

suchung von Dushman entnimmt, oder sie für kleine Wasserstoffionen-Concentrationen neu bestimmt.

Complicirter ist der Vorgang bei der Hydrolyse der Polymolybdate, die mindestens das Anion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, wenn nicht nach den neuesten Arbeiten von Junius¹⁾ das Anion $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ enthalten. Systematische Vorversuche haben gezeigt, dass die Anfangsgeschwindigkeit, mit der aus Polymolybdat, Jodid und Jodat Jod gebildet wird, proportional ist dem Quadrat der Jodion Concentration, der ersten Potenz der Jodat-Concentrationen, während eine Änderung der Ausgangspolymolybdat-Concentration die Anfangsgeschwindigkeit der Jodentbindung nur wenig, höchstens proportional der Wurzel aus der Polymolybdat-Concentration verschiebt.

Ueber die im Gange befindlichen Untersuchungen, deren Endziel eine Erweiterung unserer Kenntnisse über condensirte Sauerstoffsäuren ist, wird eingehender berichtet werden.

316. E. Noelting und P. Gerlinger: Ueber den Einfluss von Kernsubstituenten auf die Nuance des Malachitgrüns.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Ueber den Einfluss von Substituenten in dem nicht amidirten Kern auf die Nuance des Malachitgrüns, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{cases}$, liegen eine Anzahl von Arbeiten vor.

Die Nitrogruppe verändert nach E. und O. Fischer²⁾ und O. Fischer³⁾ in Parastellung die Nuance nach gelb, in Orthostellung stark nach blau, und modifiziert sie in Metastellung nicht. Methyl in Para giebt ein gelbliches Grün (Hanzlik und Bianchi⁴⁾), Chlor in Ortho ein grünstichiges Blau (Geigy⁵⁾ bzw. Sandmeyer) in Para ein blaustichiges Grün (Käswurm⁶⁾), Sulfo in Ortho ein alkaliechtes Blau (Geigy⁷⁾ bzw. Sandmeyer). Carboxyl in Ortho verhindert

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 428 [1905].

²⁾ Diese Berichte 12, 800 und 802 [1879].

³⁾ Diese Berichte 14, 2524 [1881]; 15, 682 [1882]; 17, 1889 [1884].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1287 [1899].

⁵⁾ D. R.-P. 94126.

⁶⁾ Diese Berichte 19, 742 [1886]. Diese Angabe ist übrigens nicht zutreffend, denn, wie weiter unten gezeigt werden wird, ist *p*-Chlormalachitgrün gelbstichig.

⁷⁾ D. R.-P. 80982 und 87176.

die Farbstoffbildung und bewirkt bei der Oxydation die Entstehung des farblosen Phtaleïns, während das esterificirte Carboxyl in Ortho den Ton stark nach blau verschiebt (Haller und Guyot¹)). Hydroxyl in den drei Stellungen beeinflusst die Farbe nicht bedeutend (O. Fischer²).

Wie ersichtlich, sind nur bei den Nitro- und Hydroxyl-Derivaten alle drei Reihen verglichen worden, während bei den anderen Gruppen zahlreiche Vertreter bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind. Wir haben die hier vorhandenen Lücken ausgefüllt, ausserdem noch die Methoxylderivate in Betracht gezogen, die Darstellung der schon bekannten Verbindungen wiederholt und die Nuance der so erhaltenen Farbstoffe verglichen. Es ergiebt sich, dass im allgemeinen, wie bei den Nitroderivaten, der Substituent in Ortho die Nuance nach blau, in Para nach gelb verschiebt und in Meta sie unverändert lässt. Den geringsten Einfluss hat die Methoxylgruppe, die in den drei Stellungen den Ton wenig verändert. Halogen wirkt stärker blägend in Ortho als Nitro und besonders als Methyl, dessen Einfluss nicht bedeutend, aber doch immerhin erheblicher als der des Methoxyls ist.

Methylderivate.

4¹,4²-Tetramethyldiamido-2³-methyl-triphenylmethan.

Zur Darstellung dieses Körpers sind drei Wege eingeschlagen worden: Condensation von *o*-Toluylaldehyd mit Dimethylanilin; zweitens Diazotiren des Condensationsproductes von Tetramethyldiamido-benzhydrol mit *m*-Toluidin und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff; endlich Condensation von *o*-Tolnälsäure und Dimethylanilin mittels Phosphoroxychlorid und Reduction des entstehenden Farbstoffs.

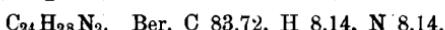
1. 5 g reiner *o*-Toluylaldehyd (Kahlbaum'sches Präparat), 11 g frisch destillirtes Dimethylanilin und 9 ccm conc. Salzsäure wurden in eine Lösung von 10 g wasserfreiem Chlorzink in absolutem Alkohol gegeben und das Gemisch unter Luftabschluss (im Leuchtgasstrom) etwa 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Hierauf wurde es in Wasser gegossen, genügend Ammoniak hinzugesetzt, um das mit der Leukobase zunächst ausfallende Zinkhydroxyd wieder in Lösung zu bringen, und der Niederschlag durch Wasserdampfdestillation von überschüssigem Dimethylanilin und etwas uncondensirtem Aldehyd befreit. Die Leukobase wurde bei dieser Operation theilweise krystallinisch. Sie wurde durch Filtration von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen und konnte nach dem Trocknen auf Thon leicht aus Alkohol krystallisiert werden. Die Ausbeute an Rohproduct betrug nahezu 95 pCt.

Die Condensation kann mit ziemlich dem gleichen Resultate in alkoholischer Lösung ohne Zusatz von Chlorzink vorgenommen werden.

¹) Compt. rend. 119, 206.

²) Diese Berichte 14, 2522 [1881].

Die aus Alkohol umkristallisierte Base bildet weisse, glänzende Nadelchen vom Schmp. 102—103°. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem; leicht löslich in Benzol, Toluol, Aether, Aceton, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.



Gef. » 83.85, » 8.65, » 8.31.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd erhält man einen Farbstoff, dessen Chlorzinkdoppelsalz ein braunviolettes Pulver oder grüne, bronceglänzende Krystalle darstellt, welch' letztere bei vorsichtigem Erhitzen, jedenfalls in Folge von Wasserverlust, braun werden. Die wässrige Lösung des Farbstoffs ist blau und wird durch Mineralsäurezusatz gelb; durch Ammoniak wird erst nach einiger Zeit das Carbinol gefällt. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff ein Grünnblau.

2. 15 g der durch Condensation von Michler'schem Hydrol und *m*-Toluindin erhaltenen Leukobase wurden in verdünntem Alkohol unter Zusatz von 2½ Mol.-Gew. conc. Schwefelsäure und etwas Eisessig gelöst, und die mit Eis gekühlte Lösung langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt. Der Endpunkt der Reaction wurde mit Jodzinkstärkepapier festgestellt. Hierauf wurde unter lebhaftem Rühren Kupferpulver in die kalte Diazolösung eingetragen: unter Stickstoffentwicklung trat Zersetzung ein, welche nach einiger Zeit durch Erwärmung auf dem Wasserbade vervollständigt wurde. Die vom Kupferpulver abfiltrirte, noch stark nach Acetaldehyd riechende Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde zur Reinigung noch mehrmals mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und unter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge gefällt. Nach dem Trocknen auf Thon bildete er ein schmutziggelbes Pulver, aus welchem auf keine Weise Krystalle zu erhalten waren.

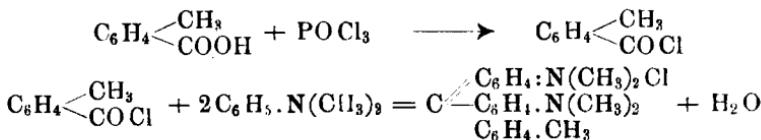
Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd lieferte dasselbe einen dem aus reiner Base gewonnenen ganz ähnlichen Farbstoff.

3. Die Leukobase wurde endlich durch Reduction des in der Hauptsache gemäss dem D. R. P. 101426 dargestellten Farbstoffes erhalten.

11 g o-Toluylsäure wurden mit 18 g Phosphoroxychlorid angerührt und das Gemisch nach und nach mit 70 g Dimethylanilin versetzt. Es bildete sich unter Erwärmung eine hellgrüne, zähflüssige Masse, welche unter Abkühlung mit 20 g trocknem Chlorzink verrieben und drei Stunden im Oelbade auf 115—120° erhitzt wurde. Die dunkelgrüne Schmelze wurde mit kochendem Wasser aufgenommen, genügend Soda hinzugefügt, um die entstandene Salzsäure zu neutralisiren und das Gemisch der Destillation im Wasserbade unterworfen. Hierauf wurde die heiße Lösung abfiltrirt, der Rückstand nochmals mit kochendem Wasser ausgezogen, und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Verdunsten der kalten, noch mit etwas Chlorzink und Essigsäure versetzten Lösung schied sich das Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffs in grünen, bronceglänzenden Krystallkörnern ab. Die Ausbeute war gering.

Die Eigenschaften des Farbstoffs stimmen mit denen des aus reiner Leukobase gewonnenen überein. Durch Reduction desselben mittels Zinkstaub und Essigsäure konnte indessen eine krystallisirende Leukobase nicht erzielt werden.

Dass die Bildung des Farbstoffes aus *o*-Toluylsäure und Dimethylanilin nicht glatt nach dem Schema:

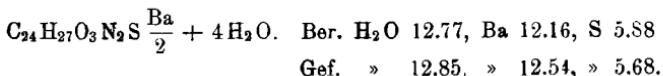


verläuft, ergiebt sich, abgesehen von den schlechten Ausbeuten, auch daraus, dass durch Waschen des in Wasser unlöslichen Condensationsrückstandes mit Alkohol und Aether eine allerdings geringe Menge eines weissen Pulvers erhalten wurde, das in allen organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich war und durch Oxydation mit Bleisuperoxyd einen rein blauen Farbstoff lieferte.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-2³-methyl-triphenylmethan-monosulfosäure.

8 g reines *o*-Methylleukomallachitgrün wurden in der doppelten Menge conc. Schwefelsäure unter Kühlung gelöst und noch 8 g Oleum von 25 pCt. Anhydridgehalt zugesetzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis eine Probe, in verdünntes Ammoniak gegossen, eine klare Lösung ergab. Dann wurde das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, mit Baryumcarbonat neutralisiert und die verdünnte, zum Sieden erhitzte Lösung vom Baryumsulfat abfiltrirt. Der zurückbleibende Niederschlag wurde noch zwei Mal mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate eingeeengt. Hierbei fiel schliesslich das Baryumsalz der Sulfosäure in hellblauen Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden.

Das Baryumsalz bildet weiche, seidenglänzende Blättchen, welche sich an der Luft ziemlich rasch grün färben.



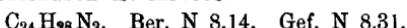
Bei der Oxydation der Leukobase entstand ein Farbstoff, der Seide mit der gleichen Nuance anfärbte, wie das nicht sulfonirte Product. Die Sulfogruppe ist zweifellos, wie bei der Malachitgrünleukobase selbst, in Para zum Fundamentalkohlenstoff getreten.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-3³-methyl-triphenylmethan.

20 g *m*-Toluylaldehyd wurden mit 50 g Dimethylanilin vermischt, unter Abkühlung 36 ccm conc. Salzsäure und schliesslich soviel Alkohol zugesetzt, dass beim Erwärmen vollständige Lösung eintrat. Das Gemisch wurde mehrere

Stunden im Oelbade am Rückflusskühler auf 120—130° erhitzt. Hierauf wurde es in Wasser gegossen, die Leukobase mit Natriumacetat gefällt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. In verdünnter Salzsäure aufgenommen und, nach Behandlung mit Zinkstaub, mit überschüssigem Ammoniak in der Kälte nochmals ausgefällt, bildete sie eine hellgrüne, harzige Masse, welche auf Thon in einer Aether-Atmosphäre nach einigen Stunden fest und krystallinisch wurde und nun leicht aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 91 pCt. der theoretischen.

Die Leukobase bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse Nadelchen vom Schmp. 84—85°. Sie ist leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ihre Lösung in verdünnten Mineralsäuren ist farblos.



Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man einen Farbstoff, dessen Chlorzinkdoppelsalz kupferrothe, glänzende Körner darstellt. In Wasser löst er sich mit blaugrüner Farbe und erzeugt auf der Faser ein Grün.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-3³-methyl-triphenylmethan-sulfosäure.

Die Sulfonirung des *m*-Methyleukomalachitgrüns und die Abscheidung der Sulfosäure wurden in genau derselben Weise vorgenommen wie bei dem *o*-methylirten Producte. Doch wurde weder das Baryum-, noch das Natrium-Salz in krystallisirter Form erhalten. Demgemäß ergaben Wasser- und Baryum-Bestimmungen keine einer bestimmten Formel entsprechenden Resultate, sondern Werthe, welche auf ein Gemenge von Mono- und Di-Sulfosäure hindeuteten.

Eine zweite Sulfonirung mit weniger starker Säure hatte kein besseres Ergebniss als die erste.

Die erhaltenen Sulfoverbindungen gaben bei der Oxydation Farbstoffe, welche auf Seide mit derselben Nuance ziehen, wie die aus dem nicht sulfonirten Product erhaltenen.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-4³-methyl-triphenylmethan.

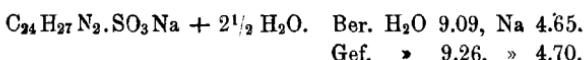
Ist schon von Hanzlik und Bianchi¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellt worden. Der aus demselben erhaltene Farbstoff färbt gelbstichig grün.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-4³-methyltriphenylmethan-monosulfosäure.

Die Sulfonirung des *p*-Methyleukomalachitgrüns wurde in derselben Weise bewerkstelligt wie die des *o*-Derivats.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1287 [1899].

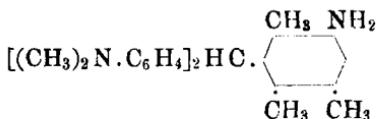
Die Abscheidung der Leukoverbindung erfolgt am bequemsten durch Uebersättigen mit Natronlauge unter Eiskühlung. Durch vorsichtiges Erhitzen des Niederschlags in der alkalischen Flüssigkeit wurden schöne, silberglänzende, weiche Blättchen von undeutlicher Begrenzung erhalten, welche mittels einer Pukall'schen Thonzelle von der Mutterlauge getrennt und mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurden. Die Ausbeute an Rohproduct kam der theoretischen nahe.



Durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd erhält man einen Farbstoff, der auf Seide und Wolle mit derselben gelbstichig grünen Nuance zieht, wie das nicht sulfonirte Product; die Sulfogruppe ist demnach ohne Zweifel in Meta zum Fundamentalkohlenstoff getreten.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-2³.3³.6³-trimethyl-triphenyl-methan.

Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Pseudo-cumidin in concentrirter Schwefelsäure wurde die von Noëting¹⁾ beschriebene Leukobase von der Formel



und dem Schmp. 132° dargestellt.

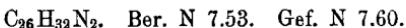
Dieselbe wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge von Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotirt. Die Reaction verlief durchaus glatt, wenn auch ziemlich langsam, und ihr Endpunkt liess sich mit Jodzinkstärkepapier scharf feststellen. Die dunkelgrüne Diazolösung wurde hierauf in eine Lösung von Zinnoxydulnatron, die auf Zimmertemperatur gehalten wurde, allmählich einfließen gelassen, und das Gemisch schliesslich langsam auf etwa 80° erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung bildete sich ein schmutzig-grüner Niederschlag, welcher in der Wärme dicht und pulverig wurde. Derselbe wurde durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen, abfiltrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst und, nach Behandeln mit etwas Zinkstaub, durch Ammoniak in der Kälte wieder ausgefällt. In den gebräuchlichen organischen Solventien war er meist nicht ganz glatt löslich und konnte auf keine Weise krystallisiert werden. Nach dem Trocknen auf Thon bildete er einen hell graugrünen, amorphen Körper, aus welchem durch Oxydation mit Bleisuperoxyd der entsprechende Farbstoff erhalten wurde.

Das Chlorzinkdoppelsalz desselben bildet ein schönes, dunkelrothes Pulver, das beim Reiben Kupferglanz annimmt. Seine wäss-

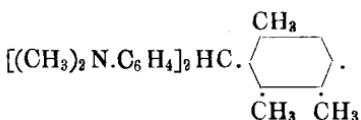
¹⁾ Diese Berichte 24, 3134 [1891].

rige Lösung ist blau, wird durch Zusatz von Mineralsäuren gelb und durch Ammoniak nach und nach unter Abscheidung des Carbinols entfärbt.

Zur Analyse wurde aus demselben durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Leukobase zurückgebildet, welche frisch gefällt weisse Flocken bildete, die sich an der Luft allmählich schmutzig grau färbten. Nach nochmaligem Umfällen wurde der Körper analysirt.



Die erhaltene Leukobase ist somit jedenfalls die gesuchte Verbindung von der Formel



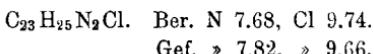
Der Farbstoff erzeugt auf der Faser Töne, die etwas blaustichiger sind als diejenigen, welche man mit dem oben beschriebenen *o*-Methylmalachitgrün erhält.

Chlorderivate.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-2³-chlor-triphenylmethan¹⁾.

20 g frisch destillirter *o*-Chlorbenzaldehyd und 35 g Dimethylanilin wurden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 30 ccm concentrirter Salzsäure 18 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen, die Leukobase mit Ammoniak gefällt und durch Behandeln mit Wasserdampf gereinigt. Bei der letzteren Operation wurde das Product zum Theil krystallinisch. Es wurde abfiltrirt, mehrmals mit geringen Mengen Alkohol ausgekocht und getrocknet. — Die Ausbeute ist etwas besser, wenn man die Condensation in absolut-alkoholischer Chlorzinklösung vornimmt. Bei dieser letzteren Arbeitsweise wurden nach 15 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade 95 pCt. der theoretischen Menge an Leukobase erhalten.

Das auf Thon getrocknete Product wurde zunächst aus Alkohol, dann aus Toluol unkristallisiert. Es bildete weisse, glänzende Nadelchen, welche bei 145—146° schmolzen. In Alkohol und Aether ist es ziemlich schwer löslich, leicht in den meisten übrigen organischen Solventien.



Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd wurde ein Farbstoff erhalten, der von der Firma Geigy unter dem Namen »Setocyanin« in den Handel gebracht wird. Sein Chlorzinkdoppelsalz bildete ein dunkel-

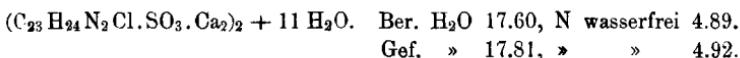
¹⁾ Vergl. Geigy, D. R.-P. 94126.

braunes Pulver, dessen blaue Lösung durch Zusatz von Mineralsäuren grünelb wird. Auf der Faser erzeugt er ein grünstichiges Blau.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-2³-chlor-triphenylmethan-monosulfosäure.

Die Sulfonirung der eben beschriebenen Leukobase wird am zweckmässigsten mittels Chlorsulfonsäure ausgeführt.

12 g *o*-Chlorleukomalachitgrün, in wenig Chloroform gelöst, wurden nach und nach mit 4 g Chlorsulfosäure versetzt und das Gemisch noch 1 Stde. im Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und die Säure mit Kalk neutralisiert. Durch Einengen des Filtrates und mehrmaliges Umkristallisiren wurde das Calciumsalz der Sulfosäure in Gestalt glänzender, weisser Nadeln gewonnen.



Demnach ist der erhaltene Körper das Calciumsalz der *o*-Chlorleukomalachitgrünmonosulfosäure.

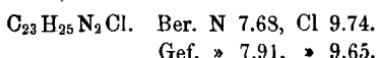
Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man einen Farbstoff, der mit etwas blauerer Nuance auf die Faser zieht als das nicht sulfonirte Product.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-3³-chlor-triphenylmethan.

13 g *m* Chlorbenzaldehyd wurden mit 24 g frisch destillirten Dimethyl-anilins und 19 ccm concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Alkohol 12 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde das Reactionsgemisch in verdünntes Ammoniak gegossen und etwas uncondensirter Aldehyd sammt dem überschüssigen Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei erstarrte das vorher ölige Product nach und nach zu einem gelben, amorphen Körper. Noch zweckmässiger erwies sich ein Behandeln des durch Ammoniak abgeschiedenen Oeles mit etwas verdünnter Essigsäure: die Base erstarrte hierdurch nach kurzer Zeit zu gelben Kristallen. — Die Ausbeute an Rohbase betrug 86 pCt. der Theorie.

Der Körper konnte durch einfaches Umkristallisiren nicht von der anhaftenden gelben Farbe befreit werden. Auch nach längerem Erhitzen seiner Lösung in Toluol mit Thierkohle war er noch stark gefärbt. Rein wurde er erst durch mehrständiges Kochen seiner alkoholischen Lösung und etwas Zinkstaub erhalten.

Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Base weisse Nadelchen, die bei 112° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol.



Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man einen Farbstoff, der auf der Faser eine dem Malachitgrün ähnliche Nuance erzeugt.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-4³-chlor-triphenylmethan.

5 g *p*-Chlorbenzaldehyd vom Schmp. 47° und 12 g frisch destillirtes Dimethylanilin wurden unter Zusatz von 10 ccm concentrirter Salzsäure in eine Lösung von 10 g wasserfreiem Chlorzink in absolutem Alkohol eingetragen und das Gemisch 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit wurde es in Wasser gegossen, mit so viel Ammoniak versetzt, dass sich der mit der Leukobase ausfallende Zinkniederschlag wieder löste und die ausgeschiedene Base mit Wasserdampf gereinigt. Das Product wurde bei dieser Behandlung theilweise krystallinisch. Die Ausbeute war annähernd quantitativ. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde der Körper in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich dann zunächst ein gelbliches Harz ab, von welchem die überstehende, noch warme Lösung rasch abgegossen wurde. Aus dieser schieden sich bei weiterem Erkalten feine, glänzende Nadelchen in reichlicher Menge ab, während das zuerst gewonnene Harz nach kurzer Zeit zu kugligen, farblosen Krystallaggregaten erstarrte.

Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol schmolz die Leukobase constant bei 98—99°, während Kaeswurm¹⁾ den Schmelzpunkt des von ihm dargestellten *p*-Chlorleukomalachitgrüns zu 142—143° angiebt. Im übrigen stimmen die Eigenschaften der beiden Producte überein. Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, etwas weniger in Alkohol und Aether.



Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd bei 40° — unterhalb dieser Temperatur verläuft die Reaction, wie auch Kaeswurm angiebt, nur unvollkommen — erhält man eine blaustichig grüne Lösung, aus welcher das Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffs als granatrothes Pulver gewonnen wurde. Durch Mineralsäuren schlägt seine Lösung in orange um. Auf der Faser erzeugt er nicht ein stark blaustichiges, sondern im Gegentheil ein gelbstichiges Grün. Kaeswurm hatte wahrscheinlich zu stark oxydiert, wobei CH_3 -Gruppen abgespalten und die blau-stichigeren Monomethylderivate gebildet werden.

Methoxylderivate.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-2³-methoxy-triphenylmethan.

10 g Salicylaldehydmethyläther und 30 g Dimethylanilin wurden mit 16 ccm concentrirter Salzsäure und etwa 75 ccm Alkohol 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflussküller erwärmt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung in Wasser gegossen, mit Ammoniak versetzt und der Ueberschuss von Dimethylanilin samt etwas uncondensirtem Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Die so erhaltene, hellgrün gefärbte Leukobase wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, bis zur vollständigen Entfärbung mit Zinkstaub behandelt und die filtrirte Lösung unter Eiskühlung nochmals mit Ammoniak im Ueber-

¹⁾ Diese Berichte 19, 742 [1886].

schuss versetzt. Der anfangs schneeweisse, nach und nach hellgrün werdende Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute an Rohproduct betrug rund 90 pCt. der Theorie.

Die trockne Base liess sich aus Alkohol unschwer krystallisiren. Sie bildet weisse, glänzende Nadelchen, welche bei 146° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, bedeutend schwerer in kaltem, ziemlich schwer in Aether, leichter in Ligroin, leicht in Benzol, Toluol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.



Ein Versuch, durch Methyliren des Condensationsproductes von Salicyaldehyd und Dimethylanilin mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung zu demselben Körper zu gelangen, hatte insofern keinen guten Erfolg, als sich die entstehende Verbindung nicht krystallisiren liess.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in der Kälte entsteht eine grüne Lösung, aus welcher das Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffes in Gestalt eines dunkel rothbraunen Pulvers abgeschieden wurde. Die Farbstofflösung wird durch Zusatz von Mineralsäure orange, durch Ammoniak rasch unter Carbinolausscheidung entfärbt. Auf der Faser werden sehr wenig blaustichig grüne Töne erzeugt.

4¹.4².Tetramethyldiamido-2³-methoxytriphenylmethan-mono-sulfosäure.

Durch Auflösen der eben beschriebenen Leukobase in etwa dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von einem Gewichttheil Oleum von 25 pCt. Auhydridgehalt und Erwärmung des Gemisches auf dem Wasserbade wurde die Sulfonirung des Körpers bewirkt. Sobald eine Probe des Reactionsgemisches sich in verdünnter Sodalösung klar löste, wurde dasselbe auf Eis gegossen. Durch Uebersättigen der Lösung unter Eiskühlung mit starker Natronlauge oder Ammoniak fällt das Natrium- bzw. Ammonium-Salz der Sulfosäure aus.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet das Natriumsalz weiche, perlmuttenglänzende Blättchen von unregelmässiger Begrenzung, das Ammoniumsalz feine Nadelchen.

0.1485 g des exsiccatorgetrockneten Ammoniumsalzes verloren bei 130° 0.0052 g Wasser.

Der entwässerte Rückstand (0.1433 g) gab nach Carius 0.0745 g Baryumsulfat, entsprechend 0.01023 g Schwefel.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ON}_2 \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}. \quad \text{Ber. H}_2\text{O } 3.79, \text{ S } 6.74 \text{ (im wasserfreien Salz).}$
 $\text{Gef. } \gg 3.50, \gg 6.89.$

Der Körper ist demnach ein Salz der *o*-Methoxyleukomalachitgrünen monosulfosäure.

Durch Oxydation giebt er einen Farbstoff, der sich in der Nuance nicht von dem unsulfonirten Product unterscheidet.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-3³-methoxy-triphenylmethan.

10 g *m*-Methoxybenzaldehyd wurden mit 25 g Dimethylanilin und 16 ccm concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Alkohol 10 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Eingießen des Gemisches in verdünnte Natriumacetatlösung wurde die gebildete Leukobase abgeschieden. Dieselbe wurde durch Wiederauflösen in verdünnter Salzsäure, Behandeln mit Zinkstaub und Fällen mit überschüssigem Ammoniak gereinigt und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 84 pCt. der theoretischen.

Durch Extraction der trocknen Rohbase mit Alkohol im Soxhlet-schen Apparat wurde der Körper in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 123° constant schmolzen. Er ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Toluol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.



Die Oxydation mit Bleisuperoxyd wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Das Chlorzinkdoppelsalz des Farbstoffs bildet kupferrothe Körner, deren grüne Lösung durch Mineralsäurezusatz orange wird. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff grüne Töne.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-4³-methoxy-triphenylmethan.

20 g reiner Anisaldehyd, 50 g frisch destillirtes Dimethylanilin und 36 ccm concentrirte Salzsäure wurden unter Zugabe von etwas Alkohol 12 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch 10 Stunden in einem Oelbade von 110 — 120° am Rückflusskühler erhitzt. Das dunkelgrüne Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die ausgefällte Leukobase einer Behandlung mit Wasserdampf unterworfen. Es resultierte hierbei eine grüne, harzige Masse, welche auch nach mehrmaligem Umfällen bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest war. Sie wurde auf Thon gepresst und über Nacht in einer Aether-Atmosphäre belassen, wodurch sie krystallinisch wurde und sich aus Alkohol umkrystallisiren liess. Die Ausbeute betrug rund 85 pCt. der theoretischen.

Aus Alkohol krystallisiert, bildet der Körper feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 105°. Er ist leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.



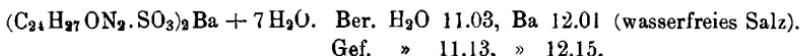
Die Oxydation desselben ging bei gewöhnlicher Temperatur nicht glatt von statthen. Die Lösung der Leukobase wurde daher auf etwa 40° erwärmt und bei dieser Temperatur die berechnete Menge von Bleisuperoxyd eingetragen. Nach Ausfällung des Bleis wurde der Farbstoff, ohne vorhergehenden Chlorzinkzusatz, durch Kochsalzlösung ausgefällt.

So gewonnen, stellt er stahlblaue Krystallblättchen von unregelmässiger Begrenzung dar. Seine Lösung wird durch Zusatz von Mi-

neralsäuren carminroth. Er färbt die Faser in etwas trüben, grünen Tönen an.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-4³-methoxy-triphenylmethan-mono-sulfosäure.

1 Gewichtsteil *p*-Methoxyleukomalachitgrün wurde unter Abkühlung in der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und 1 Gewichtsteil Oleum von 25 pCt. Anhydridgehalt zugesetzt. Das Gemisch wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich eine Probe desselben in verdünnter Sodalösung klar löste; dann wurde es auf Eis gegossen und in einem Theile der Lösung die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat abgestumpft. Die heisse, stark verdünnte Lösung wurde durch Filtration von dem Baryumsulfatniederschlage getrennt und eingeeengt. Beim Erkalten krystallisierte das Baryumsalz der Sulfosäure aus. — Der zweite Theil der schwefelsauren Lösung wurde unter Eiskühlung mit starker Natronlauge übersättigt; bei vorsichtigem Erhitzen des ausgeschiedenen Niederschlags mit der stark alkalischen Flüssigkeit wurde derselbe in schönen, silberglanzenden, weichen Blättchen erhalten, welche durch Decantiren und Filtration mittels einer Pukall'schen Thonzelle von der Flüssigkeit getrennt und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert wurden.



Die erhaltenen Körper sind also Salze einer Monosulfosäure des *p*-Methoxyleukomalachitgrüns, in der mit Wahrscheinlichkeit die Sulfogruppe in Meta anzunehmen ist, da bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd ein Farbstoff erhalten wird, der auf der thierischen Faser dieselbe Nuance erzeugt wie das nicht sulfonirte Product.

Sulfoderivate.

4¹.4²-Tetramethyldiamido-triphenylmethan-3³-mono-sulfosäure.

Die *o*- und *p*-Sulfosäure des Malachitgrüns sind bekannt. Es wurde versucht, die *m*-Verbindung zu erhalten.

Da die Condensation von Benzaldehyd-*m* sulfosäure mit Dimethyl-anilin schlecht von statten ging, wurde vom *m*-Amidoleukomalachitgrün ausgegangen.

Dasselbe wurde dargestellt aus *m*-Nitroleukomalachitgrün durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure. Eine Lösung dieser Leukobase in verdünnter Salzsäure wurde unter Röhren mittels der Turbie bei mittlerer Temperatur mit Zinkstaub behandelt, bis eine Probe, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, eine rein weisse Fällung gab. Dann wurde die Lösung filtrirt und die Amidoleukobase in üblicher Weise durch Fällen mit Ammoniak gewonnen.

20 g dieser Base wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Nitritlösung in der Kälte diazotirt, bis mit Jodzinkstärkepapier ein Ueber-

schuss von salpetriger Säure nachzuweisen war. Die Diazotirung ging glatt von stattten. Hierauf wurde die Diazolösung in der Kälte mit Schwefeldioxyd gesättigt und unter kräftigem Umrühren eine Aufschlämmung von Kupferpulver in Wasser zugefügt. Es trat eine lebhafte Stickstoffentwicklung auf, welche nach etwa 20 Minuten nachliess. Es wurde noch eine halbe Stunde gerührt, dann die Flüssigkeit durch Durchleiten von Luft und schliessliches Erwärmen von Schwefeldioxyd befreit. Die filtrirte Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert, wobei ein grüner Niederschlag in grosser Menge entstand, das Filtrat mit Essigsäure versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine sehr geringe Menge eines gelben Körpers, anscheinend der Leukomalachitgrün-*m*-sulfinsäure. Dieselbe wurde nach dem Trocknen gewogen und in ammoniakalisch-wässriger Lösung mit der berechneten Menge Permanganat zur Sulfosäure oxydiert. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Manganniederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure versetzt und Bleisuperoxyd zugefügt. Nach dem Ausfällen des Bleis mittels Natriumsulfat wurde die Lösung auf dem Wasserbade stark eingeengt und der abgeschiedene grüne Farbstoff abfiltrirt. Er wurde nach dem Trocknen auf Thon durch vorsichtiges Waschen mit Wasser von den anhaftenden organischen Salzen möglichst befreit und bildete so ein tiefgrünes Pulver. Die Ausbeute war eine sehr schlechte. Weder der Farbstoff, noch die daraus durch Reduction gewonnene, in Wasser lösliche Leukobase wurden analysirt. Der Farbstoff dürfte aber die gesuchte Malachitgrün-*m*-sulfosäure sein.

Auf der thierischen Faser erzeugt er ein dem Malachitgrün ähnliches Grün.

Durch Alkalien wird seine verdünnte, wässrige Lösung ohne Carbinolausscheidung entfärbt. Die Leukobase schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

317. E. Noeling und P. Gerlinger:
Ueber *o*-hydroxylirte Triphenylmethanderivate.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

41.4².4³-Hexamethyltriamido-2³-oxy-triphenylmethan.

12 g Michler'sches Hydrol wurden mit 6.1 g durch Destillation gereinigtem Dimethyl-*m*-amidophenol unter Zusatz von 3.7 ccm concentrirter Salzsäure und etwas Alkohol 6—7 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dieser Zeit wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein Theil der Leukobase abschied, und die Fällung mit Ammoniak vervollständigte. Der Niederschlag wurde nach Reduction mit etwas Zinkstaub in salzsaurer