz von Tierkohle in langen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 193° bekommen.

Chloroplatinat. Die ganz reine krystallisierte Leukobase wird in wenig 20 prozentiger Salzsäure gelöst und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt. Das Chlorplatinat fällt in hellgelblichen Nadeln aus, die nach einiger Zeit etwas dunkler werden.

¹⁾ Der Farbstoff, welcher aus Diäthyl-m-aminophenol durch Selbstkondensierung gewonnen wird, liefert bei der obigen Destillation ein Öl, das gegen den Luftsauerstoff viel empfindlicher ist, als die Methylverbindung.

0,1682 g gaben 0,0498 Pt.

Ber. für $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$		Gef.
Pt	29,9	29,6

Es hat mithin eine analoge Zusammensetzung, wie das Chloroplatinat der Leukobase des Tetramethylformopyronins.¹⁾

Zur Kontrolle wurde endlich das symmetrische Dimethylformopyronin aus Formaldehyd und Monomethyl-m-aminophenol in bekannter Weise synthetisch dargestellt.

6,1 g (2 Mol) Monomethyl-m-aminophenol²⁾, in 50 ccm Weingeist gelöst, werden annähernd bei 0° mit 5 g 30prozentiger Formaldehydlösung (1 Mol) vermischt, 3 Stunden in der Kälte stehen gelassen und dann erst 5 Stunden lang auf 50° erwärmt. In dieser Zeit scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus³⁾, welcher von Säuren und Alkalien leicht aufgenommen wird, aber an Luft und Licht sich in ganz kurzer Zeit dunkelrot färbt. Er wurde daher sofort nach dem Abfiltrieren in konz. Schwefelsäure gelöst und während 5 Stunden auf 120° erhitzt, wobei ebenfalls rasch die dunkelrote Färbung eintritt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen und zur Oxydation etwa vorhandener Leukobase mit ganz wenig Eisenchlorid erwärmt. Die durch calcinierte Soda aus der Lösung ausgefällte Farbstoffbase stellt nach dem Trocknen ein blaurotes Pulver vor, welches der durch Selbstkondensierung des Dimethyl-m-aminophenols erhaltenen Farbstoffbase äußerlich völlig gleicht. Die Ausbeute betrug 4 g.

Aus der salzsauren Lösung, welche die rote Farbe und gelbe Fluorescenz der Pyronine zeigt, kann der Farbstoff ebenfalls durch Kochsalz allein nicht abgeschieden werden, sondern erst nach Zugabe konz.

¹⁾ Biehringer, a. a. O. S. 231.

²⁾ J. Biehringer und A. Tanzen, Chem.-Zeitung (Coethen) 36, 389 (1912).

³⁾ Erwärmt man gleich, so erhält man eine braune schmierige Abscheidung.

Chlorzinklösung als Chlorzinkdoppelsalz, das auch keine Neigung zur Krystallisation aufwies.

Die Leukobase. Um schließlich zu einer für die Identifizierung geeigneten Verbindung zu gelangen, wurde in der früher beschriebenen Weise die Leukobase dargestellt. Dazu dienten 5 g roher Farbbase, welche genau ebenso, wie früher auseinandergesetzt, mit Sand, Zinkstaub und gepulvertem Natronkalk gemischt und destilliert wurde. Erhalten wurde nicht ganz 1 g eines gelblichen krystallinischen Sublimats, das aus Weingeist in schwach rosarot gefärbten Nadeln anschoß. Ihr Schmelzpunkt lag bei 192°.

0,2030 g gaben 0,5608 CO₂ und 0,1246 H₂O.

0,1850 g „ 20 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ ON ₂	Gef.
C	74,96	75,34
H	6,74	6,87
N	11,68	12,09

Die Leukobase stimmt demnach in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit der Leukobase des durch Selbstkondensation von Dimethyl-m-aminophenol erhaltenen Farbstoffs vollständig überein.

Spektralanalytische Vergleichung der Chlorzinkdoppelsalze beider Farbstoffe.

Die Untersuchung wurde genau in der gleichen Weise durchgeführt, wie bei den beiden Benzopyroninen verschiedener Herkunft. Die schwachen Absorptionsstreifen im ultravioletten Teile des Spektrums, welche beim Entwickeln der photographischen Platten sichtbar waren, wurden durch das Fixieren zerstört, so daß bloß die Absorptionsbanden im sichtbaren Teile des Spektrums zum Vergleiche benutzt werden konnten.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Längsreihe die Verdünnungen, in der zweiten die zugehörigen Absorptionsspektren in der schon früher erwähnten Weise angeführt.

Verdünnung	Grenzen der Absorptionsbanden in Wellenlängen $\mu\mu$
1 : 1600	... 590—535 ...
1 : 3200	... 590—550 ...
1 : 6400	... 590—560 ...

Beide Zahlenreihen wurden ferner in ein Koordinatensystem eingetragen, wobei als Ordinaten die Verdünnungen, als Abszissen die Wellenlängen eingezeichnet sind (Fig. 2).

Fig. 2.

Die erhaltenen Absorptionsspektren sind für die beiden Farbstoffe, den durch Selbstkondensierung von Dimethyl-m-aminophenol erhaltenen und das Dimethylformopyronin aus Formaldehyd und Monomethyl-m-aminophenol völlig gleich, so daß also auch dadurch die Bildung dieser Verbindung beim Erhitzen von Dimethyl-m-aminophenol für sich oder besser mit konz Schwefelsäure bewiesen wird.