

trug ihre Menge 80 pCt. des angewandten Dipeptid, oder 89 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde das Präparat noch zweimal in heissem Benzol gelöst, durch Ligroin wieder abgeschieden und im Vacuum bei 80° getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>. 0.1016 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1415 g Sbst.: 20.2 ccm N (20°, 766 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 57.14, H 7.14, N 16.66.

Gef. » 56.82, » 7.44, » 16.46.

Das Anhydrid schmilzt nicht ganz constant bei 126—129° (corr.) ohne Gasentwicklung. Es ist sehr leicht löslich in Aether und fast unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt neutral und schmeckt ziemlich stark bitter. Von dem Dipeptid unterscheidet es sich scharf durch das Verhalten gegen Kupferoxyd; denn seine wässrige Lösung nimmt beim kurzen Kochen mit gefällttem Kupferoxyd gar keine Färbung an.

#### 431. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[V.<sup>1</sup>) Mitth. aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Juli 1904.)

Seit den grundlegenden Arbeiten über die Anilinfarbstoffe von Graebe und Caro, sowie von Emil und Otto Fischer<sup>2</sup>) sind als die grössten Fortschritte auf theoretischem Gebiete die Einführung der Fittig'schen Chinonformel durch Nietzki sowie die durch Homolka gemachte Entdeckung der chinoïden Farbbase des Fuchsins zu betrachten. Die folgende Untersuchung besteht im wesentlichen in einer weiteren Verfolgung und experimentellen Begründung des von Homolka angeregten Gedankens.

In der vierten Mittheilung haben wir eine ausführliche Bearbeitung der Derivate des Monoaminotriphenylcarbinols gegeben und darauf in einer vorläufigen Mittheilung<sup>3</sup>) über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe angekündigt, dass die mehrfach amidirten Farbstoffe dieser Gruppe sich ganz analog verhalten. Indem wir nun die

<sup>1</sup>) Die vier ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903]; 37, 597 [1904].

<sup>2</sup>) Vergl. die geschichtlichen Bemerkungen von Emil Fischer, diese Berichte 26, 2223 [1893].

<sup>3</sup>) Diese Berichte 37, 1183 [1904].

Resultate dieser Untersuchung veröffentlichen, bemerken wir, dass dieselben nicht nur im vollen Einklang mit der jetzt herrschenden Theorie stehen, sondern derselben auch die noch fehlende experimentelle Begründung gegeben haben, indem es gelang, in den phenylierten Chinoniminen beständige Formen der echten Farbbasen aufzufinden und durch sie das Verhalten der von Homolka entdeckten unbeständigen Fuchsinbasen aufzuklären.

Der auffallende Umstand, dass es trotz zahlloser Untersuchungen über die Triphenylmethanfarbstoffe erst jetzt gelungen ist, experimentell festzustellen, was geschieht, wenn man ein nicht vollständig alkyliertes Farbsalz mit einem Alkali zusammenbringt, hat seinen Grund darin, dass man reines Triphenylpararosanilin bisher nicht gekannt hat, welches ein leicht krystallisirendes Chinonimin liefert. Die verschiedenen Handelsmarken von Anilinblau und Diphenylaminblau enthalten nämlich das Triphenylpararosanilin entweder gar nicht oder nur in sehr verunreinigtem Zustand und geben mit Alkalien braunschwarze, amorphe Chinonimine. Brunner und Brandenburg<sup>1)</sup> sowie Hausdörfer<sup>2)</sup> haben solche mit Carbinolen gemischte Chinonimine als braune Pulver beschrieben und sie für die Carbinole gehalten, obgleich A. W. Hofmann<sup>3)</sup> vom Carbinol des Anilinblaus angiebt, dass es eine farblose Substanz sei. Hofmann hat aber, nebenbei bemerkt, auch kein Carbinol in Händen gehabt, sondern den Aethyläther desselben, der sich immer bildet, wenn man, wie er es that, in alkoholischer Lösung arbeitet.

Es fehlte demnach ein fester Anhaltspunkt für die Deutung der Natur der in Aether löslichen Homolka'schen Base, welche bei der Behandlung einer Fuchsinlösung mit Alkalien entsteht und so unbeständig ist, dass sie nicht isolirt werden kann, und man musste sich auf Vermutungen beschränken, die allerdings das richtige getroffen haben.

Was die in Aether unlöslichen Producte betrifft, die sich durch freiwillige Umlagerung der Homolka'schen Base bilden, so hat darüber eine Discussion zwischen H. Weil<sup>4)</sup> und v. Georgievics<sup>5)</sup> stattgefunden, welche zu keinem befriedigenden Resultat geführt, da Ersterer sie als ein Gemenge von Carbinol und Fuchsin angesprochen, während Letzterer Hypothesen über die Natur derselben aufgestellt hat, die wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben. Auch wir würden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1848 [1877].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1963 [1890].    <sup>3)</sup> Jahresber. 1862, 696.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1541, 2617 [1896]; 33, 3141 [1900].

<sup>5)</sup> Monatsh. für Chem. 17, 4 [1896]; 21, 407 [1900]; diese Berichte 29, 2015 [1896].

wahrscheinlich über die Natur dieser Producte keine Klarheit erlangt haben, wenn wir nicht vorher in dem gut krystallisirten Polymerisationsproduct der chinoiden Farbbase des Monoaminotriphenylcarbinols einen Anhaltspunkt gewonnen hätten.

Für die Farbbasen und Farbsalze existirt keine wissenschaftliche Nomenclatur. Es ist daher an der Zeit, eine solche vorzuschlagen. Vorher aber müssen die verschiedenen Ansichten über die Natur dieser Substanzen kurz besprochen werden.

### Die alte und die neue Chinonformel.

Wir sind auf Grund unserer Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, dass die allgemein übliche Nietzki'sche Chinonformel der richtigste Ausdruck für die Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe ist, stimmen aber nicht mit Nietzki überein, wenn er noch in der vierten Auflage seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« [1901] sagt: »Wir halten diese Formel nicht für verschieden von der ursprünglichen Fischer'schen, benutzen dieselbe jedoch hauptsächlich wegen der damit verbundenen Raumersparniss«, eine Ansicht, die auch in verschiedene Lehrbücher übergegangen ist.

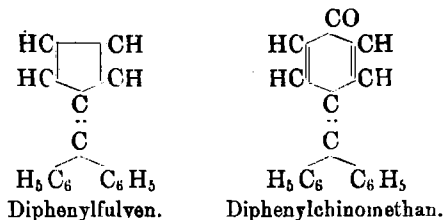
Als die Urheber dieser Formel, Emil und Otto Fischer<sup>1)</sup>, sowie Graebe und Caro<sup>2)</sup> dieselbe aufstellten, galt die Graebe'sche Chinonformel noch allgemein als richtig, und es war daher natürlich, dass sie dem Gedanken »Aurin und Fuchsin sind chinonähnliche Körper« durch das Chinonsymbol Ausdruck gaben. Jetzt dagegen, wo wir wissen, dass das Chinon nicht mehr intactes Benzol, sondern zwei Kohlenstoffdoppelbindungen von aliphatischem Charakter enthält, kann nicht mehr von der Gleichwerthigkeit der Graebe'schen und der Fittig'schen Chinonformel die Rede sein, und es ist auch thatsächlich die Graebe'sche Chinonformel aus der gegenwärtigen Literatur verschwunden. Da die Fittig'sche Chinonformel die Färbung und die sonstigen Eigenschaften unserer Farbstoffe auf das Glücklichsste erklärt, sind wir im Gegensatz zu Nietzki der Ansicht, dass er durch die Einführung der Fittig'schen Chinonformel in die Theorie der Farbstoffe sich die grössten Verdienste erworben hat, und dass es gänzlich unangebracht ist, dies aus Pietät für die ersten Pfadfinder zu verschleiern.

Die Rolle, welche die aliphatischen doppelten Bindungen in den Farbstoffen spielen, geht besonders klar aus der Vergleichung derselben mit dem Diphenylfulven von Thiele<sup>3)</sup> hervor. Dieser Körper unterscheidet sich von der von Bistrzycki<sup>4)</sup> entdeckten Mittersub-

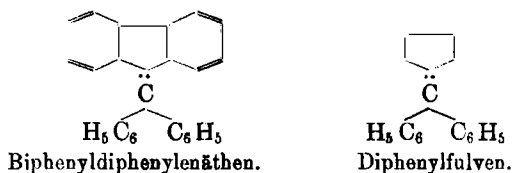
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 194, 242 [1878].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1116 [1878].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 666 [1900].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 2335 [1903].

stanz des Aurins — dem Diphenylchinomethan — nur durch ein Carbonyl:



Da das Diphenylfulven noch tiefer roth ist als das Diphenylchinomethan, kommt also in diesem Falle der Carbonylgruppe nicht, wie man wohl hätte erwarten können, eine farberzeugende Wirkung zu, vielmehr scheint das Gegentheil der Fall zu sein. Eine Erklärung hierfür kann gefunden werden, wenn man annimmt, dass der durch den Eintritt der Carbonylgruppe bedingte Uebergang des Fünfringes in den Sechsring die aliphatische Natur der doppelten Bindungen abschwächt, was ja auch mit dem Verhalten der doppelten Bindungen im Cyclopentadien und im Chinon übereinstimmt. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die von Thiele besprochene Beziehung zwischen dem Diphenylfulven und dem Biphenyldiphenylenäthen von Victor Kaufmann geliefert. In Letzterem sind die beiden doppelten Bindungen des Dimethylfulvens aromatisch geworden und in Folge dessen ist die Färbung bis auf einen kleinen Rest verschwunden:



#### Die Untersuchungen von Hantzsch<sup>1)</sup>.

Hantzsch hat aus der Untersuchung der Leitfähigkeit des Systems Farbsalz + 1NaOH den Schluss gezogen, dass die echten Farbbasen die Formel eines Ammoniumhydroxydes besitzen und seine Ansicht mit solcher Bestimmtheit ausgesprochen, dass diese Ammoniumhydroxyde als existierende Verbindungen sogar in Lehrbüchern Aufnahme gefunden haben.

Im Folgenden werden wir nun einige Versuche beschreiben, welche zeigen, dass die Beobachtungen von Hantzsch nicht genügen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 278, 752 [1900].

um einen überzeugenden Beweis für die Existenzfähigkeit der Ammoniumhydroxyde beizubringen.

Was zunächst das Verhalten des Fuchsin und des Neufuchsin gegen Alkalien betrifft, so hat Homolka gezeigt, dass Aether, Benzol oder Chloroform aus der mit Alkali versetzten Lösung die braunstichig orange gefärbte, chinoïde Base ausziehen. Diese Base ist in Wasser leicht löslich und wird daher den obigen Lösungsmitteln durch Wasser theilweise entzogen. So erklärt sich, dass man eine reichliche Lösung in Aether nur erhält, wenn man einen Ueberschuss von aussalzend wirkender Natronlauge zusetzt. Bringt man nun eine Lösung der Homolka'schen Base — am besten aus Neufuchsin in Benzol — mit verdünnten Kochsalz- oder Salpeter-Lösungen zusammen, so erhält man einen Niederschlag, welcher Fuchsin in reichlicher Menge enthält. Die chinoïde Farbbase hat daher dem Kochsalz Salzsäure entzogen und Aetznatron frei gemacht, welches leicht mittels Curcumapapier nachweisbar ist<sup>1)</sup>. Wenn die Benzollösung verdünnt und die Kochsalzlösung ebenfalls äusserst verdünnt, z. B.  $\frac{1}{100}$  n., ist, findet keine erhebliche Ausscheidung statt, die wässrige Flüssigkeit zeigt eine Mischfarbe zwischen der des Fuchsin und der Iminbase. Hiernach muss man annehmen, dass auch in dem Falle, wo wegen grosser Verdünnung keine Ausscheidung des Fuchsin stattfindet, doch dieses in Lösung enthalten ist, sodass in derselben gleichzeitig Iminbase, Fuchsin, Chlornatrium, Aetznatron und Carbinol vorhanden sein müssen. Dass sich übrigens das Imin sofort bildet, wenn eine Fuchsinlösung mit 1 Mol. Natron oder noch weniger versetzt wird, zeigt die bräunliche Farbe, welche Aether beim Schütteln damit annimmt.

Wenn man nun an der Hand dieser Thatsachen die Angaben von Hantzsch auf ihre Richtigkeit prüft, so ergibt sich, dass die Existenz eines farbigen Ammoniumhydroxydes in der Lösung keineswegs bewiesen ist.

Erstens ist nämlich die Beobachtung<sup>2)</sup> nicht richtig, dass Aether aus dem System Fuchsin + 1 NaOH keine Iminbase aufnimmt. Er färbt sich damit deutlich braun, die ätherische Lösung giebt beim Durchleiten von Kohlendioxyd Kohlensaures Salz; und wenn sie nur wenig Iminbase enthält, so liegt dies nicht nur daran, dass nur ein Theil des Fuchsin zersetzt ist, sondern auch an der Leichtlöslichkeit der Iminbase in Wasser. Salzt man sie dagegen durch überschüssige Natronlauge aus, so löst der Aether selbstverständlich mehr auf.

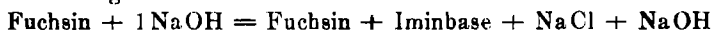
<sup>1)</sup> Weil hat l. c. schon nachgewiesen, dass Fuchsincarbonat und Chlornatrium sich umsetzen in Fuchsin und Natriumcarbonat, dessen Bildung durch die alkalische Reaction erkannt werden kann.

<sup>2)</sup> l. c. S. 759.

Zweitens hat Hantzsch bei der Berechnung der Leitfähigkeit die Voraussetzung gemacht, dass das System Fuchsin + 1 NaOH sofort in das System Fuchsinammoniumhydroxyd + NaCl überginge, welches sich nach zwei verschiedenen Richtungen verändert: nämlich in Iminbase + NaCl und in Carbinol + NaCl. Diese Voraussetzung ist wieder aus zwei verschiedenen Gründen nicht stichhaltig.

Stellen wir uns zunächst auf den Standpunkt von Hantzsch und nehmen an, dass das Fuchsin das Salz eines Ammoniumhydroxydes von der Basicität des Kalis sei, so wird in dem System Fuchsin + 1 NaOH ein Gleichgewichtszustand eintreten zwischen Fuchsin, Ammoniumhydroxydbase, Chlornatrium und Natriumhydroxyd. Die beobachtete Leitfähigkeit wird daher nicht nur von dem Ammoniumhydroxyd, sondern auch von Natriumhydroxyd herkommen.

Nehmen wir andererseits nach unserer Auffassung an, dass das Fuchsin von Natronlauge in Chlornatrium und die Iminbase gespalten wird, welche Letztere mit Chlornatrium wieder Fuchsin giebt, so wird die Gleichung:



die Zusammensetzung der Flüssigkeit ausdrücken, und es wird also ebenfalls eine grössere Leitfähigkeit durch Anwesenheit von Natriumhydroxyd zu erwarten sein. Schliesslich sinkt durch Wasseraufnahme seitens der Iminbase und Bildung von Carbinol die Leitfähigkeit bis zu der des Kochsalzes herab. Bei dieser Auffassung findet also nicht, wie beiläufig bemerkt sei, der Uebergang eines Ammoniumhydroxydes in eine Pseudobase, sondern eine Wasseraufnahme seitens eines chinoiden Körpers statt.

Was die vollständig alkylirten Farbstoffe betrifft, z. B. das Hexamethylviolett, so kann man mit Hantzsch annehmen, dass ihre echte Farbbase ein Ammoniumhydroxyd ist. Dieses würde sich, wenn es sich isoliren liesse, gegen Kochsalz wohl ebenso verhalten wie die Iminbase des Fuchsins, und wir glauben daher, dass das oben Gesagte auch für Hexamethylviolett gilt. Das heisst, dass die von Hantzsch beobachtete grosse und allmählich abnehmende Leitfähigkeit des Systems Hexamethylviolett + 1 NaOH der Leitfähigkeit des Natriumhydroxydes zuzuschreiben ist, dessen Menge sich durch Carbinolbildung verringert. Wir stützen uns dabei auf die Wirkung überschüssiger Alkalien auf eine Lösung von Krystallviolett, welche dadurch schnell entfärbt wird. Dies scheint uns zu beweisen, dass die hypothetische Ammoniumhydroxydbase nur unmessbar kurze Zeit existiren kann. Der Einwand, dass die überschüssige Natronlauge durch ihre aussalzende Wirkung den schnellen Uebergang der Ammoniumbase in die Pseudobase veranlasse, wird dadurch entkräftet, dass Ammoniak, welches erfahrungsgemäss nicht aussalzend wirkt, fast ebenso schnell

wie Natronlauge die Lösung des Hexamethylvioletts entfärbt. Nach Hantzsch würde das Hexamethylviolett als Salz einer kaliähnlichen Base entweder gar nicht oder in minimalen Mengen zersetzt werden können. Käme dann der Ammoniumhydroxydbase ausserdem noch eine gewisse Beständigkeit zu, so wäre nicht einzusehen, weshalb die Krystallviolettlösung von Ammoniak in ganz kurzer Zeit, z. B. innerhalb einer Minute bei gewissen Verhältnissen, vollständig zersetzt wird.

Wir kommen daher schliesslich zu dem Resultat, dass als echte Farbbase des Fuchsins nicht das Ammoniumhydroxyd, sondern die Homolka'sche Iminbase anzusehen ist, während beim Hexamethylviolett und überhaupt bei allen vollständig alkylierten Basen das Ammoniumhydroxyd zwar die echte Farbbase vorstellt, aber so unbeständig ist, dass man sie »als im chemischen Sinn existenzfähig« nicht bezeichnen kann. Die Umwandlung einer Ammoniumbase in eine Pseudobase kommt nach dieser Ansicht nur bei den vollständig alkylierten Farbsalzen in Betracht.

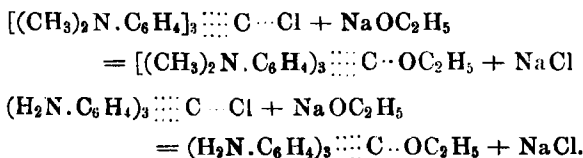
#### Die Rosenstiehl'sche Formel.

Gegen die Richtigkeit dieser Formel sind schon so viele Gründe angeführt worden, dass es überflüssig scheinen könnte, auf sie zurückzukommen. Wir sind indessen dazu gezwungen, da wir in den früheren Mittheilungen über Dibenzalacetone und Triphenylmethan<sup>1)</sup> eine Hypothese aufgestellt haben, die geeignet scheint, die Hauptschwierigkeit für die Annahme dieser Formel aus dem Wege zu räumen. Wir hatten nämlich aus dem Verhalten des Triphenylmethyls den Schluss gezogen, dass die freie Kohlenstoffvalenz metallischen Charakter hat. Wenn dies der Fall, so ist es denkbar, dass der metallische Charakter durch die Amidirung der drei Phenylgruppen einen Grad erreicht, der dem Chlorid des Triaminotriphenylmethyls die Eigenschaften eines Alkalisalzes verschaffen könnte. Da aber die Acten über die Natur des Triphenylmethyls noch nicht geschlossen sind, halten wir eine weitere Discussion dieses Punktes für verfrüht und bemerken nur, dass wir nach der Auffindung der Chinoniminbasen der Anilinfarbstoffe auch dann von der Unrichtigkeit der Rosenstiehl'schen Formel überzeugt sind, wenn es wirklich basische Kohlenstoffvalenzen geben sollte. Wir sind unter Anderem auch durch folgenden Versuch in dieser Ansicht bestärkt worden.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Hexamethylviolett eine Lösung von Natriumäthylat, so entfärbt sich die Flüssigkeit momentan unter Bildung des Äethyläthers des Hexamethylpararosanilins.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902].

Nimmt man dagegen statt des Violets Fuchsin oder Neufuchsin, so färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung der Chinoniminbase intensiv braun und entfärbt sich bei Anwendung von Aethylalkohol langsam, von Methylalkohol schnell, genau wie eine alkoholische Lösung der Chinoniminbase, unter Bildung des Aethers des Rosanilins. Nach der Rosenstiehl'schen Formel ist nun nicht einzusehen weshalb der Verlauf der Reaction bei einer vollständig alkylirten Base ein anderer ist als bei der nicht alkylirten, wie folgende Formeln zeigen:



Für die Nietzki'sche Formel bildet dagegen die Erklärung dieser Verschiedenheit keine Schwierigkeit, da man das eine Mal mit einem Körper vom Typus des Tetramethylammoniumchlorids, das andere Mal mit einem Chlorammonium zu thun hat. Das Fuchsin spaltet erst Chlorwasserstoff ab, und das gebildete Chinonimin verbindet sich dann mit dem Alkohol. Das Violet dagegen liefert sofort den Aether des Carbinols, weil das der Theorie nach zu erwartende Zwischenproduct, das Ammoniumäthyloxyd, nicht existenzfähig ist.

#### Nomenclatur der Farbbasen und Farbsalze.

Früher bezeichnete man die Carbinole als Farbbasen, die Methanderivate als Leukobasen. Später hat man auf Grund der chinoïden Formeln, welche die Farbstoffe nicht mehr als einfache Salze der Carbinole erscheinen liessen, die Basen der Farbsalze als Farbbasen bezeichnet, z. B. Hantzsch<sup>1)</sup>. Hantzsch hat zu gleicher Zeit den Vorschlag gemacht, die Carbinole in Leukohydrate umzutaufen. Wir halten dies aber nicht für zweckmässig, weil man gewohnt ist, unter einer Leukoverbindung entweder das Aminotriphenylmethan oder einen Abkömmling des Triphenylmethyls zu verstehen, der nicht durch Säuren in einen Farbstoff umgewandelt wird, wie z. B. das Nitril der Triphenylelessigsäure. Ausserdem ist Carbinol kürzer und bezeichnender als Leukohydrat, man vergleiche z. B. den Namen von Hantzsch »Brillantgrünleukohydrat« mit »Brillantgrün-carbinol«.

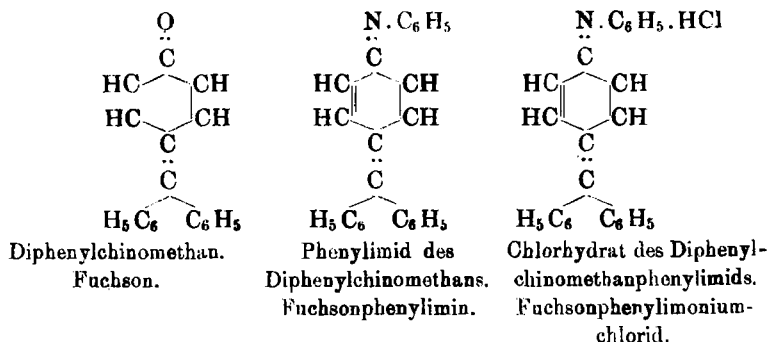
Für die Farbbasen und Farbsalze hat man bisher keine rationalen Namen besessen und bezeichnete das Fuchsin z. B. als Farbsalz des Rosanilins. Da dies zum Theil wohl dem Umstande zuzu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 280 [1900].



schreiben ist, dass man die chinoïden Farbbasen nicht kannte und sich deshalb scheute, eine Nomenclatur auf Grund hypothetischer Gebilde aufzubauen, so fällt dieses Hinderniss weg, seitdem wir die phenylirten chinoïden Farbbasen aufgefunden haben.

Wir wollen die von Bistrzycki<sup>1)</sup> entdeckte Muttersubstanz des Aurins, das Diphenylchinomethan zur Grundlage der Nomenclatur nehmen und Fuchson nennen, das davon sich ableitende Imin Fuchsonimin und dessen salzsaures Salz Fuchsonimoniumchlorid. Der Name Imonium bedeutet ein Ammonium, in welchem sich eine doppelte Kohlenstoffbindung, also eine Imingruppe befindet. Wie das Amin dem Ammonium entspricht, so das Imin dem Imonium.



Eine allgemeine systematische Nomenclatur ist leicht zu bilden, wenn man bedenkt, dass das Fuchsonimonium 3 verschiedene Gruppen enthält: das Imonium, das Chinon und 2 Benzolringe. Durch Bezeichnungen wie »im«, »chin« und »b« kann man jede mögliche Gruppierung ausdrücken. In vielen Fällen wird man indessen kürzere Bezeichnungen finden. Das Weitere ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Alter Name.	Neuer Name.
	Auringruppe.
Diphenylchinomethan.	Fuchson.
Benzaurin.	Oxyfuchson.
Aurin.	Dioxyfuchson.
Farbbasen nicht vollständig alkylirter Carbinole.	
Imid des 7-7-Diphenylchinomethans.	Fuchsonimin.
Farbbase des Döbner'schen Vio- letts.	Aminofuchsonimin.
Homolka'sche Fuchsinbase.	Diaminofuchsonimin.
Farbbase d. Triphenylpararosanilins.	Di-phenylamino-fuchsonphenylimin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2335 [1903].

Alter Name.	Neuer Name.
<b>Farbsalze.</b>	
Salzsaures Farbsalz des Aminotriphenylcarbinols.	Fuchsonimoniumchlorid.
Döbner'sches Violet.	Aminofuchsonimoniumchlorid.
Malachitgrün.	Tetramethyl-aminofuchsonimoniumchlorid.
Viridin.	Phenylaminofuchsonphenylimoniumchlorid.
Parafuchsin.	Diaminofuchsonimoniumchlorid.
Hexamethylviolet.	Hexamethyl-diaminofuchsonimoniumchlorid.
Anilinblau.	Di-phenylamino-fuchsonphenylimoniumchlorid.
Neufuchsin.	Diaminotrimethylfuchsonimoniumchlorid.

### Experimenteller Theil.

In der vorläufigen Mittheilung über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe haben wir angekündigt, dass die Farbstoffe der dreifach amidirten Reihe sich analog verhalten wie die Derivate des Monoaminotriphenylcarbinols. Da es wünschenswerth war, auch das Verhalten der zweifach amidirten zum Vergleiche kennen zu lernen, haben wir die von Döbner entdeckte Muttersubstanz des Malachitgrüns einem ausführlichen Studium unterworfen. Vorausgeschickt sind noch einige nachträgliche Ergänzungen unserer Arbeit über die Monoaminoverbindungen.

#### Kapitel I. Nachtrag zu der Beschreibung der Abkömmlinge des Monoaminotriphenylcarbinols.

In der vierten Mittheilung ist das Monoaminotriphenylcarbinol sowie sein Phenylderivat ausführlich beschrieben. Von den übrigen am Stickstoff alkylirten Abkömmlingen dieser Reihe verdient noch das Dimethylaminotriphenylcarbinol erwähnt zu werden, da es am ehesten die Eigenschaften eines Farbstoffes besitzt.

#### *p*-Dimethylaminotriphenylcarbinol.

Man vermischt 15 g Benzophenonchlorid mit 22.5 g Dimethylanilin und giebt im Laufe einer halben Stunde unter öfterem Schütteln 9 g Chlorzink hinzu. Die Condensation erfolgt schon in der Kälte leicht unter Rothfärbung und Zerfliessen des Chlorzinks. Nach einstündigem Stehen wird die Mischung mit Natronlauge versetzt, ausgedampft und das Product nach der Isolirung durch Aether in siedender, alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure behandelt. Man erhält dabei

das schwer lösliche Pikrat des Fuchsondimethylimoniums in schönen, rothen Prismen. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die Ueberführung in das oxalsaure Salz des Carbinols. Man schüttelt zu diesem Zwecke das Pikrat mit Aether und wässrigem Ammoniak bis zur Zersetzung und schiebt die abgehobene ätherische Lösung des Carbinols über wässrige Oxalsäurelösung. An der Trennungszone der beiden Flüssigkeiten krystallisirt das Oxalat alsbald in weissen Blättchen aus. Das mit Aether und Wasser gewaschene und im Vacuum getrocknete Salz erwies sich durch die Analyse als das saure Oxalat des Dimethylaminotriphenylcarbinols.

0.1561 g Sbst.: 0.3988 g CO<sub>2</sub>, 0.0877 g H<sub>2</sub>O. — 0.1493 g Sbst.: 7.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.23, H 5.85, Oxalsäure 22.90.  
Gef. » 69.68, » 6.24, » 23.06.

Aus dem eben beschriebenen oxalsauren Salze wird das Carbinol in bekannter Weise isolirt und durch Krystallisation aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn gereinigt. Man erhält es in farblosen, büschelig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 92—93°, die sich leicht in Chloroform und Benzol, etwas schwieriger in Alkohol und Aether und noch weniger leicht in Ligroïn auflösen. Die im Vacuum getrocknete Verbindung gab folgende Analysenresultate:

0.2403 g Sbst.: 0.7842 g CO<sub>2</sub>, 0.1578 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 83.17, H 6.93.  
Gef. » 83.33, » 7.30.

Das Carbinol löst sich wie die nicht methyilirte Verbindung in Säuren mit orangerother Farbe auf, jedoch konnten die gefärbten Salze nicht in krystallinischer Form erhalten werden.

Was das Färbevermögen des einfach amidirten Triphenylcarbinols betrifft, so hat Noelting schon im Jahre 1890 dem Einen von uns mitgetheilt, dass er durch Oxydation des Dimethylaminotriphenylmethans mit Chloranil einen Farbstoff erhalten habe, der tannirte Baumwolle braunroth färbte. Das eben beschriebene Carbinol färbt tannirte Baumwolle orangeroth, während das nicht alkylirte nur eine ockergelbe Färbung erzeugt.

#### *p*-Monomethylaminotriphenylcarbinol.

Condensirt man Benzhydrol mit Monomethylanilin, indem man 1 Theil des Ersteren mit 3 Theilen des Letzteren unter Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Theil salzsaurem Methylanilin  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gelinde siedet, so erhält man nach entsprechender Verarbeitung des Productes ein Gemisch einer leicht krystallisirenden, in Alkohol schwer löslichen

tertiären Base, die nicht näher untersucht wurde, mit einer vorerst öligen, secundären, dem Monomethylaminotriphenylmethan. Das Letztere lässt sich von der tertiären Base durch Alkohol trennen und wurde durch Ueberführung in das schwer lösliche, in Blättchen krystallisirende, salzsaure Salz gereinigt. Die aus dem Salze regenerirte Base stellt einen dicken, nach längerer Zeit krystallinisch erstarrenden Syrup dar. Zur Umwandlung in das Carbinol wurde sie mit Essigsäureanhydrid acetylirt, das aus verdünntem Holzgeist in grossen Tafeln krystallisirende Acetylproduct durch Behandlung mit der berechneten Menge gefällten Braunsteins in mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzter Eisessiglösung bei Wasserbadtemperatur in das Acetylmethylaminotriphenylcarbinol verwandelt und dieses endlich durch mehrstündiges Kochen mit 30-procentiger Schwefelsäure verseift. Zur Reinigung verwandelt man das Carbinol durch Einkochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in das Pikrat, das man je nach den Bedingungen bald in orangefarbigen Blättern, bald in hochrothen Nadeln erhält. Das aus dem pikrinsauren Salze regenerirte Carbinol löst sich in Mineralsäuren mit derselben Orangefarbe auf, wie das nicht methyilirte und das dimethyilirte Carbinol. Analysirt wurde das Product nicht.

## Kapitel II. Abkömmlinge des Di-*p*-aminotriphenylcarbinols.

### 1. Gruppe des Döbner'schen Violets.

Döbner<sup>1)</sup>, welcher das Diaminotriphenylcarbinol zuerst dargestellt hat, erhielt es durch 3—4-stündiges Erhitzen von Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol, Benzotrichlorid und Eisenfeile. Er beschreibt das Chlorhydrat als dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle, das Carbinol als kleine, undeutliche Krystalle, die schon unter 100° schmelzen. Da nach unseren Beobachtungen das Carbinol bei 173—175° schmilzt, und das Chlorhydrat genau wie wasserfreies Parafuchsin aussieht, war Döbner's Präparat offenbar nicht rein.

Wir suchten deshalb nach einer besseren Methode zur Darstellung des Farbstoffes und versuchten zuerst das Ziel durch Behandlung von Di-*p*-aminobenzophenon mit Bromphenylmagnesium zu erreichen; die Methode ist aber wegen der Schwerlöslichkeit der ersteren Substanz in Aether mit Schwierigkeiten verbunden, sodass wir es vorzogen, vom Di-*p*-aminotriphenylmethan auszugehen, dessen Acetylverbindung durch Oxydation und nachherige Verseifung leicht in das Carbinol des Farbstoffes überführbar ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 242 [1883].

### Di-*p*-aminotriphenylmethan.

Diese Verbindung ist schon von einer Reihe von Forschern dargestellt und beschrieben worden<sup>1)</sup>, wir bereiteten sie nach folgendem Verfahren.

Man erhitzt in einem Rundkolben ein Gemisch von 20 g Benzaldehyd, 80 g Anilin und 20 g salzsaurem Anilin unter Umschwenken einmal zum Aufkochen, versetzt nach dem Abkühlen mit Natronlauge, entfernt das überschüssige Anilin durch Behandlung mit Wasserdampf und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um. Die einmal umkrystallisirte Substanz ist trotz ihres einheitlichen Aussehens noch nicht rein, sie besass erst nach mehrmaliger Krystallisation die von den anderen Autoren angegebenen Eigenschaften. Indessen lässt sich zu den folgenden Versuchen auch die nicht ganz reine Verbindung verwenden, da das Diacetyldiaminotriphenylmethan sich dank seiner Schwerlöslichkeit leicht reinigen lässt, während die nicht näher untersuchte, beigemengte Substanz eine leicht lösliche, syrupöse Acetylverbindung liefert. Die Ausbeute an Diaminotriphenylmethan beträgt, aus der Menge der daraus gewonnenen, reinen Diacetylverbindung berechnet, etwa 45 pCt. der Theorie.

### Diacetyldi-*p*-aminotriphenylmethan.

Das Diaminotriphenylmethan wird in einer Schale mit der 1½-fachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und der Ueberschuss des letzteren auf dem Wasserbade grösstentheils verjagt. Das Product stellt ein durch eine syrupöse Substanz verunreinigtes, weisses Krystallpulver dar, das durch anhaltendes Verreiben mit Holzgeist, Absaugen und Waschen mit diesem Lösungsmittel gereinigt werden kann. Man löst die Substanz schliesslich in heissem Eisessig und spritzt in der Wärme mit Wasser aus. Zur Analyse wurde sie nochmals aus siedendem Essigsäureanhydrid, woraus sie langsam in Nadeln herauskommt, umkrystallisirt und bis zur Gewichtconstanz im Wasserstoffstrom auf 150° erwärmt.

0.2064 g Sbst.: 0.5811 g CO<sub>2</sub>, 0.1178 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.09, H 6.15.

Gef. » 76.78, » 6.34.

Die Verbindung ist schwer löslich in den gewöhnlichen Solventien, ziemlich leicht in siedendem Essigsäureanhydrid und noch leichter in heissem Eisessig, sie schmilzt bei 233—234°.

### Diacetyldi-*p*-aminotriphenylcarbinol.

Man versetzt die Lösung des acetylierten Diaminotriphenylmethans in 12 Theilen Eisessig mit 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure (spec.

<sup>1)</sup> Böttinger, diese Berichte 11, 276, 840 [1878]; 12, 975 [1879]; 13, 958 [1880]; O. Fischer, diese Berichte 13, 665 [1880]; Ann. d. Chem. 206, 147 [1881]; Döbner, Ann. d. Chem. 217, 246 [1883]; Mazzara, Gazz. 15, 50 [1885]; Ullmann, Journ. für prakt. Chem. 36, 247 [1887].

Gew. 1.23) und fügt zu der durch Eiswasser gekühlten Mischung die berechnete Menge gefällten und mit Wasser angeriebenen Braunsteins, der aus 0.45 Theilen Kaliumpermanganat durch Reduction mit Alkohol bereitet war. Bei häufigem Umschütteln ist das Superoxyd in ungefähr einer halben Stunde verschwunden, und die Lösung hat eine schön rothe Farbe mit rosafarbiger Fluorescenz angenommen. Man giebt nun Natronlauge bis zur beginnenden Trübung hinzu und setzt den Kolben auf's Wasserbad. Das acetylrte Carbinol kommt alsdann als schwach röthliches, gut krystallisirtes Pulver heraus, das nach dem Waschen mit Wasser bei 100° getrocknet werden kann. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus der heissen Lösung in Eisessig mit dem gleichen Volumen Wasser ausgespritzt, wobei sie in spitzen Prismen und spindelartigen Gebilden erhalten wurde. Nach dem Trocknen bei 110° im Wasserstoffstrom gab sie folgende Zahlen:

0.2620 g Sbst.: 0.7076 g CO<sub>2</sub>, 0.1436 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.80, H 5.88.

Gef. » 73.66, » 6.09.

Das Diacetyldiaminotriphenylcarbinol zeigt annähernd dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Methan, sein Schmelzpunkt liegt bei 266—267°, in concentrirter Salzsäure oder warmem Eisessig löst es sich mit schön rother Farbe auf.

#### Di-*p*-aminotriphenylcarbinol.

1 Theil des soeben beschriebenen diacetylrten Carbinols wurde mit 12 Theilen 30-procentiger Schwefelsäure 3½ Stunden lang gekocht und die Lösung in siedende, überschüssige, verdünnte Natronlauge eingetropfelt. Das rohe Carbinol scheidet sich hierbei zum Theil als krystallinisches Pulver, zum Theil in harzigen Massen ab, die in der Kälte hart werden. Zur Reinigung führt man das Rohproduct in das gut krystallisirende Pikrat über. Man kocht zu diesem Zwecke die aus 100 g Diacetylverbindung erhaltene, gewaschene und getrocknete Masse anhaltend mit 700—800 g absolutem Alkohol aus, filtrirt von dem ungelösten, weissen, körnigen Pulver ab und versetzt das heisse Filtrat mit einer Auflösung von 38 g Pikrinsäure in der 10 fachen Menge siedendem Alkohol. Das pikrinsaure Farbsalz krystallisirt alsbald in schwarzen, in dünner Schicht roth durchscheinenden Prismen fast vollständig aus. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht das Salz mit Alkohol aus.

Um von dem pikrinsauren Salze zum Carbinol zu gelangen, wählt man zweckmässig den Weg über den Methyläther des letzteren. 84 g Pikrat wurden mit 420 g Methylalkohol übergossen und auf einmal 60 g methylalkoholische Kalilauge (1:4) zugegeben. Die anfangs rothbraune, von der Gegenwart des Aminofuchsonimins herrührende

Farbe der Lösung geht in kurzer Zeit in die gelbe Farbe des Kaliumpikrates über. Nach halbstündigem Digeriren in der Kälte fällt man durch Zusatz von viel Wasser, nimmt die amorphe Masse ungesäumt in viel Aether auf und wäscht diesen mit Wasser. Aus der Aetherlösung kommt der Methyläther des Carbinols bald in krystallinischer Form grossentheils heraus, der Rest kann durch Einengen gewonnen werden; auch die wässrige Mutterlauge liefert noch etwas von der Verbindung, wenn man den darin gelösten Aether durch einen Luftstrom verjagt. Zu weiterer Reinigung löst man den Methyläther mit Hilfe des Soxhlet'schen Apparates in Methylalkohol, dem eine Spur Natronlauge zugesetzt wurde, engt ein und lässt krystallisiren.

Der Methyläther wird nun durch kurzes Kochen mit der berechneten Menge  $\frac{1}{4}$ -n.-Salzsäure in das Chlorid des Aminofachsonimoniums übergeführt und die heisse, violetterthe Farblösung filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Farbsalz in schönen, grünmetallisch glänzenden Prismen von der Gestalt der Kaliumpermanganatkrystalle aus. Zur Umwandlung des Chlorids in das Carbinol endlich verfährt man folgendermaassen: 7 g Chlorid werden in heissem Wasser gelöst und die Lösung zu einer kochenden Aufschlammung von überschüssigem, gefällttem Baryumcarbonat zugetropft. Die rothe Farbe geht zuerst in eine blaue über, nach kurzem Kochen aber hat sich das Carbinol als weisses Krystallpulver abgeschieden. Zur Reinigung extrahirt man die abgesaugte Masse vorerst anhaltend im Soxhlet'schen Apparat mit Wasser (für die angegebene Quantität ist 50–60-stündige Extraction nothwendig), trocknet die herausgekommenen Krystalle, löst sie in wenig Pyridin, filtrirt und spritzt das Filtrat mit Wasser aus. Das Carbinol krystallisirt dann beim Impfen allmählich in zugespitzten Prismen, zur Analyse wurde es im Wasserstoffstrom bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0.2449 g Sbst.: 0.7066 g  $\text{CO}_2$ , 0.1386 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ . Ber. C 78.62, H 6.21.

Gef. » 78.69, » 6.29.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist in Folge beginnender Anhydrisirung nicht genau bestimmbar; bringt man das Schmelzröhrchen mit der Substanz in das auf  $160^{\circ}$  vorgewärmte Bad und erhitzt dann ziemlich rasch, so findet man ihn bei  $173$ – $175^{\circ}$ , bei langsamerem Erhitzen dagegen bedeutend niedriger, z. B. bei  $167$ – $168^{\circ}$ . In allen Fällen entwickelt die geschmolzene Masse wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Dampfblasen. Das Carbinol ist schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter in Alkoholen, siedendem Benzol oder Xylol, leicht löslich in Pyridin. Auch in heissem Wasser löst es sich etwas auf, wenn auch erheblich schwieriger als Pararosanilin.

Mit Säuren geht es beim Erwärmen leicht in die entsprechenden Salze des Aminofuchsonimoniums über.

Das Di-*p*-aminotriphenylcarbinol anhydriert sich leichter als das Pararosanilin, schon beim Erwärmen auf 140° entweicht langsam Wasser, aber erst bei längerem Erhitzen auf 180° erreicht der Betrag des Gewichtsverlustes annähernd die für 1 Molekül Wasser berechnete Höhe.

Farbsalze des Di-*p*-aminotriphenylcarbinols  
(*p*-Aminofuchsonimoniumsalze).

Das Di-*p*-aminotriphenylcarbinol oder dessen Methyläther löst sich, ähnlich wie das Malachitgrüncarbinol, in verdünnten Säuren in der Kälte mit wenig Farbe auf, beim Erwärmen dagegen entstehen die Farbsalze mit grosser Leichtigkeit. Dieselben sind, soweit sie Salze der gewöhnlichen Mineralsäuren sind, gut krystallisierende, in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindungen; ihre Krystallform ähnelt derjenigen des Kaliumpermanganates, das Chlorid und das Nitrat zeigen gelbgrünen Metallglanz, das Sulfat sowie das Oxalat blaugrünen. Die Farbe ihrer wässrigen Lösung neigt mehr nach violett hin als die des Parafuchsin und ist derjenigen der Uebermangansäure täuschend ähnlich, durch überschüssige Mineralsäuren geht die Farbe wie beim Fuchsin in orange über.

Das Absorptionsspectrum des Chlorides in wässriger Lösung weicht von demjenigen des Parafuchsin nicht sehr erheblich ab, es zeigt ein gegen Violett hin verwaschenes Absorptionsband bei  $\lambda$  550—574 (Mitte bei  $\lambda$  562; für Parafuchsin wurde die Mitte des Bandes bei  $\lambda$  544.5 gefunden).

Das Chlorid, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, krystallisiert wasserfrei und erlitt dementsprechend beim Trocknen bei 110—120° keinen Gewichtsverlust. In Alkohol löst es sich leicht auf.

0.3086 g Sbst.: 0.8356 g CO<sub>2</sub>, 0.1577 g H<sub>2</sub>O. — 0.3240 g Sbst.: 26.9 ccm N (17°, 717 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 73.91, H 5.51, N 9.08.

Gef. » 73.85, » 5.68, » 9.11.

Das ebenfalls schon beschriebene, in schwarzen Prismen krystallisierende Pikrat wurde zur Analyse bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme eintrat.

0.2530 g Sbst.: 0.5592 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>N<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.88, H 3.79.

Gef. » 60.28, » 4.13.

Di-*p*-aminotriphenylcarbinolmethyläther.

Man erhält diese Substanz aus dem Pikrat oder einem anderen Farbsalz durch Behandlung mit methylalkoholischem Kali oder besser



mit einer Auflösung von Natriummethylat in Methylalkohol, wie bereits auseinandergesetzt. Sie krystallisirt aus Holzgeist in farblosen, zu Krusten verwachsenen Tafeln oder Stäbchen, die bei 161–163° schmelzen und bei höherer Temperatur Methylalkohol abspalten. In warmem Holzgeist oder Benzol ist die Verbindung leicht, in Aether schwer löslich, durch Säuren wird sie wie alle analogen Substanzen mit der grössten Leichtigkeit unter Rückbildung der Farbsalze verseift. Die zur Analyse verwendete Substanz war bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet (kein Gewichtsverlust).

0.3914 g Sbst.: 32.9 ccm N (18.5°, 713 mm). — 0.4939 g Sbst.: 0.3735 g AgJ (Methylbestimmung nach Zeisel).

$C_{20}H_{20}ON_2$ . Ber. N 9.21,  $CH_3$  4.93.

Gef. » 9.11, » 4.83.

#### Farbbase des Döbner'schen Violett (Aminofuchsonimin).

Die Farbbase des Döbner'schen Violett zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Homolka'sche Farbbase des Fuchsins, nur ist sie noch weniger beständig. Man erhält sie, wenn man zu einer mit Aether oder Benzol überschichteten wässrigen Lösung des Farbsalzes Natronlauge setzt und umschüttelt in Form einer gefärbten Lösung, welche mehr gelb ist als die der Homolka'schen Base. Die Lösung zeigt alle Eigenschaften der Letzteren, färbt Papier violett, liefert beim Einleiten von Kohlensäure einen blauvioletten Niederschlag des Carbonats, entfärbt sich beim Stehen mit Wasser langsam unter Bildung des Carbinols, auf Zusatz von Methylalkohol schnell unter Bildung des Carbinolmethyläthers, mit Aethylalkohol langsamer. Um Letzteres gut beobachten zu können, muss man etwas Alkali zusetzen, weil der gewöhnliche Alkohol immer sauer reagirt. Anilin entfärbt ebenfalls die Lösung schnell unter Bildung des farblosen Anilids. Säuren liefern sofort den Farbstoff, während dieselben das Carbinol anfangs farblos lösen. Gegen Kochsalzlösung verhält sich die Benzollösung wie die des Fuchsins, indem Farbsalz gebildet wird.

#### Polymerisation des *p*-Aminofuchsonimins.

Die Benzollösung des Aminofuchsonimins ist viel unbeständiger, als die der Homolka'schen Base, die Lösung färbt sich beim Stehen erst dunkler und entfärbt sich nach einigen Tagen unter Absetzung eines violetten Pulvers. Unter dem Mikroskop erscheint dasselbe als aus durchsichtigen, amorphen Körnern bestehend. Dieses Pulver ist wahrscheinlich ein Polymerisationsproduct, da es mit Säuren wieder die Farbsalze liefert. Da es nicht krystallinisch erhalten werden konnte, wurde es auch nicht analysirt. Kein besseres Resultat wurde

erhalten, als wir nach Jennings's<sup>1)</sup> Vorgang das Carbinol erhitzten. Dieses verliert zwar das Wasser leichter als das Pararosanilin. So genügt das Erwärmen auf 180° im Wasserstoffstrom, um 1 Mol. Wasser auszutreiben (gef. 5.77, ber. 6.21). Das Product ist aber von ebenso unerquicklicher Natur, wie das oben beschriebene, es bildet eine blasse, colophoniumartige Masse, die oberhalb 250° unter Schwarzwerden zusammensintert, beim Behandeln mit Salzsäure das krystallisirte Chlorid zurückgibt und bei der Analyse annähernd die für das Anhydrid berechneten Zahlen lieferte.

0.2503 g Subst.: 0.7601 g CO<sub>2</sub>, 0.1376 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.82, H 5.88.

Gef. » 82.62, » 6.09.

In heissem Benzol löst sich die Substanz allmählich auf, kommt aber daraus erst beim starken Einengen in amorphem Zustande wieder heraus. In Aether ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus ebenso wenig.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten einer Lösung des Farbsalzes gegen kohlensaures Natrium. Während eine Fuchsinlösung in wässrigem Pyridin durch kohlensaures Natrium nicht verändert wird, entfärbt sich die entsprechende Lösung des Döbner'schen Violett schon nach 1—2 Minuten unter Abscheidung eines weissen, amorphen Pulvers. Dieses lieferte bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Gemisch von Carbinol mit einer wasserärmeren Substanz stimmen. Es scheint daher das kohlensaure Natrium neben Carbinol auch etwas von dem Polymerisationsproduct des Fuchsonimins gebildet zu haben. An diesem Versuche ist interessant, dass man die viel grössere Basicität der Fuchsinbase experimentell nachweisen kann.

## 2. Gruppe des Viridins.

R. Meldola hat das Viridin im Jahre 1877 entdeckt und 1882<sup>2)</sup> näher beschrieben. Er stellte aus dem Hydrochlorid die Farbbase durch Behandlung mit Benzol und alkoholischem Kali dar und beobachtete, dass das Benzol sich rothbraun färbte, hatte also das Phenylimin in den Händen. Zur Darstellung des Carbinols behandelte er nach dem Vorgang von Hofmann die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak und erhielt so den Aethyläther, den er aber, ebenso wie Hofmann, für das Carbinol angesehen hat. Im Uebrigen können wir die Resultate Meldola's bestätigen, da die Eigenschaften des von uns auf anderem Wege dargestellten Viridins mit den von ihm angegebenen übereinstimmen, während wir ebenso wenig, wie er, im

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 4022 [1903].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 41, 187 [1882].

Stande waren, das Carbinol oder den Aether desselben krystallisirt zu erhalten.

Farbbase des Viridins (*p*-Phenylaminofuchsonphenylimin).

Wir bereiteten diese Substanz aus der entsprechenden, von Hallensleben<sup>1)</sup> dargestellten Anisylverbindung, analog dem zur Darstellung des Fuchsonphenylimins (Phenylimids des 7.7-Diphenylchinomethans) in der vierten Mittheilung<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahrens. Es war dabei aber nicht nöthig, das Zwischenproduct, das Dianisylphenylcarbinolanilid, zu isoliren, es genügte, gleiche Mengen Dianisylphenylcarbinol, Anilin und Benzoëssäure 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade zu erhitzen. Man reinigt das Product am besten durch Ueberführung in das Pikrat. Die grüne Schmelze wird zu diesem Zwecke nach dem Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand in Benzol aufgenommen, und die Benzollösung in der Siedehitze so lange mit kleinen Portionen Pikrinsäure (in Benzol gelöst) versetzt, als dieselbe durch weiteren Zusatz noch intensiv grün gefärbt wird. Das Salz krystallisirt in bronceglänzenden, in dünner Schicht grün durchsichtigen, rhombischen Täfelchen, die mit Benzol gewaschen werden. Aus dem Pikrat gewinnt man das Imid durch Schütteln mit 20 Theilen reinem Aether und verdünnter Natronlauge bis zur Zersetzung. Man hebt die braune Aetherlösung ab, wäscht sie einige Male mit verdünnter Natronlauge, um die letzten Spuren Pikrinsäure zu entfernen, trocknet mit Kaliumcarbonat und lässt das Imid fractionirt auskrystallisiren. Die ersten Antheile bestehen aus bräunlichen, seideglänzenden Täfelchen, welche unter dem Mikroskop braun durchsichtig sind, die später herauskommenden Krystallisationen bilden schwarze, undurchsichtige Nadeln; die beiden Fractionen unterscheiden sich im Uebrigen nur durch den Grad der Reinheit. Von den Analysen der bei 120° im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz bezieht sich die zweite Stickstoffbestimmung auf die Nadeln.

0.2047 g Sbst.: 0.6535 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O. — 0.2332 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 719 mm). — 0.3486 g Sbst.: 20.7 ccm N (17°, 718 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 87.74, H 5.66, N 6.60.

Gef. » 87.07, » 5.93, » 6.61, 6.53.

Der Schmelzpunkt der in Blättern krystallisirenden Verbindung wurde bei 166–168° gefunden, die Nadeln schmelzen um wenige Grade niedriger. Beide Modificationen lösen sich schwer mit brau-rother Farbe in Aether und kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, woraus sie sich umkrystallisiren lassen. Das Verhalten der Substanz gegen Reagentien entspricht vollkommen demjenigen des in der vorigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2787 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 608 [1904].

Mittheilung beschriebenen Fuchsonphenylimins: beim Behandeln mit Alkoholen oder Anilin tritt Entfärbung ein unter Entstehung des Alkyläthers bzw. des Anilids des Diphenylaminotriphenylcarbinols, ebenso bewirkt Schütteln mit äusserst verdünnten Säuren Umwandlung in das farblose Carbinol, Reductionsmittel erzeugen die Leukobase, jedoch gelang es nicht eines von diesen Derivaten in krystallisirter Form zu erhalten.

#### Salze des *p*-Phenylaminofuchsonphenylimoniums.

Die Salze des eben besprochenen Imins haben in Lösung grüne Farbe; man erhält sie im krystallisirten Zustand durch Versetzen der heissen alkoholischen Lösung der Base mit 1 Mol. verdünnter Säure. Das Chlorid krystallisirt in Warzen, bei sehr langsamer Krystallisation in langen Nadeln, das Sulfat in goldglänzenden, rhombischen Täfelchen oder Prismen, das Nitrat in warzenförmig verwachsenen Prismen. Das wie oben beschrieben dargestellte Pikrat bildet broncefarbige Täfelchen, es verliert bei anhaltendem Trocknen bei 140° im Wasserstoffstrom ungefähr die einem halben Molekül entsprechende Menge Krystallbenzol (ber. 5.65; gef. 6.18) und nimmt dabei eine grünmetallische Farbe an, ohne sich im übrigen zu verändern.

0.3158 g Sbst.: 0.7886 g CO<sub>2</sub>, 0.1207 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 67.99, H 4.13.

Gef. » 68.10, » 4.25.

### 3. Gruppe des Malachitgrüns.

#### Malachitgrüncarbinolmethyläther.

Der von O. Fischer<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Carbinol mit Methylalkohol dargestellte Aether lässt sich auf bequemere Weise nach der oben beim Döbner'schen Violet beschriebenen Methode gewinnen und stimmt mit den Angaben von O. Fischer überein.

Das Brillantgrün gab keinen krystallisirten Methyläther.

## Kapitel III. Abkömmlinge des Triaminotriphenylcarbinols.

### 1. Fuchsonimin des Parafuchsins und des Neufuchsins.

(Homolka'sche Base).

Die Angaben, welche Homolka und Hantzsch über das Verhalten dieser Fuchsonimine gemacht haben, können wir im allgemeinen bestätigen und fügen nur noch Folgendes als Ergänzung hinzu.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3356 [1900].

Setzt man Natronlauge zu einer wässrigen Lösung von Fuchsin, so bildet sich unter allen Umständen zuerst das Fuchsonimin, auch wenn man weniger als 1 Mol. Natronlauge hinzusetzt, wie man daran erkennen kann, dass Aether und Benzol beim Schütteln mit der Lösung helle Bromfarbe annehmen und dass Kohlensäure daraus das Carbonat des Fuchsins fällt. Was weiter stattfindet, erklärt sich aus dem Verhalten des Fuchsonimins; nimmt man wenig Natronlauge, so bleibt Alles gelöst, während die Flüssigkeit eine Mischfarbe annimmt zwischen der Farbe des Fuchsins und des Fuchsonimins des Fuchsins und Neufuchsins — kürzer gesagt der Fuchsonimine —, erstens, weil Fuchsonimin in Wasser leicht löslich ist und zweitens, weil eine Lösung des Fuchsonimins mit Kochsalz die Farbstoffe regenerirt. Setzt man einen Ueberschuss von Natronlauge hinzu, so werden die Fuchsonimine gefällt und von Aether und Benzol in reichlicherer Menge aufgenommen, weil die Natronlauge aussalzend wirkt. Als Beweis hierfür führen wir folgenden Versuch an. Schüttelt man die Benzollösung der Fuchsonimine mit reinem, ausgekochtem Wasser, so geht ein beträchtlicher Theil mit einer mehr rothen Farbe in Lösung, setzt man Natronlauge hinzu, so wird aus der wässrigen Lösung das Fuchsonimin gefällt, welches beim Schütteln sich wieder in dem Benzol löst, Kohlensäure fällt aus dieser Benzollösung wieder Carbonat des Farbstoffes aus. Es geht hieraus hervor, dass die Fuchsonimine sich ohne Veränderung in Wasser lösen und mit Natronlauge ausfällen lassen, vorausgesetzt, dass nur wenig Zeit während des Versuches verstreicht. Lässt man die Flüssigkeiten stehen, so scheidet sich ein schwach violetter Niederschlag ab, der wohl zum grössten Theil aus durch ein wenig Carbonat gefärbtem Carbinol besteht, je nach den Verhältnissen mit mehr oder weniger Condensationsproducten verunreinigt. Die Rückbildung des Fuchsins beim Zusammenbringen einer Benzollösung des Fuchsonimins mit Kochsalz findet momentan statt, wenn man die Lösungen zusammen schüttelt. Auch Salpeter liefert das Nitrat der Farbbase und freies Aetznatron, wie man leicht mittels Curcumapapier erkennen kann. Obgleich die Regeneration der Farbsalze bei diesem Versuche zum grossen Theil der Unlöslichkeit derselben in Salzlösungen zuzuschreiben ist, so ist doch anzunehmen, dass auch bei dem von Hantzsch untersuchten System Fuchsin + 1 Mol. NaOH, wo sich nichts ausscheidet, Fuchsin neben Natronlauge in Lösung ist.

Ueberlässt man eine mit Aetzkali getrocknete Lösung der Fuchsonimine sich selbst, so wird die Farbe dunkler, und es scheidet sich ein schwarzer, pulveriger Niederschlag ab, der vermuthlich ein Condensationsproduct des Fuchsonimins ist.

Während die Umwandlung der Fuchsonimine in Carbinole durch Wasser nur langsam erfolgt, addiren dieselben in wenigen Minuten Methylalkohol unter Bildung des Methyläthers der Carbinole, Aethylalkohol erfordert etwas längere Zeit, Anilin entfärbt die Lösung schnell unter Bildung des Anilids des Carbinols.

## 2. *Polymerisations- und Condensationsproducte der Fuchsonimine.*

Homolka und Hantzsch haben schon beobachtet, dass sich die Fuchsonimine aus der ätherischen Lösung nicht isoliren lassen, indem der nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Rückstand sich nicht wieder in Aether löst. Es beruht dies offenbar auf einer Condensation oder Polymerisation des Fuchsonimins. Dieser Vorgang findet ebenfalls statt, wenn die Entziehung der Säure unter Umständen geschieht, wo das Fuchsonimin nicht in Lösung gehen kann, also z. B. wenn man Fuchsin mit Natronlauge verreibt.

Behandelt man trocknes, äusserst fein zerriebenes Parafuchsin in einer Reibschale anhaltend mit Natronlauge, filtrirt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vacuum, so erhält man ein braunes, an der Luft leicht violett werdendes Pulver, das nur noch Spuren von Chlor enthält und dessen Analyse 2 pCt. mehr Kohlenstoff ergab als dem Carbinol entsprechen würde. Dieses Product ist in Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkoholen und Pyridin ausserordentlich schwer löslich. Durch sehr lange Extraction mit Xylol im Soxhlet'schen Apparat wurde es als bräunliches, körniges Pulver erhalten, das aus salmiakartig verwachsenen, rundlichen Krystallindividuen bestand. Als dieses Präparat bei 170° im Wasserstoffstrom getrocknet wurde, verlor es allmählich Xylol, zugleich trat aber schon Zersetzung — Dunkelfärbung und Sublimation eines schwarzen Anfluges — ein, und die Analyse der Verbindung gab Zahlen, welche in der Mitte zwischen dem des Anhydrids und des Carbinols liegen.

Auch das Product, wie es durch anhaltende Extraction des nach Jennings<sup>1)</sup> durch Erhitzen des Carbinols erhaltenen Präparates mit siedendem Xylol gewonnen wurde, hatte dieselben unerquicklichen Eigenschaften wie die oben beschriebene Verbindung.

Da alle diese Producte, mögen sie nun durch Erhitzen von Carbinol oder durch Behandlung von Fuchsin mit Alkalien erhalten sein, bei der Behandlung mit Säuren wieder Fuchsin liefern, so bestehen sie unzweifelhaft aus Anhydriden der Carbinole oder Polymerisationsproducten der Fuchsonimine. Nach den im theoretischen Theil gegebenen Auseinandersetzungen giebt es verschiedene Möglichkeiten der Anhydrisirung und die Polymerisirung, welche es begreiflich machen,

<sup>1)</sup> l. c.

dass diese Körper bald gefärbt, bald ungefärbt sind. Bei der Schwierigkeit der Untersuchung dieser amorphen oder nur in kugelförmigen Gebilden zu erhaltenden Substanzen und bei dem geringen Interesse, welches dieser Vorgang für den Zweck unserer Untersuchung besitzt, haben wir diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt.

### 3. Anilinblau.

Obgleich das Anilinblau seit seiner Entdeckung durch Girard und de Laire<sup>1)</sup> wegen seiner prachtvollen Farbe die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat, scheint doch noch Niemand einen einheitlichen Farbstoff in Händen gehabt zu haben, und es erklärt sich daraus auch der noch immer nicht beigelegte Streit über die Identität des Diphenylaminblaus mit dem Triphenylpararosanilinblau. Wir haben nun gefunden<sup>2)</sup>, dass die Methoxylgruppe in den Anisylcarbinolen sehr viel leichter durch den Anilinrest ersetzt wird als die Hydroxylgruppe im Aurin und die Aminogruppe im Rosanilin. Hierdurch sind wir in den Stand gesetzt worden, ein ganz reines Triphenylpararosanilin darzustellen, welches sich nicht nur durch die Krystallisationsfähigkeit seiner Salze, sondern auch durch die des Carbinols von den unreinen, bisher untersuchten Arten des Anilinblaus unterscheidet. Ganz besonders charakteristisch ist das fast unlösliche, schön krystallisierende Pikrat, welches gestattet, den Nachweis zu führen, dass das Diphenylaminblau etwas von dem reinen Triphenylpararosanilin enthält, während das Triphenylpararosanilinblau des Handels bei der Behandlung mit Pikrinsäure in Benzollösung keine Spur dieses Salzes lieferte. Wir glauben daher, dass das Diphenylaminblau ein unreines Triphenylpararosanilin ist, während wir uns über die Natur des Triphenylpararosanilinblaus noch kein Urtheil gebildet haben.

#### Farbbase des Triphenylpararosanilinblaus (Di-phenylamino-fuchsonphenylimin).

Die Verbindungen dieser Gruppe stellten wir analog dem beim Viridin auseinandergesetzten Verfahren dar. Ein Gemisch von 10 g *p* Trianisylcarbinol<sup>3)</sup>, 10 g Benzoësäure und 20 g Anilin wurde während 3 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt.

Die Mischung nimmt bald eine blaue Farbe an und bildet schließlich einen dicken, blauen Syrup, der beim Erkalten zu einer goldglänzenden, aus den blättrigen Krystallen des benzoësauren Farbsalzes bestehenden Masse erstarrt. Zur Isolirung dieses Salzes wird das Product gut mit wasserfreiem Aether verrieben, abgesaugt und einige

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1862, 696.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3030 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1198 [1902].

Male mit Aether nachgewaschen. Die Ausbeute an benzoësaurem Salz ist annähernd quantitativ. Zur Umwandlung in das Imin schüttelt man das Benzoat mit der zehnfachen Menge Aether und verdünnter Natronlauge auf der Maschine so lange, bis eine herausgenommene Probe unter dem Mikroskop keine blaudurchsichtigen Blätter des Salzes mehr erkennen lässt. Das gebildete Imin löst sich erst mit intensiv rothbrauner Farbe in dem Aether auf, beginnt aber bald in schwarzen, stäbchenförmigen Kryställchen herauszukommen, sodass nach einigen Stunden der Aether nur noch sehr geringe Mengen gelöst enthält. Das abgesaugte, mit Aether und Wasser gewaschene Präparat ist rein und wurde zur Analyse (I) bei  $140^{\circ}$  im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei keine Gewichtsabnahme eintrat. Eine andere Portion (II) kam nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Xylol und Trocknen bei  $150^{\circ}$  im Wasserstoffstrom zur Analyse. Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, dass die Substanz die angewendeten Lösungsmittel hartnäckig zurückhält.

I. 0.2448 g Sbst.: 0.7682 g  $\text{CO}_2$ , 0.1313 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2278 g Sbst.: 16.6 ccm N ( $14^{\circ}$ , 715 mm). — II. 0.2701 g Sbst.: 0.8552 g  $\text{CO}_2$ , 0.1481 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2459 g Sbst.: 16.7 ccm N ( $11^{\circ}$ , 713 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_3$ . Ber. C 86.21, H 5.63, N 8.16.

Gef. I. » 85.58, » 5.96, » 8.08.

» II. » 86.35, » 5.89, » 7.61.

Das Phenylimin bildet ein schwarzes Krystallpulver, das sich in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln schwierig mit rothbrauner Farbe auflöst; leicht löslich ist es in Pyridin und krystallisirt aus siedendem Xylol in warzenförmig verwachsenen Tafelchen vom Schmp.  $237-238^{\circ}$ .

In ihrem chemischen Verhalten entspricht die Farbbase durchaus den beschriebenen Phenyliminen. Wie diese löst sie sich in Alkoholen (die durch eine Spur Alkali neutralisirt werden müssen) vorerst mit brauner Farbe auf, die allmählich, rasch bei Anwendung von Methylalkohol, langsamer mit Aethylalkohol verschwindet. Die hierbei sich bildenden Alkyläther des Triphenylpararosanilins konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Ebenso addirt sich Anilin mit Leichtigkeit, wenn man die Pyridinlösung des Imins mit Anilin versetzt; langsamer wirken secundäre Amine wie z. B. Methylanilin. Das farblose Anilid wurde ebenfalls nur in syrupöser Form gewonnen. Dagegen krystallisirt das weiter unten beschriebene Carbinol, das durch Behandlung des Imins mit einem geeigneten wässrigen Lösungsmittel unter Zusatz einer Spur Säure erhalten werden kann. Reduktionsmittel geben die gut krystallisirende Leukobase, Säuren die in Lösung blauen Farbsalze des Triphenylpararosanilins.



## Salze des Di-phenylamino-fuchsonphenylimoniums.

Das Chlorid wird durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Imins in Alkohol oder Eisessig in Form von Krystallwarzen erhalten, bessere Krystalle lassen sich durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel gewinnen. Man löst zu diesem Zwecke das Imin oder sein benzoësaures Salz in 15 Theilen Pyridin und giebt zu der siedenden Lösung eine Auflösung von  $\frac{1}{4}$  Theil trockenem, salzsaurem Pyridin in  $\frac{2}{3}$  Theilen dieses Lösungsmittels. Beim Erkalten krystallisirt das Farbsalz in concentrisch gruppirten Nadeln mit roth-metallischer Oberflächenfarbe aus, die sich aus viel heissem Pyridin umkrystallisiren lassen, in Alkohol dagegen nur in geringem Maasse löslich sind. Die mit Pyridin und Wasser gewaschene Verbindung wurde zur Analyse bei  $120^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und stellte dann ein bronceglänzendes Krystallpulver dar.

0.2256 g Sbst.: 0.6639 g  $\text{CO}_2$ , 0.1134 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2472 g Sbst.: 17.4 ccm N ( $1^{\circ}$ , 712 mm). — 0.3015 g Sbst.: 0.0754 g AgCl.

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. C 80.51, H 5.44, N 7.62, Cl 6.44.

Gef. » 80.26, » 5.59, » 7.87, » 6.13.

Die spectroskopische Untersuchung der alkoholischen Lösung des Salzes ergab einen breiten, nach Violet hin verwaschenen Absorptionsstreifen bei  $\lambda$  566—619 (Mitte bei  $\lambda$  592.5).

Das Pikrat, welches sich zur Charakterisirung der Substanzen dieser Gruppe besonders eignet, erhält man aus dem Imiu oder dem Carbinol durch Behandlung mit Pikrinsäure in siedender Benzollösung. Man verwendet zu seiner Darstellung am besten das Product, wie man es durch Ausdampfen der alkalisch gemachten Rohschmelze und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol erhält. Die heisse Benzollösung wird mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol in kleinen Portionen versetzt. Jeder Säurezusatz erzeugt eine intensiv blaue Färbung der Flüssigkeit, die aber in kurzer Zeit unter Abscheidung der bronceglänzenden Blätter des Pikrates fast vollständig verschwindet. Man setzt nur so lange Säure zu, als noch starke Blaufärbung eintritt, da bei Ausserachtlassung dieser Vorsicht auch Verunreinigungen ausgefällt werden. Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz schliesslich bei  $130^{\circ}$  im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei es einen Gewichtsverlust von 8.1 pCt. erlitt. (Ber. für 1 Mol. Krystallbenzol: 9.5 pCt.)

0.2167 g Sbst.: 0.5519 g  $\text{CO}_2$ , 0.0865 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2270 g Sbst.: 22.7 ccm N ( $13^{\circ}$ , 715 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. C 69.35, H 4.30, N 11.29.

Gef. » 69.46, » 4.44, » 11.14.

## Triphenylpararosanilin (Carbinol).

Man versetzt die Pyridinlösung des Imins mit einer Spur Benzoë-säure — oder einer anderen Säure — setzt Wasser zu, so lange noch keine bleibende Fällung eintritt, und lässt stehen, bis die braune Farbe verschwunden ist, und die Flüssigkeit nur noch ganz hell grünlich gefärbt erscheint. Das Product wird jetzt durch Zusatz von Wasser und etwas Natronlauge und Aufnehmen in Aether isolirt, der Aether zur Entfernung des Pyridins oft mit Wasser ausgeschüttelt, und der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Syrup durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol gereinigt. Man erhält das Carbinol so in fast farblosen Nadelchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn leicht löslich sind und am Lichte hellblaue Farbe annehmen. Die Verbindung enthält Krystallbenzol, welches im Vacuum langsam entweicht, schmilzt bei ungefähr  $85^{\circ}$  zu einem dunklen, zähen Tropfen zusammen und wird durch Säuren alsbald in die blauen Farbsalze zurückverwandelt. Die zur Analyse verwendete Portion war im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1883 g Sbst.: 0.5768 g  $\text{CO}_2$ , 0.1043 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1895 g Sbst.: 13.3 ccm N ( $14^{\circ}$ , 710 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{ON}_3$ . Ber. C 83.30, H 5.82, N 7.88.  
Gef. » 83.47, » 6.15, » 7.73.

## Triphenylparaleukanilin.

Die Leukobase des triphenylirten Pararosanilins lässt sich leicht durch Behandlung der Farbbase mit Eisessig und Zinkstaub darstellen. Nach der Entfärbung wird die heisse Lösung mit Wasser ausgespritzt, und die als weisses Krystallpulver gefällte Substanz nach dem Trocknen durch Extraction mit Aether im Soxhlet'schen Apparat von überschüssigem Zink befreit und schliesslich aus heissem Xylol umkrystallisirt. Sie bildet glänzende Nadeln vom Schmp.  $182-184^{\circ}$ , ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von siedendem Benzol oder Xylol schwer löslich und wird durch Behandeln mit Chloranil in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in den blauen Farbstoff zurückverwandelt. Die zur Analyse verwendete Portion war bei  $130^{\circ}$  im Wasserstoffstrom getrocknet worden.

0.2282 g Sbst.: 0.7190 g  $\text{CO}_2$ , 0.1258 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2412 g Sbst.: 17.7 ccm N ( $14^{\circ}$ , 717 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_3$ . Ber. C 85.88, H 6.00, N 8.12.  
Gef. » 85.93, » 6.13, » 8.16.

## 4. Alkyläther der Carbinole.

O. Fischer<sup>1)</sup> hat vor kurzem seine Versuche über Aetherificirung der Carbinolbasen wieder aufgenommen und giebt an, dass er

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3356 [1900].

Versuche angestellt habe, ob Rosanilin, Methylviolettbase usw. sich ebenso alkyliren lassen wie die Malachitgrünbase. In der Mittheilung ist aber über letzteren Punkt weiter keine Angabe enthalten, woraus man schliessen kann, dass er Schwierigkeiten begegnet ist. In der That ist auch die von O. Fischer befolgte Methode, Erhitzen der Carbinolbase mit Alkohol, bei den Rosanilinbasen nicht gut anwendbar, weil die Alkyläther sich in der Hitze leicht zersetzen; dagegen erfolgt die Alkylierung sofort, wenn man die alkoholische Lösung der Farbsalze mit alkoholischem Kali oder besser noch mit Natriumalkoholat versetzt. Bei den peralkylierten Farbsalzen erfolgt die Entfärbung augenblicklich, bei den nicht vollständig alkylirten dagegen tritt in Folge von Fuchsoniminbildung zunächst Braunfärbung ein, die bald verschwindet. In letzterem Falle entspricht die Darstellung der Alkyläther der oben beschriebenen Einwirkung der Fuchsonimine auf Alkohol. Die meisten der Alkyläther mit Ausnahme der phenylirten zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und eignen sich zur Reindarstellung der Farbsalze viel besser als die Carbinole.

**Pararosanilinmethyläther.**  
(Triaminotriphenylcarbinolmethyläther.)

Zu einer Lösung von 1.5 g Natrium in 30 g Methylalkohol wurde eine methylalkoholische Auflösung von 5 g getrocknetem Parafuchsin gegeben. Die im ersten Moment auftretende Iminfarbe verschwindet sehr rasch. Nach einstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit 50 g Aether versetzt und mit schwach alkalischem Wasser ausgefällt. Der Methyläther kommt hierbei als Krystallätherverbindung in Blättern heraus und kann durch Lösen in wenig schwach alkalischem Holzgeist und Fällen mit Aethyläther gereinigt werden. Die mit Aether gewaschene, im Vacuum getrocknete Substanz bildet farblose, rhombische Blätter, die an der Luft leicht roth werden. Sie sintern bei ca. 105° zu einer halb geschmolzenen, bräunlichen Masse zusammen und erleiden dabei ungefähr den einem Molekül Krystalläther entsprechenden Gewichtsverlust (ber. 18.83, gef. 19.78). Hierbei scheint aber auch schon in geringem Umfange Abspaltung von Methylalkohol einzutreten, denn die mit der im Wasserstoffstrome bei 110° getrockneten Substanz ausgeführte Methylbestimmung gab nur annähernd den von der Theorie geforderten Werth.

0.3983 g Sbst.: 0.2546 g AgJ.

$C_{20}H_{21}ON_3$ . Ber.  $CH_3$  4.70. Gef.  $CH_3$  4.08.

Die Substanz hat also die Formel  $C_{20}H_{21}ON_3 + C_4H_{10}O$ .

Der aus einer grösseren Quantität der Verbindung durch Erwärmen auf 110° unter Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmass-

regeln isolirte Aether — 0.6 g Substanz gaben 0.1 g Aether — wurde durch seinen Siedepunkt und die Verbindung mit Ferrocyanwasserstoff als solcher charakterisirt.

Wie mit Aethyläther, verbindet sich die Substanz auch mit anderen Lösungsmitteln, beispielsweise mit Benzol, wenn man sie daraus umkrystallisirt. Die Benzolverbindung bildet grosse, farblose Blätter, sie schmilzt um  $135^{\circ}$  unter Entweichen des Krystallbenzols zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich erst bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Holzgeist und Uebergang in das Fuchsonimin braun färbt.

Neufuchsincarbinolmethyläther.  
(Triaminotritolylcarbinolmethyläther.)

Neufuchsin verhält sich gegen Natriummethylatlösung genau wie Parafuchsin. Bei Verwendung von technischem Ausgangsmaterial erhält man eine schmutzig gefärbte, methylalkoholische Lösung, die durch Versetzen mit dem halben Volumen Aether und Digeriren mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Die filtrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von schwach alkalischem Wasser beim Impfen eine krystallinische Fällung, die nach dem Trocknen aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung bildet langgestreckte Blätter, sie ist in Aether und kaltem Benzol schwer löslich, leicht dagegen in heissem Benzol und Methylalkohol und schmilzt nach vorausgehendem Sintern bei ca.  $178^{\circ}$  unter Dampfentwicklung zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

Krystallviolettcarbinolmethyläther.  
(Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolmethyläther.)

Eine methylalkoholische Lösung von Krystallviolett entfärbt sich auf Zusatz von Natriummethylat sofort, der gebildete Methyläther krystallisirt alsbald aus und wird aus heissem Holzgeist in flächenreichen Krystallen erhalten. Er löst sich leicht in Benzol und kommt aus der Lösung beim langsamen Verdunsten im luftverdünnten Raum in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln heraus, welche im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen bei  $159\text{--}160^{\circ}$  schmelzen.

Theoretisches.  
Die Carbinole.

In der zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Activität des Hydroxyls in den methoxylirten Derivaten des Triphenylcarbinols in hohem Grade mit der Anzahl der Methoxylgruppen zunimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3013 [1902].

Da bei den paraamidirten Triphenylcarbinolen ähnliche Erscheinungen in Bezug auf die Leichtigkeit der Umwandlung des Carbinols in Fuchsonimin obwalten, so liegt der Gedanke nahe, dass die Activität der Anisylverbindungen entgegen unserer früheren Annahme doch auch durch eine Umlagerung in ein gefärbtes Derivat des Chinons bedingt sei. Wir werden diese Frage daher einer nochmaligen experimentellen Prüfung unterziehen.

Bei den drei in der Parastellung amidirten Triphenylcarbinolen ist der Unterschied in Bezug auf die Beständigkeit der Carbinolsalze sehr in die Augen fallend. Die Monoaminoverbindung giebt mit Salzsäure das gut krystallisirende Carbinolsalz, welches andererseits durch Wasseraufnahme aus dem Farbsalz gebildet wird. Die zweifach und dreifach amidirten Carbinole dagegen liefern beständige Fuchsonimoniumsalze, und die Carbinolsalze, welche sich anfangs bei der Lösung der Carbinole in Säuren bilden, sind so unbeständig, dass sie bisher nicht isolirt werden konnten.

Bemerkenswerth ist ferner noch folgender Umstand. Man hat die zweite und dritte Aminogruppe als auxochrome Gruppen bezeichnet, weil sie die Färbung erhöhen. Dieselben machen aber ihren Einfluss auch auf das physikalische Verhalten des Carbinols in auffallender Weise geltend. Während das Monoaminocarbinol neuerdings von uns nicht krystallisirt erhalten werden konnte und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit grösster Leichtigkeit löslich ist, verhält sich das Diaminocarbinol ganz wie Rosanilin. Der Eintritt einer Aminogruppe bedingt also eine völlige Aenderung im Verhalten der Monoverbindung, während der Eintritt der zweiten Aminogruppe ohne erheblichen Einfluss ist, ganz entsprechend dem Verhalten der Farbsalze.

Farbbasen der nicht vollständig alkylirten Aminocarbinole.

Das Fuchsonimin ist so unbeständig, dass wir es auch nicht einmal vorübergehend in Lösung beobachten konnten, indem es sich bei Abwesenheit von Wasser sofort polymerisirt und bei Gegenwart von Wasser in Carbinol verwandelt. Das einmal amidirte Fuchsonimin ist dagegen in Lösung ziemlich beständig und polymerisirt sich in trockenem Benzol erst innerhalb eines Tages, während das zweimal amidirte — die Homolka'sche Farbbase — noch Tage lang in der Benzollösung nachweisbar ist. Die Gegenwart der Aminogruppe in den anderen Benzolkernen erhöht daher die Beständigkeit der Fuchsonimingrouppe erheblich, woraus sich die Beständigkeit der Farbsalze und schliesslich die Anwendbarkeit derselben als Farbstoffe erklärt. Dabei nimmt zugleich die Basicität erheblich zu und zwar in solchem Maasse, dass möglicher Weise das von uns bei den Anisylcarbinolen

beobachtete Potenzengesetz auch für die Triphenylmethanfarbstoffe Gültigkeit hat. Wir bemerken dazu, worauf wir übrigens erst jetzt aufmerksam geworden sind, dass Hantzsch schon 2 Jahre vor der Aufstellung unseres Potenzengesetzes auf einen ähnlichen Gedanken in Bezug auf die Basicität der Triphenylmethanfarbstoffe gekommen ist. Hantzsch sagt darüber<sup>1)</sup>: »Es ist also, als ob beim Uebergange des Carbinolsalzes in das echte Farbstoffsalz die in ersterem Salze auf die drei Amidogruppen gleichmässig verteilten, schwach positiven Ladungen sich auf eine einzige concentrirten und diese damit äusserst stark machten«.

Das Fuchsonimin selbst ist eine sehr schwache Base, da seine Salze durch Pyridin zersetzt werden. Andererseits sind die amidirten Triphenylmethane und Carbinole auch nur schwache Basen; die starke Basicität der Fuchsonimingruppe in den Farbstoffen kann daher nur in einer besonderen Fähigkeit derselben liegen, in sich die Basicität der in demselben Molekül befindlichen Aminogruppen aufzuspeichern. Der Grund hiervon liegt vielleicht in der eigenthümlichen Anordnung aliphatischer Doppelbindungen, welche ja auch die Ursache der Färbung ist.

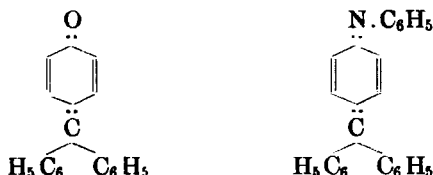
Diese Activirungserscheinungen verdienen offenbar ein grösseres Interesse als man ihnen bisher geschenkt hat, sie heben einzelne bevorzugte Individuen aus einem Meer von indifferenten Substanzen hervor, wie die Farbstoffe aus der Schaar der farblosen Triphenylmethanabkömmlinge und sind vielleicht der Grund dafür, dass auch bei nicht gefärbten Substanzen wie z. B. bei den Bestandtheilen der lebenden Wesen sich einige durch besondere Reactionsfähigkeit auszeichnen. Es ist dieser Gedanke, welcher uns bei den Untersuchungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffes sowie über Dibenzalacetone und Triphenylmethan geleitet hat. Das Studium der Anilinfarbstoffe gewinnt von diesem Gesichtspunkt aus ein allgemeineres Interesse, weil die Färbung mit der Activirung Hand in Hand geht, und weil dadurch die Möglichkeit gegeben wird, das Zustandekommen dieser merkwürdigen Erscheinung mit den Hilfsmitteln der Optik zu verfolgen.

Die drei phenylirten Iminbasen, das Fuchsonphenylimin, die Farbbase des Viridins und des Anilinblaus, sind durchaus beständige Körper und verändern sich weder in Lösung noch in fester Form, wenn nicht Substanzen zugegen sind, die damit in Reaction treten, wie Wasser, Alkohol, Aminbasen und Säuren. Für die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe sind sie deshalb von besonderem Werth, weil sie gestatten, den strengen Nachweis zu führen, dass die einer exacten

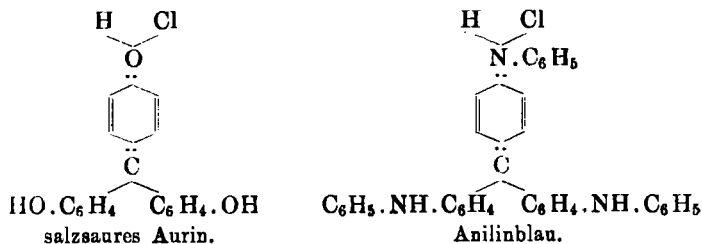
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 756 [1900].

Untersuchung unzugänglichen unbeständigen Iminbasen der nicht phenylirten Substanzen dieselbe Constitution besitzen. Es geht dies nämlich zunächst daraus hervor, dass alle Iminbasen ohne Ausnahme nahezu die gleiche braune bis orange Färbung besitzen, während die Salze die bekannte verschiedenartige Farbe zeigen. Ferner daraus, dass die unbeständigen Iminbasen gegen Reagentien genau dasselbe Verhalten zeigen wie die beständigen.

Die phenylirten Imine sind ferner noch von Interesse, weil sie in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit der Auringruppe zeigen. Fuchson und Fuchsonphenylimin sind sich ausserordentlich ähnlich und ebenso ihre Derivate.

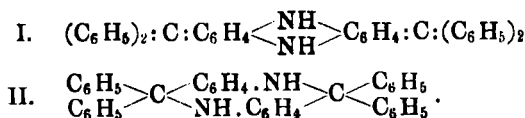


Die phenylirte Iminogruppe verhält sich demnach wie der Sauerstoff in der Carbonylgruppe. Wenn diese Aehnlichkeit sich auch auf die Salzbildung erstreckt, muss man annehmen, dass das salzsaure Aurin ein Oxoniumsalz ist, entsprechend dem Anilinblau.



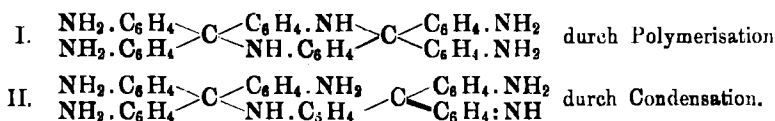
### Polymerisation und Condensation der Fuchsonimine.

Das Fuchsonimin ist so unbeständig, dass bei der Zersetzung eines Salzes desselben mit Pyridin bei Ausschluss von Wasser augenblicklich ein Polymerisationsproduct gebildet wird, welches ein grosses Krystallisationsvermögen besitzt, farblos ist und mit Säuren augenblicklich das Farbsalz regenerirt. Da diese Substanz bimolekular ist, kann man für dieselbe nur zwei Formeln aufstellen:



Formel I entspricht einem polymeren Chinon und sollte gefärbt sein, da die Fulvengruppe darin noch vorhanden ist. Formel II ist ein Carbinolanhydrid, welches voraussichtlich farblos sein dürfte und seine Beständigkeit dem Umstand verdanken könnte, dass darin ein Sechsring vorkommt, wenn man das *p*-Phenylen als ein Atom betrachtet. Wir halten ferner die Formel II als weitaus wahrscheinlicher, weil sie das Polymere als ein Analogon des Anilids des Triphenylcarbinols erscheinen lässt; wie dieses wird es durch Säuren äusserst leicht gespalten.

Bei den amidirten Fuchsoniminen kann nun dieser Uebergang in complicirtere Verbindungen in zwei verschiedenen Weisen stattfinden, indem entweder eine offene oder eine ringförmige Kette gebildet wird. Die Base des Pararosanilins kann nämlich geben:



Das offene Carbinolanhydrid II enthält noch eine Fuchsonimigruppe und wird daher gefärbt sein. Es kann aber durch Wasseraufnahme in ein farbloses Carbinolderivat übergehen oder wieder ein drittes Molekül des Diaminofuchsonimins aufnehmen und so beliebig lange Ketten erzeugen, die je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser am Ende ein Carbinol oder ein Fuchsonimin enthalten und daher farblos oder gefärbt sind. So erklärt sich die Umwandlung des mit Natronlauge aus einer Fuchsinlösung gefällten, ursprünglich in Aether löslichen, einfachen Diaminofuchsonimins in ein dunkles unlösliches Pulver, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit und Unfähigkeit zum Krystallisiren nicht weiter untersucht werden konnte. Es liegen hier offenbar Gemische solcher Carbinolanhydride vor, welche nur eine gemeinsame Eigenschaft besitzen, mit Säuren Fuchsin zu regeneriren.

Bei der Behandlung des trocknen Fuchsins mit Natronlauge haben wir ein dunkles Pulver erhalten, welches zum Theil an Xylol ein in kugelförmigen Krystallen sich abscheidendes Product abgab, dessen Analyse Zahlen lieferte, die in der Mitte zwischen denen der Farbbase und des Carbinols liegen. Hier liegt vielleicht ein unreines cyclisches Carbinolanhydrid vor.

Was die Substanz betrifft, welche Jennings<sup>1)</sup> beim Erhitzen von Rosanilin erhielt, und die einerseits die Zusammensetzung der Farbbase zeigte und andererseits mit Salzsäure quantitativ Fuchsin lieferte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 4022 [1903].



so ist ihre Natur nach dem oben Gesagten verständlich. Dieselbe ist offenbar ein Gemisch verschiedener Carbinolanhydride mit oder ohne Fuchsonimino-Gruppe, eine Vermuthung, die auch schon von Jennings ausgesprochen ist, wenn er sagt, es könne die Substanz eine den Chinhydronen analoge Verbindung der Imidbase mit der Carbinolbase sein. Andererseits bedarf aber die geschichtliche Bemerkung, welche Jennings seinen Beobachtungen hinzufügt, der Correctur. Jennings sagt: »die chinoide Formel, welche E. Fischer und Jennings für das Fuchsin und Parafuchsin im Jahre 1893 aufgestellt haben«. Hr. Jennings hat wohl kein Recht, einen Theil der Urheberschaft dieses Gedankens für sich zu beanspruchen, denn die chinoide Formel war von Emil und Otto Fischer sowie von Graebe und Caro schon 16 Jahre vorher aufgestellt worden.

Bei dem Erhitzen des Diaminotriphenylcarbinols erhielten wir eine Masse, welche der aus Pararosanilin ähnlich ist, diese dürfte daher auch ein derartiges Gemenge von Carbinolanhydriden sein.

Endlich bemerken wir zu diesem Kapitel, dass nach der Isolirung beständiger Chinonimine die Polymerisations- und Condensations-Producte der unbeständigen nur ein untergeordnetes Interesse für die Theorie der Anilinfarbstoffe besitzen. Es war dies nur solange der Fall, als die Chinonimine nicht bekannt waren, und man daher kein anderes Mittel als die Darstellung von chinhydronähnlichen Substanzen kannte, um die Existenz der hypothetischen Chinonimine wahrscheinlich zu machen.

Zum Schlusse sagen wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sowie den Farbwerken von Höchst unseren Dank für die Ueberlassung von besonders reinen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe.

#### 432. Gustav Koller: Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid und aromatischen Diaminen. I.

(Eingegangen am 13. Juli 1904.)

[Aus dem Labor. f. chem. Techn. org. Stoffe an der techn. Hochschule zu Wien.]

In letzterer Zeit wurde bei verschiedenen Arbeiten beobachtet, dass bei der Condensation von aromatischen Aminen mit Säureanhydriden in Gegenwart von Wasser zum Theil gleiche, zum Theil auch gänzlich verschiedene Endproducte von jenen entstehen, welche beim Zusammenschmelzen der genannten Substanzen erhalten werden.

So zeigten z. B. Michael und Palmer (American Chemical Journal, Bd. 9, 1887, 202) in ihrer Arbeit über Phtalimide, dass