

schuss von salpetriger Säure nachzuweisen war. Die Diazotirung ging glatt von statten. Hierauf wurde die Diazolösung in der Kälte mit Schwefeldioxyd gesättigt und unter kräftigem Umrühren eine Aufschlammung von Kupferpulver in Wasser zugefügt. Es trat eine lebhaft 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 neutralisirt, 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 oxydirt. 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 eingeeengt 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. Noelting und P. Gerlinger: Ueber *o*-hydroxylirte Triphenylmethanderivate.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

4¹.4².4³-Hexamethyltriamido-2³-oxy-triphenylmethan.

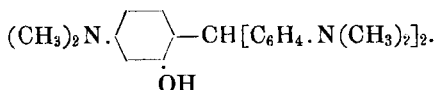
12 g Michler'sches Hydrol wurden mit 6.1 g durch Destillation gereinigtem Dimethyl-*m*-amidophenol unter Zusatz von 3.7 ccm concentrirter Salzsäure und etwas Alkohol 6—7 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dieser Zeit wurde das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein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

Lösung mit Ammoniak umgefällt, abfiltrirt und gewaschen. Zur Krystallisation wurde die Base in Pyridin gelöst, etwa das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt: beim Erhitzen löste sich dieselbe wieder, und die Base fiel beim Erkalten in Nadelchen oder röthlichen Krystalldrusen aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie feine, weisse, an der Luft sich röthlich färbende Nadelchen, welche bei $172-174^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und den übrigen organischen Solventien.

$C_{25}H_{31}ON_3$. Ber. N 10.80. Gef. N 10.79.

Dem Körper kommt also die folgende Constitutionsformel zu:



Er lässt sich, der *o*-ständigen Hydroxylgruppe wegen, nur sehr unvollkommen zu einem blauen Farbstoff oxydiren. Die Acetylverbindung der Leukobase wurde durch Behandeln dieser mit heissem Acetanhydrid dargestellt. Sie bildete, aus Alkohol krystallisirt (— beim Auflösen derselben in Alkohol unter Erwärmung ist es zweckmässig, durch Zusatz von Zinkstaub eine Oxydation zu verhüten —), feine Nadelchen, welche sich rascher als die nicht acetylierte Base an der Luft blassviolett färbten und den Schmp. $171-173^{\circ}$, also fast genau denselben wie jene, besaßen. (Beide Körper schmelzen unter Zersetzung.) Die Analyse bewies jedoch, dass die Acetylverbindung vorlag.

$C_{25}H_{30}ON_3 \cdot C_2H_5O$. Ber. N 9.74. Gef. N 9.76, 9.58.

Der Körper liess sich mit Bleisuperoxyd glatt oxydiren. Es resultirte ein Farbstoff, dessen Chlorzinkdoppelsalz ein dunkelviolettes Pulver bildet. In Wasser ist es leicht löslich mit violettstichig blauer Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in orange umschlägt. Das Pikrat bildet ein ebenfalls tief violettblaues, aber in Wasser schwer lösliches Pulver. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff ein Blau mit violetttem Stich.

4¹.4².4³-Hexamethyltriamido-2¹.2²-dioxy-triphenylmethan.

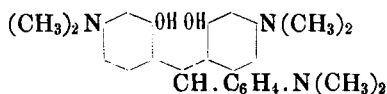
Eine Lösung von 25 g Dimethyl-*m*-amidophenol (durch Destillation gereinigt) in Alkohol wurde mit 50 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und zu der erkalteten Flüssigkeit 13.6 g Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd gefügt, worauf das Gemisch 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde. Hierauf wurde die mit Wasser verdünnte Lösung zunächst mit Essigsäure und dann mit Natronlauge versetzt, bis sie nur mehr schwach sauer reagirte. Die ausgefallene

Leukobase wurde abfiltrirt, ausgewaschen und nochmals aus Salzsäure umgefällt. Nach dem Trocknen wurde sie zunächst aus Toluol, dann aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Aus Alkohol krystallisirt, stellte sie schöne, weisse, an der Luft sich allmählich röthende, glänzende Nadelchen dar, die bei etwa 175° unter Wasserabspaltung schmelzen. Sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien. Auch in verdünnten Alkalien löst sie sich glatt auf.

$C_{25}H_{31}O_2N_3$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.28.

Demnach war der erhaltene Körper die gesuchte Leukobase von der Constitution



Er liess sich unter gewöhnlichen Umständen schlecht oxydiren, einigermassen in Eisessig mit Bleisuperoxyd. Die so erhaltene Farbstofflösung war prachtvoll blau und roth dichroitisch. Auf der Faser gab sie nach dem Verdünnen mit Wasser ein violettstichiges Blau. Die Diacetylverbindung der Leukobase wurde mittels Acetanhydrid in Gestalt eines blassrothen Niederschlages erhalten, der sich an der Luft allmählich blau färbte und nicht krystallisirt werden konnte.

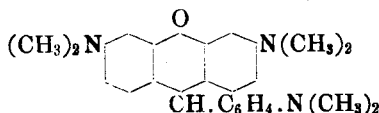
$C_{25}H_{29}O_2N_3(C_2H_3O)_2$. Ber. C 71.17, H 7.15, N 8.59.
Gef. » 71.01, » 7.36, » 8.75.

Die Diacetylverbindung liess sich glatt zum Farbstoff oxydiren. Sein Chlorzinkdoppelsalz bildet ein tief violettes Pulver, dessen blaue wässrige Lösung mit Mineralsäuren orange wird. Auf der Faser giebt er ein ziemlich stark violettes Blau.

20 g der eben beschriebenen Leukobase wurden unter Abkühlung portionenweise in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die so erhaltene Lösung 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde auf Eis gegossen, mit etwas Zinkstaub reducirt und aus der filtrirten Lösung die Leukobase mit Alkali gefällt. Das so erhaltene violettrothe Product war in verdünnter Natronlauge nicht mehr löslich, ein Beweis, dass sich durch Wasserabspaltung der Pyronring gebildet hatte. Es liess sich, wohl in Folge seiner sehr grossen Luftempfindlichkeit, nicht krystallisiren. Nach wiederholtem Umfällen und Auswaschen stellte es getrocknet einen stark blauroth gefärbten Körper dar.

$C_{25}H_{29}ON_3$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.74.

Der Körper besitzt also die Constitution:



Zur Oxydation wurde er in concentrirt-schwefelsaurer Lösung auf 150° erhitzt. Bei 140° begann eine Schwefeldioxydentwicklung, welche nach etwa 2 Stunden nachliess. Darauf wurde die Lösung auf Eis gegossen und die Carbinolbase mittels Ammoniak als dunkelrother, beim Erwärmen grün bronceglänzend werdender Körper gefällt. Auch diese Verbindung konnte nicht krystallisirt werden. Sie ist löslich in den meisten organischen Solventien mit intensiv fuchsinrother Farbe. Ihre Lösungen in Mineralsäuren sind intensiv gelbroth und stark fluorescirend. Ein Chlorzinkdoppelsalz des Chlorhydrates wurde in Gestalt eines dunkelgrünen Pulvers erhalten. Auf der Faser erzeugt der Farbstoff ein stark blaustichiges Roth, das man fast Violett nennen könnte.

Diese Verbindung ist ein Dimethyl-*p*-midoderivat des Rosamins. Bemerkenswerth ist, dass der Eintritt dieser Gruppe in das Rosamin die Nuance erheblich weniger verändert als beim Malachitgrün, aus welchem hierdurch das Krystallviolett entsteht. Eine oder zwei acetylrte Hydroxylgruppen in Orthostellung im Krystallviolett beeinflussen den Ton ebenfalls bedeutend mehr als der Pyronsauerstoff.

Mülhausen i/E. Chemieschule.

318. E. Noelting und V. Kadiera:

Ueber Phenyllessigsäure-Ketonfarbstoffe. Trioxy-desoxybenzoïn und Derivate.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Lässt man Eisessig und Pyrogallol in Gegenwart von Chlorzink oder einem anderen geeigneten, wasserentziehenden Mittel bei 145—150° einwirken, so erhält man das Gallacetophenon¹⁾, welches als ein geschätzter Beizenfarbstoff unter dem Namen Alizaringelb C im Handel ist. In gleicher Weise erhält man das Trioxybenzophenon (Alizaringelb A) durch Condensation von Pyrogallol mit Benzoëssäure, sowie das Hexaoxybenzophenon durch Verschmelzen von Pyrogallol und Gallussäure unter Zusatz von Chlorzink²⁾. In der Absicht, ein

¹⁾ Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. N. F. 23, 538.

²⁾ Friedländer, Bd. 2, 481, 484, 485; D. R.-P. 49149, 50238, 54661.