

1 Moleköl, einige getrennte Carbonylgruppen enthaltende aber auch auf 2 Moleküle der Base.

Alle untersuchten Ketone reagiren mit Hydroxylamin; mit Phenylhydrazin alle, mit Ausnahme des Ketons:



Kein Lacton reagirt mit Hydroxylamin, mit Phenylhydrazin aber reagirt das Phtalid so leicht wie ein Keton. Ebenso reagirt der aus Terephthalylchlorid und Zinkäthyl erhaltene, wahrscheinlich lactonartige Körper nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

108. Louis E. Levi: Ueber Thiophengrün.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

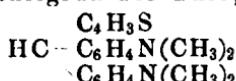
Die Chemie des Thiophens, welche sonst ein getreues Abbild derjenigen der aromatischen Verbindungen darstellt, enthält eine Lücke, da es bisher auf keine Weise hat gelingen wollen, die den Anilinfarbstoffen entsprechenden Körper darzustellen. Weder durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin und Amidothiophen, noch aus Nitrothiophen (beim Arbeiten nach dem sogenannten Nitrobenzolverfahren) werden Farbstoffe gebildet. Diese Lücke ist um so auffallender, als das Thiophen selbst in viel höherem Maasse als das Benzol chromogenen Charakter zeigt — sind doch bekanntlich alle früher dem Benzol und Toluol zugeschriebenen Farbenreactionen durch Victor Meyer auf Beimengungen von Thiophenen zurückgeführt und die entstandenen Farbstoffe als Thiophenderivate erkannt worden.

Unter den zahlreichen Versuchen zur Gewinnung fuchsinaartiger Körper der Thiophenreihe, welche in hiesigem Laboratorium unternommen wurden, sind mir diejenigen zugefallen, welche auf Ueberführung eines dem Triphenylmethan entsprechenden Thiophenderivates in Farbstoffe abzielten. Ich habe denn auch früher¹⁾ den Körper $CH\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3S \end{array}$ beschrieben. Diesen habe ich seither einer eingehenden und mühevollen Untersuchung unterzogen, welche aber in Bezug auf

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1623.

die Umwandlung in rosanilinartige Körper, ja selbst in das zu Grunde liegende Carbinol, vollkommen erfolglos verlief. Ich bin indessen jetzt zur Gewinnung eines dem Malachitgrün entsprechenden und diesem vollkommen ähnlichen Thiophenderivates gelangt, indem ich den von Biedermann¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellten Thiophenaldehyd zum Ausgangs-Material wählte. Die Reaction ist qualitativ schon von Peter und von Biedermann beobachtet worden. Bei Durchführung derselben gelang es mir leicht, den gesuchten grünen Farbstoff zu isoliren.

Tetramethyldiamidodiphenylthiénylmethan oder Leuko-Malachitgrün der Thiophenreihe.



Diese Base wird am besten dargestellt, indem man in einem Becherglase auf dem Wasserbade 1 Theil Thiophenaldehyd mit 2 Theilen Dimethylanilin unter Zusatz von wenig Alkohol und 3 bis 4 Theilen Zinkchlorid circa 6 Stunden erhitzt. Das Zinkchlorid wird unter Umrühren nach und nach zugesetzt. Da hierbei nach einiger Zeit die Masse sehr dickflüssig wird, wodurch eine weitere Einwirkung nur sehr langsam vor sich geht, so wird etwas Wasser zugesetzt, bis wieder ein homogener nicht zu dicker Brei entsteht. Nachdem man so lange erhitzt hat, bis der Geruch des Aldehyds verschwunden ist und eine Probe, mit Natronlauge behandelt, nur wenig unverändertes Dimethylanilin abscheidet, wird die ganze Masse mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht. Das Product wird mit Wasserdampf behandelt und dann mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine dicke, braune Flüssigkeit, welche im Exsiccator bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Zur weiteren Reinigung wurde der letztere in Alkohol gelöst und langsam krystallisiert gelassen. Die so gewonnene Base zeigt folgende Eigenschaften: sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, ist dagegen in Wasser unlöslich. Ferner ist für sie charakteristisch, dass sie in alkoholischer Lösung an der Luft sehr schnell grün wird. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet sie derbe Nadeln von 92°—93° Schmelzpunkt.

0.1620 g Substanz gaben bei 22° und 746 mm Druck 12.5 ccm Stickstoff.

0.1936 g Substanz gaben 0.1370 g Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₂₄ N ₂ S
N 8.57	8.33 pCt.
S 9.71	9.52 ,



¹⁾ Diese Berichte XIX, 636.

Sie ist dem Leuko-Malachitgrün ganz ähnlich und bildet wie jenes mit zwei Molekülen Salzsäure ein Salz, dessen Platinverbindung der Analyse unterworfen wurde:

0.1490 g Substanz gaben 0.0395 g Platin.

Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{24}N_2S, 2HCl, PtCl_4$
Pt 26.51	26.33 pCt.

Pikrat der Leuko-Base.

Lässt man zur concentrirten alkoholischen Lösung der Basis Pi-krinsäurelösung fliessen, so scheidet sich die in gelblich-grünen Nadelchen krystallisirende Doppelverbindung vom Schmelzpunkt ca. 208° aus. Sie ist leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich, in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich.

0.0690 g Substanz gaben bei 22° und 743 mm Druck 8.70 ccm Stickstoff.

Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{24}N_2S, 2C_6H_5(NO_2)_3OH$
N 13.95	14.07 pCt.

Leuko-Base und Jodmethyl.

Löst man die Leuko-Base in Methylalkohol und kocht diese Lösung mit überschüssigem Jodmethyl etwa 6 Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich das Jodmethyladditionsproduct der Base, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethys zurückbleibt. Es krystallisiert aus Alkohol und Wasser in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 210°—212°.

0.2095 g Substanz gaben 0.1610 g Jodsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2S, 2CH_3J$
J 41.05	40.96 pCt.

Oxydation des Leuko-Thiophengräns.

Die Oxydation wurde mit Chloranil in alkoholischer Lösung, Bleisuperoxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung und Mangandioxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung versucht. Diese Mittel führen alle zum Ziel, jedoch liefert die Oxydation mit Braunstein die beste Ausbeute.

10 Theile Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan wurden mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und dann mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt. 10 Theile fein gepulverten Braunsteins wurden dann nach und nach unter Umrühren zugefügt. Als die Masse eine tiefgrüne Farbe angenommen hatte, wurde der Farbstoff mit heissem Wasser ausgezogen und vom überschüssigen Braunstein abfiltrirt. Die Lösung wurde dann mit Salmiak versetzt und mit Ammoniak gefällt.

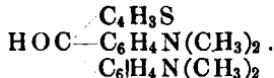
Der so erhaltene Niederschlag wurde sammt der Lösung mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade zur

Trockne verdampft. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, welches nach mehrmaligem Reinigen durch Lösen und Wiederausfällen nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

0.2123 g Öl geben 0.1554 g Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2S\ O$
S 10.05	9.99 pCt.

Die Analyse stimmt für ein Carbinol von der Formel:



Die Farbbasis des »Thiophengräns« ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und — frisch gefällt — in Aether löslich, in Wasser aber unlöslich. Mit überschüssiger Säure färbt sie sich dunkelroth und ist nicht destillirbar. Die Salzbildung erfolgt, wie beim Malachitgrün, unter Austritt von einem Molekül Wasser.

Zinkdoppelsalz des Thiophengräns,
 $3(C_{21}H_{22}N_2S) + ZnCl_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wird erhalten, indem man zu der concentrirten Lösung der Base eine alkoholische Lösung von Chlorzink zufüsst. Hierauf wird der Alkohol verdampft und mit Wasser verdünnt. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und der Niederschlag abfiltrirt. Aus verdünntem Alkohol erhält man das Zinkdoppelsalz in schönen kupferglänzenden Blättchen, welche in Wasser, Alkohol, Chloroform etc. leicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche auf die obige Formel stimmen.

0.1118 g Substanz verloren bei 120° 0.0038 g Wasser, gleich 2 Molekülen.
 0.1118 g Substanz geben 0.0078 g Zinkoxyd.

Gefunden	Berechnet für $3(C_{21}H_{22}N_2S)ZnCl_2 + 2H_2O$
H_2O 3.39	3.06 pCt.
Zn 5.69	5.53 »

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit prachtvoller, tief blaugrüner Farbe; auf Zusatz von Säuren wird diese Lösung rothgelb. Mit Wasser verdünnt wird sie wieder grün. Ammoniak und Natronlauge fällt die freie Base aus. Seide wird im reinen Seifenbade gefärbt und mit Essigsäure kalt avivirt. Wolle färbt sich direct unter Zusatz von Natriumacetat. Die Farbe ist der des Bittermandelölgrüns fast gleich, doch etwas gelber.

Pikrat des Thiophengräns,
 $C_{21}H_{22}N_2S + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dieses Salz wird leicht erhalten, indem man eine concentrirte Lösung von Pikrinsäure in Alkohol zu der alkoholischen Lösung der Base zufüsst und dann mit Wasser ausfällt. Der entstandene

Niederschlag, welcher dunkelgrün ist, wird gut ausgewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Man bekommt kupferglänzende Blättchen, welche sich beim Erhitzen leicht zersetzen. Das Pikrat ist in Wasser sehr schwer löslich, jedoch in Alkohol leicht löslich.

0.1652 g Substanz gaben bei 19° und 722 mm Druck 22.05 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2S + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$
N.	14.56	14.14 pCt.

Sulfat des Thiophengräns, $C_{21}H_{22}N_2SH_2SO_4$.

Lässt man die berechnete Menge concentrirte Schwefelsäure, welche vorher mit Wasser verdünnt wurde, auf die Farbbasis einwirken, so entsteht eine tiefgrün gefärbte Lösung des Salzes. Durch Aussalzen und Umkristallisiren erhält man sie in hübschen Blättchen, welche sehr leicht in Wasser löslich sind.

0.1101 g Substanz gaben 0.1184 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{22}N_2S, H_2SO_4$
S	14.76	14.81 pCt.

Oxalat des Thiophengräns, $2(C_{21}H_{22}N_2S) + 3C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wurde wie die übrigen dargestellt, indem man auf die Base Oxalsäure einwirken liess. Nach dem Aussalzen und Reinigen mit verdünntem Alkohol bildet sie metallglänzende Blättchen, welche in Wasser, Alkohol etc. leicht löslich sind. Dieses Oxalat gebraucht man, um die Farbbasis zu reinigen. Eine Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, weil die Substanz sich sehr leicht zersetzt.

0.0988 g Substanz gaben 0.0307 g Calciumcarbonat gleich 0.0273 g Oxalsäure.

	Berechnet	Gefunden
Oxalsäure	27.69	27.72 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.