

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Band XV. Jahrgang 1885.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1886.

~
In Commission bei G. Franz.

Herr v. Baeyer legt eine Abhandlung des ausserordentlichen Mitgliedes der Classe, Dr. Otto Fischer vor:

„Ueber Flavanilin.“

Gegen Ende des Jahres 1881 machte Chr. Rudolph in Höchst a/Main die interessante Entdeckung, dass durch Erhitzen von acetylierten aromatischen Basen mit wasserentziehenden Mitteln schöne gelbe Farbstoffe entstehen.¹⁾ Die Entdeckung Rudolph's wurde seitens der „Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning“ durch Patent vom 10. December 1881 (D. P. 19766) geschützt.

In dieser Patentbeschreibung (vergl. Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft XV, 2644) wird die Erfindung kurz folgendermassen definirt:

„Die Acetylverbindungen der primären und secundären aromatischen Basen für sich oder mit einem Salz einer aromatischen Base gemischt, liefern, mit einem wasserentziehenden Mittel bei geeigneter Temperatur erhitzt, basische Farbstoffe. Ein gelber Farbstoff entsteht z. B. wenn Acetanilid, 2 Th. salzsaures Anilin und 2 Thl. Chlorzink auf 230—250° erhitzt werden. An Stelle des Acetanilids kann man Essig-

1) Vorläufige Mittheilungen über Flavanilin siehe:

O. Fischer u. C. Rudolph	Berichte d. deutsch. chem. Ges.	XV,	1500,
E. Besthorn u. O. Fischer	„ „ „ „ „	XVI,	68
O. Fischer u. E. Täuber	„ „ „ „ „	XVII,	2625.

säure und Anilin oder überhaupt Mischungen, welche Acetanilid erzeugen können, verwenden“ etc.

Von den angedeuteten Farbstoffen erwies sich nur Einer technisch verwendbar — das aus Acetanilid entstehende „Flavanilin.“

Da mir von diesem Farbstoff erhebliche Quantitäten durch die Liberalität der Farbwerke in Höchst a/Main zur Verfügung gestellt wurden, unternahm ich gemeinschaftlich mit Chr. Rudolph eine wissenschaftliche Untersuchung des Flavanilins. Schon in der ersten hierüber erschienenen Mittheilung (l. c.) konnten wir die bemerkenswerthe Thatsache constatiren, dass der Farbstoff ein Chinolinabkömmling ist, dass somit bei seiner Entstehung eine höchst auffällige und interessante Reaction stattfindet, für welche eine Analogie in der Literatur nicht zu finden war.

Ich habe dann bei der weiteren Untersuchung mich der ausgezeichneten Unterstützung zweier jüngerer Fachgenossen, der Herren Dr. Emil Besthorn und Dr. Ernst Täuber, zu erfreuen gehabt, denen ich zu aufrichtigem Danke verbunden bin.

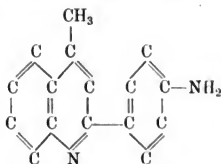
Im Verfolg seiner Reaction fand Rudolph, dass bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetdiphenylamin eine prächtige Base entsteht, welche E. Besthorn und ich l. c. zuerst untersuchten und welche später gleichzeitig von Bernthsen¹⁾ und von mir²⁾ als Methylacridin erkannt wurde. Bernthsen hat seitdem die Acridinbildungen bei diesen Reactionen ausführlicher untersucht und in Liebigs Annalen Band 224 S. 1 u. ff. das gewonnene Material zusammengestellt.

Was nun die folgenden Versuche über Flavanilin anbelangt, so liefern dieselben den unzweideutigen Beweis, dass

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI 1802.

2) „ „ „ „ „ XVI 1820.

der Farbstoff als Paramido- α -phenyl- γ . Methylchinolin zu betrachten ist, wie es das folgende Formelbild ausdrückt:



Es gelang nicht nur durch successiven Abbau des Flavanilins diese Formel evident zu unterstützen, sondern auch durch glattverlaufende Synthese desselben aus Orthoamidoacetophenon und Paramidoacetophenon die Frage nach der Constitution des Flavanilins definitiv zum Abschluss zu bringen.

I. Flavanilin.

Zur Darstellung dieses Körpers kann man in sehr verschiedener Weise verfahren. Man erhitzt 2 Thl. Acetanilid mit 1 Thl. Chlorzink einige Stunden auf 250°, oder man erhitzt gleiche Molek. Anilin und Eisessig mit Chlorzink auf die angegebene Temperatur, drittens kann man auch salzsaures Anilin mit essigsaurem Zink erhitzen. Lässt man Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink auf Anilin einwirken, so entsteht schon bei 100–130° etwas Flavanilin.

Wie man nun aber auch verfahren mag, stets ist die Ausbeute ungenügend, man erhält im besten Falle nur etwa 15–20% der Theorie an Farbstoff.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Rohschmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die kalte salzsaure Lösung filtrirt und nun der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Man reinigt das salzsaure Salz durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser. Das salzsaure Salz wird

wird so in prächtigen gelbrothen langen Prismen mit schön bläulichem Oberflächenschimmer erhalten. Kleinere Krystalle erinnern lebhaft an Chromsäureanhydrid.

Das salzsaure Salz bildet das Handelsprodukt und dient zweckmässig zur Darstellung der Farbbasis und deren Derivate.

Farbbasis. Versetzt man die wässerige, salzsaure Lösung mit Ammoniak, so tritt milchige Trübung ein und nach kurzer Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange, farblose Nadeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind:

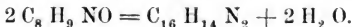
Sehr schön krystallisirt die Base aus Benzol, aus welchem Lösungsmittel zolllange weisse Prismen anschliessen.

Zur Analyse diente ein Produkt, welches aus Holzgeist umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet war.

0,1452 gr. Subst. gaben 0,4355 CO₂ und 0,0797 H₂ O
 0,1564 „ „ „ 0,5062 CO₂ und 0,0873 H₂ O
 0,1308 „ „ „ 14,8 Cc N bei 20° u. 723 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₂	
I C	81,8	II	81,88
			82,14
H	6,1		6,2
			5,9
N	12,0		11,96
		100,00	

Das Flavanilin entsteht somit nach der Gleichung:



Flavanilin ist in reinem Zustande vollkommen farblos, färbt sich an der Luft durch Anziehung von CO₂ rasch gelb. Bei 97° schmilzt dasselbe und ist in kleinen Quantitäten bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig.

Gegen die gewöhnlichen Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Eisessig oder Mineralsäuren ist das Flavanilin sehr beständig.

Das Flavanilin ist eine starke zweisäurige Base; die einfach sauren Salze sind prächtig gelbroth gefärbt, lösen sich

in Wasser mit reingelber Farbe, während die zweifachsauren Salze der Mineralsäuren farblos sind.

Salzsaures Flavanilin. $C_{16}H_{14}N_2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dies ist das Handelsprodukt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in prächtigen zolllangen Säulen oder Prismen von dunkelgelbrother Farbe und mit prächtigem blauem Oberflächenschimmer. Das Salz löst sich leicht in heissem Wasser, schwerer in kaltem. Es scheidet sich aus der wässerigen Lösung besonders leicht auf Zusatz von Kochsalz ab. Das Salz krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

0,408 gr zwischen Fliesspapier trocken gepresste Substanz verlor nach 5stündigem Trocknen bei 100° 0,037 H_2O .

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O 9,07%	9,08

0,1821 gr Substanz (bei $100-105^\circ$ getrocknet) gaben 0,0984 Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
Chlor 13,36	13,13

Das salzsaure Flavanilin ist ein prächtiger Farbstoff, besonders dadurch ausgezeichnet, dass auf der Seiden- und Wollfaser eine herrliche moosgrüne Fluorescenz hervortritt. Seiner allgemeinen Verwendung steht der hohe Preis im Wege.

Zweifachsalzsaures Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Dieses Salz entsteht, wenn man entweder die Base oder das einfach salzsaure Salz in conc. Salzsäure löst.

Aus der nicht zu sehr verdünnten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln oder warzenförmige Krystallaggregate ab. Das Salz löst sich schwer in Salzsäure, sehr leicht dagegen in Wasser, wobei Dissociation unter Bildung des gelben Salzes eintritt. Auch bei längerem Erhitzen bei 100° verliert das Salz etwas Chlorwasserstoff.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Kalk getrocknet.

[1885. Math.-phys. Cl. 3.]

0,256 gr gaben 0,0591 Cl.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2, 2HCl$
Cl 23,08	23,1%

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit etwas essigsaurem Natron und Kochsalz, so wird nach einiger Zeit das einfachsalzsaure Salz in prächtigen Krystallen abgeschieden.

Platinsalz. Giesst man eine heisse salzsaure Lösung der Base in siedende Platinchloridlösung, so scheidet sich ein schwerlöslicher, schwachgelbgefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz wurde mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gab sodann folgende Zahlen:

0,2645 gr Subst. gaben 0,0804 Pt

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2 2HCl + PtCl_4$
Pt 30,4	30,2

Acetflavanilid. Aus Holzgeist umkrystallisiertes Flavanilin erstarrt beim Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid alsbald zu einem Brei von Krystallen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Weile auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Masse in Wasser eingegossen. Das Acetylderivat bleibt hierbei in der verdünnten Essigsäure meist gelöst. Auf Zusatz von Alkali scheiden sich weisse Flocken ab.

Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, sie scheidet sich daraus in glänzenden kurzen Prismen ab.

Der Schmelzpunkt wurde bei 162—163° beobachtet.

0,1387 gr Subst. gaben 0,3935 CO_2 und 0,0731 H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O$
C 77,83	78,26
H 5,85	5,80.

Monaethylflavanilin. Um diese Verbindung zu erhalten wurde Flavanilin mit 1 Mol. C_2H_5J in alkoholischer Lösung unter Druck auf 100—110° erhitzt. In der erkalteten

Röhre waren rothe Nadeln abgeschieden, die sich aus sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure umkrystallisiren liessen und dabei in langen rubinrothen Nadeln anschossen.

Die Krystalle sind das jodwasserstoffsäure Salz des Monaethylflavanilis.

0,2243 Subst. gaben 0,1340 gr Ag J = 0,0724 J.

Gefunden	Berechnet für $C_{16} H_{13} N_2 (C_2 H_5) H J$
32,3% Jod	32,6%

Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak, so wird Aethylflavanilin als weisse harzige Masse abgeschieden. Sie wurde noch nicht näher untersucht. Die Salze des Aethylflavanilins besitzen einen mehr rothen Ton als die Farbsalze des Flavanilins und färben Seide orange.

Auch ein Phenylflavanilin wurde dargestellt, und zwar durch Erhitzen von Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzösaure auf 170°. Dasselbe färbt ebenfalls gelb.

Das Flavanilin ist gleichzeitig primäre und tertiäre Base. In Folge dessen lässt es sich z. B. in eine Diazoverbindung umwandeln, deren Zersetzungsprodukt mit Wasser das Flavenol bildet.

II. Flavenol.

Versetzt man die wässerige Lösung des einfachsalzsauren Flavanilins mit Natriumnitritlösung, so scheidet sich ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag ab, der im trockenen Zustande auf Platinblech verpufft. Der Körper ist wohl sicherlich ein Diazoamidoprodukt des Flavanilins.

Zur Darstellung des Flavenols verfährt man nach mannigfachen Versuchen sehr zweckmässig in folgender Weise:

Die Lösung des Flavanilins in überschüssiger Salzsäure (etwas mehr Salzsäure, als sich für 2 Moleküle berechnen)

wird gut gekühlt und nun mit einem geringen Ueberschuss von Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit wird dadurch heller und enthält nun die Diazoverbindung des Flavanilins. Man leitet dann einen kräftigen Luft- oder Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit, um die überschüssige salpetrige Säure abzutreiben und kocht nun rasch auf. Alsbald entweicht Stickstoff unter lebhaftem Aufschäumen der Masse. Es ist daher beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten Substanz zweckmässig, das Aufkochen mittelst Einleiten von Wasserdampf zu bewerkstelligen. Nachdem die Stickgasentwicklung aufgehört, versetzt man noch heiss mit etwas conc. Salzsäure und lässt die Masse langsam abkühlen. Beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwerlösliche salzsaure Flavenol in meist stark gelbgefärbten Nadeln oder in büschelförmigen Krystallaggregaten ab. Man krystallisirt 2 mal aus heissem Wasser unter Anwendung von guter Thierkohle um. Das reine salzsaure Flavenol darf nur einen schwachgelblichen Stich besitzen. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet Ammoniak oder Sodalösung das Flavenol in weissen voluminösen Flocken ab. Im krystallisirten Zustande gewinnt man den Körper am leichtesten aus heissem Alkohol, woraus sich prächtige, farblose Blätter abscheiden, welche schön irisiren. Die reine Verbindung sublimirt theilweise unzersetzt in prächtigen kleinen vollkommen weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt des Flavenols liegt bei 238°.

Die Substanz ist in Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin ziemlich schwer löslich; sie besitzt sowohl sauren als basischen Charakter. In Natronlauge und Kalilauge löst sie sich sehr leicht mit gelber Farbe; aus nicht zu verdünnter Lösung in überschüssigem Alkali scheiden sich die Salze von Natron und Kali in Form von gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Tafeln ab. In alkoholischem Ammoniak löst sich Flavenol mit gelber Farbe, das dabei gebildete Ammonsalz ist jedoch höchst unbeständig und wird durch Wasser und

selbst durch verdünnten Alkohol in Flavenol und NH_3 gespalten. In kohlensauen Alkalien löst sich das Flavenol nicht auf.

Sehr schön krystallisiren auch die Salze mit Schwefelsäure und Salzsäure, welche in langen Nadeln erhalten werden.

Die Ausbeute an Flavenol aus Flavanilin lässt nichts zu wünschen übrig.

Die Analyse ergibt die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$.

0,1435 Substanz gaben 0,4294 CO_2 und 0,0723 H_2O .

0,2602 gaben 15 CcN bei 19° C. und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$
C	81,6	81,7
H	5,6	5,5
N	6,09	5,95

Salzsaures Flavenol. Die Darstellung desselben wurde schon oben erwähnt. Das Salz ist krystallwasserhaltig, da die hellen langen Nadeln leicht verwittern und zu einem gelben Pulver zerfallen.

Bei 100° getrocknet gab eine Chlorbestimmung folgende Werthe:

0,2244 gr Substanz gab 0,1132 $\text{AgCl} = 0,02825 \text{ Cl}$.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NOHCl}$
Cl	12,59	13,07

Eine Krystallwasserbestimmung wurde nicht ausgeführt.

Acetylflavenol. Kocht man Flavenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit, verdünnt dann mit Wasser, so scheidet Alkali die gebildete Acetylverbindung in weissen Flocken ab. Aus Alkohol werden lange prächtige Prismen erhalten vom Schmelzpunkt $128-129^\circ$.

Die Analyse ergab die folgenden Werthe:

0,2255 gr Substanz gaben 0,6465 CO_2 und 0,109 H_2O .

0,2087 gr Substanz gaben 10 CcN bei 18° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für Monacetylflavenol
C	78,1	77,7
H	5,3	5,7
N	5,2	5,0

Die Oxydationsprodukte des Flavenols werden später beschrieben.

III. Flavolin.

(α -Phenyl- γ -Methylchinolin.)

Flavenol wurde in Portionen von 2—4 gr mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub innig gemischt und nun aus einer etwa 30 cm langen, schwer schmelzbaren Röhre bei dunkler Rothgluth destillirt. Es geht dabei ein dickes helles Oel über. Von etwa mitübergegangenem Flavenol trennt man dasselbe durch Natronlauge, nimmt dann das Oel mit Aether auf und rektifizirt die Masse. Ueber 360° geht ein hellgelbes Oel über, welches in einer Kältemischung zu schönen, farblosen, aus viereckigen dicken Tafeln bestehenden Krystallen erstarrt. Aus Ligroin erhält man die Substanz in vollkommen weissen prächtigen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 64—65° gefunden wurde.

Die Ausbeute an Flavolin beträgt etwa 10—15 % des Flavenols, nebenbei bilden sich ausser Kohle noch andere Substanzen, die nicht näher definirt wurden. Flavolin riecht beim Erhitzen schwach nach Chinolin.

Das Flavolin wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet: 0,2335 gr Substanz gaben 0,7475 CO₂ und 0,1256 H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₃ N
C	87,3	87,67
H	5,95	5,93

Die Formel C₁₆H₁₃N wurde ausserdem durch die Dampfdichte bestätigt. Dieselbe, nach V. Meyer im Bleibade ausgeführt, gab auf Luft berechnet 7,44, während 7,58 die berechnete Dampfdichte ist.

Wie die meisten Chinolinbasen besitzt das Flavolin die Eigenschaft einige sehr schwer lösliche Salze zu bilden. So scheidet sich beim Vermischen der heissen alkoholischen Lösungen das Pikrat in schönen gelben Blättchen ab, welche selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind. Das Chromat bildet einen gelbrothen aus Büscheln bestehenden, sehr schwer löslichen Niederschlag.

Salzsaures Flavolin. Dasselbe krystallisirt in langen farblosen weichen Nadeln, löst sich leicht in Wasser, viel schwerer in Salzsäure und lässt sich daher leicht durch Zusammengiessen der Base mit Salzsäure gewinnen. Das Salz besitzt die Formel $C_{16}H_{13}N \cdot HCl + 2H_2O$. Die lufttrockne Verbindung verlor bei 100° 11,24 % ihres Gewichtes.

0,249 gr verloren 0,028 gr H_2O .

0,221 gr Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1226 AgCl.

Gefunden		Berechnet für 2 Mol. H_2O .
H_2O	11,24	12,34
Cl	13,71	13,89

Platinsalz. Beim Zusammengiessen der heissen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, scheiden sich röthlichgelbe Nadeln ab, welche in Wasser sehr schwer löslich sind.

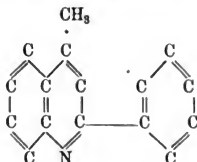
Nach dem Trocknen bei 100° wurde eine Pt-Bestimmung ausgeführt, welche ergab:

0,2563 gr gaben 0,0589 Pt.

Gefunden		Ber. für $(C_{16}H_{14}NCl)_2 + PtCl_4$
Pt	23,0	22,9

Ganz dieselben Eigenschaften wie Flavolin aus Flavanilin zeigt die später beschriebene, aus Orthoamidacetophenon und Acetophenon in alkalischer Lösung erhaltene Base $C_{16}H_{13}N$. Dieselbe ist in jeder Beziehung identisch mit Flavolin, wodurch die Constitution der Base vollkommen klargestellt ist.

Das Flavolin kann nur α -Phenyl- γ -Methylchinolin sein, wie es das folgende Formelbild ausdrückt:



IV. Flavochinolin.

Als primäre Base zeigt das Flavanilin auch die Skraup'sche Reaction.

Das dabei entstehende Flavochinolin $C_{19}H_{14}N_2$ ist als methyliertes Dichinolylin zu betrachten, bei welchem die Verknüpfungsstelle der beiden Chinolinmolecüle einerseits die Py — 1, andererseits B — 4 ist.

10 gr Flavanilin, 5 gr Nitrobenzol und 30 gr Glycerin wurden allmählich mit 30 gr conc. Schwefelsäure vermischt. Dann wurde am Rückflusskühler bis zum Eintritt der heftigen Reaction erhitzt. Nachdem die vehemente Einwirkung vorüber, wurde noch circa 3 Stunden gelinde gekocht, darauf die mit Wasser versetzte Masse durch den Dampfstrom vom Nitrobenzol befreit und dann mit Natronlauge übersättigt. Dabei schied sich eine dicke schmierige Masse ab, welche sich vollständig in Salzsäure lösen lässt. Es gelang nun auf gewöhnlichem Wege in keiner Weise die Base zur Krystallisation zu bringen, schliesslich wurde jedoch die Reindarstellung nach dem von O. Fischer und Körner bei der Ueberführung des Chrysanilins in Phenylacridin eingeschlagenen Wege erreicht.

Die Base ward mit Natronlauge übergossen, im Oelbade auf 300° erhitzt (noch besser bewährte sich dabei ein

Metallbad von Wood oder Zinn) und nun Wasserdampf eingeleitet. Es ging eine gelbgefärbte ölige Masse über, welche im Kühler harzig erstarrte. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst und schied sich daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Krystallen ab.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurden dieselben fast farblos erhalten und bildeten so schöne Krystalle, welche rhombisch zu sein scheinen und bei 138° schmelzen.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0,2031 gr Subst. lieferten 0,6294 CO₂ und 0,0954 H₂O.

0,3146 gr Subst. lieferten 28 Cc N bei 10° C. und 735 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ N ₂
C	84,51	84,44
H	5,22	5,19
N	10,34	10,37

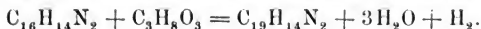
Das Flavochinolin ist eine kräftige Base, ihre Salze mit Mineralsäuren, namentlich mit Salzsäure zeichnen sich in starker Verdünnung durch prächtige blaue Fluorescenz aus.

Jodmethylat des Flavochinolins. Durch Erhitzen unter Druck bei 100° wird Flavochinolin mit Jodmethyl in Holzgeistlösung in eine Monojodmethylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser, sowie auch aus verdünntem Alkohol und Holzgeist in feinen Nadelchen von gelblicher Farbe. Sie ist in Wasser leicht löslich.

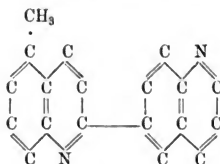
0,2121 gr Subst. gaben 0,1224 AgJ gleich 0,06614 Jod.

Gefunden		Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ N ₂ CH ₃ J
Jod	31,1	30,82

Das Flavochinolin bildet sich nach der Gleichung:



Demselben kommt folgende Constitutionsformel zu:



Die Base, welche mit Rücksicht auf die natürlichen Alkaloide manches Interesse besitzt, wird weiter untersucht.

V. Verhalten des Flavolins gegen Salpetersäure.

Bei der Nitrirung des Flavolins entstehen verschiedene Nitrosubstanzen und zwar, wie es scheint, sowohl mehrere Mononitro- wie Dinitroderivate.

Nur eines dieser Nitroprodukte wurde genauer untersucht, weil dasselbe durch Reduktion in Flavanilin übergeht, wodurch damals der Zusammenhang zwischen Flavolin und Flavanilin (Amidoflavolin) festgestellt wurde.

Um dieses Mononitroflavolin zu gewinnen, wurde Flavolin in der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure gelöst und diese Lösung so lange bei 50 — 60° digerirt, bis eine Probe nach dem Neutralisiren mit Alkali einen gelben Niederschlag abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Zur Trennung der verschiedenen gebildeten Nitrosubstanzen digerirt man nun den Niederschlag kalt mit Salzsäure, wodurch Mononitroflavolin, welches noch basisch ist, in Lösung geht. Das salzsaure Mononitroflavolin krystallisirt in farblosen Nadeln.

Leider war das Material nicht ausreichend zur eingehenden Untersuchung, sodass ich mich begnügen musste, die Identität des reduzirten Nitroflavolins mit Flavanilin

qualitativ nachzuweisen. Dies geschah namentlich durch die Ueberführung des Amidoflavinols in das charakteristische Flavenol vom Schmelzpunkt 238°.

VI. Oxydationsprodukte des Flavenols.

Flavanilin ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig, dasselbe wird z. B. von chromsaurem Kali in saurer Lösung nur sehr langsam angegriffen. Für die Oxydationsversuche in alkalischer Lösung zeigte sich das Flavanilin in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkali wenig geeignet. Daher wurden die Versuche mit Flavenol ausgeführt. Flavenol gibt durch Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, neben Oxalsäure, hauptsächlich 3 Carbonsäuren, die als

1. Lepidincarbonsäure,
2. Picolintricarbonsäure,
3. Pyridintetracarbonsäure

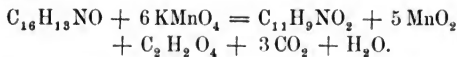
zu betrachten sind.

Die Bildung der einen oder anderen dieser Säuren hängt lediglich von der Menge des zugefügten Oxydationsmittels ab.

Am Besten untersucht sind bisher die beiden letzt-erwähnten, während eine genauere Untersuchung der Lepidincarbonsäure noch aussteht.

a) Lepidincarbonsäure.

Flavenol wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und nun die nach der folgenden Gleichung berechnete Menge an Kaliumpermanganat in kleinen Portionen zugegeben.



Die Oxydation geht anfangs rasch von Statten, später ist es nöthig auf dem Wasserbade zu erwärmen. Man

filtrirt heiss vom Manganniederschlag ab, stumpft mit verdünnter Salpetersäure das meiste Alkali ab und engt nun die nur schwach alkalische Lösung ein. Man kann den hierbei auskrystallisirten Salpeter entfernen, die abfiltrirte Lösung kalt genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisiren und nun mit salpetersaurem Blei fällen. Der Bleiniederschlag wird filtrirt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und nun durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Einengen des Filtrates vom Schwefelblei wurden schwachgelbgefärbte Nadeln der Lepidincarbonsäure erhalten. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt. Die Säure behält einen gelben Stich; sie hält sehr hartnäckig Alkali zurück. Sie schmilzt gegen 182° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, hierbei entsteht ein öliges Destillat, welches den charakteristischen Geruch der Chinolinbasen besitzt.

Platinsalz der Lepidincarbonsäure. Dasselbe bildet schöne goldgelbe in kaltem Wasser schwerlösliche Tafeln.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

0,2014 gr Substanz gaben 0,0496 Pt.

Gefunden		Berechnet für $(C_{11}H_{10}NClO)_2 + PtCl_4$
Pt	24,6	24,8

Silbersalz. Dasselbe bildet einen schwerlöslichen voluminösen Niederschlag, welcher durch Kochen dichter wird; das Salz ist ziemlich lichtbeständig. Bei 100° getrocknet gaben 0,1642 gr Substanz 0,0595 Ag.

Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8NO_2Ag$
Ag	36,2	36,7

Von den Salzen der Lepidincarbonsäure sind ausser dem Silbersalz auch Baryt- und Bleisalz schwerlöslich.

γ -Lepidin aus Lepidincarbonsäure. Wie oben erwähnt schmilzt die Carbonsäure bei 182° unter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines öligen Destillates. Letzteres

erhält man reichlicher, wenn man die Säure mit Kalkhydrat gemischt erhitzt. Dasselbe besitzt die äusseren Eigenschaften des Chinolins. Da ich bisher nur sehr wenig von dieser Substanz besass, habe ich mich darauf beschränken müssen, durch eine Analyse des Platinsalzes die Natur des Oeles festzustellen. Das Platinsalz krystallisirt in schmalen Blättchen und zeigte nach dem Trocknen bei 105° den Platingehalt eines Methylchinolins.

0,2085 Substanz gaben 0,0584 Pt.

Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_9NHCl)_2 + PtCl_4$
Pt	28,0	27,9

b) Picolintricarbonsäure.

Die Lepidincarbonensäure geht bei weiterer Oxydation in Picolintricarbonsäure über. Es ist jedoch nicht nöthig zunächst die erste Säure rein darzustellen, viel mehr geht man am Besten zur Darstellung der Tricarbonsäure vom Flavenol direkt aus.

Man verfährt dabei in derselben Weise, wie bei der Darstellung der Lepidincarbonensäure, indem man statt 6 Moleküle $KMnO_4$ 9 Moleküle anwendet. Entsprechend der Gleichung:

$C_{16}H_{13}NO + 20 O = C_9H_7NO_6 + 2 C_2H_2O_4 + 3 CO_2 + H_2O$
würden 10 Moleküle des Oxydationsmittels nöthig sein, es ist jedoch besser etwas weniger zuzugeben.

Die Reindarstellung der Säure geschah mittelst des Bleisalzes.

Die Picolintricarbonsäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln, mit 2 Moleküle Krystallwasser, welches letztere durch Erhitzen auf 100° entweicht.

0,425 gr Substanz verloren 0,0587 H_2O .

Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_6 + 2 H_2O$
H_2O	13,8	13,79

0,188 gr Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,3325 CO₂
und 0,0554 H₂O.

0,259 gr Subst. gaben 14,8 Cc bei 20° C. und 723 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₇ NO ₆
C	48,1	48,0
H	3,2	3,1
N	6,2	6,2

Die Picolincarbonsäure sintert bei 230° zusammen, schmilzt vollständig bei 232° und zersetzt sich bei 236° unter starker Kohlensäureentwicklung, nachdem sie schon von 190° und namentlich von 210° an eine dunkle Färbung angenommen hat.

Silbersalz. Dasselbe bildet einen im frischgefällten Zustande gelatinösen Niederschlag, der durch Kochen dichter wird. Ziemlich lichtbeständig.

0,2415 gr Substanz gaben 0,1416 Ag.

Gefunden		Berechnet für C ₉ H ₄ NO ₆ Ag ₃
Ag	58,6	59,3

Die wässrige nicht allzu verdünnte Lösung der freien Säure gibt mit Eisenvitriollösung eine charakteristische braunrothe Färbung, in starker Verdünnung tritt nur Gelbfärbung ein. Diese Reaktion ist der Säure eigenthümlich, da durch sehr häufiges Umkrystallisiren keine Abnahme der Reaktion bewirkt wurde.

Das Ammoniumsalz der Tricarbonsäure gibt folgende Reaktionen:

Calciumchlorid erzeugt in der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes einen weissen Niederschlag, der, einmal abgeschieden, auch von viel kochendem Wasser nicht gelöst wird. Wendet man hingegen eine stark verdünnte Lösung des Ammonsalzes an, so entsteht durch Chlorcalcium keine Fällung. Durch Eindampfen lässt sich der Niederschlag er-

halten. Dieses eigenthümliche Verhalten theilt die Picolintricarbonsäure mit der Malonsäure:

Bariumchlorid verhält sich ähnlich, jedoch wird das Barytsalz noch aus verdünnterer Lösung gefällt, als das Kalksalz.

Chlorzinklösung erzeugt keine Fällung.

Kupfersulfat oder Acetat geben keine Fällung. Hierdurch unterscheidet sich die Picolintricarbonsäure sehr scharf von der später zu beschreibenden Pyridintetracarbonsäure.

Die Picolintricarbonsäure war die erste Tricarbonsäure des Picolins, welche man erhalten hatte, später fand R. Michael¹⁾ bei der Oxydation der Collidinmonocarbonsäure eine Picolintricarbonsäure, welche in einigen unwesentlichen Punkten etwas von der Tricarbonsäure aus Flavenol abweicht. Mir scheint nach allem, was bisher über die beiden Säuren bekannt geworden ist, ihre Identität zweifellos, zumal auch die Eigenschaften der aus Flavenol erhaltenen Pyridintetracarbonsäure in vollständigem Einklang sind mit dem Endoxydationsprodukt der Collidinmonocarbonsäure.

c) Pyridintetracarbonsäure.

Diese Säure wurde in folgender Weise direkt aus Flavenol dargestellt:

Flavenol wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und mit 11 Molekülen Kaliumpermanganat in 5 procentiger, wässriger Lösung oxydirt. Die Einwirkung verläuft zuletzt sehr träge, so dass man zur Beendigung der Reaktion tagelang auf dem Wasserbade erhitzen muss. Das vom Manganniederschlag befreite Filtrat wurde mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, ein wenig eingengt und mit Bleinitrat gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die so resultirende Säure zur Befreiung von gebildeter

1) Liebig's Ann. 225 S. 142.

Oxalsäure mit Chlorcalcium versetzt. Zur vollständigen Reindarstellung verwandelt man die Säure zweckmässig in das schwer lösliche Kupfersalz. Letzteres wird gut ausgewaschen und mit H_2S behandelt. Engt man die durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreite, wässrige Lösung der Säure ein, so bleibt ein Syrup zurück, der beim Erkalten zu feinen Nadelchen erstarrt.

Die so gewonnene Säure ist krystallwasserhaltig. Sie verliert dasselbe ungemein schwierig, erst nach tagelangem Erwärmen auf 115° wird sie vollständig wasserfrei.

Die Analyse ist daher mit einigen Schwierigkeiten verbunden, besonders da die Tetracarbonsäure sich wenig über 120° schon etwas zersetzt.

Die Säure wurde 3—4 Tage bis zum constanten Gewicht bei $115-118^\circ$ getrocknet und gab dann die folgenden Zahlen:

0,1686 gr Subst. gaben 0,2622 CO_2 und 0,0362 H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_8$
C	42,41	42,35
H	2,38	1,96

Je nachdem die Säure wasserhaltig oder wasserfrei ist, zeigt sie einen verschiedenen Schmelzpunkt. Die nur auf dem Wasserbade getrocknete Säure schmilzt bei 187° , während die vollständig vom Wasser befreite Säure erst bei 227° unter Schwärzung und starker Kohlensäureentwicklung schmilzt.

Michael (l. c.) gibt als Schmelzpunkt seiner aus Collidincarbonsäure erhaltenen Pyridintetracarbonsäure 188° an; wahrscheinlich war also die zur Schmelzpunktbestimmung benutzte Säure noch nicht ganz wasserfrei.

Die wässrige Lösung der Tetracarbonsäure gibt die folgenden Reaktionen:

Mit Chlorcalcium entsteht erst nach einiger Zeit eine schwache Fällung;

Chlorbarium gibt sofort einen starken, weissen Niederschlag;

Eisenvitriol färbt intensiv kirschroth. Durch Essigsäure wird die Färbung wenig verändert;

Eisenchlorid im Ueberschuss erzeugt eine schmutzige, amorphe Fällung;

Kupfersalze geben einen charakteristischen hellgrünen Niederschlag, der in Essigsäure selbst beim Kochen unlöslich ist;

Silbersalz. Pyridintetracarbonsaures Ammonium gibt mit Silbernitrat einen weissen, etwas lichtempfindlichen Niederschlag. Derselbe zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter starkem Aufblähen und Bildung von eigenthümlich theeblätterartig abgeschiedenem Silber, wie auch Michael beobachtet hat.

Die Analyse der nur im Vacuum getrockneten Substanz gab einen auf die Formel $C_9HAg_4NO_8 + H_2O$ berechneten Silbergehalt.

0,1893 gr Substanz gab 0,1161 Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_9HAg_4NO_8 + H_2O$
Ag 61,33	61,62

Baryumsalz. Es ist sehr schwer dieses Salz wasserfrei zu erhalten, denn selbst das bei 170° getrocknete Salz enthält, wie die Baryumbestimmung zeigt, noch 1 Mol. Wasser.

0,1945 gr Substanz bei 170° getrocknet gaben 0,168 $BaSO_4$
= 0,09878 Ba

Gefunden	Berechnet für $C_9HBa_2NO_8 + H_2O$
Ba 50,77	50,46

Bei der Elementaranalyse dieses bei 170° getrockneten Salzes zeigte sich im Chlorealciumrohr ein Beschlag von Wasser, bevor noch die Substanz ihre reinweisse Farbe irgendwie geändert hatte, ein Zeichen, dass erst jetzt das letzte Molekül Wasser abgespalten war. Die Verbrennung

wurde daher unterbrochen und das Chlorcalciumrohr nochmals gewogen, die Gewichtszunahme betrug 3,1 % der angewandten Substanz, während der Kaliapparat keine Zunahme des Gewichtes zeigte.

0,2839 gr Substanz gaben 0,0088 H_2O .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{HBa}_2\text{NO}_8 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O 3,1	3,3

Von dieser auf die angegebene Weise wasserfrei erhaltenen Substanz wurde eine Elementaranalyse nebst Baryumbestimmung ausgeführt, die vollkommen genaue Zahlen für das wasserfreie Barytsalz ergaben.

0,2751 gr Substanz gaben 0,1622 CO_2 und 0,008 H_2O und 0,2057 BaCO_3 .

Dem entsprechen die folgenden Elementarwerthe:

$$\text{C} = 0,05677$$

$$\text{H} = 0,0009$$

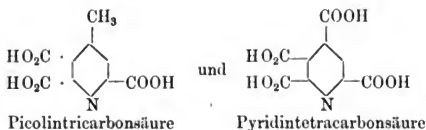
$$\text{Ba} = 0,14305$$

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{HBa}_2\text{NO}_8$
C 20,63	20,57
H 0,33	0,19
Ba 52,0	52,2

Das Ammonsalz der Tetracarbonsäure des Pyridins gibt ausser mit Chlorbaryum auch mit Chlorcalcium einen schwer löslichen weissen Niederschlag, ferner mit Cadmiumsulfat eine weisse Fällung, die in Wasser sowie auch in Essigsäure beinahe unlöslich ist.

Es ist nach allen diesen Eigenschaften wohl zweifellos, dass die Tetracarbonsäure aus Flavenol und die aus Collidincarbonsäure identisch sind.

Wie im folgenden Capitel des Weiteren erörtert wird, besitzen Picolintricarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure die folgenden Constitutionsformeln:



VII. Constitution des Flavanilins, Flavenols und Flavolins sowie neue Synthesen dieser Körper.

Die beschriebenen Thatsachen, welche meistens schon im Jahre 1882 gefunden wurden, führten bezüglich der Constitution der in Frage stehenden Körper zu der Ansicht, dass dieselben Abkömmlinge des γ -Lepidins seien, indem das Flavolin als α -Phenyl- γ -Lepidin, das Flavanilin als Amidophenyl- γ -Lepidin aufzufassen seien.

Die Ueberführung des Flavanilins in Flavenol, des Letzteren in Flavolin, die Rückbildung des Flavanilins aus Flavolin durch Nitriren und Reduziren, zeigen, dass Flavolin, Flavenol und Flavanilin im selben Verhältniss zu einander stehen, wie Benzol, Phenol und Anilin.

Bei der Oxydation des Flavenols entsteht zuerst eine Monocarbonsäure des Lepidins, es werden also 5 Kohlenstoffe abgespalten, ein sechstes in Carboxyl verwandelt; daraus geht hervor, dass bei der Oxydation zur Lepidincarbonsäure ein Phenylrest zerstört worden ist, und da ferner die entstandene Carbonsäure das Hydroxyl des Flavenols nicht mehr enthält, so befand sich dieses Hydroxyl am abgespaltenen Benzolkern.

Dass die bezeichnete Säure wirklich Lepidincarbonsäure ist, bewies ihre fernere Umwandlung bei der Oxydation, da sie in vollständig normaler Weise zuerst eine Tricarbonsäure des Picolins und als Endprodukt eine Tetracarbonsäure des Pyridins liefert.

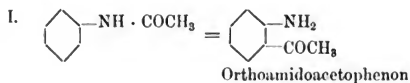
Schwieriger war es, die Entstehungsweise des Flavanilins aus dem Acetanilid zu erklären.

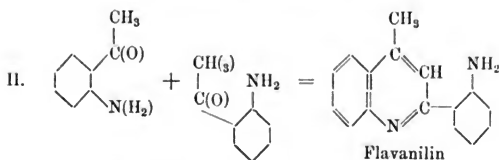
Da das Flavanilin eine primäre Amidogruppe enthält, so musste man zu der Ansicht gelangen, dass das Acetanilid bei der Farbstoffbildung eine molekulare Umwandlung erleide. Es wurde damals die Hypothese aufgestellt, dass diese Umwandlung analog den von Hofmann und Martius zuerst beobachteten Umwandlungen der am Stickstoff alkylirten aromatischen Basen in primäre, im Benzolkern alkylirte, Basen stattfinde. Es wurde demgemäss angenommen (Ber. XV S. 1500), dass aus Acetanilid zunächst Amidoacetophenon entstehe und zwar wahrscheinlich sowohl als Ortho- wie als Paramodification, das Orthoamidoacetophenon sei dann die Substanz, welche den Chinolinring zu Stande bringe.

Um diese Hypothese auf ihren Werth zu prüfen, wurden schon damals, wie in der betr. Abhandlung bemerkt ist, Versuche angestellt, einerseits, ob wirklich die Umwandlung von Acetanilid in Acetophenon zu realysiren sei, andererseits, ob aus Amidoacetophenon mittelst Chlorzink Flavanilin entstehe.

Die Bildung von Orthoamidoacetophenon konnte damals qualitativ nachgewiesen werden. Bei den Versuchen zur Synthese des Farbstoffs aus Amidoacetophenonen wurde zunächst constatirt, dass das Paramidoprodukt mit Chlorzink keine Spur von Flavanilin bildet, während aus Orthoamidoacetophenon bei 250° kleine Quantitäten des Farbstoffes gewonnen wurden, die durch Ueberführung in Flavenol vom Schmelzpunkt 238° sicher erkannt wurde.

Es wurde daher die Flavanilinbildung in folgender Weise aufgefasst:





Diese Auffassung erklärte sehr gut alle damals bekannten Thatsachen bezüglich des Farbstoffes, namentlich das Verhalten bei der Oxydation.

Das Flavolin wurde demgemäss als α -Phenyl- γ -Lepidin betrachtet.

Auffallend war bei dieser Sachlage, wie auch damals hervorgehoben wurde, jedenfalls der Umstand, dass die Flavanilinbildung aus Orthoamidoacetophenon so wenig glatt verläuft und dass zur Farbstoffbildung aus dem o-Amidoacetophenon eine ebenso hohe Temperatur nöthig ist, wie aus Acetanilid.

Dazu kam noch eine andere Thatsache, welche nicht recht im Einklang stand mit einer solchen Auffassung des Flavanilinprocesses, nämlich der Umstand, dass während Acetorthotoluid die Flavanilinreaktion ebenso leicht gibt wie Acetanilid, aus Acetparatoluid in keiner Weise ein gelber Farbstoff gewonnen werden konnte.

Diese Thatsache musste vielmehr dahin drängen, anzunehmen, dass die Amidogruppe im Flavanilin nicht die Ortho-Stellung einnimmt, wie früher angenommen, sondern die Para-Stellung.

Ich habe in Folge dieser Widersprüche die Chinolinbildung aus Orthoamidoacetophenon genauer studirt und dabei ganz glattverlaufende Synthesen des Flavolins und Flavanilins aufgefunden. Diese Synthesen bestätigen vollkommen die Auffassung des Flavolins als α -Phenyl- γ -Lepidin, führen aber andererseits zu der nothwendigen Annahme, dass das Flav-

anilin nicht die Orthoamidoverbindung des Flavolins ist, sondern die Para-Verbindung. Bei der Farbstoffbildung aus reinem Orthoamidoacetophenon, welche bei 250° ganz sicher eintritt, wird nämlich ein kleiner Theil des Orthoamidoacetophenons in die Para-Verbindung umgewandelt.

Synthese des Flavolins. Orthoamidoacetophenon ist für Chinolinsynthesen ebenso gut verwendbar wie Orthoamidobenzaldehyd. Alle die eleganten Synthesen von Chinolin und seinen Abkömmlingen, welche Friedländer¹⁾ aus Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen ausgeführt hat, lassen sich in derselben Weise mit Orthoamidoacetophenon ausführen. Mischt man das Letztere in wässriger Lösung mit Paraldehyd und Natronlauge, so bildet sich ein wenig γ -Lepidin. Letzteres wird demnächst ausführlicher beschrieben.

Zur Synthese des Flavolins wurden gleiche Moleküle Orthoamidoacetophenon und Acetophenon in verdünntem Alkohol gelöst, dann einige Cubikcentimeter 10 procentiger Natronlauge zugefügt und nun mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Man dampft dann den meisten Alkohol ab, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die Basen mit Salzsäure. Etwa nicht angegriffenes Acetophenon bleibt im Aether. Die salzsaure Lösung scheidet sofort oder nach dem Concentriren das in Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz des Flavolins ab, welches durch Umkrystallisiren aus Salzsäure vollkommen rein in langen weichen Nadeln erhalten wurde.

Das aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge als Oel abgeschiedene Flavolin erstarrte beim Abkühlen zu schönen weissen Blättern oder dicken Tafeln. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin wurden blendendweisse dicke

1) Berichte XV 2573 und XVI 1833.

Tafeln erhalten, welche zuweilen wie Würfel aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 65 — 66° gefunden, ist also vollkommen gleich dem Schmelzpunkt des Flavolins aus Acetanilid.

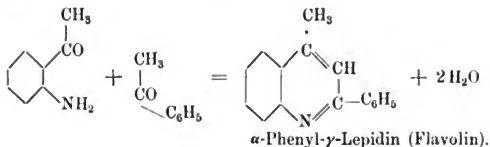
Das synthetisch erhaltene Flavolin bildete ein Platinsalz, welches ebenfalls vollkommen mit dem früher beschriebenen Salz der Base aus Flavenol übereinstimmte.

Bei der Analyse desselben wurden folgende Daten gewonnen:

0,1346 gr Subst. (bei 100° getrocknet) gaben 0,0307 gr Pt.

Gefunden		Berechnet für $(C_{16}H_{13}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$	
Pt	22,8		22,95

Diese Flavolinsynthese, welche vollkommen glatt verläuft, zeigt, dass die früher geäußerte Ansicht über diese Base die richtige ist.



Synthese des Flavanilins aus Orthoamidoacetophenon und Paramidoacetophenon.

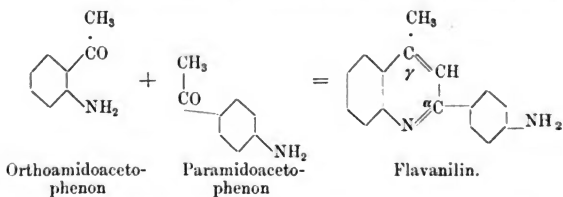
Gleiche Moleküle dieser Basen wurden mit etwa dem gleichen Gewicht Chlorzink gemengt und nun auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbildung beginnt schon bei 40 bis 50°, eine vollständige Umsetzung wird jedoch erst bei Wasserbadtemperatur erreicht.

Nach mehrstündigem Erhitzen ist die gelbe Masse zähe geworden. Man kocht nun mit Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugefügt hat, aus und versetzt mit einer concentrirten Kochsalzlösung.

Der ausgeschiedene Farbstoff wurde mit Kochsalzlösung gewaschen, dann abermals in heissem Wasser gelöst und mit etwas Chlornatrium versetzt. Die concentrirte Lösung schied reichlich prächtige gelbrothe Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer ab, die sich in nichts vom salzsaurem Flavanilin unterschieden. Diese Methode der Flavanilinbildung verläuft so glatt, dass aus 1 gr des Gemenges an Ortho- und Paramidoacetophenon gleich beim ersten Versuch $\frac{1}{2}$ gr krystallisirten Farbstoffes gewonnen wurde. Bedenkt man die erheblichen Verluste, die beim Arbeiten mit solch kleinen Mengen unvermeidlich sind, so kann man die Synthese als eine elegante und glattverlaufende bezeichnen.

Nachdem dann noch zum Ueberfluss das synthetische Flavanilin in Flavenol übergeführt wurde, wurde letzteres sowohl durch seinen Schmelzpunkt 238° , wie auch durch Ueberführung in Acetylflavenol vom Schmelzpunkt 128° identifizirt.

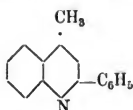
Der Process lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken :



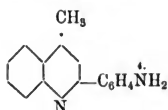
Das Flavanilin ist also α -Paramidophenyl- γ -Lepidin.

Durch diese glattverlaufenden Synthesen darf die Frage nach der Constitution der Abkömmlinge des Flavanilins, sowie der Bildungsprocess des Letzteren aus Acetanilid als definitiv erledigt betrachtet werden — ja man kann mit

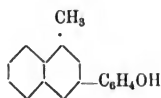
Recht behaupten, dass das Flavanilin zu den am Besten studirten und aufgeklärten Farbstoffen gehört. Zum Schluss seien nochmals die Constitutionsformeln der beschriebenen Körper zusammengestellt. Man wird die beschriebenen Carbonsäuren, deren Stellung ebenso sicher ist, wie die der anderen aromatischen Substanzen, welche man zur Feststellung der Ortsisomerien benutzt, in Zukunft häufiger zur Entscheidung zweifelhafter Stellung von Chinolin- und Pyridincarbonsäuren, brauchen können.



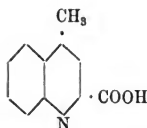
Flavolin
(α -Phenyl- γ -Lepidin)



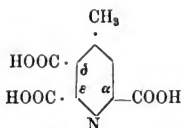
Flavanilin
(α -Paramidophenyl- γ -Lepidin)



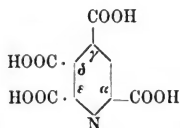
Flavenol
 α -Paraoxyphenyl- γ -Lepidin



Lepidincarbonsäure
(α -Carboxy- γ -Methyl-
chinolin)



Picolintricarbonsäure
(α , δ , ϵ -Tricarbo-
 γ -Methylpyridin)



Piridintetracarbonsäure
(α , γ , δ , ϵ -Pyridintetra-
carbonsäure).