

nicht abgeschlossen. Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt aber die Synthese keineswegs in ähnlich glatter Weise wie beim Chinolin. Beim Ueberleiten der Dämpfe des Aethylallylamins (Fraction 81—88⁰) über Bleiglätte, welche auf 400—500⁰ erhitzt ist, bildet sich unter starker Reduction des Bleioxyds viel kohlessaures Ammoniak und ziemlich viel Pyrrol. Nach Abscheidung des letzteren durch Kochen mit Salzsäure und Zerstörung des unveränderten Aethylallylamins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Aether eine Base, welche nach Geruch und Beständigkeit gegen warme Chamaeleonlösung kaum etwas Anderes sein kann, als Pyridin. Jedoch reichte die Menge des daraus dargestellten krystallisirten Platindoppelsalzes noch nicht zu einer Analyse hin. Beim Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure verkohlt das Aethylallylamin schon gegen 200⁰, ohne eine Spur Pyridin zu geben.

München, 23. December 1879.

597. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber Farbstoffe der Rosanilingruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu München.]

(Eingegangen am 24. December.

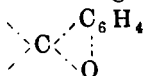
In unserer letzten Mittheilung ¹⁾ haben wir einen aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin entstehenden, grünen Farbstoff beschrieben, den wir als Paranitroderivat des Bittermandelöl- oder Malachitgrüns auffassten und dessen Verhalten gegen Reductionsmittel Aufschluss über den Zusammenhang zwischen der grünen und der violetten Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben schien.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure liefert derselbe einen violetten Farbstoff, welcher mit den violetten Abkömmlingen des Rosanilins die grösste Aehnlichkeit zeigt und ebenso wie jene bei weiterer Reduction in eine Leukobase umgewandelt wird. Letztere hielten wir für ein methyilirtes Leukanilin. Diese Vermuthung hat sich bei weiterer Untersuchung der Verbindung bestätigt. Mit gelinde oxydirenden Agentien behandelt, geht dieselbe in einen violettrothen Farbstoff über, der in der Nüance zwischen dem Rosanilin und dem Methylviolett steht, und beim Erhitzen mit Jodmethyl liefert sie als Endprodukt eine Ammoniumbase, welche identisch ist mit der aus Paraleukanilin auf gleichem Wege erhaltenen Verbindung.

Das Endprodukt der Methylierung von gewöhnlichem Leukanilin ist von A. W. Hofmann und Girard als octomethyilirtes Leuka-

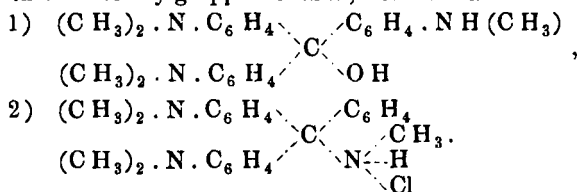
¹⁾ Diese Berichte XII, 800.

durch wesentlich von der sonst nahe verwandten, aber gefärbten Rosolsäure, in welcher die sauerstoffhaltige chromogene Gruppe



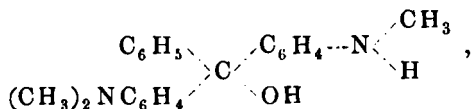
bei der Salzbildung nicht beteiligt ist und vielleicht in Folge dessen weder von Alkalien noch Säuren unter gewöhnlichen Bedingungen verändert wird.

Wendet man diese Auffassung des Fuchsin auch auf die übrigen Derivate des Rosanilins an, so erhält man für das Methylviolett und sein Chlorid, welches nach den Analysen von A. W. Hofmann und nach unseren Versuchen ¹⁾ über seine Leukoverbindung wahrscheinlich fünf Methylgruppen enthält, die beiden Formeln



Demselben müsste in seinen Eigenschaften ein zweiter methylreicherer Farbstoff sehr nahe stehen, welcher dem Bittermandelölgrün entsprechen würde.

Diese Verbindung wird sich voraussichtlich gewinnen lassen durch gemässigte Oxydation des sog. Hexamethylleukanilins ²⁾, welches bei energischer Oxydation unter Abspaltung von einer Methylgruppe Methylviolett liefert. In ähnlicher Weise wird man vielleicht durch stärker wirkende Oxydationsmittel aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan eine Grünbase mit nur drei Methylgruppen von der Formel



welche wir früher irrtümlich dem Bittermandelölgrün zugeschrieben haben, erhalten können. Wir sind mit derartigen Versuchen bereits beschäftigt.

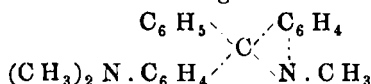
Etwas verschieden von den vorher besprochenen Farbstoffen ist das sogenannte Methylgrün. Das Chlorid desselben enthält nach den Analysen von A. W. Hofmann ³⁾ ein Chlormethyl mehr als das entsprechende Violettsalz. Dieses zweite Molekül Chlormethyl lagert

¹⁾ Diese Berichte XII, 800.

²⁾ Ebendasselbst XI, 2095.

³⁾ Ebendasselbst VI, 363.

dass die relative Stellung der drei Stickstoffgruppen in dem grünen Nitrofarbstoff dieselbe ist, wie im Pararosanilin. Die Eigenschaften des Nitrofarbstoffs und die Analogie seiner Bildung machen es ferner im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die beiden Amidogruppen sich hier in derselben Stellung befinden, wie im Malachitgrün und dass überhaupt in der Constitution beider Farbstoffe kein principieller Unterschied besteht. Die directe Ueberführung desselben durch gemässigte Reduction in ein violett gefärbtes, methyliertes Rosanilin-derivat beweist dann ferner, dass die ganze Klasse der vom Bittermandelölgrün derivirenden Farbstoffe dem Rosanilin analog constituit ist. Diese Schlussfolgerung bestätigt im Wesentlichen die von uns zuerst über die Natur des Bittermandelölgrüns geäußerte Ansicht, welcher wir später durch Aufstellung der Formel



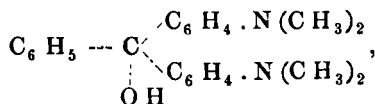
in bestimmter Weise Ausdruck gaben.

Durch die Untersuchungen von O. Doebner ¹⁾, deren Resultate von uns ²⁾ bestätigt wurden, ist jedoch seitdem der Nachweis geliefert worden, dass das identische Malachitgrün vier Methylgruppen enthält, wodurch eine Modification unserer Ansicht nöthig wird.

Die Formulirung der dem Malachitgrün entsprechenden freien, farblosen Base, $\text{C}_{23} \text{H}_{24} \text{N}_2$, $\text{H}_2 \text{O}$, bietet keine Schwierigkeiten. Bei Zugrundelegung unserer Formel für das freie Rosanilin



gelangt man für die Grünbase zu dem Schema



welches eine nothwendige Consequenz unserer Ansicht über die Constitution der freien Violettbasen ³⁾ ist und welche bereits vor Kurzem von O. Doebner ⁴⁾ und O. Fischer ⁵⁾ aufgestellt und analytisch begründet wurde.

Weniger treffend ist bisher die zweite Frage, in welcher Weise aus einem derartig constituirten Carbinol die sauerstofffreien Salze des Farbstoffs durch Wasseraustritt entstehen, beantwortet worden.

Hr. Doebner hält an der Ansicht fest, dass die Anhydridbildung zwischen der Carbinol- und einer Methylgruppe erfolge.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2274.

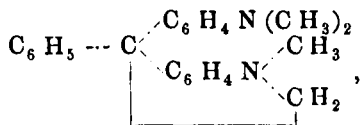
²⁾ Diese Berichte XII, 798.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 294.

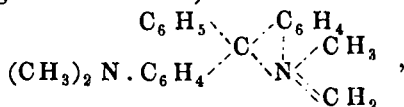
⁴⁾ Diese Berichte XII, 1468.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 1686.

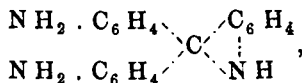
Wir haben die von ihm aufgestellte Formel ¹⁾



früher für sehr unwahrscheinlich erklärt, weil dieselbe der Analogie des Grüns mit dem Rosanilin keine Rücksicht trägt und wir können dieses Urtheil jetzt auf Grund aller thatsächlichen Beobachtungen nur in noch bestimmter Weise wiederholen. Eine zweite, kürzlich von O. Fischer aufgestellte Formel ²⁾



bringt das Grün in nähere Beziehung zum Rosanilin, weil darin ebenfalls eine Bindung zwischen dem Methankohlenstoff und dem Stickstoff einer Amidogruppe vorhanden ist. Dieselbe verliert indessen an Wahrscheinlichkeit durch die Annahme der an Stickstoff gebundenen Methylengruppe, für welche zur Zeit kein Analogiefall bekannt ist. Wir glauben diese Schwierigkeiten durch eine naheliegende, aber bisher nicht direct ausgesprochene Hypothese über die Salzbildung bei den Amidoderivaten des Triphenylcarbinols beseitigen zu können, welche im Wesentlichen nur eine Präcisirung unserer Rosanilinformel ist. Bei dem Rosanilin erfolgt unter dem Einfluss von Säuren eine Wasserabspaltung zwischen der Carbinol- und einer Amidogruppe, wie wir dies durch das Schema



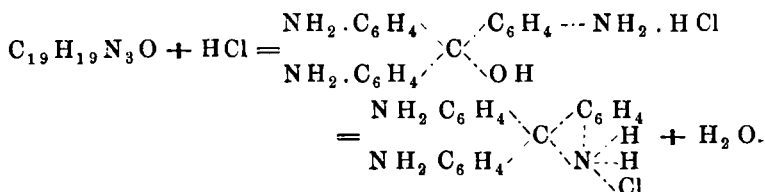
ausgedrückt haben.

Diese Formel gilt jedoch, wie schon früher hervorgehoben wurde, nur für die Salze des Rosanilins. Im freien Zustande ist jene Atomgruppe nicht beständig, sondern verwandelt sich durch Aufnahme von Wasser wieder in Triamidotriphenylcarbinol. Die Säure ist hiernach offenbar bei der Anhydridbildung direct theiligt; ihre Wirkung erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass dieselbe sich an diejenige Amidogruppe anlagert, welche mit dem Methankohlenstoff in Bindung tritt. Die Bildung des Fuchsins aus der Rosanilinbase würde nach dieser Anschauung in zwei Phasen verlaufen. Durch Anlagerung von Salzsäure an eine Amidogruppe entsteht zunächst ein Salz des Triamidotriphenylcarbinols, welches

¹⁾ Diese Berichte XI, 1240 und XII, 1468.

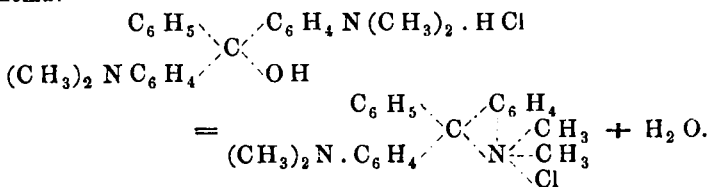
²⁾ Diese Berichte XII, 1688.

jedoch alsbald zerfällt, indem zwischen der Carbinol- und Ammoniumgruppe Anhydridbildung erfolgt. Der Vorgang wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



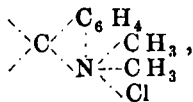
Bei der Zersetzung des Salzes durch Alkalien würde mit der Abspaltung der Salzsäure gleichzeitig die Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Wasseraufnahme und die Rückbildung des Triamidotriphenylcarbinols erfolgen.

Ueberträgt man diese Anschauung auf das Bittermandelölgrün, so erhält man für die Bildung des Chlorids aus der freien Base das Schema:



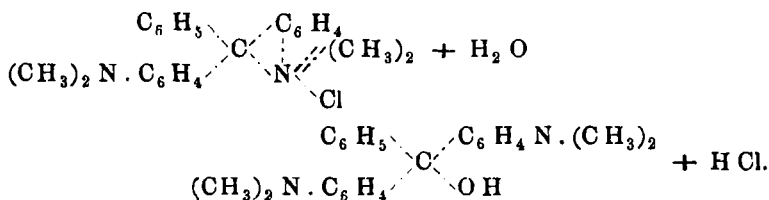
Dass bei der Farbstoffbildung aus den Amidoderivaten des Triphenylcarbinols in der That 2 Vorgänge nacheinander stattfinden, lässt sich hier experimentell direct beweisen. Die Base des Bittermandelölgrüns löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte fast farblos auf und erst beim Erwärmen oder längerem Aufbewahren dieser Lösungen erfolgt dann die Bildung der grünen Salze. In noch auffallender Weise beobachtet man dieselbe Erscheinung bei dem Paranitroderivat. Versetzt man die verdünnte, kalte, alkoholische Lösung desselben vorsichtig mit Salzsäure oder Essigsäure so bleibt dieselbe fast farblos und färbt die Faser nicht an. Beim Erwärmen tritt dagegen bald die intensive Farbe der grünen Salze auf und die Lösung besitzt jetzt stark färbende Eigenschaften.

Nur in einem Punkte scheint obige Formel dem tatsächlichen Verhalten der Grünbase nicht zu entsprechen. Nach der Formulierung der Atomgruppe



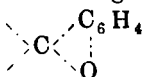
welche wir als die farbbildende betrachten, gehört das Chlorid in die Klasse der sogenannten quartären Ammoniumverbindungen, mit

welchen der Farbstoff in Wirklichkeit nicht die geringste Aehnlichkeit zeigt. Die quartären Ammoniumchloride unterscheiden sich bekanntlich von den Salzen des Ammoniaks und der Aminbasen trotz der heute angenommenen analogen Constitution durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien. Das Chlor wird erst durch Silberoxyd entfernt und es entstehen alsdann die bei den Aminbasen nicht beständigen Hydroxyde, welche durchgehends in Wasser leicht löslich sind. Alle diese Eigenschaften fehlen dem Bittermandelölgrün vollständig. Aus der Lösung des Chlorids wird die freie Base bereits durch Ammoniak in der Kälte gefällt, da dieselbe ebenso wie das Rosanilin in Wasser fast unlöslich ist. Dies abweichende Verhalten des Farbstoffs erklärt sich auch bei Annahme obiger Formel ungezwungen durch die eigenartige Natur des mit dem Stickstoff verbundenen Triphenylcarbinolrestes. Derselbe ist kein gewöhnliches Alkoholradikal, sondern zeigt vielmehr, wie schon verschiedentlich von uns betont wurde, den Charakter eines Säureradikals. Die Bindung mit dem Stickstoff wird mit der grössten Leichtigkeit durch Wasseraddition gesprengt, wie das Verhalten der Rosanilinsalze gegen Alkalien und namentlich gegen salpetrige Säure beweist. Die saure Natur des Carbinolrestes veranlasst nun auch in dem Chlorid der Grünbase die Unbeständigkeit der Ammoniumgruppe. Durch Alkalien wird das Chlor mit der grössten Leichtigkeit abgespalten, es entsteht jedoch nicht das entsprechende Hydroxyd, sondern es wird gleichzeitig durch Sprengung der Stickstoff-Kohlenstoffbindung die Carbinolgruppe regeneriert und die Ammoniumgruppe in eine tertiäre Amingruppe zurückverwandelt. Die Spaltung des Chlorids durch Alkalien ist nur der umgekehrte Process der Salzbildung aus der freien Base. Sie erfolgt nach dem Schema:



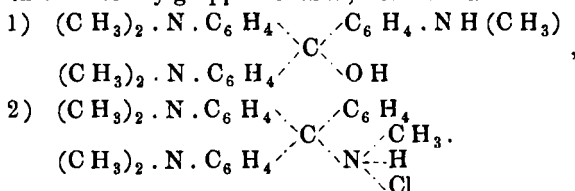
Diese Betrachtungsweise hat den Vortheil, dass sie die Analogie von Bittermandelölgrün und Rosanilin bezüglich der farbbildenden Gruppe, welche thatsächlich vorhanden ist, scharf hervortreten lässt. Als Kernpunkt derselben ist die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff und der Stickstoff-Kohlenstoffbindung in der chromogenen Atomgruppe hervorzuheben. Sobald diese beiden Bedingungen nicht erfüllt sind, verschwindet die Farbe. Alle bisher in reinem Zustande dargestellten Basen dieser Klasse, welche die regenerierte Carbinolgruppe enthalten, sind bekanntlich farblos. Dieselben unterscheiden sich da-

durch wesentlich von der sonst nahe verwandten, aber gefärbten Rosolsäure, in welcher die sauerstoffhaltige chromogene Gruppe



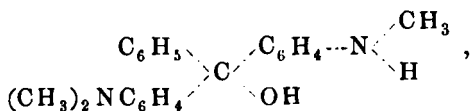
bei der Salzbildung nicht betheiligt ist und vielleicht in Folge dessen weder von Alkalien noch Säuren unter gewöhnlichen Bedingungen verändert wird.

Wendet man diese Auffassung des Fuchsin auch auf die übrigen Derivate des Rosanilins an, so erhält man für das Methylviolett und sein Chlorid, welches nach den Analysen von A. W. Hofmann und nach unseren Versuchen ¹⁾ über seine Leukoverbindung wahrscheinlich fünf Methylgruppen enthält, die beiden Formeln



Demselben müsste in seinen Eigenschaften ein zweiter methylreicherer Farbstoff sehr nahe stehen, welcher dem Bittermandelölgrün entsprechen würde.

Diese Verbindung wird sich voraussichtlich gewinnen lassen durch gemässigte Oxydation des sog. Haxamethylleukanilins ²⁾, welches bei energischer Oxydation unter Abspaltung von einer Methylgruppe Methylviolett liefert. In ähnlicher Weise wird man vielleicht durch stärker wirkende Oxydationsmittel aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan eine Grünbase mit nur drei Methylgruppen von der Formel



welche wir früher irrthümlich dem Bittermandelölgrün zugeschrieben haben, erhalten können. Wir sind mit derartigen Versuchen bereits beschäftigt.

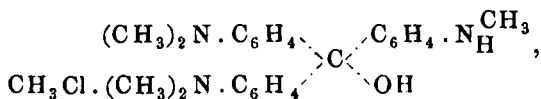
Etwas verschieden von den vorher besprochenen Farbstoffen ist das sogenannte Methylgrün. Das Chlorid desselben enthält nach den Analysen von A. W. Hofmann ³⁾ ein Chlormethyl mehr als das entsprechende Violett Salz. Dieses zweite Molekül Chlormethyl lagert

¹⁾ Diese Berichte XII, 800.

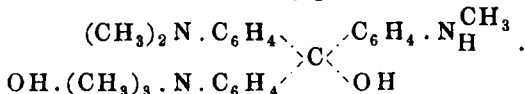
²⁾ Ebendaselbst XI, 2095.

³⁾ Ebendaselbst VI, 863.

bleibt. Es entsteht dadurch das nicht gefärbte Chlormethylat der freien Violettbasis von der Formel:



welches durch conc. Alkali aus der wässrigen Lösung abgeschieden wird. Durch Behandlung dieser Verbindung mit Silberoxyd wird das letzte Chlor in der bekannten Weise durch Hydroxyl ersetzt, und es entsteht nun die freie Base des Methylgrüns,



Der letzte Vorgang findet nach den Beobachtungen von Hofmann und Girard auch bei andauernder Behandlung des Jodids mit starker Natronlauge statt. Die Eigenschaften dieser Körper sind leider nicht derart, dass man die theoretischen Schlussfolgerungen analytisch controliren könnte.

Nicht minder charakteristisch ist das Verhalten des Methylgrüns gegen reducirende Agentien. Die wässrige Lösung des Chlorids wird durch Zinkstaub und Essigsäure rasch entfärbt und scheidet dann auf Zusatz von conc. Alkali ein farbloses, harziges Produkt ab, welches sich in Wasser und verdünnten Säuren farblos löst und bei der Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wieder Methylgrün liefert. Die Wirkung des Reductionsmittels beschränkt sich offenbar ebenso wie die der Alkalien auf die Veränderung der chromogenen Gruppe, während die quartäre Ammoniumgruppe intact bleibt.

Nach den vorliegenden Betrachtungen ist die farbbildende Gruppe in sämtlichen basischen Abkömmlingen des Triphenylcarbinols im Wesentlichen gleich constituirt. Auf den Mehr- oder Mindergehalt von Methyl ist dabei keine Rücksicht genommen.

Es liegt demgegenüber die Frage sehr nahe, durch welche Verschiedenheit der Constitution dann die auffallende Verschiedenheit der Farbe von Methylviolet und Methylgrün veranlasst wird.

Die Reduction des Paranitrobittermandelölgrüns scheint uns auch über diesen Punkt Aufschluss zu geben. Die Farbe des Nitrokörpers ist nicht wesentlich verschieden von der des Bittermandelölgrüns, sie ist nur etwas lebhafter und durch einen Stich ins Gelbe ausgezeichnet. Die Nitrogruppe hat mithin keinen besondern Einfluss auf die Nuance. Sobald dieselbe aber durch die Amidogruppe ersetzt wird, findet der Umschlag der Farbe von Grün in Rothviolet statt. Man kann hier nach nicht zweifelhaft darüber sein, dass die beiden methylylirten Amido-

gruppen des Bittermandelölgrüns die Träger der grünen Farbe sind, dass dieselben jedoch in Combination mit der dritten, in der Parastellung befindlichen Amidogruppe eine rothe Nuance erzeugen. Wird die letztere entfernt oder ihr Einfluss auf die Farbbildung aufgehoben, so muss das Grün der beiden andern Amidogruppen wieder zum Vorschein gelangen. Dies scheint uns nun beim Methylgrün durch die Umwandlung der dritten Amido- in eine quartäre Ammoniumgruppe bewirkt zu werden. Letztere würde ebenso wie die Nitrogruppe auf die Farbe ohne Einfluss sein und nur die grössere Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser veranlassen.

Grössere Schwierigkeiten bietet der theoretischen Behandlung das letzte violett gefärbte Methylderivat des Rosanilins, das von Hofmann und Girard¹⁾ zuerst beschriebene und von Hofmann²⁾ genauer untersuchte sogenannte Trijodmethylat des Trimethylrosanilins. Dasselbe enthält ein Jodmethyl mehr als das Jodid des Methylgrüns, und man könnte sich dasselbe einfach durch Anlagerung von ein Jodmethyl an die letzte tertiäre Amidogruppe des Grüns entstanden denken. Die Eigenschaften des Farbstoffs stehen jedoch mit dieser Annahme durchaus nicht im Einklang. Derselbe ist, ganz verschieden von dem Grün, in Wasser unlöslich; beim Erhitzen verliert derselbe Jodmethyl, liefert dabei aber kein Grün, sondern direkt Methylviolett. Noch leichter findet diese Umwandlung durch Einwirkung von Pikrinsäure auf das in Alkohol gelöste Salz statt, wobei nach Hofmann ausschliesslich das Pikrat des gewöhnlichen Methylvioletts entsteht. Dieselbe Abspaltung von zwei Methyl erfolgt endlich bei der Reduction des Farbstoffs sowohl durch Schwefelammonium (A. W. Hofmann), als auch nach unsern Versuchen durch Zinkstaub und Essigsäure.

Alle diese Eigenschaften unterscheiden den Farbstoff total von dem Methylgrün, zu welchem er in keiner näheren Beziehung steht. Derselbe scheint uns vielmehr ein eigenthümliches Additionsprodukt von Methylviolett und zwei Jodmethyl zu sein, in welchem vielleicht die chromogene Gruppe das Jodmethyl in ähnlicher Weise fixirt, wie die Jodide der gewöhnlichen quartären Ammoniumbasen³⁾ vier Atome Jod aufnehmen.

¹⁾ Diese Berichte II, 446.

²⁾ Ebendasselbst VII, 364.

³⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 91, 33.