

Ich beabsichtigte nicht, die Wirkungsweise des feuchten Sauerstoffs in allen Richtungen zu prüfen¹⁾. Diese Zeilen sollen nur darauf hinweisen, daß er in schwierigen Fällen vielleicht zu besseren Resultaten verhilft. Die nasse Verbrennung mit Chrom-Schwefelsäure läßt sich wohl stets dadurch umgehen.

112. E. Noelting und J. Saas: Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbbasen.

[Dritte Abhandlung.]

(Eingegangen am 5. März 1913.)

In einer gemeinschaftlich mit K. Philipp veröffentlichten Arbeit²⁾ hat der eine von uns die Einwirkung von Kali und Ammoniak auf Krystallviolett beschrieben. Wir waren der Meinung, daß sich mit Kali zunächst, entsprechend den Versuchen von Hantzsch und Osswald³⁾, die gefärbte chinoide Base bildet, die sich nach und nach in das farblose Carbinol umlagert, während mit Ammoniak sofort das farblose Carbinol entsteht. v. Baeyer⁴⁾ und Homolka⁵⁾ sind der Ansicht, daß die Verhältnisse viel komplizierter liegen. Eine erneute Untersuchung hat gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Wenngleich unsere Arbeit noch nicht in allen Richtungen abgeschlossen ist, möchten wir immerhin schon jetzt eine Anzahl von uns beobachteter Tatsachen mitteilen, um so mehr als Villiger und Kopetschni die weiter unten von uns erwähnten Aminbasen ebenfalls gefunden und in diesen »Berichten« ausführlich beschrieben haben.

Die Arbeit dieser Herren ist im Heft 13 vom 26. Oktober 1912 erschienen. — Die Dissertation von Saas war im Juli 1912 gedruckt. Die Resultate wurden von Noelting am 10. September auf der schweizerischen Naturforscher-Versammlung in Altdorf vorgetragen und sind kurz in der Chemiker-Zeitung Nr. 146 vom Dezember 1912, also erst nach der Veröffentlichung von Villiger und Kopetschni, referiert worden. Die beiderseitigen Beobachtungen decken sich vollkommen, insoweit sie sich auf die gleichen Verbindungen erstrecken. Wir werden also nur die Körper näher beschreiben, die von obigen Herren nicht studiert worden sind.

¹⁾ Auch bei der quantitativen Analyse läßt sich die vom Filter herrührende, im Niederschlag sitzende Kohle leichter verbrennen, wenn man feuchte Luft einleitet. Man arbeitet hierbei zweckmäßig im Rose-Tiegel. Schr. schön zeigte sich die Wirkung beim Magnesiumpyrophosphat.

²⁾ B. 41, 3909 [1908]. ³⁾ B. 33, 280 [1900]. ⁴⁾ A. 372, 115 [1909].

⁵⁾ Ibid., zitiert von Baeyer.

Krystallviolett.

Zunächst haben wir konstatiert, daß das Krystallviolett des Handels nicht ganz reines Hexamethylderivat ist, sondern stets etwas Pentamethylderivat enthält, dessen Gegenwart man durch Behandeln mit Acetanhydrid konstatieren kann. Die Pentaverbindung gibt nach O. Fischer¹⁾ ein Acetylderivat, das grün färbt. Die Bildung des Grüns erkennt man leicht, indem man eine Probe des mit Acetanhydrid behandelten Farbstoffes in viel Wasser löst und in diese sehr verdünnte Lösung einen Streifen Filtrierpapier hineinhängt.

Das Grün hat eine größere Steiggeschwindigkeit und läßt sich am oberen Rande der violetten Zone sehr gut erkennen. Erst durch sehr häufiges Umkrystallisieren erhält man ein Produkt, welches das Grün nur noch in unmerklichen Spuren zeigt.

Wir stellten uns nun Krystallviolett selbst aus Michlerschem Keton und absolut reinem Dimethylanilin, mit Phosphoroxychlorid in verschiedenen Mengenverhältnissen, dar und konstatierten auch hier bei allen Kondensationen die Gegenwart des Pentaderivats, selbst vor dem Überführen in Base. Es ist also Methyl nicht erst bei der Darstellung der Base, wie Homolka konstatiert hat, sondern schon bei der Kondensation abgespalten worden. Eine solche Abspaltung von Methyl haben wir auch bei der Darstellung des Naphthoblaus, überhaupt bei allen hexasubstituierten Triamido-triarylmethan-Farbstoffen, beobachtet, besonders aber bei Naphthoblau (aus Michlerschem Keton mit Dimethyl- α -naphthylamin), eine Tatsache, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Am wenigsten Pentaverbindung erhielten wir stets, wenn wir die Kondensation des Michlerschen Ketons in Gegenwart von Phosphoroxychlorid mit einem großen Überschuß aromatischen Amins, dem Doppelten bis Dreifachen der Theorie, vornahmen.

Der mit Ammoniak erhaltene weiße Niederschlag²⁾ ist nicht, wie wir früher glaubten, das Carbinol, sondern das Carbinol-amid, $H_2N.C(C_6H_4.N(CH_3))_3$, einerlei ob man kalt oder heiß mit Ammoniak fällt. Beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln wird das Amin aber teilweise zum Carbinol verseift. Rein erhält man das Amin durch Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin (Sdp. 50—100°). Es bildet alsdann prismatische Tafeln, die bei 193—195° schmelzen; das Rohprodukt bildet ein weißes Pulver vom Schmp. 183—185°. Folgende Analysen zeigen, daß in beiden Fällen reines Carbinol-amid vorlag.

¹⁾ B. 16, 2904 [1883].

²⁾ B. 41, 3910 [1908].

0.1500 g kryst. Sbst.: 0.4271 g CO_2 , 0.1074 g H_2O . — 0.1774 g kryst. Sbst.: 23.20 ccm N (26° , 744 mm). — 0.1272 g Rohprodukt: 16.3 ccm N (15° , 741 mm). — 0.1330 g Rohprodukt: 18.0 ccm N (27° , 744 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_4$. Ber. C 77.33, H 8.24, N 14.43.

Gef. » 77.65, » 7.95, » 14.37, Rohprodukt 14.55, 14.54.

Versetzt man die Lösung des Krystallvioletts mit Diäthylamin, so erhält man einen fast sofort weiß werdenden Niederschlag. Derselbe ist aber nicht das Diäthyl-carbinolamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, dessen Bildung man der Analogie nach hätte erwarten können, sondern das Carbinol. Dasselbe schmilzt roh bei 193° , aus Benzol-Ligroin krystallisiert bildet es weiße Nadeln und schmilzt bei 207 — 209° . Es zeigt also denselben Schmelzpunkt wie Villiger fand, etwas höher als Wichelhaus¹⁾ für sein noch etwas braun gefärbtes Carbinol angibt. Die Analyse ergab:

0.1805 g Sbst.: 17.60 ccm N (19° , 744 mm). — 0.1602 g Sbst.: 15.60 ccm N (19° , 744 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 10.80. Gef. N 10.91, 10.90.

Versetzt man eine Krystallviolett-Lösung mit einem Überschuß von Trimethylamin (35-prozentige wäßrige Lösung), so bleibt die Flüssigkeit zuerst violett, und weder Äther noch Benzol färben sich beim Schütteln mit derselben gelb. Es hat sich demnach zweifellos die Ammoniumbase: $(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, gebildet, die violett, in Wasser löslich und in Äther bezw. Benzol unlöslich ist. Nach und nach entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines weißen, schwach violett angefärbten Niederschlages, der sich in Äther und Benzol löst und direkt bei 193 — 194° schmilzt.

0.1331 g Sbst.: 13.20 ccm N (20° , 741 mm). Rohprodukt.

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 10.80. Gef. N 11.01.

Aus Benzol umkrystallisiert schmilzt die Verbindung bei 207 — 209° .

0.1878 g Sbst.: 18.20 ccm N (21° , 751 mm).

Ber. N 10.80. Gef. N 10.84.

Die Analyse zeigt, daß auch hier das Carbinol vorliegt, und daß schon das Rohprodukt rein ist. Zum weiteren Vergleich wurde endlich unser reines Krystallviolett mit Kalilauge gefällt; nach relativ kurzer Zeit entsteht ein rosaroter Niederschlag vom Schmp. 194 — 195° . Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol (ausnahmsweise wirkt hier der Alkohol nicht veresternd ein) oder aus Benzol und Ligroin resultiert ein farbloser, in feinen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp. 208 — 209° . Es ist auch dies das schon längst bekannte Carbinol, was durch die Analyse bestätigt wurde.

¹⁾ B. 19, 109 [1886].

0.1466 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 14.80 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1827 g Sbst.: 17.80 ccm N (21°, 750 mm).

C₂₅H₃₁N₃O. Ber. C 77.12, H 7.97, N 10.80.

Gef. » 77.63, » 7.97, » 10.98, 10.90.

Fällt man reines Krystallviolett, wie früher beschrieben, mit einem großen Überschuß von Kalilauge und äthert sofort aus, so wird der Äther noch gelb gefärbt, aber bei weitem nicht so intensiv wie im Falle des Handelsproduktes, und durch Eindampfen oder Krystallisation resultieren etwa rosa angefärbte Carbinolbasen mit etwas niedrigerem Schmelzpunkt. Es ist demnach der in der Arbeit von Noelting und Philipp erwähnte, bei 182° schmelzende und als Carbinol angegebene Körper kein reines Carbinol des Hexamethylvioletts. Wahrscheinlich ist das bei 191—194° schmelzende Rohprodukt ein Gemisch des Hexacarinols mit etwas Pentamethylimid-Base gewesen, die braun gefärbt ist und sich mit brauner Farbe in Benzol und Äther löst. Beim Stehen dürfte sich diese hydratisiert haben und in das farblose Pentamethyl-carbinol übergegangen sein. Dasselbe ist von O. Fischer¹⁾ nur als Acetylverbindung erhalten und in freiem Zustande bis jetzt noch nicht bekannt. Daß das Gemisch des reinen Hexacarinols mit etwas von diesem Pentacarinol niedriger schmilzt, kann nicht verwundern.

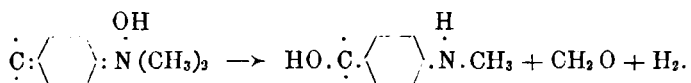
Nach den eben erwähnten und den noch in der Folge zu verzeichnenden Resultaten dürften die Basen der Triphenyl- und Diphenylnaphthyl-methan-Farbstoffe in zwei farblosen Formen existieren, einer Carbinol-Form, durch Fällen mit Kalilauge und einer Carbinolamid-Form, durch Fällen mit Ammoniak.

Alle Farbstoffe, welche eine nicht völlig substituierte Aminogruppe enthalten, geben mit Alkalien chinoide Iminobasen, welche sich durch Wasserabspaltung bilden, gefärbt sind und sich mit charakteristischer intensiver Farbe in den organischen Lösungsmitteln lösen. Für die in der Aminogruppe gar nicht substituierten, z. B. Fuchsin, findet nach v. Baeyer und Villiger leicht Polymerisation statt. Bei den in der Aminogruppe monomethylierten, äthylierten, phenylierten Farbstoffen sind die Basen beständiger, am beständigsten sind sie in der Diphenyl-naphthyl-Reihe.

Wir haben schon erwähnt, daß bei der Synthese des Krystallvioletts von dem Phosphoroxychlorid herrührende Salzsäure eine Methylgruppe abspaltet und die so entstandene Pentaverbindung nur sehr schwierig zu entfernen ist. Allein sehr häufiges Umkrystallisieren ergab uns schließlich ein reines Produkt, welches durch Acetylierung nur noch eine äußerst schwache grüne Zone ergab. Es war daher

¹⁾ B. 16, 2909 [1883].

auch interessant, mit diesem Produkt, vergleichend mit gewöhnlichem Krystallviolett den von uns früher beschriebenen Versuch der Ätherfärbung in Gegenwart eines großen Überschusses Alkali zu wiederholen. Unter Eiskühlung wurden Lösungen der beiden Produkte mit viel Alkali versetzt und sofort mit Äther extrahiert; im Falle des gewöhnlichen Krystallvioletts resultierte eine intensive Braunfärbung, die mit der Zeit verschwindet, bei dem reinen nur noch eine schwache Gelbfärbung, die nach und nach verschwand. Die Ätherfärbung rührt zweifellos von Penta-imidbase her, die sich allmählich zum Carbinolhydratisiert. Auf dieselbe Weise erklären die Ätherfärbung auch Baeyer und Homolka¹⁾, glauben aber, daß diese Pentaverbindung von der Einwirkung der Lauge auf das Molekül herrühre, wobei gleichzeitig Reduktion eines Teiles des Farbstoffes stattfände, also nach dem Schema:



Wir fällten nun auch reines Krystallviolett mehrere Male mit Lauge und konnten konstatieren, daß die Ätherfärbung etwas zunahm und die auskrystallisierten Produkte einen niedrigeren Schmelzpunkt aufwiesen. Somit scheint auch die von Baeyer und Homolka angegebene Entmethylierung stattzufinden, aber der Hauptsache nach wird sie wohl schon bei der Kondensation durch die Salzsäure verursacht. Fällt man reines Krystallviolett ohne Überschuß von Alkali oder mit Ammoniak unter Eiskühlung oder mit Trimethylamin, so findet überhaupt keine Ätherfärbung statt.

Dies alles zeigt zur Genüge, daß diese Ätherfärbung nur auf Verunreinigungen mit gefärbter Imidbase zurückzuführen ist, welche dann auch den Schmelzpunkt erniedrigten. Bei den bei 0° unter Eiskühlung ausgeführten Versuchen macht man stets folgende Wahrnehmung: Trotz großen Überschusses an Alkali bleibt die violette Farbe der Lösung eine geraume Zeit bestehen, und erst allmählich scheidet sich daraus die Carbinolbase ab (von den Spuren gebildeter Penta-imidbase stets etwas rosarot angefärbt). Noch viel langsamer ist die Umwandlung, wenn man einen Überschuß von Trimethylamin verwendet; ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich mit diesem Agens die Ausfällung erst nach einigen Minuten. Es existieren daher, wie schon Hantzsch und seine Mitarbeiter durch ihre Leitfähigkeitsbestimmungen bewiesen haben, Ammoniumbasen; diese sind aber ätherunlöslich, und ihre wäßrigen Lösungen sind wie die Farbsalze selbst gefärbt. Noch viel beständiger in Gegenwart von Tri-

¹⁾ A. 372, 115 [1909].

methyamin ist die Farbbase des Naphthoblau, auf die wir noch später zurückkommen werden.

Die Spuren Pentaammoniumverbindung werden von der Lauge unter Wasserabspaltung in die Pentaimidbase verwandelt, welche sich gefärbt im Äther löst. Ammoniak im Überschuß dagegen wirkt nicht wasserabspaltend, sondern liefert die Aminbase und gibt daher keine Ätherfärbung. Es ist dies nicht etwa ein Einzelfall bei Krystallviolett, sondern mit Ausnahme der drei Farbstoffe Viktoriablau B, Nachtblau und α -Naphtholblau gelang es uns, überall die Carbinolamide in krystallisierter, analysenreiner Form zu erhalten. Wenn bis jetzt dieser Unterschied von Kalilauge und Ammoniak nicht beobachtet wurde, so ist es wohl nur dem Umstande zuzuschreiben, daß das Carbinol und Carbinolamid ungefähr denselben Kohlenstoff- und Wasserstoff-Prozentgehalt aufweisen und sich nur im Stickstoffgehalt unterscheiden; hier freilich beträgt der Unterschied einige Prozente. — Zur Darstellung der Carbinolamide wendeten wir folgende Arbeitsweise an, die sich von derjenigen von Villiger und Kopetschni etwas unterscheidet:

Man löst den Farbstoff in verdünnter Essigsäure und gießt die heiße Farbstofflösung in kaltes, konzentriertes Ammoniak, läßt noch einige Stunden mit einem großen Überschuß an Ammoniak stehen, filtriert und trocknet.

Im allgemeinen sind die Carbinolamide etwas schwerer löslich wie die entsprechenden Carbinole und zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus. Gegen Säuren sind sie etwas beständiger wie die Carbinole; sie lösen sich in der Kälte farblos auf und gehen beim Erwärmen unter Abspaltung von Ammoniak in die gefärbten Salze über. — Krystallviolett-carbinolamid wandelt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln allmählich in das Carbinol um, so z. B. aus einem Gemische von Alkohol und wäßriger Kalilauge. (Ausnahmsweise wirkt Alkohol auf die Krystallviolettbase nicht veresternd ein.)

Durch drei Krystallisationen sinkt der Stickstoffgehalt von 14.29% auf 11.37% (theoretisch 10.80%), und der Schmelzpunkt steigt von 185° auf 195°.

Eine vollständige Umwandlung von Carbinolamid in Carbinol, welche zu gleicher Zeit noch zur Ammoniak-Bestimmung dienen kann, erzielt man, wenn man das Carbinolamid in verdünnter Säure löst, zur Abspaltung des Ammoniaks kurze Zeit erhitzt, diese Lösung in verdünnte Kalilauge tropfen läßt und sodann das Ammoniak überdestilliert und in titrierter Säure auffängt.

2.808 g Rohcarbinolamidbase vom Schmp. 183°, aus welcher 0.1230 g Ammoniak erhalten werden sollten, verbrauchten 34.40 ccm $\frac{1}{5}$ -Salzsäure, entsprechend 0.1170 g NH_3

Ber. NH_3 4.38. Gef. NH_3 4.17.

Die ausgefällte Carbinolbase, abfiltriert und getrocknet, schmolz bei 194–195°. Auch qualitativ läßt sich das Ammoniak leicht nachweisen; man löst die Carbinolamidbase in verdünnter Säure, erhitzt, fällt mit Lauge, filtriert und setzt Neßlersches Reagens hinzu. Nach der Publikation von Villiger und Kopetschni haben wir auch die Bestimmungsmethode derselben mit gutem Erfolge wiederholt.

Äthylviolett (Hexäthyltriamino-triphenylcarbinol).

Dieser Farbstoff wird nach dem D. R.-P. Nr. 26016 und 29943 dargestellt und ist bis jetzt wissenschaftlich noch nicht untersucht worden. Zu einer Synthese wurden zwei verschiedene Kondensationen vorgenommen:

1. 10 g Tetraäthyldiamino-benzophenon, 30 g Diäthylanilin, 10 g Phosphorychlorid:

2. 10 g Tetraäthyldiamino-benzophenon, 10 g Diäthylanilin, 8 g Phosphorychlorid, 20 ccm Benzol wurden während 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und wie für Krystallviolett weiter behandelt. Es resultiert eine rosa angefärbte Base, welche in beiden Fällen stark pentaäthyl-haltig ist; jedoch auch hier erwies sich ein großer Überschuß an Diäthylanilin als vorteilhafter. Die Grünprobe und Ätherprobe zeigten nämlich für die erste Kondensation weniger Pentaprodukt. Die verunreinigende Imidbase scheint viel beständiger zu sein wie die entsprechende Methylverbindung.

Das mit Lauge gefällte Carbinol muß mehrmals aus Äther umkrystallisiert werden, um zu einem farblosen Produkte von konstantem Schmp. 136–137° zu gelangen. Viel schneller geht die Reinigung durch Krystallisation aus Ligroin (50–100°) vor sich.

0.1665 g Sbst.: 13.60 ccm N (16°, 752 mm). — 0.1877 g Sbst.: 15.30 ccm N (16°, 749 mm).

$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 8.88. Gef. N 9.37, 9.31.

Versucht man, das Carbinol aus Alkohol umzukrystallisieren, so wird es zum Teil veräthert, und das Gemisch schmilzt konstant bei 110–111°. Zur Darstellung des reinen Äthyläthers wurden 5 g Äthylviolett-chlorhydrat in 50 ccm Äthylalkohol gelöst und 20 ccm Natriumäthylat von 5% zugefügt. Es findet sofort Entfärbung statt, und es fällt ein grauweißes Pulver aus, das aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bei 127–128° schmilzt.

0.1294 g Sbst.: 9.90 ccm N (16°, 750 mm).

$\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.75.

Eine Mischprobe von Carbinol und Carbinoläther ergab den Schmelzpunkt von 110—111°.

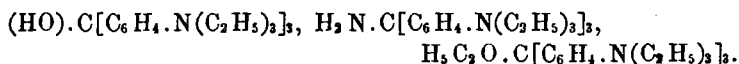
Die Darstellung des Carbinolamids des Äthylvioletts macht einige Schwierigkeiten. Die Entfärbung einer Äthylviolett-Lösung durch Ammoniak findet zwar ebenso rasch statt wie bei Krystallviolett, nur fällt das Carbinolamid ölig aus. Um es nun rein zu erhalten, erhitzt man die Lösung längere Zeit mit einem großen Überschuß von Ammoniak und läßt den öligen Niederschlag mehrere Tage in der Flüssigkeit stehen.

Er wird dann allmählich amorph und grau und krystallisiert leicht aus Ligroin in feinen, farblosen Nadeln. Durch mehrere Krystallisationen gelangt man zum konstanten Schmp. 141.5—142.5°. Äthylviolett-carbinolamid ist in Äther und Benzol leicht löslich, weniger in Ligroin.

0.1675 g Sbst.: 17.60 ccm N (19°, 742 mm). — 0.1542 g Sbst.: 16.40 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{31}H_{41}N_4$. Ber. N 11.87. Gef. N 11.73, 11.67.

Die Konstitutionsformeln der drei hier beschriebenen Körper sind natürlich:



Viktoriablau B und Nachtblau.

Diese beiden Farbstoffe werden bekanntlich aus Michlerschem Keton, Phosphoroxychlorid und Phenyl- bzw. *p*-Tolyl- α -naphthylamin dargestellt. Die Farbbase des ersteren ist von Nathanson und Müller¹⁾ dargestellt, aber nur in unreiner Form erhalten worden. Sie beschreiben dieselbe als ein ziegelrotes Pulver, das bei 95° schmilzt und der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ entspricht. In reinem Zustande ist aber die Base sehr schön krystallisiert. Wir erhielten sie zunächst aus technischen Produkten, die uns in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zur Verfügung gestellt wurden. Die Basen bildeten aus Benzol krystallisiert schöne dunkelblaue kupferglänzende Tafeln, deren Schmelzpunkte bei 232—234° bzw. 236—237° lagen, aber durch mehrfaches Umkrystallisieren auf 246—248° gebracht werden konnten. Weiter stellten wir uns selbst aus ganz reinem Michlerschem Keton und Phenyl- α -naphthylamin die Base dar und erhielten sie vom Schmp. 247—249°, der durch wiederholtes Umkrystallisieren sich nicht mehr änderte.

¹⁾ B. 22, 1890 [1889].

Zur Darstellung des Viktoriablauf B verfährt man am besten in folgender Weise:

27 g Michlersches Keton (1 Mol.) und 22 g reines Phenyl- α -naphthylamin (1 Mol.) werden in 100–150 ccm Benzol eingetragen, am Rückflußkühler erhitzt, tropfenweise mit 20 g (ca. $1\frac{1}{2}$ Mol.) Phosphororychlorid versetzt und ca. 8–10 Stunden gekocht. Man läßt erkalten, gießt das Benzol ab, erhitzt den zuerst schmierigen Rückstand mit Wasser, bis er fest geworden ist und krystallisiert ihn schließlich aus 50-prozentigem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure um. Aus dem Chlorhydrat wird die Base mit Natronlauge gewonnen und aus Benzol umkrystallisiert. Die Base ist sehr schwer verbrennlich und bei den ersten Analysen erhielten wir stets Zahlen, die zwischen den für die Formeln $C_{33}H_{33}N_3O$ und $C_{33}H_{31}N_3$ berechneten lagen. Mischt man dieselbe jedoch mit Bleichromat, so erhält man scharf auf die letztere Formel stimmende Resultate.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1392 g Sbst.: 0.4333 g CO_2 , 0.0832 g H_2O . — II. 0.1574 g Sbst.: 0.4890 g CO_2 , 0.0953 g H_2O . — 0.1803 g Sbst.: 14.80 ccm N (16° , 732 mm). — 0.1978 g Sbst.: 15.80 ccm N (16° , 733 mm).

$C_{33}H_{31}N_3$. Ber. C 84.43, H 6.61, N 8.96.

Gef. » 84.89, 84.72, » 6.64, 6.72, » 9.17, 8.93.

Es liegt also nicht, wie Nathanson und Müller es annehmen, das Carbinol, sondern die um ein Molekül Wasser ärmere Imidbase vor. Das Carbinol, der Carbinoläther oder eine dem Amid des Krystallviolett analoge Amidbase zu erhalten, wollte uns bis jetzt in keiner Weise gelingen. Wir erhielten immer nur das Imid, für welches man wohl die Formel $C_6H_5.N:C_{10}H_6:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]$, mit Sicherheit annehmen darf, denn beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Michlersches Keton und Phenyl- α -naphthylamin. Die Imidbase bildet aus Benzol krystallisiert prachtvolle prismatische Tafeln von dunkelvioletter Farbe. Sie löst sich schwer in Äther, leichter in Benzol und seinen Homologen mit rotbrauner Farbe. In Wasser ist sie unlöslich.

Durch Reduktion erhält man eine bei 167 – 168° schmelzende Leukobase, die schon früher beschrieben wurde¹⁾.

Die Base des Nachtblaus, aus technischen Produkten erhalten, schmolz bei 195 – 200° . Aus selbst dargestelltem reinem Produkt erhielten wir sie dagegen bei 219 – 220° schmelzend. Auch diese Verbindung ist sehr schwer verbrennlich.

I. 0.1403 g Sbst.: 0.4356 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — II. 0.1237 g Sbst.: 0.3846 g CO_2 , 0.0780 g H_2O . — 0.1628 g Sbst.: 12.80 ccm N (18° , 734 mm). — 0.1557 g Sbst.: 12.00 ccm N (16° , 740 mm).

¹⁾ B. 37, 1909 [1904].

$C_{31}H_{33}N_3$. Ber. C 84.68, H 6.83, N 8.69.
 Gef. » 84.68, 84.79, » 7.19, 7.00, » 8.72, 8.70.

Wie man sieht, stimmen auch hier die Zahlen genau auf die Imidbase. Es gelang uns ebensowenig wie beim Viktoriablauf B das Carbinol, den Carbinoläther oder die Amidbase zu erhalten.

Die Imidbase krystallisiert in rötlich dunkelvioletten prismatischen Tafeln; sie ist in Äther wenig, in Benzol und Homologen leicht mit rotbrauner Farbe löslich. Durch Reduktion erhält man die bei 193—194° schmelzende, bereits B. 35, 1904 [1902] beschriebene Leukobase. Die Analyse des schön krystallisierenden salzsauren Salzes ist ebendort S. 1913 mitgeteilt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. Die Imidbase ist zweifellos $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_6 : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, denn sie liefert durch Säurespaltung (H_2SO_4 1:3 bei ca. 110°, mehrtägiges Erhitzen), Michlersches Keton und Toly- α -naphthylamin.

α -Naphtholblau.

Mit diesem Namen wollen wir den aus Michlerschem Keton und α -Naphthol durch Kondensation mit Phosphoroxychlorid erhaltenen Farbstoff, das Tetramethyldiamino-naphthofuchson, abgekürzt bezeichnen.

Derselbe läßt sich nach dem D. R.-P. 31321 von Ewer und Pick unschwer, aber mit nicht gerade sehr guten Ausbeuten erhalten, denn bei der völligen Reindarstellung treten nicht unerhebliche Verluste ein.

Es ist selbstverständlich, daß man ganz reines, von β -Naphthol freies α -Naphthol anwenden muß, andernfalls erhält man als Nebenprodukt den grünen β -Naphthol-Farbstoff, der sich von dem α -Derivate nur sehr schwer trennen läßt. Aber auch mit ganz reinem α -Naphthol nach den Vorschriften des Patentes dargestellt, sind die Produkte stets schmierig und färben schmutzig blaugrün. Sie enthalten neben dem Hauptprodukte kompliziertere Phosphorsäureester, aus der Hydroxylgruppe des α -Naphthols gebildet, welche nur sehr schwierig von heißer Lauge verseift werden. Diese Ester färben tannierte Baumwolle grün. Am besten arbeitet man folgendermaßen:

27 g Michlersches Keton, 16 g α -Naphthol, 50 ccm Benzol werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, mit 25 g Phosphoroxychlorid tropfenweise versetzt und dies Gemisch während 11—12 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, die tiefblaue Schmelze in verdünnter Essigsäure gelöst, und diese Lösung in heiße 20-prozentige Natronlauge gegossen. Die so gefällte Base ballt sich zu kompakten Klumpen zusammen, welche nach dem Erkalten leicht pulverisiert werden können. Sie wird auf Tontellern getrocknet, und dann mit Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten filtriert. Die verunreinigenden Phosphorsäureester ver-

bleiben größtenteils in der alkalischen Lösung. Man wiederholt die Alkalifällung noch ein zweites Mal, trocknet die so erhaltene Base nun scharf und extrahiert in einem Soxhlet-Apparat mit Benzol. Aus den Benzolextrakten krystallisiert dann die Base in dunkel gefärbten Prismen mit grünem Metallglanz vom Schmp. 266—270°.

Sie ist löslich in Äther, Benzol, Nylol mit rein roter Farbe. Die Analysen ergaben folgende Resuataate:

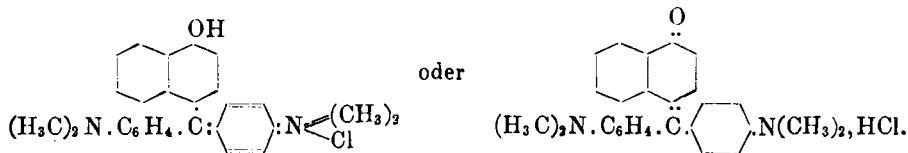
I. 0.1429 g Sbst.: 0.4328 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 9.90 ccm N (15°, 736 mm). — II. 0.1392 g Sbst.: 0.4201 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1339 g Sbst.: 8.25 ccm N (16°, 756 mm).

C₂₇H₂₆N₂O. Ber. C 82.24, H 6.60, N 7.10.

Gef. » 82.60, 82.31, » 6.70, 6.69, » 7.01, 6.92.

In Salzsäure löst sich das α -Naphtholblau mit blauer Farbe, die durch Zusatz von überschüssiger konzentrierter Säure in rot übergeht. Das Chlorhydrat krystallisiert in grünen, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Mit Platinchlorid erhält man ein unlösliches, schwärzliches Doppelsalz.

Für die Salze kommen 2 Formeln in Betracht, je nachdem man annimmt, daß die chinoidale Bindung in einem der Benzolkerne oder im Naphthalinkern vorhanden ist.



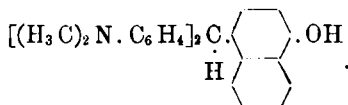
Da man wohl annehmen darf, daß bei der Behandlung des Moleküls mit Säuren die Spaltung an der chinoiden Stelle stattfindet, so würde im ersten Falle Oxynaphthyl-dimethyldiaminophenyl-keton und Dimethylanilin, im zweiten dagegen α -Naphthol und Michlersches Keton entstehen. Der Versuch hat in diesem letzteren Sinne entschieden; durch mehrtägiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure erhält man die beiden letztgenannten Produkte.

Auch hier gelang es uns bis jetzt nicht, die farblosen Modifikationen zu fassen; alle Versuche zur Darstellung des Carbinols, des Carbinoläthers oder Carbinolamids scheiterten. Diese chinoidale Base ist sehr beständig; Ammoniak und Diäthylamin, selbst unter Druck, sind ohne jede Einwirkung, und es gelang nicht, die entsprechenden Aminoverbindungen zu erhalten, während ja in der Benzolreihe diese Reaktion ziemlich glatt von statten geht.

Leicht jedoch gelingt die Acetylierung; es genügt, die Base mit einem geringen Überschuß Acetanhydrid auf dem Wasserbade zu er-

wärmen, um sie in ihr grün färbendes Acetylderivat umzuwandeln; man braucht hier zur Acetylierung weder wasserfreies Natriumacetat noch konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden.

Durch Reduktion erhält man die entsprechende Leukobase. Man löst die gut krystallisierte Base in Essigsäure auf, fügt Zinkstaub hinzu, bis die Lösung entfärbt ist und fällt mit Ammoniak. Diese Roh-Leukobase krystallisiert leicht aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch in gut definierten Prismen vom Schmp. 187—188°.



Dieselbe Verbindung erhält man durch Kondensation des Michlerschen Hydrols mit α -Naphthol:

13 g Michlersches Hydrol, 13 g α -Naphthol, 13 g konzentrierte Salzsäure wurden in einem Rundkolben auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Man extrahiert nach dem Erkalten die saure Lösung mit Äther, um unangegriffenes Naphthol zu entfernen, und fällt wie oben mit Ammoniak. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin resultiert schließlich ein bei 188.5—189° schmelzender, in farblosen Prismen krystallisierender Körper, der mit dem obigen identisch ist (Mischprobe).

Die Analyse ergab für das Reduktionsprodukt:

0.1403 g Sbst.: 0.4202 g CO₂, 0.0887 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 8.80 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1112 g Sbst.: 7.30 ccm N (15°, 754 mm).

C₂₇H₂₈N₂O. Ber. C 81.82, H 7.07, N 7.07.

Gef. » 81.68, » 7.02, » 7.58, 7.59.

Für das Kondensationsprodukt:

0.1398 g Sbst.: 0.4197 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 9.80 ccm (14°, 754 mm).

Gef. C 81.88, H 7.07, N 7.35.

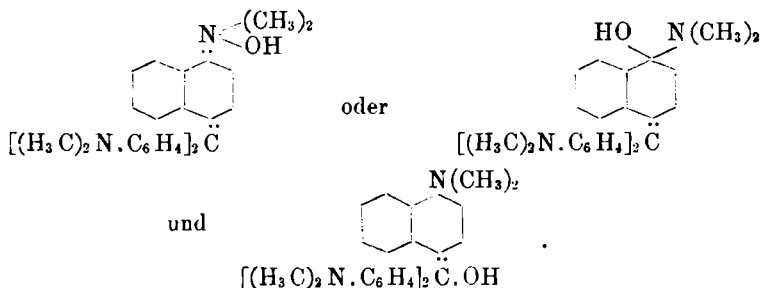
Die Leukobase ist in Säuren leicht löslich. In essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert, ergibt sie ein grünstichiges Blau; aber mit Chloranil in der Kälte langsam, in der Wärme ziemlich schnell ein schönes Blauviolett, das genau wie das aus Keton und Naphthol erhaltene färbt.

Naphthoblau.

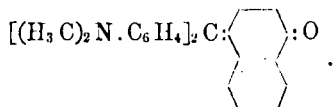
Beim Aufarbeiten der Schmelze aus Michlerschem Keton mit Dimethyl- α -naphthylamin erhielten Noelting und Philipp¹⁾ zwei Basen, eine gefärbte, bei 260—261° schmelzende und eine weiße. Sie

¹⁾ B. 41, 580 [1908].

hielten die gefärbte für die Ammoniumbase oder das Chinol und die weiße für das mit diesem isomere Carbinol.

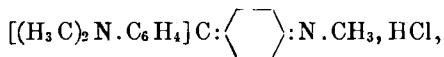


Eine erneute Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse hat nun ergeben, daß diese Auffassung eine irrthümliche ist. Die weiße Base ist in der That das Carbinol, wie damals angegeben; die gefärbte ist dagegen weder die Ammoniumbase noch das Chinol, sondern die aus diesem durch Abspaltung von Dimethylamin entstehende sauerstoffhaltige Verbindung, dieselbe, die man auch aus Michlerschem Keton und α -Naphthol erhält.



Ein genauerer Vergleich mit der aus α -Naphthol erhaltenen Verbindung und erneute Analysen lassen darüber keinen Zweifel. Die früher zu niedrig gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Zahlen dürften in der sehr schweren Verbrennlichkeit der Substanz ihre Erklärung finden. Die Verbindung leitet sich von dem von Zaleska-Mazurkiewicz und Bistrzycki¹⁾ dargestellten Naphthofuchson, durch Eintritt zweier Dimethylaminogruppen ab.

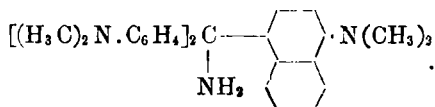
Bei der Kondensation von Michlerschem Keton mit selbst dem reinsten Dimethyl-naphthylamin wird immer eine gewisse Menge Pentamethylderivat,



neben dem hexamethylierten erhalten. Da dasselbe als Chlorhydrat recht schwer löslich ist, läßt es sich von dem sehr leicht löslichen salzsauren Naphthoblau ohne Schwierigkeit trennen. Wir haben hier also eine ähnliche Abspaltung von Methyl unter dem Einfluß des Phosphoroxychlorids bezw. der Salzsäure, wie bei der Darstellung des

¹⁾ B. 45, 1429 [1912].

Krystallviolets. Wenn man bei der Aufarbeitung der Naphthoblau-Schmelze jede Temperaturerhöhung vermeidet, so läßt sich die Bildung des Naphthofuchsons auf ein Minimum reduzieren, während andererseits, wenn man die Lösung des Chlorhydrats in überschüssiges heißes Alkali tropfenweise einfließen läßt, die Überführung in die sauerstoffhaltige Verbindung eine sozusagen vollständige ist. — Behandelt man die Naphthoblau-Schmelze mit Ammoniak statt mit Ätzkali, so erhält man, wie bei den reinen Triphenylmethan-Abkömmlingen, die Aminobase, das Carbinolamid:



Wir gehen jetzt zur Beschreibung unserer Versuche über.

Bei den früheren Darstellungen der Naphthoblau-Base hatten wir nach dem Lösen der Schmelze in Salzsäure sofort gefällt. Als wir jedoch einmal die salzsaure Lösung von einem Tage zum anderen stehen gelassen hatten, bemerkten wir, daß sich eine gewisse Menge grüner, schwer löslicher Krystalle ausgeschieden hatte. Dieselben erwiesen sich als das Chlorhydrat des Pentamethyl-triaminonaphthyl-diphenyl-carbinols. Wir glaubten zuerst, daß das von uns verwendete Dimethyl-naphthylamin etwas der Monoverbindung enthalten hatte. Dies war jedoch nicht der Fall. Verschiedene Versuche, bei denen wir die Lösung der Rohschmelze in verdünnter Salzsäure längere Zeit im Kältegemisch stehen ließen, ergaben stets die Anwesenheit der Pentaverbindung und zwar bildet sich um so weniger derselben, als die bei der Kondensation angewandte Menge des Dimethylnaphthylamins größer ist. Günstige Verhältnisse, um die Bildung derselben zu vermeiden, sind die in erster Linie in unserer früheren Arbeit angegebenen; 10 Tle. Keton auf 25 Tle. Base. Die gefärbte Base wird aus der gefällten Rohbase am besten durch Krystallisation aus Xylol bezw. Benzol isoliert. Wir erhielten nach mehrfachem Umkrystallisieren einen Schmp. von 264—266°.

Die Analyse ergab auf die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ stimmende Zahlen.

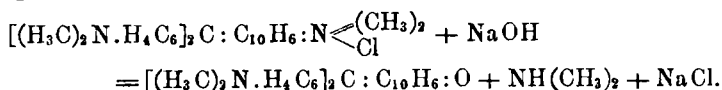
0.1486 g Sbst.: 0.4486 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.2148 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 741 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 82.24, H 6.60, N 7.10.

Gef. » 82.33, » 6.49, » 7.086.

Durch Reduktion entsteht eine Leukobase, die bei 188—189° schmilzt und mit derjenigen des α -Naphtholblau gemischt keine Schmelzpunkts-Depression zeigt. Mit Acetanhydrid erwärmt, ergibt die Farbbase ein Grün, genau wie diejenige aus Michlerschem Keton und α -Naphthol.

Es ist demnach zweifellos, daß bei der Einwirkung des Alkalis auf das Naphthoblausalz die Reaktion teilweise nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Dementsprechend macht sich auch der Geruch nach Dimethylamin bemerkbar.

Die Bildung des Naphthofuchsons kann man fast vollständig verhindern, wenn man bei der Neutralisation jede Temperaturerhöhung vermeidet. Man arbeitet am besten folgendermaßen:

Die Rohschmelze wird in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und alsdann während etwa 24 Stunden in eine Mischung von Eis und Kochsalz gestellt. Das Pentaderivat krystallisiert aus und wird abfiltriert. Die saure Lösung wird alsdann andauernd 8—10-mal mit Benzol ausgeschüttelt. Das überschüssige Dimethyl-naphthylamin, das nur sehr schwache basische Eigenschaften besitzt, wird auf diese Weise vollständig von dem Benzol aufgenommen, in welches auch eine kleine Menge Farbstoff übergeht. Die wäßrige Flüssigkeit wird dann unter Eiskühlung mit Alkali versetzt, wobei das Carbinol fast weiß ausfällt. Zur Reinigung wird dasselbe aus Ligroin, in welchem das Fuchson ganz unlöslich ist, umkrystallisiert.

Die Reinheit wurde durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert:

0.188 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 747.5 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 9.51. Gef. N 9.31.

Behandelt man die wie oben mit Benzol extrahierte Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen weißen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 158—160° schmilzt. Durch vier- oder fünfmalige Krystallisation steigt der Schmelzpunkt auf 173—175°. Die Analyse zeigte, daß derselbe nicht das Carbinol, sondern das Carbinolamid ist:

0.1505 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.1067 g H_2O . — 0.1510 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1945 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 740 mm). — 0.1388 g Sbst.: 16 ccm N (25°, 742 mm). — 0.1652 g Sbst.: 18.9 ccm N (25°, 742 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_4$. Ber. C 79.45, H 7.72, N 12.78.

Gef. » 79.73, » 7.88, » 12.81, 12.66, 12.49, 12.40.

Wird in diesem Carbinolamid nach der Methode von Villiger und Kopetschni das Ammoniak bestimmt, so erhält man die richtigen Zahlen:

0.811 g Sbst.: 16.8 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure. — 1.0704 g Sbst.: 24.1 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure.

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_4$. Ber. NH_3 3.8. Gef. NH_3 3.5, 3.82.

Um uns darüber Rechenschaft zu geben, bis zu welchem Grade die Abspaltung von Dimethylamin aus dem Naphthoblau unter der

Einwirkung von heißem Alkali stattfindet, haben wir folgende Versuche ausgeführt:

0.811 g des reinen Carbinols wurden in Säure gelöst, die Flüssigkeit mit Alkali versetzt, zum Kochen erhitzt und das überdestillierte Dimethylamin in titrierter Säure aufgefangen. Es wurden 4.2 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ neutralisiert, was einer Dimethylamin-Menge von 2.3% entspricht. Da das Naphthoblau, Molgew. 439, 45 Tle. Dimethylamin, d. h. 10.25% liefern kann, so waren demnach 22.4% der Gesamtmenge in das α -Naphtholblau übergeführt worden. Die ausgeschiedenen Basen wurden nun wieder in Säure gelöst, mit Alkali übersättigt und das Dimethylamin wiederum aufgefangen. Es entsprachen 3.1 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ 1.65% Dimethylamin, d. h. 16% α -Naphtholblau. Bei drei weiteren analogen Behandlungen resultierten weitere 9.9 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ entsprechend 5.45% Dimethylamin, d. h. 53.1% α -Naphtholblau. Im ganzen waren auf diese Weise 9.4% Dimethylamin abgespalten worden. Die ausgeschiedene Rohbase war krystallinisch und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 262—264° sehr annähernd dem des reinen α -Naphtholblaus 266—268°.

Andererseits lösten wir 0.876 g Carbinol in Säure, ließen die Lösung tropfenweise in siedendes Alkali fließen und fingen wie bei den anderen Versuchen das Dimethylamin in $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure auf. Es neutralisierte 17.8 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ entsprechend 9.1% Dimethylamin. Da die theoretische Menge gleich 10.2% ist, so sind also 89.2% des Naphtholblaus in Naphthofuchson-Derivat übergeführt worden. Die leichte Dimethylamin-Abspaltung ist für das Dimethyl-naphthylamin charakteristisch. Nitroso-dimethyl-naphthylamin liefert z. B. viel leichter Nitrosonaphthol als Nitroso-dimethylanilin Nitrosophenol.

Der zweite Versuch zeigt, daß die Dimethylamin-Abspaltung besonders dann glatt geht, wenn das Alkali auf die entstehende Ammoniumbase einwirkt, bevor dieselbe Zeit, hat sich in das Carbinol umzulagern. Wir stellten noch einen weiteren Versuch an, in welchem wir fertiges Carbinol mit alkoholischem Kali destillierten; die abgespaltene Menge Dimethylamin betrug hier nach 20 Minuten nur etwa 10% der theoretischen.

Hrn. J. Reichardt, der uns bei einigen der hier beschriebenen Versuche tatkräftig unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

Mülhausen i. E., Chemieschule.