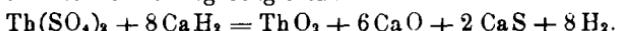


tion mit Calciumhydrid entstehende Wasserstoff die Masse auf und schützt sie gerade während der Periode der höchsten Temperatur vor Rückoxydation.

Die Reaktion ist bezüglich der Reduktion von Sulfaten einer allgemeinen Anwendung fähig. Eine große Anzahl von Sulfaten reagiert mit Calciumhydrid, einige Schwermetalle sogar unter Bildung von Metall. Zu erwähnen ist, daß manche Schwermetallsulfate, z. B. Bleisulfat, wenn man sie im Sinne der Gleichung $M^{II}SO_4 + 4CaH_2$ mischt, außerordentlich explosiv reagieren.

Besonderen Wert legen wir auf die Reduktion der Sulfate von Thor und Cer und anderer Metalle der seltenen Erden, weil deren Sulfide als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Metalle Bedeutung haben, und weil diese Sulfide nur sehr umständlich herzustellen sind. Es bedarf des Nachweises durch weitere Versuche, daß bei der autogenen Reduktion von Thor- und Cersulfat durch Calciumhydrid auch die entsprechenden Sulfide in guter Ausbeute entstehen, da ja die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß die Erdsulfate im Sinne dieser Gleichung reagieren:



Wir sind mit diesen Versuchen beschäftigt.

Chemisches Laboratorium der Universität Heidelberg.

294. F. Straus und A. Zeime: Über Farbvertiefung durch auxochrome Gruppen und Farben höherer Ordnung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ ist eine Arbeit von Jean Piccard: »Über Farben zweiter Ordnung erschienen, in welcher der Nachweis geführt wird, daß die alte Nietzkische Regel der chemischen Farbvertiefung durch Auxochrome von gelb nach grün einer Erweiterung bedarf; es wird dort gezeigt, daß es möglich ist, über das Grün binaus zu gelangen und es zu einem Gelb zu vertiefen. Piccard schlägt vor, diese Farben, in denen sich die erste Farbenfolge zu wiederholen scheint, als Farben höherer Ordnung zu bezeichnen und damit die äußere Ähnlichkeit der Erscheinung mit dem Wechsel der Interferenzfarben zum Ausdruck zu bringen.

¹⁾ S. 1843.

Ganz gleiche Vorstellungen, identisch auch in der aus der Physik der Interferenzfarben hergeholtene Bezeichnung, sind von uns bereits vor mehreren Jahren entwickelt worden und in der Dissertation des einen von uns niedergelegt, die ihre Folgerungen experimentell bestätigen sollte¹⁾. Die Art, wie wir diesen Beweis zu führen gedachten, stimmt ebenfalls mit dem Gedankengang von Piccard überein: es sollte die Farbvertiefung, die sich erfahrungsgemäß durch Einführung von Alkyl- und Arylresten für die Wasserstoffatome auxochrom wirkender Aminogruppen erzielen läßt, systematisch an einem bereits genügend tief gefärbten Ausgangsmaterial versucht werden, und auch wir wollten den Beweis nur als erbracht ansehen, wenn die Farben höherer Ordnung ausschließlich durch solche Veränderungen des Moleküls erzeugt waren, die in anderen Fällen bei schwächer gefärbten Muttersubstanzen die Stufen der normalen Vertiefungsskala zu durchlaufen gestatteten.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial schien uns das sogenannte Döbnersche Violett, der Farbstoff aus Diamino-triphenylmethan (I), der durch Methylierung in das noch recht blaustichige Malachitgrün, durch zweimalige symmetrische Einführung der Phenylgruppe in das bereits recht gelbstichig grüne Viridin (II) übergeht²⁾:

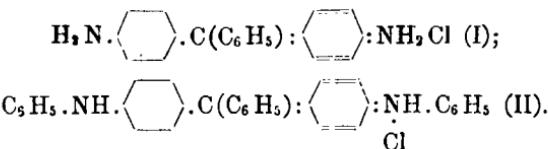
¹⁾ Vergl. A. Zeime: Über Farbvertiefung durch auxochrome Gruppen. Inaug.-Dissert. Straßburg 1913. Die wesentlichsten Sätze aus der Einleitung seien hier wörtlich zitiert: »Je mehr die Farbe sich dem Grün nähert, um so geringer scheint der Einfluß der Alkylierung zu werden. Rein grüne Nuancen, die über ein Blaugrün hinausgehen, sind daher nur bei solchen Farbstoffen zu erwarten, bei denen bereits die Muttersubstanz, also der Farbstoff mit nicht substituierten Aminogruppen, sehr tief, mindestens violett, gefärbt ist.«

»Tatsächlich steht die grüne Nuance am Ende der Skala der sogenannten Farbvertiefung. Da aber hierbei das Grün schließlich immer gelbstichiger wird, je weiter man in dieser Richtung vorzudringen vermag, drängt sich der Schluß auf, ob nicht eine weitere Farbvertiefung zu einem reinen Gelb führen müßte, also der gleichen Nuance, die am Anfang der Skala steht, und die auf diese zweite Weise künstlich erreicht als ein Gelb höherer Ordnung anzusprechen wäre, wenn es erlaubt ist, diesen Ausdruck aus der Physik der Interferenzerscheinungen hier zu übertragen.«

Die Arbeit ist bereits im Juli 1910 als Dissertation angenommen worden. Wenn wir jetzt im Anschluß an die schöne Arbeit von Piccard unsere Resultate publizieren, so möchten wir uns ausdrücklich dagegen verwahren, dies als eine Art Prioritätsreklamation betrachtet zu sehen; wir wären dazu um so weniger berechtigt, als sich die Drucklegung der Arbeit des Hrn. Zeime bis in dieses Jahr verzögert hatte.

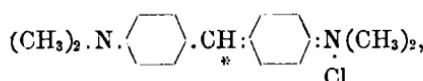
St.

²⁾ Auch die einfachen Indamine zogen wir nach ihrer Nuance als Ausgangsmaterial in Betracht, doch schienen uns die vorhandenen synthetischen Methoden zur Darstellung reiner Farbstoffe damals weniger geeignet.

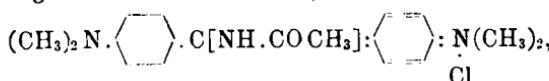


Unsere Wahl war nicht so glücklich wie die der merichinoiden Salze der *p*-Diamine des Benzols und Diphenyls durch Piccard, denen eine viel reichere Wandlungsfähigkeit eigen ist; die Darstellung eines gelben Farbstoffs der Malachitgrünreihe durch geeignete Veränderungen am Viridin-Molekül ist uns bis jetzt nicht gelungen, zudem gerade für aussichtsreichste Glieder die Synthese versagte. Dagegen möchten wir auf einige Beziehungen aufmerksam machen, für welche uns der von Piccard erbrachte Nachweis von Bedeutung zu sein scheint.

Unsere Überlegungen und Versuche sind seinerzeit dadurch angeregt worden, daß wir in dem Nachweis einer möglichen Farbvertiefung über Grün hinaus nach Gelb, wie er jetzt Piccard gelungen ist, den Schlüssel für die Stellung des gelben Auramins zu den blauen bis grünen Farbstoffen der Diphenyl- und Diamino-triphenyl-methan-Reihe zu sehen glauben und schließen sich an eine Arbeit des einen von uns an¹⁾, die sich mit dieser Frage beschäftigte. Die Farbstoffe sind dort zurückgeführt auf die rotstichig blauen Farbsalze des Tetra-methyldiamino-benzhydrols,



von dem sich rein blaue und grüne Farbsalze durch Ersatz des Wasserstoffs (*) gegen Cl, CN, C₆H₅ usw. ableiten; für das Auramin und die ihm an die Seite gestellten orangegelben Salze des Michlerschen Ketons wurde ein wesentlicher Unterschied darin gefunden, daß hier an Stelle des Wasserstoffs bzw. der ihn ersetzenden chromophoren Gruppen ausgesprochene Auxochrome, Hydroxyl- bzw. die Aminogruppe, getreten sind. Darin war bereits angedeutet, daß wir ihnen eine farbvertiefende Wirkung über das Grün hinaus nach dem Gelb des Auramins zuschrieben. Damit stimmt nun vorzüglich eine Beobachtung von Semper²⁾ überein, wonach die acetylierte Auraminbase rotstichig blaue Farbsalze liefert,



¹⁾ B. 43, 728 [1910].

²⁾ A. 381, 234 [1911].

die also in ihrer Nuance mit den erwähnten Farbsalzen des Tetramethyldiamino-benzhydrols (I) übereinstimmen; nur glauben wir hierfür eine ganz andere Deutung geben zu müssen. Die auxochrome Wirkung einer Aminogruppe wird erfahrungsgemäß durch Acylierung so gut wie vernichtet, so daß Kaufmann die Gruppe $\text{NH}(\text{CO.CH}_3)$. als schwächstes Auxochrom an die Spitze seiner Reihe stellt. Wenn also nach unserer Annahme die gelbe Farbe des Auramins in der chinoiden Formulierung mit der auxochromen Wirkung dieser Aminogruppe zusammenhängt, wird ihre Acetylierung genügen, um ihre Wirkung auszuschalten, d. h. das gelbe Auramin ungefähr auf die blaue Nuance der Muttersubstanz zurück zu schrauben; genau wie das Violett des tetramethylierten Fuchsins durch Einführung des Acetylrestes in die freie Aminogruppe auf das Grün des Malachitgrüns zurückfällt¹⁾ (vergl. später). Diesen Beziehungen kommt also durchaus nicht die einschneidende Bedeutung für die Formulierung des Auramins zu, die ibnen Semper zuschreibt²⁾, und es dürfte das verallgemeinert jetzt überhaupt für die bisher so auffallende Farbnuance des Auramins gelten³⁾.

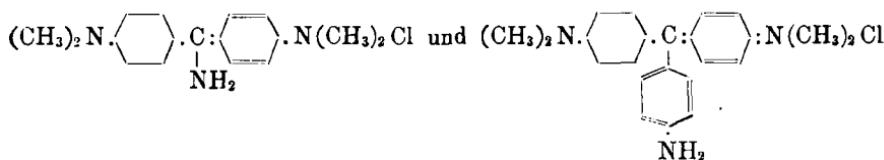
Dieser Versuch einer Erklärung für die Farbe des Auramins schließt aber weiterhin auch Beziehungen ein, die zwischen den Farbstoffen der Di- und Tri-phenylmethan-Reihe bestehen, und auf die unseres Wissens noch nicht in diesem Zusammenhang hingewiesen worden ist. Es ist auffallend, daß in der Fuchsin-Reihe die neu hin-

¹⁾ In diesem Falle von einer Farbvertiefung durch Einführung des Acetylrestes zu sprechen, wie dies Semper tut (l. c. S. 239), die übrigens nicht schwach, sondern da sie von Violett über Blau bis Grün führte, recht stark wäre, ist um so weniger berechtigt, als damit auch die Bildung grüner Chlor-methylate und grüner, mehrsäuriger Salze der methylierten Fuchsine als Farbvertiefung aufgefaßt würde. Auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen hat übrigens schon Nietzki (organische Farbstoffe) hingewiesen. Das Gemeinsame dürfte die Absättigung des dreiwertigen Stickstoffs sein, wie sie ja auch bei den Säureamiden in dem herabgesetzten Additionsvermögen zum Ausdruck kommt.

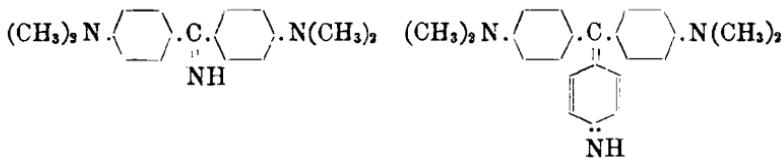
²⁾ Auch der Widerspruch, den Semper in der Farbvertiefung nach Orange findet, welchen das Auramin durch Methylierung bzw. Phenyllierung erleidet (l. c. S. 239) erledigt sich durch den Nachweis, daß die Acetylgruppe eben überhaupt nicht farbvertiefend wirkt. Der von Semper als Stütze seiner Anschauungen herangezogene Vergleich der Spektren ist unter diesem Gesichtspunkt nicht entscheidend, besonders solange das Fehlen von Banden im Ultrarot nicht nachgewiesen ist. Über die event. Bedeutung dieses Spektralbereichs für Farben höherer Ordnung stimmen wir mit Piccard überein.

³⁾ Vergl. hierzu Graebe, B. 32, 1681 [1899]; Nietzki, Organische Farbstoffe, 6. Aufl., S. 131; ferner Semper, l. c. S. 236.

zutretende auxochrome Aminogruppe die Farbe abzuschwächen scheint. Dem Döbnerschen Violett selbst entspricht das rötere Fuchsin, dem Malachitgrün das rotviolette Tetramethyl-fuchsins, das selbst durch Einführung von Phenyl in seine freie Aminogruppe nur bis zu einem reinen Blau vertieft wird. Umgekehrt bewirkt eine Ausschaltung dieser 3. Aminogruppe (durch Acetylierung oder durch Übergang des Stickstoffs in die fünfwertige Form, vergl. oben) eine ausgesprochene Farbvertiefung. Auch diese Unstimmigkeit verschwindet, wenn die Farben der Triamino-triphenylmethan-Reihe als Farben zweiter Ordnung erscheinen, und durch Farbvertiefung aus den entsprechenden Farbstoffen der Malachitgrün-Reihe hervorgegangen sind. Das grüne Malachitgrün geht durch Einführung der 3. Aminogruppe in das Rotviolett zweiter Ordnung des Tetramethyl-fuchsins über, wie das Blau der Farbsalze des Michlerschen Ketons in das Gelb des Auramins, das somit an den Anfang der Triamino-triphenylmethan-Farben zu setzen wäre; diese Analogie scheint besonders dann berechtigt, wenn man berücksichtigt, daß in dem einen Farbstoff die 3. Aminogruppe direkt, in dem andren durch eine konjugierte Kette, die des dritten Benzolkerns, an dem chinoiden System haftet:



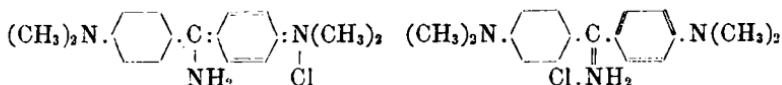
Hält man hierzu die bereits von Semper betonte Analogie der Auraminbase mit der sogen. Homolkaschen Base des Fuchsins¹⁾,



so rückt die vielumstrittene Konstitutionsfrage des Farbstoffs in ein eigenes Licht. Wir haben bisher die sogenannte chinoide Formel benutzt und uns an der Diskussion über die beiden in Frage stehenden Formeln, die wir übrigens auch durch das weitere, von Semper gesammelte Material nicht für eindeutig entschieden halten, nur insoweit beteiligt, als wir den Nachweis erbrachten, daß auch die chinoide Formulierung mit der Farbe des Auramins vereinbar ist.

¹⁾ l. c. S. 242.

Durch die oben entwickelten Beziehungen erscheint es überhaupt fraglich, ob zwischen beiden Formeln eine strenge Entscheidung getroffen werden kann: beide gehen durch Wanderung eines ionisierbaren Restes, Chlor bzw. Hydroxyl bei der gefärbten Base, und einfachen Bindungswechsel in einander über¹⁾,



und ihre Beziehung kommt auf die Frage hinaus, ob eine bestimmte und welche der drei Aminogruppen eines unsymmetrisch substituierten Fuchsins den Säurerest bindet. Danach behält die von uns versuchte Erklärung der Auramin-Nuance ihre Gültigkeit, selbst wenn der Nachweis einwandfrei gelingen sollte, daß bei Auramin-Abkömmlingen diese Bindung teils durch eine der an den Phenylkernen haftenden Aminogruppen (Farbsalze des Acetyl-auramins nach Semper), teils von der isolierten Aminogruppe (Auraminformel von Graebe) stattfindet.

Schließlich möchten wir noch zwei Fälle anderer Art anführen, wo uns eine derartige Farbvertiefung über Grün nach Gelb bereits verwirklicht scheint. Der eine liegt vor beim Nitroso-benzol, das, selbst als monomolekulare Verbindung blaugrün, durch Einführung einer dimethylierten Amidogruppe in das rein grüne Nitroso-dimethylanilin übergeht. Das *p*-Nitroso-diphenylamin löst sich in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln²⁾ mit einer Farbe, die man als grünstichiges Gelb bezeichnen kann; das Pulver der blauen Oberflächenfarbe zeigenden Krystalle ist braungelb. Der andre Fall betrifft das Tetramethyldiamino-thiobenzophenon³⁾), dem als Muttersubstanz das blaue Thio-benzophenon⁴⁾ entspricht: das Pulver ist orangerot; ebenso gefärbt sind die Lösungen in Alkohol, Aceton und Chloroform⁵⁾.

¹⁾ Vergl. Baeyer, A. 354, 164 [1907].

²⁾ Die alkoholische Lösung ist orange, enthält aber wohl ein Additionsprodukt. Über ähnliche Beobachtungen beim *p*-Nitroso-*p*-phenyl-anisidin vergl. Willstätter, B. 42, 4139 [1909].

³⁾ B. 28, 2877 [1895].

⁴⁾ B. 20, 1731 [1887].

⁵⁾ In Benzol und Schwefelkohlenstoff tritt intensiver roter Dichroismus auf: die Lösungen erscheinen in der Durchsicht grünlichgelb. Der Verdunstungsrückstand, z. B. auf Filterpapier, ist rein orange. Eisessig löst grünblau, offenbar unter Salzbildung mit den Aminogruppen, die damit als Auxochrome wegfallen.

fallende Schmieren ab. Die alkoholische Lösung wird von dem unlöslichen Harz abgegossen und wie üblich auf Rohchlorid verarbeitet, das zunächst teilweise ölig ausfällt; man vollendet die Fällung durch Zugabe von heißem Wasser und gießt heiß von dem Öl ab, das noch zweimal mit verdünnter warmer Salzsäure auszuziehen ist.

Grün-metallisch glänzende Nadelchen aus Methylalkohol; schwer löslich in Aceton. Schmp. ca. 285°.

Pikrat: War das verwendete Chlorid schon ziemlich rein, so erstarrt das Pikrat sofort zu einem violetten Krystallpulver; man kocht mit Alkohol aus und krystallisiert aus Aceton; dabei bleibt ein sehr schwer löslicher, halogenfreier Farbstoff zurück. Deutlich prismatische Krystalle von goldgelbem oder grünem Metallglanz. Schmp. 243°; bei 236° fängt es an zu sintern. Ausbeute ca. 70%.

0.1898 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.0644 g H₂O, 0.0194 g Cl.

C₃₇H₂₅N₅Cl₂O₇. Ber. C 61.49, H 3.46, Cl 9.83.

Gef. » 61.26, » 3.80, » 10.25.

Iminbase: Die Base krystallisiert schlecht, während die Salze ein auffallend gutes Krystallisierungsvermögen zeigen. Dunkelbraune Nadelchen aus einem Gemisch von Benzol und Äther, die in dünner Schicht rot durchsichtig sind. Schmp. (bei raschem Erhitzen): 136°.

0.1655 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.0734 g H₂O, 0.0213 g Cl.

C₃₇H₂₈N₂Cl₂. Ber. C 77.76, H 4.90, Cl 12.43.

Gef. » 77.94, » 4.96, » 12.87.

Derivate des Di-*o*-chlor-viridins (R = .C₆H₄Cl[-o]).

Die Schmelze mit *o*-Chloranilin (dargestellt aus *o*-Nitranilin) verläuft langsamer wie mit allen andren Aminen und sehr ungleichmäßig, da zahlreiche Nebenprodukte entstehen; die Ausbeute ist daher gering.

Man erhitzt ca. 4 Stunden auf 140—160° und gibt gegen Ende noch etwas Base und Benzoësäure nach. Die Benzollösung der Base ist nicht rotbraun, sondern mehr gelb gefärbt. Die weitere Verarbeitung auf Rohchlorid ist wie bei dem *para*-Derivat. Wird das Salz nicht fest, so löst man wiederholt in Methylalkohol und fällt fraktioniert mit Äther; schließlich nimmt man in viel Alkohol unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure auf und läßt in offener Schale langsam verdunsten.

Die sich absetzenden krystallinischen Krusten lassen sich aus Methylalkohol und Aceton umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt, 191°, ist auffallend niedrig.

0.2433 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 749 mm). — 0.2108 g Sbst.: 0.1740 g AgCl

C₃₁H₂₃N₂Cl₃. Ber. C 5.29, Cl 20.11.

Gef. » 5.54, » 20.42.

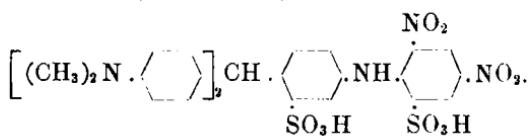
Besser erhält man reines Chlorid aus der reinen Base; seine Lösung in Alkohol oder Aceton stimmt mit der des *para*-Derivats überein.

auf seinen Ersatz durch Phenyl, Biphenyl oder Naphthyl hatten wir Hoffnung für die Verwirklichung unserer Absichten gesetzt.

Ein Grund für dieses abweichende Verhalten der sekundären Amine ist schwer einzusehen, da sie zur Bildung des Anilids, das nach Baeyer die erste Reaktionsstufe darstellt, ebenso gut wie primäre Amine befähigt sein sollten. Wir vermuteten sterische Gründe, fanden aber in dem unregelmäßigen Verhalten *ortho*-substituierter Aniline bei der Farbstoffschmelze keine Stütze für diese Annahme; zwar versagt *o*-Nitranilin im Gegensatz zu dem *meta*- und *para*-Derivat, aber *o*-Chloranilin und α -Naphthylamin geben, wenn auch nicht ohne Schwierigkeit, Farbstoffe.

Viridine mit einer Alkylgruppe am Stickstoff mußten sich auch nach dem Döbnerschen Verfahren aus Benzotrichlorid durch Kon-densation mit Alkyl-diphenylaminen herstellen lassen; bei einem Ver-such mit Methyldiphenylamin erfolgte auch ohne Schwierigkeit Farb-stoffbildung, die Reindarstellung aus der Schmelze ist uns aber trotz vieler darauf verwandter Mühe nicht gelungen^{1).}

Versuche zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Malachitgrün-Reihe, die wir nach den positiven Ergebnissen von J. Piccard durchaus nicht für aussichtslos halten, dürften daher nur Erfolg versprechen, wenn bereits tiefer gefärbte Muttersubstanzen wie das offenbar noch zu rotstichige Döbnersche Violett zugrunde gelegt werden, wie sie z. B. in den Malachitgrün-Farbstoffen aus *p*-Nitro- bzw. *p*-Chlor-benzaldehyd gegeben sind; auch an analoge Farbstoffe aus Tri-biphenyl-methan²⁾ wäre nach den Piccardschen Ergebnissen zu denken. Vorläufige Versuche unter diesem Gesichtspunkt haben wir mit einem Farbstoff allerdings der Triamino-triphenylmethan-Reihe unternommen, dem sogen. Algamarün³⁾), dessen Leukoverbindung die folgende Konstitution zukommt:



¹⁾ Sie scheitert vor allem an der Leichtigkeit, mit der bei dem Übergang Farbsalz → Farbbase Entmethylierung stattfindet (vergl. dazu Baeyer, A. 372, 115 [1910]). Aus dem gleichen Grunde verzichteten wir auch auf die Anwendung der Kondensation mit Benzaldehyd, da derartige Entmethylierungen ebenso leicht auch bei der Oxydation der Leukoverbindung zum Farbstoff, die hier notwendig wird, stattfinden. Näheres über diese Versuche findet sich in der Dissertation von A. Zeime.

²⁾ Vergl. dazu D. R.-P. 236034; Z. Ang. 24, 1616 [1911]; 26, 375 [1915]. Versuche darüber sind im Gang.

³⁾ Vergl. D. R.-P. 186989 (Friedländer IX, S. 186).

Er stellt als Tetramethylderivat ein bereits sehr gelbstichiges, dem Viridin nicht nachstehendes Grün dar. Leider gelang es uns nicht, zu dem entsprechend gebauten Farbstoff mit Phenylgruppen als Substituenten der Aminogruppen zu gelangen.

Experimentelles.

Zu den Schmelzen wurden 1 Mol. Phenyl-dianisyl-carbinol¹⁾, 3—4 Mol. der Base und 3 Mol. Benzoesäure zunächst auf dem Wasserbad, dann im Ölbad auf 120—160° erhitzt; die Schmelzen färben sich zunächst gelb bis braun, dann tritt Farbstoffbildung ein, die meist deutlich in zwei Phasen verläuft: die Masse färbt sich rot und sehr bald blau und geht dann allmählich in Grün über; am Schluß sind die Schmelzen sehr dunkel. Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden.

Der Fortgang der Reaktion läßt sich durch Probeentnahmen kontrollieren: Man löst etwas der zähen Schmelze in Aceton und versetzt mit dem doppelten Volumen 50-proz. Salzsäure. Die ausfallenden Flocken von Farbstoffchlorid (gemengt mit Benzoesäure) sind anfänglich violett bis blau, zum Schluß rein grün gefärbt. Eine Täuschung kann zuweilen dadurch erfolgen, daß auch reines Farbstoffchlorid in feiner Verteilung violett bis blau durchsichtig erscheint. Die Lösung der Flocken in salzsäurehaltigem Alkohol soll rein grün, ohne Blaustich, sein. Bei zu lange oder zu hoch erhitzten Schmelzen ist die Farbe wieder mehr bläulich. Das Filtrat der Flocken ist im Anfang rötlich oder bläulich, später grünlich bis farblos. Die Lösung der Iminbase, wie man sie beim Schütteln der Flocken mit Benzol und Natronlauge erhält, soll schön rotbraun sein; sie ist anfänglich gelbbraun, bei zu lang erhitzten Schmelzen wieder mehr violett.

Die Schmelzen verlaufen bei einigen Farbstoffen ohne ersichtlichen Grund sehr unregelmäßig, so daß die Ausbeute an reinen Farbsalzen schwankt.

Bei der weiteren Aufarbeitung fanden wir es nicht zweckmäßig, überschüssiges Amin durch Dampfdestillation unter Alkalizusatz zu entfernen, da die ölichen Farbbasen das Amin hartnäckig festhalten und leicht verschmieren. Wir brachten die Base durch Behandeln der Schmelzen mit Alkali und Benzol oder Äther in Lösung; das wieder isolierte Gemenge aus Base und Amin wird in Alkohol oder Aceton gelöst und daraus mit circa dem doppelten Volumen 50-proz.

¹⁾ B. 36, 2787 [1903]. Zur sicheren Darstellung von Impfkristallen des Carbinols empfiehlt es sich, das Chlorid in ätherischer Lösung in sein Doppel-salz mit Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid überzuführen und dieses aus Nitrobenzol und Äther umzukristallisieren. Die Hauptmenge des Rohcarbinols wird aus Äther mit Petroläther fraktioniert gefällt. Die mittlere Fraktion krystallisiert jetzt bei Zusatz von Impfkristallen aus Äther-Petroläther.

Salzsäure das Farbsalz gefällt; Temperatur, Mengenverhältnisse und Konzentration der Säure lassen sich im einzelnen Fall so bemessen, daß das Aminsalz in Lösung bleibt. Man reinigt durch längeres Extrahieren mit Äther und krystallisiert aus Aceton um. Fast alle untersuchten Farbstoffchloride krystallisieren mit dem betreffenden Lösungsmittel, so daß sie aus jedem in andrer Form und mit andrem Aussehen herauskommen; alle zeigen schönen metallischen Oberflächenglanz und schmelzen sehr hoch.

Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich häufig der Umweg über die Pikrate, die aus vorgereinigtem Chlorid auf dem Umweg über die Base entstehen, wenn man diese aus ihrer Lösung in Benzol mit einer heißen benzolischen Pikrinsäurelösung fällt; sie werden leicht krystallinisch und sind leicht zu reinigen. Obwohl, wenn einmal abgeschieden, in Benzol unlöslich, bleiben unreine Pikrate besonders bei Überschuß von Pikrinsäure zuweilen gelöst und müssen aus der heißen Benzollösung mit Ligroin gefällt werden; sie fallen dann ölig, sind aber durch Impfen, Behandeln mit warmem Alkohol und Reiben krystallinisch zu erhalten. Alle Pikrate zeigen Polymorphie, die am besten bei dem Diäthoxy-viridin zu beobachten ist.

Die Darstellung reiner Iminbasen gelingt leicht auch aus nicht vollkommen reinen Pikraten, wenn man sie durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol zersetzt; sie bilden in verzweifelten Fällen das beste Hilfsmittel zur Darstellung reiner Derivate. Die durch Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukte wurden durchweg einige Zeit mit Xylool gekocht, um durch Wasseranlagerung während der Darstellung entstandene Carbinolbase in das Imin zurückzuverwandeln. Die Basen ähneln sich in Verhalten und Aussehen sehr; sie krystallisieren aus Benzol in dunkelrotbraunen Nadelchen mit grünem Glanz, die in dünner Schicht zuweilen rot bis violett durchsichtig sind. Alle enthalten Krystallbenzol und sind zur Analyse im Wasserstoffstrom bei 105° zu trocknen. Versuche zur Bestimmung des Krystallbenzol-Gehalts wurden verschiedentlich gemacht, gaben aber keine eindeutigen Resultate. Bei längerem Aufbewahren scheint allmählich Polymerisation stattzufinden; wenigstens sind ältere Präparate erheblich schwerer in Äther löslich.

Die Carbinole konnten nur in wenigen Fällen krystallisiert erhalten werden. Zu ihrer Darstellung, die in allen Fällen versucht wurde, lösten wir Chlorid oder Pikrat in viel Pyridin, gaben Benzol oder Äther zu und ließen in der Kälte langsam verdünntes Alkali zutropfen, bis alles Salz zersetzt war. Das Pyridin wurde mit Wasser tunlichst ausgeschüttelt; die Carbinole wurden aus den Äther- bzw. Benzollösungen mit Petroläther gefällt.

Auch die Äther der Carbinole sind nur in den wenigen Fällen erwähnt, wo sie krystallisierten. Sie bilden sich, wenn die

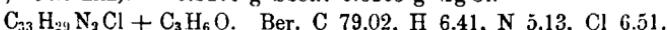
Chloride mit absolutem Alkohol und Alkoholat bis zur Farblosigkeit der Lösung erhitzt werden. Häufig scheinen sie beim Ausspritzen mit Wasser aus diesen Lösungen zunächst fest und krystallinisch, sind aber dann immer kochsalzhaltig und werden nur ölig wiedererhalten, wenn man sie durch Aufnehmen in organischen Lösungsmitteln von der anorganischen Beimengung trennt. Bei längerem Stehen bräunen sich die Äther, offenbar unter Abspaltung von Alkohol und Bildung der Iminbase; schneller erfolgt dieser Übergang beim Kochen mit Xylol. Mit Säuren werden sofort die Farbsalze zurückgebildet.

Derivate des Di-*p*-methyl-viridins ($R = .C_6H_4.CH_3$).

Die Schmelze mit *p*-Toluidin wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad und 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Das extrahierte Rohchlorid, ein dunkelviolettes, amorphes Pulver, wird beim Kochen mit Aceton oder Alkohol krystallinisch. Rein erhält man es nur aus der reinen Iminbase. Kleine, bronzeglänzende Krystalle aus Aceton, die Krystallaceton enthalten. Bei ca. 140° werden sie matt und zersetzen sich bei $248-250^\circ$.

Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln mit grünem Metallglanz, die Krystallalkohol enthalten.

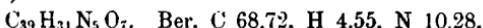
0.2160 g Sbst.: 0.6215 g CO_2 , 0.1232 g H_2O . — 0.2829 g Sbst.: 12.8 ccm N (13° , 751.5 mm). — 0.2476 g Sbst.: 0.6205 g AgCl.



Gef. » 78.47, » 6.38, » 5.27, » 6.20.

Pikrat: Es fällt, aus dem Rohchlorid dargestellt, zunächst ölig, wird aber bei längerem Kochen fest. Ausbeute: 65 % des rohen Chlorids. Es krystallisiert aus Aceton in dunkelgrünen Nadeln mit hellgrünem Metallglanz; dabei bleibt eine in bläulich schimmernden Blättchen krystallisierende Verunreinigung in den Laugen. Ursprünglich festgehaltenes Aceton wird im Exsiccator leicht abgegeben. Schmp. 211° , bei 205° beginnendes Sintern.

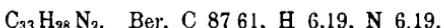
0.1262 g Sbst.: 0.3190 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.1988 g Sbst.: 18.5 ccm N (15° , 740 mm).



Gef. » 68.94, » 4.92, » 10.60.

Die Iminbase schmilzt scharf bei 182° .

0.1303 g Sbst.: 0.4174 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.2455 g Sbst.: 13.9 ccm N (14° , 743 mm).



Gef. » 87.37, » 6.50, » 6.51.

Derivate des Di-*p*-chlor-viridins ($R = .C_6H_4.Cl$).

Chlorid: Die Schmelze mit *p*-Chlor-anilin wurde ca. 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Das Gemisch aus überschüssigem Amin und roher Farbbase löst man in Äther, gibt Alkohol zu und destilliert den Äther ohne Rücksicht auf aus-

fallende Schmieren ab. Die alkoholische Lösung wird von dem unlöslichen Harz abgegossen und wie üblich auf Rohchlorid verarbeitet, das zunächst teilweise ölig ausfällt; man vollendet die Fällung durch Zugabe von heißem Wasser und gießt heiß von dem Öl ab, das noch zweimal mit verdünnter warmer Salzsäure auszuziehen ist.

Grün-metallisch glänzende Nadelchen aus Methylalkohol; schwer löslich in Aceton. Schmp. ca. 285°.

Pikrat: War das verwendete Chlorid schon ziemlich rein, so erstarrt das Pikrat sofort zu einem violetten Krystallpulver; man kocht mit Alkohol aus und krystallisiert aus Aceton; dabei bleibt ein sehr schwer löslicher, halogenfreier Farbstoff zurück. Deutlich prismatische Krystalle von goldgelbem oder grünem Metallglanz. Schmp. 243°; bei 236° fängt es an zu sintern. Ausbeute ca. 70%.

0.1898 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.0644 g H₂O, 0.0194 g Cl.

C₃₇H₂₅N₅Cl₂O₇. Ber. C 61.49, H 3.46, Cl 9.83.

Gef. » 61.26, » 3.80, » 10.25.

Iminbase: Die Base krystallisiert schlecht, während die Salze ein auffallend gutes Krystallisierungsvermögen zeigen. Dunkelbraune Nadelchen aus einem Gemisch von Benzol und Äther, die in dünner Schicht rot durchsichtig sind. Schmp. (bei raschem Erhitzen): 136°.

0.1655 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.0734 g H₂O, 0.0213 g Cl.

C₃₇H₂₈N₂Cl₂. Ber. C 77.76, H 4.90, Cl 12.43.

Gef. » 77.94, » 4.96, » 12.87.

Derivate des Di-*o*-chlor-viridins (R = .C₆H₄Cl[-o]).

Die Schmelze mit *o*-Chloranilin (dargestellt aus *o*-Nitranilin) verläuft langsamer wie mit allen andren Aminen und sehr ungleichmäßig, da zahlreiche Nebenprodukte entstehen; die Ausbeute ist daher gering.

Man erhitzt ca. 4 Stunden auf 140—160° und gibt gegen Ende noch etwas Base und Benzoësäure nach. Die Benzollösung der Base ist nicht rotbraun, sondern mehr gelb gefärbt. Die weitere Verarbeitung auf Rohchlorid ist wie bei dem *para*-Derivat. Wird das Salz nicht fest, so löst man wiederholt in Methylalkohol und fällt fraktioniert mit Äther; schließlich nimmt man in viel Alkohol unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure auf und läßt in offener Schale langsam verdunsten.

Die sich absetzenden krystallinischen Krusten lassen sich aus Methylalkohol und Aceton umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt, 191°, ist auffallend niedrig.

0.2433 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 749 mm). — 0.2108 g Sbst.: 0.1740 g AgCl

C₃₁H₂₃N₂Cl₃. Ber. C 5.29, Cl 20.11.

Gef. » 5.54, » 20.42.

Besser erhält man reines Chlorid aus der reinen Base; seine Lösung in Alkohol oder Aceton stimmt mit der des *para*-Derivats überein.

Das Pikrat krystallisiert aus Aceton in Blättchen mit kupferrotem Metallglanz. Schmp. 148°. Die Iminbase schmilzt bei 107°.

Derivate des Di-*p*-brom-viridins (R = .C₆H₄.Br).

Die Schmelze mit *p*-Bromanilin ist nach 3-stündigem Erhitzen auf 120–125° beendet. Dem zunächst als schwarze, metallisch glänzende Schmiere aus der Acetonlösung der Rohbase ausfallenden Chlorid wird durch wiederholtes Behandeln mit warmer verdünnter Salzsäure das beigemengte Amin zugleich mit einem rotbraunen Nebenprodukt entzogen. Das extrahierte Chlorid wird nun beim Verreiben mit warmem Aceton krystallinisch und krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol als bronzeglänzendes Pulver von unscharfem Schmelzpunkt (290–305°). Die weitere Reinigung erfolgt über das

Pikrat: Aus der verdünnten Lösung der reinen Iminbase fällt es oft sofort krystallinisch als zunächst violettes, allmählich Bronzeglanz annehmendes Krystallmehl. Aus der Rohbase hergestellt ist es zunächst ölig, wird aber beim Verreiben mit Aceton fest. Überschüssige Pikrinsäure kann das Pikrat stark in Lösung halten. Deutlich prismatische Krystalle mit goldgelbem Metallglanz aus Aceton. Schmp. 253–257°.

0.1062 g Sbst.: 0.2130 g CO₂, 0.0335 g H₂O, 0.0211 g Br.

C₃₁H₂₅N₅Br₂O₇. Ber. C 54.84, H 3.09, Br 19.74.

Gef. » 54.70, » 3.50, » 19.46.

Die Iminbase wird am besten aus reinem Pikrat dargestellt. Schmp. 186–187°. Beim Stehen an feuchter Luft hellen die Lösungen in Äther oder Benzol unter Carbinolbildung allmählich auf.

0.1415 g Sbst.: 0.3332 g CO₂, 0.0450 g H₂O, 0.0386 g Br.

C₃₁H₂₂N₅Br₂. Ber. C 63.92, H 3.78, Br 27.49.

Gef. » 64.22, » 3.56, » 27.28.

Derivate des Di-*p*-methoxy-viridins (R = .C₆H₄.OCH₃).

Die Schmelze mit *p*-Anisidin ist nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad grünblau; man steigert die Temperatur noch ca. 2 Stunden auf 120–130°. Die Schmelze muß gut beobachtet werden und es muß sorgfältig der Moment abgepaßt werden, wenn die Lösung der Base in Alkohol und Salzsäure nicht mehr gelbstichiger wird; andernfalls entstehen blaustichigere Nebenprodukte, die schwer zu trennen sind. Auch die Farbe der in Benzol gelösten Base, die bei zu langem Erhitzen violettschwarz wird, ist ein gutes Kriterium.

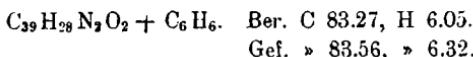
Das rohe Chlorid kann mit Aceton zur Krystallisation gebracht werden und krystallisiert aus Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in grünen, metallglänzenden Nadelchen; in den Mutterlaugen bleibt ein blaustichigerer Farbstoff.

Das Pikrat krystallisiert aus Aceton in zwei Formen, erst grün, dann goldbronzeblau. Letztere Form schmilzt bei raschem Erhitzen bei 205–208°.

Bei gut gelungenen Farbstoffschmelzen kann die Reinigung des Chlorids umgangen werden. Man überzeugt sich, ob es gelingt, aus einer Probe der rohen Base ein krystallinisches Pikrat zu erhalten, fällt dann in üblicher Weise die Hauptmenge unter Impfen und kocht das rohe Pikrat mit Alkohol, dann mit Aceton aus.

Die Iminbase wurde in diesem Fall lufttrocken analysiert.
Schmp. 167°.

0.1333 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

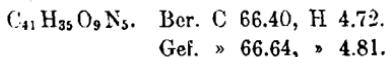


Derivate des Di-*p*-äthoxy-viridins (R = .C₆H₄.OC₂H₅).

Die Schmelze mit *p*-Phenetidin wird 1 Stde. auf 120° und noch 2 Std. auf 130—140° erhitzt. Über Beobachtung des Verlaufs und Aufarbeitung gilt das oben bei dem Methoxyderivat ausgeführte. Das Chlorid schmilzt bei 243—245°.

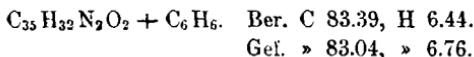
Das Pikrat zeigt am auffälligsten die Eigenschaft der Polymorphie, die fast allen diesen Farbsalzen eigen ist. Man erhält es aus Aceton zunächst in hellgrün metallglänzenden Krystallen, die, wenn sie nicht sofort isoliert und scharf getrocknet werden, in gut verfolgbarer Weise in eine kupferglänzende Modifikation übergehen. Schließlich krystallisiert aus der Lauge eine der zweiten ähnliche dritte Modifikation. Alle drei schmelzen bei ca. 176°. Zur Analyse wurde die zweite Modifikation verwendet.

0.1215 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0225 g H₂O.



Die Iminbase krystallisiert nur langsam; ihre mit Äther versetzte Benzollösung muß lange unter öfterem Reiben und Schütteln in Eis stehen bleiben; eventuell gibt man vorsichtig bis zur Trübung Petroläther zu und impft mit einem analogen Imio. Schmp. 97°. Das Krystallbenzol wird nur schwierig abgegeben.

0.1278 g Sbst.: 0.3891 g CO₂, 0.0772 g H₂O.



Derivate des Di-*p*-nitro-viridins (R = .C₆H₄.NO₂).

Die Schmelze mit *p*-Nitranilin verläuft nur sehr träge und muß 3—4 Stunden auf 140—160° erhitzt werden. Zum Aufnehmen der Base verwendet man vorteilhaft Chloroform statt Benzol. Das rohe Chlorid wird aus der Acetonlösung der Base gefällt. Es scheidet sich sofort fest ab und wird wiederholt mit verdünnter Salzsäure, dann mehrmals mit Essigester und Aceton ausgezogen (Entfernung von ziemlich viel *p*-Nitrobenzanilid). Es läßt sich aus Nitrobenzol, Äthylenbromid und Acetylentetrachlorid umkrystallisieren. Am besten verwandelt man aber direkt in das

Pikrat. Man erhält es als bronzeglänzende, krystallinische Masse aus viel Aceton oder aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Benzol. Es verpufft beim Erhitzen.

Die Iminbase wurde aus reinem Pikrat durch Schütteln mit Natronlauge und Chloroform dargestellt; der Übergang in das Carbinol scheint hier sehr leicht zu erfolgen; das rohe Imin ist ziemlich hell gefärbt und muß 2—3-mal der Behandlung mit Xylool unterworfen werden. Es krystallisiert dann aus Benzol bei langsamem Erkalten der Lösung in dunkelbraunen Nadeln. Schmp. 176—178°. Trotzdem die Base noch im Vakuum auf 60—80° erhitzt wurde, zeigt die Analyse noch ein Zuviel an Wasserstoff.

0.1908 g Sbst.: 0.5038 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

C₃₁H₂₂N₄O₄. Ber. C 72.37, H 4.28.

Gef. » 72.01, » 4.76.

Die daraus dargestellten reinen Farbsalze sind auch für das bloße Auge deutlich gelbstichiger wie Viridin.

Das Carbinol krystallisiert beim Verdunsten seiner Benzollösung in hellgelben Krusten; beim Erwärmen bräunt es sich unter Wasserabspaltung; es sintert unter geringer Zersetzung bei 110—115° und ist bei 140° geschmolzen. Seinen Äthyläther erhielten wir als hellgelben Körper, der sich bei 200° bräunt und bei 204° scharf schmilzt.

Derivate des Di-p-phenyl-viridins (R = .C₆H₄.C₆H₅).

Mit p-Amino-diphenyl verläuft die Farbstoffschmelze ziemlich langsam und verlangt 3—4-stündiges Erhitzen auf 120—140°; die Lösung der Flocken vor der Probeentnahme ist dann gelbstichig grün und nicht mehr blaugrün wie zu Anfang; bei zu lange erhitzten Schmelzen wird sie wieder blauer und mißfarben. Zum Aufnehmen der Base verwendet man auch hier wieder Chloroform. Zur Darstellung des Farbstoffchlorids versetzt man die Acetonlösung der Rohbase mit der doppelten der berechneten Menge Salzsäure, fällt den Rest des Chlorids durch vorsichtige Zugabe der eben genügenden Menge heißen Wassers und trennt sofort ab; so bleibt das überschüssige Amino-diphenyl fast vollkommen in Lösung. Dem zunächst schmierigen Farbsalz wird ein violettes Nebenprodukt durch wiederholte Behandlung mit verdünnter Salzsäure entzogen; es erstarrt jetzt leicht zu einer spröden Masse. Der Extraktion mit Äther muß eine solche mit Essigester folgen (Entfernung von Phenyl-benzanilid). Ausbeute an rohem Chlorid ca. 60%.

Es krystallisiert jetzt aus Aceton-Methylalkohol als dunkelgrünes metallglänzendes Pulver. Schmp. 300—305°.

Pikrat. Zu seiner Darstellung wird das gereinigte, aber nicht umkrystallisierte Chlorid verwendet. Ist das zunächst als violettes, metallglänzendes Öl ausfallende Salz durch Auskochen mit Alkohol nicht fest zu erhalten, so krystallisiert man eine Probe aus Äthylenbromid; die roten

metallglänzenden Schuppen halten das Lösungsmittel hartnäckig zurück, sind aber zum Impfen der Hauptmenge verwendbar, die man jetzt aus Aceton unter Benutzung eines Extraktionsapparats umkristallisiert. Dunkelrot metallglänzende Flitter. Schmp. 252° (nach Sintern von 247° ab). Die Ausbeute übersteigt nicht 40%.

Die Iminbase krystallisiert leicht, wenn sie aus vollkommen reinem Pikrat dargestellt wird. Schmp. 136°. Die Base wurde lufttrocken analysiert.

0.1304 g Sbst.: 0.4297 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₄₉H₃₂N₂ + C₆H₆. Ber. C 89.91, H 5.81.

Gef. » 89.87, » 5.87.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Carbinol krystallisiert aus Benzol oder Äther als hellrosa gefärbtes Pulver. Es bildet sich auch, wenn das Imin mit feuchtem Benzol oder feuchtem Äther stehen bleibt.

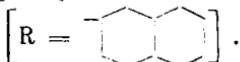
0.1648 g Sbst.: 0.5268 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₄₃H₃₄N₂O. Ber. C 86.87, H 5.72.

Gef. » 87.20, » 6.18.

Auch der Äthyläther kann fest erhalten werden, wurde aber nicht weiter untersucht.

Derivate des β -Naphthylamino-fuchsos- β -naphthylimins



Die Schmelze mit β -Naphthylamin¹⁾ ist nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad blau, und wird allmählich dunkelgrün, wenn die Temperatur auf 120°, schließlich auf 140° gesteigert wird. In diesem Fall ist ein zu langes Erhitzen besonders sorgfältig zu vermeiden und genaue Probenahme notwendig. Die als braune Schmiere erhaltene Rohbase wird in Äther gelöst und mit Alkohol versetzt; durch Abdampfen des Äthers, bis beim Erkalten Trübung erfolgt, lässt sich ein dunkles Harz abtrennen. Erst jetzt wird in üblicher Weise das Rohchlorid dargestellt und gut extrahiert²⁾. Das so vorgereinigte Chlorid krystallisiert aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol: ganz rein erhält man es nur über die reine Iminbase.

Es krystallisiert aus Aceton, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in braunen, bronzeglänzenden Nadelchen, aus Methylalkohol mit grünem Metallglanz. Schmp.: 290—300° unter Zersetzung (bei ca.

¹⁾ Mit α -Naphthylamin war die Ausbeute an Farbstoff sehr gering und die Reinigung wegen zahlreich gebildeter Nebenprodukte sehr schwierig.

²⁾ Ist, bei schlecht gelungenen Schmelzen, eine Lösung des Chlorids in Alkohol blaustichig, so wird das Chlorid zweimal in Aceton unter Zusatz von Nitrobenzol oder Äthylenbromid gelöst und in der Wärme mit Essigester oder Äther wieder gefällt; dabei bleiben ein rotblauer Körper und braune Schmieren in der Lauge. Das Extrahieren mit Äther fällt dann weg.

110° werden die Krystalle matt). Seine Lösung in Aceton oder Alkohol ist von der des Viridins kaum zu unterscheiden.

Das Pikrat wird aus dem rohen Chlorid dargestellt und fällt zuerst ölig, wird aber beim Reiben oder beim Behandeln mit Aceton fest und kry stallinisch. Es krystallisiert aus Aceton in deutlich kubischen Krystallen, die auf den verschiedenen Flächen gelben, blauen und roten Metallglanz zeigen; auch Äthylenbromid ist zum Umkrystallisieren geeignet. Schmp. 224° (bei 215° beginnt Sintern). Ausbeute an Rohprodukt: ca. 50% (auf Carbinol bezogen).

0.1297 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₄₅H₃₁N₃O₇. Ber. C 71.71, H 4.12.

Gef. » 71.41, » 4.45.

Iminbase: Bei ihrer Darstellung muß die Benzollösung tunlichst rasch von der alkalischen Lauge abgetrennt und getrocknet werden, da eine teilweise Umwandlung in das Carbinol sehr rasch erfolgt. Fällt die Base zunächst ölig, so kann sie durch Erwärmen mit wenig Äther zum Erstarren gebracht werden. Schmp. 147°.

0.1821 g Sbst.: 0.4845 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₃₉H₂₈N₂. Ber. C 89.31, H 5.34.

Gef. » 89.71, » 5.70.

Carbinol und Leukoverbindung krystallisierten nicht.

295. J. Houben und Ernst Willfroth: Über Camphen-carbonsäuren und die Konstitution des Camphens.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1913.)

Dem Camphen wird von den meisten Forschern die Wagnersche Formel¹⁾ beigelegt. Immerhin sind, wie auch kürzlich Buchner und Weigand²⁾ hervorgehoben haben, die Ansichten darüber noch geteilt und der von Wagner angenommene Übergang des Bornylchlorids in Camphen, bei welchem eine durchgreifende Änderung des ganzen Kohlenstoff-Gerüstes eintritt, kein so alltäglicher, daß nicht ein einwandfreier Nachweis seiner Richtigkeit am Platze wäre.

Daß das Camphen-hydrochlorid nicht etwa sterisch, sondern chemisch verschieden von Bornyl- und Isobornylchlorid ist, geht am augenfälligsten aus seiner von O. Aschan³⁾ gezeigten Überführbarkeit

¹⁾ *M.* 31, 680 [1899]. ²⁾ *B.* 46, 759 [1913]. ³⁾ *B.* 41, 1092 [1908].