0.3022 g Sbst.: 0.5810 g CO_2, 0.2120 g H_2O. — 0.1179 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 754 mm).

$C_5H_9O_2N$. Ber. C 52.14, H 7.88, N 12.18.
Gef. » 52.43, » 7.85, » 12.32.

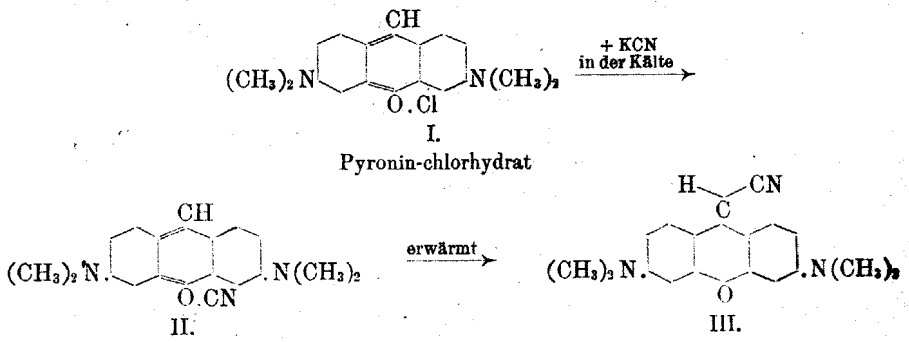
Durch die Wasserstoffanlagerung ist das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom des Furan-Ringes asymmetrisch geworden. Unsere Versuche, die Tetrahydro-brenzschleimsäure mit Hilfe von Alkaloidbasen in ihre optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen, sind noch im Gange.

248. P. Ehrlich und L. Benda: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Pyronin- und Acridinium-Farbstoffe.

[Mitteilung aus den Laboratorien des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M. und der Firma Leopold Cassella & Co., Mainkur bei Frankfurt.]

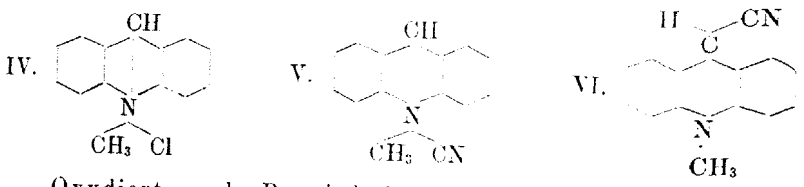
(Eingegangen am 26. Mai 1913.)

Behandelt man die wäßrige rote Lösung von Pyronin G (I) mit Cyankalium, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur zunächst ein violettbrauner Niederschlag, das Cyanid der normalen quaternären Xanthoxonium-(Xanthylium-)Base (II). Erwärmt man nun aber auf etwa 75°, so geht dieser Niederschlag allmählich in eine dunkelgrüne (in reinem Zustande fast farblose) Substanz über, die sich als das bisher unbekannte Tetramethyldiamino-*ms*-cyan-xanthen (III) erwiesen hat. In Anlehnung an die von Hantzsch und Osswald[1]) für analoge Verbindungen der Triphenylmethan-Reihe vorgeschlagene Nomenklatur nennen wir es »Pyronin-leukocyanid«.



[1]) B. **33**, 280 [1900].

Die Reaktion verläuft vollkommen analog der von A. Kaufmann und A. Albertini[1]) beschriebenen Umwandlung von Acridin-chlormethylat (IV) über das normale, quaternäre Acridinium-cyanid (V) in das Pseudocyanid, das *N*-Methyl-*ms*-cyan-acridan (VI):



Oxydiert man das Pyronin-leukocyanid in saurer Lösung, so erhält man einen schön krystallisierenden Farbstoff, dessen empirische Formel sich von der des Pyronins nur durch den Mindergehalt an einem Atom Wasserstoff und den Mehrgehalt an »CN« unterscheidet, der aber merkwürdigerweise dem Capriblau ähnliche, grünblaue Nuancen auf tannierter Baumwolle und Seide erzeugt.

Diese eigentümliche Veränderung des Farbstoffcharakters[2]) veranlaßte uns, unsere Untersuchungen auf eine Reihe anderer Farbstoffe

---

[1]) B. **42**, 2004, 3776 [1909]; **44**, 2052 [1911]; vergl. Hantzsch und Kalb, B. **32**, 3109 [1899]; Hantzsch und Osswald, B. **33**, 288, 305 [1900]; H. Decker, J. pr. [2] **47**, 222 [1893]; B. **25**, 3326 [1892]; **38**, 2496 [1905]; Pictet und Patry, B. **35**, 2537 [1902]; Schmid und Decker, B. **39**, 933 [1906]; Bünzly und Decker, B. **37**, 576 [1904].

[2]) Hugo Weil, B. **27**, 1406 [1894] erhielt durch Einwirkung von HCN auf Tetramethyldiamino-benzhydrol farbloses Tetramethyldiamino-diphenyl-methan-exocyanid,

$$\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Dieser Körper löst sich — im Gegensatz zum Hydrol — ohne Blaufärbung in Essigsäure; er hat den Charakter einer Leukoverbindung. Oxydiert man ihn in salzsaurer Lösung, so entsteht ein grüner Farbstoff, der als Chlorid des Tetramethyldiamino-benzhydrol-exocyanids,

$$\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$$

zu betrachten ist, und nach Weil, wie auch nach K. Albrecht (B. **27**, 3294 [1894]), der ihn aus Hydrocyan-auramin und Salzsäure erhielt, die Formel, $(CH_3)_2N.C_6H_4\underset{\underset{CN}{|}}{C}=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$ besitzt.

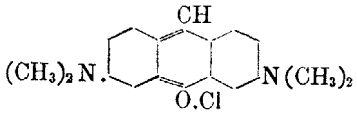
Er verhält sich ähnlich wie Tetramethyldiamino-benzophenonchlorid. Wir haben also auch hier eine Farbenverschiebung. Aus dem blauen Hydrolsalze entsteht grünes Cyanhydrol-Salz. In letzterem liegt eine höhere Oxydationsstufe vor, als in dem blauen Hydrol, nämlich die des Ketons.

Über Pseudocyanide der Triphenylmethan-Reihe vergl. Hantzsch und Osswald, B. **33**, 278 ff. [1900]; s. a. Fischer und Jennings, B. **26**, 2222 [1893].

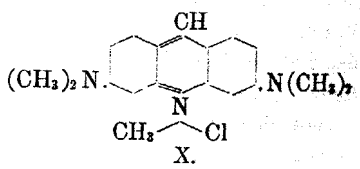
auszudehnen und wir erhielten auf analogem Wege aus **Thio-pyronin** einen blauen, aus dem von F. Ullmann[1]) beschriebenen **Acridinium-Orange** (3.6-Tetramethyldiamino-10-methyl-acridiniumchlorid) einen tiefvioletten Farbstoff von der Nuance des Echtneutralvioletts B (Cassella).

Aus dem von L. Benda[2]) dargestellten, gelben 3.6-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid, das wir wegen seiner trypanoziden Eigenschaften mit dem Namen »Trypaflavin« belegt haben, entsteht ein safraninrot färbendes Produkt. Alle diese Verbindungen sind durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Wie sind nun diese enormen Nuancenverschiebungen zu erklären? Vergleichen wir die Formeln des Pyronins (VII) mit denen des »Cyan-pyronins« (VIII) und des Capriblaus (IX), ferner die Formeln von Acridinium-Orange (X), Cyan-acridinium-Orange (XI) und Echtneutralviolett (XII), und zwar zunächst in der Annahme, daß alle diese Farbstoffe dem orthochinoiden Typus angehören, so sehen



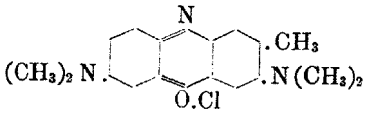
VII.
(rot)



X.
(orange)

VIII.
(grünblau)

XI.
(violett)



IX.
(grünblau)

XII.
(violett)

wir, daß die Formeln der **grünblau-färbenden** Verbindungen VIII und IX sich im wesentlichen nur dadurch von einander unterscheiden, daß an Stelle des Ringstickstoffes in Formel IX die Atomgruppe C.CN in Formel VIII sitzt und genau die gleiche Bezie-

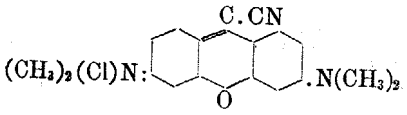
[1]) B. **34**, 4316 [1901]. [2]) B. **45**, 1787 [1912].

hung besteht zwischen den Formelbildern der violett färbenden Körper XI und XII. Da nun Cyanpyronin VIII nicht rot, wie ein Pyronin, sondern grünblau, wie der entsprechende Azoxoniumfarbstoff (IX), und Cyan-acridiniumorange (XI) nicht gelb oder orange, wie ein Acridinium-Farbstoff, sondern tiefviolett, wie der entsprechende Azonium-Farbstoff (XII) färbt, wäre man versucht, den Satz aufzustellen:

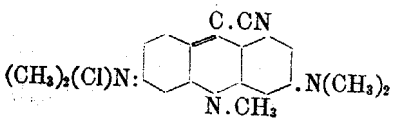
»Die Atomgruppe C.CN in orthochinoiden Farbstoffen übt auf die Nuance den gleichen Einfluß aus, wie ein Ringstickstoffatom N«.

Die obigen Formeln (VIII für Cyan-pyronin und XI für Cyan-acridiniumorange), geben aber unseres Erachtens keine genügende Erklärung für die Farbenverschiebung, wie sie beim Übergang des roten Pyronins (VII) in das grünblaue Cyan-pyronin (VIII), und des Acridiniumorange (X) in das violette Cyan-acridiniumorange (XI) eintritt; denn ein einfacher Ersatz des am *ms*-Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffatoms (in Formel VII bezw. X) durch den CN-Rest (in Formel VIII bezw. XI) dürfte an sich keine derartige Veränderung des Farbstoffcharakters bewirken[1]). Wir glauben, daß letzterer eine tiefere Ursache, nämlich eine Umlagerung der chinoiden Bindung zugrunde liegt und nehmen an, daß unsere Cyanfarbstoffe dem *para*-chinoiden Typus angehören.

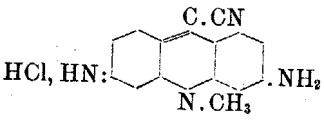
Dem Cyan-pyronin käme hiernach Formel XIII, dem Cyan-acridiniumorange Formel XIV, dem Cyan-trypaflavin Formel XV zu.



XIII.



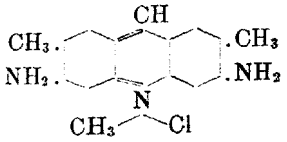
XIV.



XV.

[1]) Allerdings darf nicht vergessen werden, daß die »Cyanfarbstoffe« eine höhere Oxydationsstufe repräsentieren, als ihre cyanfreien Ausgangsmaterialien, genau so wie das »Cyan-tetramethyldiamino-benzhydrol« nicht mit dem Hydrol, sondern mit dem Keton auf der gleichen Oxydationsstufe steht (siehe Fußnote 2, S. 1932). In der Tat erhält man, wie wir unten zeigen werden, durch Einwirkung von Alkali aus dem Cyan-pyronin direkt, ohne Oxydation glatt das entsprechende Xanthon, aus Cyan-acridiniumorange ebenso das entsprechende Acridon.

Beobachtungen, die wir in jüngster Zeit über die Umlagerung orthochinoider in parachinoide Farbstoffe (und vice versa) gemacht haben, und über die wir später berichten werden, bestärken uns in dieser Annahme [1]). Im Zusammenhang hiermit erwähnen wir, daß das gelbe 2.7-Dimethyl-3.6-diamino-10-methyl-acridiniumchlorid [2]) (XVI) das Homologe des Trypaflavins, im Gegensatz zu letzterem, keinen roten Farbstoff liefert,

XVI. 

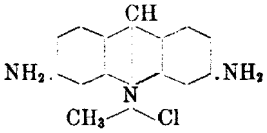
offenbar verhindert die zur Aminogruppe in *ortho*-Stellung befindliche Methylgruppe das Zustandekommen der parachinoiden Bindung [3]).

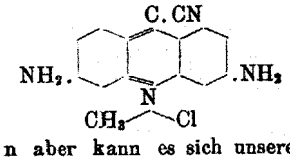
Die neuen Cyan-Farbstoffe besitzen außer ihren tinktoriellen auch interessante biologische Eigenschaften, über die an anderer Stelle berichtet werden soll. Außerdem haben sie als Ausgangsmaterialien für andere neue Farbstoffe praktische Bedeutung [4]).

---

[1]) Will man, was wir nicht mehr tun, in den Acridinium-Farbstoffen die Bindung (wie beim Acridin) annehmen, so könnte hier auch eventl. der Übergang dieser Bindung in die orthochinoide (für die Cyan-acridinium-Farbstoffe) diskutiert werden.

Dem Trypaflavin z. B. käme in diesem Falle die Formel (I), dem Cyan-

I. 

II. 

trypaflavin die Formel (II) zu. Beim Pyronin aber kann es sich unseres Erachtens nur um eine Umlagerung des orthochinoiden in den parachinoiden Typus handeln.

[2]) F. Ullmann, B. 34, 4307 [1901].

[3]) Das blaue Cyan-pyronin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, das violette Cyan-acridiniumorange löst sich mit gelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe wieder nach Blau bezw. Violett (parachinoid) um; vielleicht liegen in den konzentrierten schwefelsauren Lösungen die orthochinoiden Körper vor.

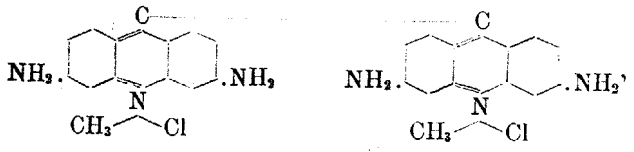
[4]) Die Darstellung der Cyan-Farbstoffe und ihre Überführung in neue basische Farbstoffe ist von der Firma L. Cassella & Co. zum Patent angemeldet.

Während sie nämlich gegen Säuren recht beständig sind[1]) und z. B. in saurer Lösung zu den entsprechenden Leuko-Verbindungen reduziert werden können, die bei der Oxydation mit PbO_2, $FeCl_3$, Bichromat, H_2O_2 usw. wieder den Cyanfarbstoff liefern, gehen sie beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Alkalicyanid in die entsprechenden Xanthon- bezw. Acridon-Derivate über, aus denen wir durch saure Reduktion unter bestimmten Bedingungen wertvolle neue Farbstoffe erhalten konnten. Ebenso wie also aus dem *N*-Methyl-*ms*-cyan-acridan durch die hydrolytische und gleichzeitig oxydative Wirkung von alkoholischer Lauge *N*-Methyl-acridon[2]) entsteht, liefern die Cyan-acridinium-Farbstoffe — (die ja Oxydationsprodukte der Cyanacridane sind) — direkt — ohne Oxydation — die entsprechenden Acridone, und aus dem Cyan-pyronin erhielten wir ganz analog in einer Ausbeute von über 80 % das Tetramethyldiamino-xanthon.

Diese Substanz ist bereits früher von Biehringer[3]) dargestellt worden, und zwar durch Oxydation von Pyronin mit Ferricyankalium (Ausbeute 10 %).

Durch Reduktion unserer 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridone mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung konnten wir (allerdings in schlechter Ausbeute) Dihydro- resp. Leuko-acridine gewinnen, die dann bei der Oxydation mit $FeCl_3$ die ursprünglichen quartären Acridinium-Farbstoffe zurückbildeten[4]). Interessanteres aber ergab, wie bereits erwähnt, die saure Reduktion, denn sie führte uns zu neuen Farbstoffen, die der Bis-acridinium- bezw. Bis-xanthoxonium-Reihe angehören.

Wir erhielten auf diese Weise aus 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon einen orangen Farbstoff, den wir der Kürze halber hier Bis-trypaflavin nennen,



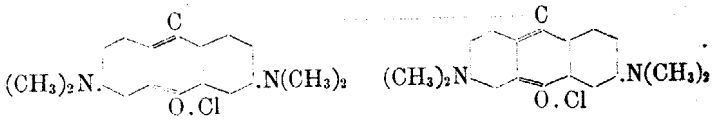
[1]) Ihre Leukoverbindungen liefern bei vielstündigem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (auch bei tagelangem Kochen mit Wasser) in nicht glatter Reaktion die cyanfreien Ausgangskörper zurück (siehe experimentellen Teil und vergleiche das Verhalten von *N*-Methyl-*ms*-cyan-acridan, A. Kaufmann und Albertini, B. **42**, 2008 [1909].

[2]) A. Kaufmann und Albertini, B. **42**, 2006 [1909].

[3]) J. pr. [2] **54**, 217—258 [1896].

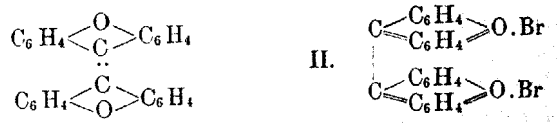
[4]) M. Schöpff, B. **27**, 2320 [1894], stellte Diamino-acridin dar, indem er Diamino-acridon mit Natriumamalgam reduzierte.

aus 3.6-Tetramethyldiamino-*N*-methyl-acridon entstand das Octo-methyl-Derivat der obigen Verbindung, ein Bis-acridiniumorange. Dieser Farbstoff erzeugt rosa Nuancen, die die Reinheit von Rhodaminfärbungen erreichen; aus dem Tetramethyl-xanthon endlich bildete sich ein violettes Bis-pyronin[1]):



Durch die »Verdoppelung des Moleküls« tritt also eine recht bedeutende Vertiefung der Nuance ein. Die neuen Farbstoffe besitzen eine außergewöhnliche Intensität und Alkaliechtheit.

Die Muttersubstanzen dieser Farbstoffe sind bereits bekannt. Gurgenjanz und Kostanecki[2]) haben Xanthon zu Tetraphenyl-äthylen-dioxyd (Dixanthylen) I reduziert und A. Werner fand[3]), daß



dabei ein Zwischenprodukt entsteht, welches man isolieren kann, wenn man statt in salzsaurer in bromwasserstoffsaurer Lösung arbeitet. Dieses Zwischenprodukt besitzt die Formel eines Di-xanthoxonium-bromids und ist nichts anderes als die Muttersubstanz unseres »Bis-Pyronins«.

Ferner haben H. Decker und G. Dunant[4]) das *N*-Methyl-acridon (Formel a) mit Zink und Eisessig reduziert und das entstehende gelbe Produkt aus warmer, verdünnter Salpetersäure umgelöst; sie erhielten als Endprodukt die Verbindung d) das diquaternäre Nitrat. Sie glauben, daß zwar zunächst vielleicht intermediär das Pinakon b) sich bilde, daß die Reduktion aber weiter schreite und daß der gelbe Niederschlag im wesentlichen aus dem — ungesättigten — Dimethyl-bi-acriden c) bestehe, das dann durch Oxydation (mit verdünnter Salpetersäure) in das diquaternäre Nitrat d) übergehe:

---

[1]) Biehringer (loc. cit.) erhielt aus Tetramethyldiamino-xanthon durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetramethyldiamino-diphenylmethanoxyd, die Leukobase des Pyronins, und daraus durch Oxydation Pyronin.

[2]) B. **28**, 2310 [1895]. [3]) B. **34**, 3307 [1901].

[4]) B. **42**, 1176 [1909].

a) $CH_3.N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CO$

b) $CH_3.N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C.(OH)-C(OH)<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>N.CH_3$

c) $CH_3.N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C = C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>N.CH_3$

d) $(NO_3)(CH_3)N<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C-C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>N.(CH_3)(NO_3)$.

Wir können uns der Ansicht von Decker und Dunant nicht anschließen, wenigstens nicht, soweit sie für unseren Fall in Betracht käme. Die Reduktion unserer Diamino-*N*-methyl-acridone nimmt sicher nicht den oben skizzierten Verlauf: Reduzieren wir nämlich 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon (a_1) (bei dem Tetramethyl-diamino-Derivat ist es genau ebenso) mit Salzsäure und Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur, so erhalten wir aus der vorher intensiv gelben eine kaum mehr gefärbte Flüssigkeit, die aber nicht das Tetraamino-dimethyl-biacriden (Formel c_1), sondern das Pinakon (ein Carbinol) (b_1) enthält; denn die Lösung scheidet beim Erhitzen — oder längerem Stehen — in Kohlensäure-Atmosphäre direkt glatt den Farbstoff d_1 als prächtig rot gefärbten, messingglänzenden Krystallbrei ab, während Oxydationsmittel ihn überhaupt nicht liefern. Es liegt hier also kein Grund vor, die Bildung eines Zwischenkörpers (einer niederen Reduktionsstufe) der Formel c_1 anzunehmen:

a_1) $CH_3.N<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>CO$

Acridon

b_1) $CH_3.N<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>N.CH_3$

Pinakon

c_1) $CH_3.N<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>C=C<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>N.CH_3$

Bi-Acriden (bildet sich nicht)

d_1) $CH_3.\underset{Cl}{N}<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>C.C<^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}>\underset{Cl}{N}.CH_3$

Farbstoff (Bis-trypaflavin).

Aus dem Acridon bildet sich durch Reduktion das Pinakon (b_1) und aus diesem durch Erhitzen (ohne Oxydation) der Farbstoff (d_1).

Experimentelles.

Pyronin + Cyankalium.

6 g Pyronin (Tetramethyldiamino-xanthoxonium-chlorid) werden in 80 ccm heißen Wassers gelöst und die auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Lösung wird mit 6 g Cyankalium (in 60 ccm Wasser) vermischt. Es fällt ein violettbrauner, voluminöser Niederschlag aus. Man erhitzt nun auf etwa 65° und hält bei dieser Temperatur etwa 10 Minuten bezw. so lange, bis eine Probe des Niederschlags, der sich allmählich dunkelgrün färbt und sandige Form annimmt, in Säure nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner Farbe löst. Dann saugt man heiß ab, wäscht sehr gut aus und trocknet. Ausbeute 4.6 g.

Das Produkt stellt die Leuko-Verbindung des unten beschriebenen Cyan-pyronins dar; sie kann direkt oxydiert werden; will man sie weiter reinigen, so verfährt man wie folgt:

4 g des Rohproduktes werden in 400 ccm Ligroin heiß gelöst; man filtriert und läßt 1 Tag stehen; das nun in harten, grünlich gefärbten Krystallen abgeschiedene Produkt (2 g) wird dann mit 40 ccm Alkohol aufgekocht, die Suspension wird, ohne filtriert zu werden, abgekühlt. Dann saugt man ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus 100 ccm kochendem Alkohol um. Nach längerem Stehen werden die hellgrünlich gefärbten Nadeln abgesaugt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert (Anwendung von Tierkohle ist zu vermeiden, da sie das Produkt fast vollständig adsorbiert).

Das 3.6-Tetramethyldiamino-*ms*-cyan-xanthen bildet Nädelchen, die sich am Licht rasch grün färben, sie schmelzen bei 183° (unkorr.) unter vorheriger Grünfärbung. In normaler Salzsäure lösen sie sich mit schwach grünblauer Farbe, auf Zusatz von Eisenchlorid erhält man, besonders rasch beim Anwärmen, eine kornblumenblaue Lösung, aus der sich nach wenigen Sekunden prächtige messinggläntzende Krystalle abscheiden (s. u.).

Bleisuperoxyd verhält sich ähnlich. Mit Bichromat erhält man (indigoblaue), kupferglänzende Flocken (das Chromat des Cyan-pyronins).

Alkohol löst das Xanthen farblos mit ganz schwacher violetter Fluorescenz; setzt man zu der alkoholischen Lösung etwas alkoholisches Kali in der Wärme, so tritt starke, prächtige violette Fluorescenz auf.

Da die Substanz schon beim Trocknen unter Grünfärbung sich verändert, ergab die Analyse keine genau stimmenden Zahlen:

0.1348 g Sbst.: 0.3601 g CO_2, 0.0764 g H_2O.

$C_{18}H_{19}N_3O$. Ber. C 73.7, H 6.48.
Gef. » 72.9, » 6.30.

Für die Darstellung des Farbstoffes ist es nicht nötig, die Leuko-Verbindung, wie oben beschrieben, zu reinigen; man unterwirft das Rohprodukt direkt der Oxydation.

4 g rohe Leukoverbindung werden bei 20° gelöst in 80 ccm *n*-Salzsäure und mit 18 ccm Eisenchloridlösung (= 9 g krystallisiertes Eisenchlorid) oxydiert. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine blaue Lösung, beim Anwärmen auf 50° fällt der Farbstoff zum Teil bei 80° fast vollständig in Form grüner, messingglänzender Kryställchen aus. Man saugt ab, wäscht zuerst mit konzentriertem, dann mit schwächerem Salzwasser (12° Bé) aus und trocknet auf Ton. Für die Analyse haben wir das Chlorhydrat in das Nitrat übergeführt, da das erstere zu leicht löslich ist, um umkrystallisiert werden zu können:

3 g rohes Chlorhydrat wurden in etwa 200 ccm heißen Wassers gelöst, filtriert und mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure gefällt; man saugt das rohe Nitrat ab, löst in 200 ccm heißem Wasser und fällt mit 5 ccm Salpetersäure (1 : 5). — Absaugen, mit Alkohol und Äther waschen; trocknen.

Das so erhaltene Nitrat des »Cyanpyronins« bildet ein grünes Krystallpulver, das sich schon in kaltem Wasser mit kornblumenblauer Farbe ohne Fluorescenz löst; durch Zusatz von verdünnter Salzsäure tritt keine Veränderung ein.

Mit *n*-Natronlauge oder konzentriertem Ammoniak entsteht ein schwach bläulich gefärbter Niederschlag; säuert man nun an, so entweicht Blausäure und die Lösung ist nun nicht mehr blau, sondern ganz schwach grün gefärbt. Gegen 2-*n*. Soda ist der Farbstoff in der Kälte beständig; beim Kochen tritt vollständige Entfärbung und Abscheidung eines farblosen Niederschlages (Tetramethyldiamino-xanthon, s. u.) ein.

Alkohol löst den Farbstoff in der Hitze leicht mit grünblauer Farbe und schwacher violetter Fluorescenz; auf Zusatz von Äther fallen rotviolette Flocken aus.

In salzsaurer Lösung läßt sich der Farbstoff mit Zinkstaub zu seiner Leukoverbindung (s. o.) reduzieren. Man erhält eine farblose Lösung, die mit $FeCl_3$, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$ wieder das blaue Cyanpyronin liefert. Konzentrierte Salpetersäure löst mit roter Farbe, die beim sukzessiven Verdünnen mit Wasser über Violett nach Blau umschlägt. Tannierte Baumwolle und Seide werden in reinen grünlich-blauen Tönen gefärbt, die an die mit Capriblau erzielten Nuancen erinnern.

0.1724 g Sbst.: 0.3862 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1222 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}N_4O_4$. Ber. C 61.01, H 5.09, N 15.8.
Gef. » 61.09, » 5.26, » 15.4.

Cyan-pyronin + Natronlauge.

10 g Cyan-pyronin werden in 1000 ccm Wasser bei 80° gelöst und mit 200 ccm $^{n}/_{1}$-Natronlauge von 80° vermischt; die blaue Lösung wird sofort entfärbt, und es scheidet sich ein hellgrau gefärbter Niederschlag ab. Man filtriert, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet. Ausbeute 7 g = 82% der Theorie. Für die Analyse wurden 7 g in 400 ccm Alkohol kochend gelöst, filtriert und mit etwa 800 ccm heißen Wassers versetzt, wobei das Produkt schon in der Hitze krystallinisch ausfällt; man kühlt ab, filtriert und krystallisiert unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol um.

Kaum gefärbte, hellgelbliche Nädelchen, Schmp. 242° (unkorr.); in normaler Salzsäure kalt kaum löslich, beim Kochen schwer löslich mit intensiv gelber Farbe; die alkoholische Lösung ist farblos und fluoresciert violett, auf Zusatz von $^{n}/_{1}$-Salzsäure wird die Lösung gelb und fluoresciert grün. (Über die Reduktion der sauren Lösung s. u.)

Konzentrierte Schwefelsäure löst farblos mit enorm starker, himmelblauer Fluorescenz, bei starkem Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb, die Fluorescenz verschwindet. In Äther und Ligroin ist die Verbindung ziemlich schwer, in heißem Benzol und Essigäther leicht löslich. Chloroform löst schon in der Kälte sehr leicht mit violetter Fluorescenz; in Eisessig ist die Substanz mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz sehr leicht löslich.

0.1738 g Sbst.: 0.4627 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{17}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 72.34, H 6.38, N 9.93.
Gef. » 72.61, » 6.23. » 10.42.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Biehringer[1]) beschriebenen Tetramethyldiamino-xanthon.

Reduktion von Tetramethyldiamino-xanthon. (Darstellung von Bis-Pyronin.)

3 g des Xanthons (s. oben) werden in 150 ccm Alkohol, 30 ccm 10-*n*. Salzsäure und 200 ccm heißen Wassers gelöst, die gelbe Lösung wird dann bei 65—70° mit 60 g Zinkstaub versetzt; man filtriert vom unverbrauchten Zinkstaub ab und dampft das schwach rötlich gefärbte Filtrat auf dem Wasserbad (es färbt sich beim Erhitzen intensiv violett) so weit ein, bis sich an der Oberfläche Krystalle abscheiden. Man saugt von diesen ab und trocknet auf Ton (1.2 g); aus dem Filtrat kann noch eine kleine Menge des gleichen Produktes durch Aufkochen und Abkühlen gewonnen werden.

Um das Zinkdoppelsalz vom Zink zu befreien, wurde es zunächst in heißem Wasser gelöst und der Farbstoff nach Zusatz von wenig Salzsäure ausgesalzen. Die erhaltenen dunkelgrünen Krystalle wurden dann mit verdünntem, salzsäurehaltigem Salzwasser so lange ausgewaschen, bis auf Filtrier-

[1]) J. pr. [2] 54, 217—258 [1896].

papier kein roter »Auslauf« mehr zu sehen war. Nun wurde in Wasser gelöst, mit etwas verdünnter Salpetersäure gefällt und letzteres zweimal wiederholt; schließlich wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Olivgrüne Krystalle, in Wasser leicht mit violetter Farbe ohne Fluorescenz löslich; auf Zusatz von $^{n}/_{1}$-Lauge wird die Lösung nicht verändert, beim Kochen entsteht ein violetter Niederschlag. Konzentriertes Ammoniak ist selbst in der Siedehitze ohne Einfluß; mit konzentrierter Natronlauge entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, der beim Verdünnen mit viel Wasser sich wieder violett löst. Setzt man zu der wäßrigen Lösung etwas Chlorzink-Lösung, so fällt das Zinkdoppelsalz in dunkelblauen, grünglänzenden Flocken aus.

Reduziert man die salzsaure Lösung mit Zinkstaub, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die mit $FeCl_3$ oxydiert, wieder den violetten Farbstoff regeneriert.

Alkohol löst mit violetter Farbe ohne Fluorescenz; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot gefärbt (ohne Fluorescenz); beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe nach violett um.

Das Bis-Pyronin erzeugt auf tannierter Baumwolle und Seide satte, violette, alkaliechte Färbungen.

Analyse des Nitrats: 0.1731 g Sbst.: 0.3924 g CO_2, 0.0852 g H_2O. — 0.1676 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 749 mm).

$(C_{17}H_{18}N_3O_4)_2$. Ber. C 62.19, H 5.49, N 12.80.
Gef. » 61.82, » 5.51, » 12.71.

Trypaflavin + Cyankalium.

20.8 g Trypaflavin (3.6-Diamino-10-methyl-acridiniumchlorid)[1]) werden in 400 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 36 ccm bezw. so viel doppeltnormaler Sodalösung versetzt, bis sie auf Kongo neutral reagiert. — Dann fügt man bei gewöhnlicher Temperatur 25.6 g Cyankalium, in 240 ccm Wasser gelöst, hinzu, wodurch eine orangegelbe Fällung, das cyanwasserstoffsaure Salz des Farbstoffes entsteht. Man erwärmt langsam unter Rühren; dabei nimmt der Niederschlag harzige Form an und wird braun, um bei einer Temperatur von etwa 75° hell und wieder pulverig zu werden. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser gut aus und trocknet (18 g).

Das rohe Produkt, welches nach seiner Entstehungsweise, wie nach seinen Reaktionen und Umwandlungsprodukten (s. u.) im wesentlichen aus dem 3.6-Diaminoderivat des von A. Kaufmann und Albertini[2]) beschriebenen *N*-Methyl-*ms*-cyan-acridans besteht, stellt ein schwach rötlich gefärbtes, krystallinisches, in verdünnten Säuren mit rötlichgelber Farbe lösliches Pulver dar, das beim Erhitzen mit kon-

[1]) L. Benda, B. **45**, 1795 [1912]. [2]) B. **42**, 2004 [1909].

zentrierter Schwefelsäure, wie auch bei tagelangem Kochen mit Wasser zum Teil wieder in Trypaflavin übergeht. (Zum Teil wirkt die Schwefelsäure sulfonierend; es entsteht eine farblose Sulfosäure, die sich zu einem rotgelben Farbstoff oxydieren läßt.)

Besonderes Interesse bietet die Oxydation in saurer Lösung, die mit $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ usw. ausgeführt werden kann und einen safraninrot färbenden Farbstoff liefert.

Oxydation von 3.6-Diamino-*N*-methyl-*ms*-cyan-acridan. (Darstellung von »Cyan-trypaflavin«.)

7 g des Rohproduktes werden in 150 ccm $^n/_1$-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst: man wärmt dann auf 60° an und oxydiert mit 25 ccm Eisenchloridlösung (enthaltend 12 g krystallisiertes Eisenchlorid, großer Überschuß).

Die Lösung färbt sich tief rot und nach kurzem Rühren fällt ein dichter, mikrokrystalliner, braunrot gefärbter, grünschillernder Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit normaler Salzsäure — worin der Farbstoff fast unlöslich ist — die Eisensalze aus und trocknet. Ausbeute 7 g.

Zur Reinigung krystallisiert man aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure um und zieht die erhaltenen Krystalle mit heißem Alkohol mehrmals aus, wodurch eine orange gefärbte Verunreinigung entfernt wird. Nach darauffolgendem Umkrystallisieren aus Wasser ist der Farbstoff analysenrein.

Er bildet prächtige dunkelgrüne Prismen mit metallischem Reflex, die sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser in der Wärme mit fuchsinroter Farbe ohne Fluorescenz lösen. Die Lösungsfarbe verändert sich auf Zusatz von normaler Natronlauge kaum, schlägt aber beim Erwärmen unter Abspaltung von NaCN nach gelb um; dabei scheidet sich das unten zu beschreibende Acridonderivat ab; die gleiche Erscheinung tritt beim Kochen mit 2-*n*. Soda oder konzentriertem Ammoniak ein. Versetzt man die sehr verdünnte wäßrige Lösung (1 : 1000) des Farbstoffes mit konzentrierter Natronlauge, so fallen blauviolette Flocken aus, die beim Verdünnen mit viel Wasser mit violettroter Farbe in Lösung gehen; im Gegensatz zu der Alkaliunbeständigkeit der Farbstofflösungen ist der Tanninlack recht beständig: die auf tannierter Baumwolle erzeugten safraninroten Färbungen sind seife- und sodaecht.

Die wäßrige Lösung gibt, selbst in großer Verdünnung, auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren ($^n/_1$-Salzsäure, 2-*n*. Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure) flockige Niederschläge der entsprechenden Salze, die beim Kochen in Lösung gehen und beim Abkühlen in Nadeln auskrystallisieren. Gegen Säuren ist das Cyan-trypaflavin also beständig; es läßt sich auch sauer (mit Zinkstaub) reduzieren.

Durch Oxydation mit $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 erhält man aus der farblosen Reduktionsflüssigkeit den roten Farbstoff in Krystallen wieder zurück.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Cyan-trypaflavin mit intensiv citronengelber Farbe ohne Fluorescenz, im Gegensatz zum Trypaflavin, das sich mit fahl strohgelber Farbe und starker, grüner Fluorescenz löst. Beim Verdünnen mit Wasser schlägt die gelbe Farbe wieder nach rot um und nach kurzer Zeit fallen verfilzte, rote Nadeln des Farbstoff-Sulfats sus.

Der CN-Rest ist somit weder durch Säuren, noch durch saure Reduktion abspaltbar. Eine Verseifung zur Carbonsäure glauben wir bei der Leukoverbindung erreicht zu haben; es gelang uns aber noch nicht, diese Säure in analysenreinem Zustande zu isolieren.

Die verdünnte salzsaure Suspension des Farbstoffs gibt mit Natriumnitrit eine kornblumenblaue Diazoverbindung, die wie Diazosafranin aussieht.

In Methylalkohol löst sich Cyan-trypaflavin leicht, in Äthylalkohol nur sehr schwer; die alkoholischen Lösungen zeigen schwache orangegelbe Fluorescenz; die gleiche Fluorescenz besitzt die — sehr verdünnte — eisessigsaure Lösung. (Trypaflavin selbst fluoresciert in sehr verdünnter wäßriger Lösung schwach, in alkoholischer Lösung außerordentlich stark grün.)

0.1853 g Sbst.: 0.4310 g CO_2, 0.0782 g H_2O. — 0.1704 g Sbst.: 28.85 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1906 g Sbst.: 0.0963 g AgCl. — 0.1943 g Sbst.: 0.0983 g AgCl.

$C_{15}H_{13}N_4Cl$. Ber. C 63.27, H 4.57, N 19.68, Cl 12.47.
Gef. » 63.44, » 4.72, » 19.57, » 12.50, 12.52.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf 3.6-Diamino-*N*-methyl-*ms*-cyan-acridan (Rückbildung von Trypaflavin«).

4 g »Acridanderivat« (S. 1943) werden in 30 ccm Schwefelsäure (66° Bé) gelöst und 40 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird die — nach schwefliger Säure riechende — Lösung in 500 ccm Wasser eingerührt. Nach 1-tägigem Stehen wird der rotbraune Niederschlag abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und dann mit 150 ccm Wasser und 10 ccm 2-*n*. Schwefelsäure aufgekocht; ungelöst bleibt eine Sulfosäure (s. unten); das Filtrat wird mit wenig Tierkohle aufgekocht, filtriert und längere Zeit stehen gelassen. — Es scheidet sich ein zuerst harziger, allmählich fest werdender brauner Niederschlag ab, der in 25 ccm *n*-Salzsäure gelöst wird. Setzt man nun weitere 25 ccm *n*-Salzsäure hinzu, so fällt das Produkt in orange gefärbten Nadeln aus. Für die Analyse wurde es nochmals in Wasser gelöst und dann mit 2-*n*. Schwefelsäure gefällt.

Man erhält so rote Nadeln, die sich in Wasser mit rein gelber Farbe lösen, eine violette Diazoverbindung geben und auch alle

übrigen von L. Benda (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften und Reaktionen des 3.6-Diamino-10-methyl-acridinium-sulfats zeigen. Ausbeute 1 g.

0.1706 g Sbst.: 20.15 ccm N (19°, 760 mm). — 0.1812 g Sbst.: 0.1388 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{15}O_4N_3S$. Ber. N 13.08, S 10.0.
Gef. » 13.49, » 10.5.

Der säureunlösliche Teil (s. o.) wird in verdünnter Sodalösung, die ihn schon in der Kälte äußerst leicht aufnimmt, gelöst, die orangegelbe Lösung mit sehr viel Tierkohle entfärbt und nach dem Filtrieren mit überschüssiger *n*-Salzsäure versetzt; es fällt nach kurzem Stehen ein krystallinisches, schwach rosa gefärbtes Pulver aus; man saugt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet (1 g).

Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Säuren fast unlöslich; in Alkalien, auch Natriumacetat löst sie sich leicht. Es liegt eine Sulfosäure vor, deren Konstitution wir noch nicht festgestellt haben.

0.1604 g Sbst.: 0.2458 g CO_2, 0.0618 g H_2O. — 0.1540 g Sbst.: 17.3 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1552 g Sbst.: 0.1567 g $BaSO_4$.

Gef. C 41.79, H 4.31, N 13.05, S 13.87.

Die Rückbildung der quaternären Acridiniumverbindung aus dem 3.6-Diamino-*N*-methyl-*ms*-cyan-acridan scheint nach Obigem noch weniger glatt zu verlaufen, als die von A. Kaufmann und Albertini (l. c.) ausgeführte Umwandlung des *N*-Methyl-*ms*-cyan-acridans in das Acridin-chlormethylat. — Fast glatt erfolgt nach den genannten Forschern[1]) die entsprechende Reaktion bei dem *N*-Methyl-9-phenyl-9-cyan-acridan (mittels konzentrierter Schwefelsäure).

Es sei hier erwähnt, daß auch bei tagelangem Kochen unseres Cyan-acridans mit Wasser quaternäre Verbindung regeneriert wird, doch verläuft auch unter diesen Bedingungen die Reaktion nicht einheitlich.

Darstellung von 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon.

5 g Cyan-trypaflavin werden in 500 ccm Wasser von 80° gelöst und mit 100 ccm $^n/_1$-Natronlauge von 80° vermischt. Die rote Lösung färbt sich schmutzig braungelb und nach einiger Zeit scheiden sich rötlichbraune Nadeln ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen (Ausbeute 3.5 g). (Ammoniakabspaltung war während des Erhitzens mit Alkali nicht nachzuweisen.) Die Mutterlauge entwickelt beim Ansäuern Cyanwasserstoff.

Für die Analyse wurden die rotgefärbten Nadeln — unter Zusatz von viel Tierkohle — mehrere Male aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert.

---

[1]) B. 42, 2008 [1909].

Man erhält dann einen farblosen[1]) Krystallfilz, der sich in verdünnter Salzsäure mit intensiv gelber Farbe ohne Fluorescenz leicht löst, verdünnt man diese gelbe Lösung mit sehr viel Wasser, so tritt schwache gelbgrüne Fluorescenz auf, verdünnt man sie dagegen mit viel Alkohol, so fluoresciert die Lösung prächtig himmelblau. — In siedendem Wasser ist das 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon schwer löslich; die farblose Lösung fluoresciert violett, beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in farblosen, weichen Nädelchen ab. Methylalkohol löst schon in der Kälte, Äthylalkohol erst in der Wärme leicht; auch diese Lösungen sind farblos und fluorescieren violett; Eisessig löst mit ganz schwach gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Die gelbe, salzsaure Lösung gibt mit Natriumnitrit eine eosinrot gefärbte Diazolösung, die mit R-Salz einen schwer löslichen roten Farbstoff liefert.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt färbt sich das 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon bei 305° dunkel und schmilzt bei etwa 308° (unkorr.).

0.1680 g Sbst.: 0.4348 g CO_2, 0.0822 g H_2O. — 0.1628g Sbst.: 23.9 ccm N (15.5°, 766 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O$. Ber. C 70.30, H 5.44, N 17.57.
Gef. » 70.59, » 5.48, » 17.30[2]).

Reduktion von 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon (Darstellung von »Bis-Trypaflavin«).

Reduziert man 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon in methylalkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und oxydiert nachher in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man Trypaflavin (3.6-Diamino-*N*-methyl-acridinium-chlorid). Die Ausbeuten sind sehr schlecht.

Anders verläuft die Reduktion in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub. Man erhält zunächst ein Pinakon und durch weiteres Erhitzen einen neuen orangen Farbstoff von außergewöhnlicher Intensität und Alkaliechtheit. Er besitzt die Formel eines »verdoppelten Trypaflavins« (s. Einleitung, wo auch der Reaktionsmechanismus erörtert ist).

5 g des »Acridons« werden in 150 ccm $^n/_1$-Salzsäure gelöst und die intensiv gelb gefärbte Lösung wird bei 50° auf einmal mit 25 g Zinkstaub versetzt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird filtriert

[1]) Das nicht amidierte *N*-Methyl-acridon (also die Muttersubstanz der obigen Verbindung) bildet nach Decker (J. pr. [2] **45**, 193 [1892]) gelbe Nadeln.

[2]) Das Diamino-*N*-methyl-acridan besäße, der Formel $C_{14}H_{15}N_3O$ entsprechend:

C 69.71, H 6.22, N 17.42.

und das Filtrat, das sich beim Erhitzen wieder gelb färbt, aufgekocht; es scheiden sich fast momentan prächtige grün- bis messingglänzende rote Nädelchen oder Blättchen ab, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die Reaktion verläuft genau ebenso, wenn alle diese Operationen im Kohlensäurestrome ausgeführt werden, ein Beweis dafür, daß die Bildung des Farbstoffes aus der farblosen Flüssigkeit nicht einem Oxydationsvorgang (etwa durch Luft bewirkt) zuzuschreiben ist. In der Reduktionsflüssigkeit ist also nicht etwa das »Bi-acriden« (ungesättigt), sondern das Pinakon (Carbinol) enthalten, welches beim Erhitzen (auch bei längerem Stehen) in den Farbstoff übergeht (s. Einleitung).

Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser gut aus und trocknet. Ausbeute 6 g (Zinkdoppelsalz).

Für die Analyse wurden 3.5 g des Zinksalzes in 400 ccm kochenden Wassers gelöst, filtriert und mit 3 ccm 10 *n*. Salzsäure versetzt; nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Prächtige, zinnoberrote, metallisch glänzende Nadeln (Habitus von Phthaleinfarbstoffen), in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich (ohne Fluorescenz); in Methyl- und Äthylalkohol selbst in der Hitze nur spurenweise löslich ohne Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Zinksalz mit hellgelber Farbe und grüner Fluorescenz; bei sehr starkem Verdünnen mit Wasser verschwindet die Fluorescenz und die Lösung wird rosa. Die übrigen Eigenschaften und Reaktionen des Farbstoffes werden bei der Beschreibung des Nitrates angegeben.

Um letzteres darzustellen, wurde das Zinkdoppelsalz in der 400-fachen Menge heißen Wassers gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen mit verdünnter Salpetersäure versetzt, wobei das Nitrat annähernd quantitativ ausfällt. Es wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildet dann orangerote, verfilzte Nadeln, die sich leicht in kaltem, spielend in lauwarmem Wasser mit orangegelber Farbe ohne Fluorescenz lösen.

Die Lösung bleibt klar und verändert ihre Farbe nicht auf Zusatz von $^{n}/_{1}$-Natronlauge, 2-fachnormaler Soda, konzentriertem Ammoniak, selbst beim Kochen mit diesen Agenzien tritt keine Veränderung ein. Setzt man konzentrierte Alkalilauge zur verdünnten wäßrigen Lösung, so fallen purpurrote Flocken aus, die beim Verdünnen mit Wasser mit oranger Farbe wieder in Lösung gehen. Zusatz von $^{n}/_{1}$-Salzsäure oder 2-fachnormaler Schwefelsäure bewirkt keine Veränderung, dagegen fällt Salpetersäure (1 : 10) sofort zinnoberrote Flocken aus. Mit starker Salzsäure wird die orange gefärbte, wäßrige Lösung rosarot.

Methyl- und Äthylalkohol lösen in der Wärme leicht mit orangegelber Farbe ohne Fluorescenz; konzentrierte Schwefelsäure löst mit stark oranger Farbe ohne Fluorescenz.

Mit Natriumnitrit erhält man in salzsaurer Lösung eine indigoblaue Diazoverbindung (Trypaflavin gibt eine schmutzig rotviolette, Cyan-trypaflavin eine kornblumenblaue, das 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon eine eosinrote Diazolösung); beim Eingießen dieser blauen Lösung in doppeltnormale Sodalösung fallen rote Flocken aus.

Analyse des Zinkdoppelsalzes: 0.1830 g Sbst.: 20.45 ccm N (19°, 751 mm). — 0.2012 g Sbst.: 0.0254 g ZnO.

$C_{28}H_{26}N_6Cl_2, ZnCl_2$. Ber. N 12.85, Zn 10.01.
Gef. » 12.70, » 10.04.

Analyse des Nitrats: 0.1738 g Sbst.: 0.3758 g CO_2, 0.0704 g H_2O. — 0.1266 g Sbst.: 22.3 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{14}H_{13}N_4O_3 = C_{28}H_{26}N_8O_6$. Ber. C 58.94, H 4.56, N 19.65.
Gef. » 58.97, » 4.53, » 20.10.

Acridinium-orange + Cyankalium.

15 g 3.6-Tetramethyldiamino-10-methyl-acridinium-Salz (der Einfachheit halber verwendeten wir direkt ein durch Alkylieren von Acridinorange mit Toluolsulfosäureester in Nitrobenzol erhaltenes Präparat, also das *p*-toluolsulfosaure Salz) werden in 300 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 24 g Cyankalium in 240 g Wasser vermischt. Ein orangeroter Niederschlag, das Farbstoffcyanid, bildet sich zunächst, geht aber beim Anwärmen auf etwa 45° wieder in Lösung. Bei 95° fällt ein dunkles Harz aus, das beim Erkalten fest wird. Man verreibt es mit wenig Wasser, wobei es sich oberflächlich oxydiert, saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Noch feucht (es muß rasch gearbeitet werden, da das Produkt in diesem Zustand sehr zersetzlich ist) wird das nun schwarzgrün gefärbte Pulver in 250 ccm $^n/_1$-Salzsäure gelöst und mit 38 ccm Eisenchloridlösung (enthaltend 19 g krystallisiertes Eisenchlorid) vermischt; die Lösung färbt sich tiefviolett. Man erwärmt auf 80°, wobei der neue Farbstoff als olivgrünes, krystallinisches Pulver ausfällt.

Man saugt heiß ab, wäscht mit Salzwasser und dann mit $^n/_1$-Salzsäure. Ausbeute 12 g. Man reinigt das Rohprodukt, indem man es in 300 ccm heißen Wassers löst und zum Filtrat 5 ccm 10-fachnormale Salzsäure und hierauf 100 ccm gesättigte Natriumchloridlösung setzt; der Farbstoff fällt schon in der Hitze in glänzenden, grünen Krystallen aus. Man saugt ab, wäscht mit $^n/_1$-Salzsäure, wobei violettbraune Verunreinigungen in Lösung gehen, löst nochmals in heißem Wasser und fällt nun mit etwas konzentrierter Salzsäure das reine Chlorhydrat aus; man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet.

Das »Cyan-acridiniumorange« bildet grüne Krystalle, die schon in kaltem Wasser äußerst leicht — mit violetter Farbe ohne Fluorescenz — löslich sind. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure fällt das Nitrat selbst aus ganz verdünnten Lösungen in Form von rotbraunen Flocken vollständig aus.

Normale Lauge ist in der Kälte ohne Einfluß; beim Kochen entfärbt sich die Lösung allmählich und scheidet das Tetramethyldiamino-*N*-methyl-acridon (s. u.) als schwach rosa gefärbtes Pulver ab. 2-fachnormale Sodalösung verhält sich ähnlich, nur geht die Zersetzung langsamer vonstatten; noch langsamer wirkt konzentriertes Ammoniak ein, die Zersetzung scheint hier außerdem z. T. in anderer Richtung zu verlaufen. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit intensiv heller Farbe und schwach grüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe über Blau nach Violett über. Methyl- und Äthylalkohol lösen leicht mit violetter Farbe und schwach roter Fluorescenz. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung erhält man eine vollkommen farblose Flüssigkeit, die sich mit Eisenchlorid oder Bleisuperoxyd wieder zu dem violetten Farbstoff oxydieren läßt. Oxydiert man mit Kaliumdichromat, so erhält man das Chromat des Farbstoffes in Form eines schwer löslichen, braunvioletten Niederschlages.

Das »Cyan-acridiniumorange« färbt tannierte Baumwolle und Seide in klaren, tiefvioletten Tönen, deren Nuance an die mit Hilfe von Echtneutralviolett B erzielten erinnert (s. Einleitung).

0.1568 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 751 mm). — 0.1780 g Sbst.: 0.0755 g AgCl.

$C_{19}H_{21}N_4Cl$. Ber. N 16.44, Cl 10.41.
Gef. » 16.80, » 10.49.

Cyan-acridiniumorange + Alkali.

Darstellung von Tetramethyldiamino-*N*-methyl-acridon.

5 g Farbstoff (s. o.) werden in 500 ccm heißem Wasser gelöst und bei 80° mit 100 ccm *n*-Lauge vermischt; die Temperatur soll 2—3 Minuten bei 80° bleiben. Die violette Farbe hellt sich auf, schlägt nach rosa um und alsbald beginnt ein schwach rötlich gefärbter Niederschlag sich abzuscheiden. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus und trochnet auf Ton (3 g). Man krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um und erhält farblose Nadeln, die bei 275—276° (unkorr.) unzersetzt schmelzen; sie lösen sich in verdünnter Salzsäure erst beim Kochen mit intensiv orangegelber Farbe; beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat in eigelben Nädelchen aus. Auf Zusatz von Alkalien zu der salzsauren Lösung fällt die freie Base als kaum gefärbtes, ganz schwach gelbliches Krystallpulver aus.

Die alkoholische Lösung ist farblos und fluoresciert prächtig violett, setzt man zu ihr einige Tropfen *n*-Salzsäure, so färbt sie sich gelb und die violette Fluorescenz schlägt nach Grün um.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit enorm starker, blaugrüner Fluorescenz; die Lösung ist fast ungefärbt, verdünnt man sie mit viel Wasser, so wird sie gelb und die Fluorescenz verschwindet. Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Chloroform (ganz schwache violette Fluorescenz), kaltem Essigäther (sehr starke violette Fluorescenz), heißem Toluol (ohne Fluorescenz), schwer löslich in Äther (ohne Fluorescenz) und kaltem Toluol, unlöslich in Ligroin. In Wasser, auch in kochendem, ist sie kaum in Spuren löslich (Unterschied von 3.6-Diamino-*N*-methyl-acridon, S. 1946).

0.1617 g Sbst.: 0.4325 g CO_2, 0.1029 g H_2O. — 0.1462 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 713 mm).

$C_{18}H_{21}N_3O$. Ber. C 73.22, H 7.21, N 14.24.
Gef. » 72.99, » 7.07, » 14.30.

Reduktion von 3.6-Tetramethyldiamino-*N*-methyl-acridon in saurer Lösung.

(Darstellung von »Bis-Acridiniumorange«.)

4 g des Acridonderivates (s. o.) werden in 250 ccm heißem Wasser und 25 ccm 10-*n*. Salzsäure bei 70° gelöst. Zu der schmutzig-braungelben Flüssigkeit setzt man auf einmal bei 65° 40 g Zinkstaub und rührt solange um, bis ein Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier gebracht, dieses hellrosa färbt und die entstehende Randzone nicht mehr eine gelbe, sondern eine dunkelrote Färbung annimmt. Nun wird vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und mit 50 ccm *n*-Salzsäure nachgewaschen. Das Filtrat ist in der Durchsicht rötlich gefärbt; es fluoresciert gelb. Man kocht es nun auf, wobei es sich rot färbt, um nach wenigen Minuten metallisch glänzende, rote Krystalle abzuscheiden; man läßt stehen, bis die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt ist, saugt ab, wäscht mit *n*-Salzsäure nach und trocknet (3 g).

Das so erhaltene Zinkdoppelsalz wird dann in etwa 200 ccm heißem Wasser gelöst, filtriert und mit 8 ccm konzentrierter Salzsäure (1.19 spez. Gew.) versetzt; nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt, mit *n*-Salzsäure, Alkohol (wenig!) und Äther gewaschen.

Rote, messinggläzende Nädelchen, leicht löslich in Wasser mit leuchtend rosa Farbe ohne Fluorescenz; die Lösungsfarbe verändert sich nicht auf Zusatz von *n*-Salzsäure, 2-*n*. Schwefelsäure, normale Lauge, konzentriertem Ammoniak, auch nicht beim Kochen mit diesen Agenzien.

Setzt man verdünnte Salpetersäure zur wäßrigen Lösung, so fällt das Nitrat (s. u.) in prächtigen, grünen, bronzeglänzenden Krystallen aus.

In Alkohol ist der Farbstoff in der Wärme leicht löslich mit rosa Farbe ohne Fluorescenz, durch Zusatz von Äther wird er wieder krystallinisch abgeschieden.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grüngelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrote Färbung ohne Fluorescenz.

Der Farbstoff läßt sich in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub zu einer intensiv grün fluorescierenden, gelb gefärbten Lösung reduzieren, die sich mit $FeCl_3$, PbO_2, Bichromat, Wasserstoffsuperoxyd wieder zu dem roten, unveränderten Farbstoff oxydieren läßt[1]).

[1]) Decker und Dunant (B. **42**, 1177 [1909]) haben durch Reduktion des Dimethyl-biacridinium-nitrats, das ja die Muttersubstanz unseres »Bis-Trypaflavins« und »Bis-Acridiniumoranges« ist — mit Zink und Eisessig die quat. *N*-Methyl-acridinium-Verbindung erhalten; hier ist also Spaltung des »Doppelmoleküls« eingetreten.

0.1733 g Sbst.: 0.3594 g CO_2, 0.0812 g H_2O. — 0.1791 g Sbst.: 0.1310 g AgCl. — 0.1850 g Sbst.: 0.0195 g ZnO. — 0.1618 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{36}H_{42}N_6Cl_4Zn = [C_{18}H_{21}N_3Cl]_2, ZnCl_2$.

Ber. C 56.44, H 5.48, N 10.96, Cl 18.5, Zn 8.54.
Gef. » 56.56, » 5.24, » 10.96. » 18.1, » 8.47.

Will man ein zinkfreies Präparat herstellen, so löst man das noch feuchte, rohe Zinkdoppelsalz (aus 4 g Acridon, s. o.) in 500 ccm warmem Wasser, filtriert und versetzt bei 30—35° mit soviel verdünnter Salpetersäure, bis eine filtrierte Probe auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr getrübt wird.

Man läßt dann erkalten, löst in kochendem Wasser, versetzt nochmals mit wenig Salpetersäure, kühlt ab, filtriert. Schließlich wird aus Wasser, ohne Zusatz von Salpetersäure, umkrystallisiert.

Krystallinisches, grün- bis messingglänzendes, braunrotes Pulver, das sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther leicht löst; in Äther ist es unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit oranger Farbe; (alle übrigen Eigenschaften siehe beim Zinkdoppelsalz).

Tannierte Baumwolle und Seide wird in feurig-rosaroten Tönen angefärbt. Der Farbstoff ist außerordentlich intensiv und vollkommen alkalibeständig.

0.1774 g Sbst.: 0.4090 g CO_2, 0.0938 g H_2O. — 0.1569 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 749 mm).

$(C_{18}H_{21}N_4O_2)_2$. Ber. C 63.30, H 6.04, N 16.20.
Gef. » 62.88, » 5.92, » 16.59.

---

249. O. Fischer und E. Hepp: Zur Kenntnis der Fluorescein-methyläther.

(Eingegangen am 29. Mai 1913.)

Seit unseren Versuchen über die Fluorescein-methyläther[1]) sind diese Körper von anderer Seite mehrfach studiert worden. Besonders geben uns zwei Untersuchungen Veranlassung, auf diese Substanzen zurückzukommen. Zunächst die Arbeiten von Hrn. H. von Liebig »Über Fluorescein«[2]), worin im 3. Kapitel (Bd. **86**, 486) den Fluoresceinäthern eine ausführliche Besprechung gewidmet ist, dann die Arbeit der HHrn. Kehrmann und Dengler[3]), worin die Methylierung des Fluorescein-methylesters mit Dimethylsulfat in heißer Nitrobenzol-

[1]) B. **26**, 2236 [1893]; **27**, 2790 [1894]; **28**, 397 [1895].
[2]) J. pr. [2] **85**, 111; **86**, 472 [1912]. [3]) B. **42**, 870 [1909].