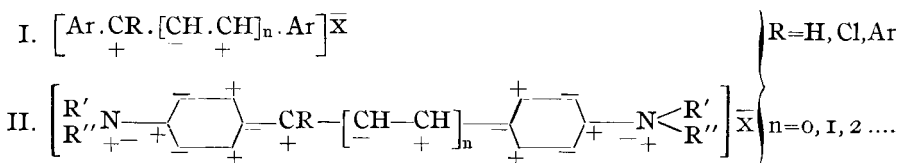


426. W. König und K. Seifert: Über das Vinylen-Homologe des „Michlerschen Hydroblaus“.

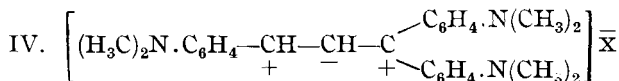
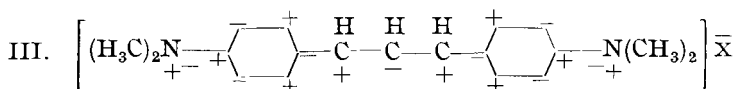
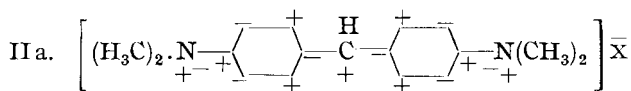
[Aus d. Institut für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 14. November 1934.)

Den schönen Arbeiten von Fr. Straus¹⁾ einerseits und von K. Ziegler²⁾ andererseits verdanken wir die Kenntnis zahlreicher Vertreter der von den Di- und Tri-arylmethylsalzen (I, $n = 0$) ableitbaren nächsthöheren Vinylen-Homologen (I, $n = 1$)³⁾. Sie sind entweder als halochrome Verbindungen aus den entsprechenden Pseudobasen (Carbinolen), oder aber aus Ketonen vom Typus des Benzal-acetophenons durch Einwirkung gewisser Säurechloride (z. B. PCl_5) erhalten worden.



Von den Substitutionsprodukten dieser vinylen-homologen Carboniumsalze dürfen — genau wie in der ihnen zugrunde liegenden Di- und Triphenylmethan-Reihe — die bisher unbekannt gebliebenen *p*-Amino-Derivate II ($n = 1$) besonderes Interesse beanspruchen, weil sie als Ammoniumsalze größere Hydrolyse-Beständigkeit besitzen und wegen der in ihnen vorhandenen, viel ausgedehnteren Hauptkonjunktions-Systeme stark vertiefte Farbe aufweisen, also in viel höherem Grade wirkliche Farbstoffe sein müssen als ihre Muttersubstanzen.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, zuerst das nächsthöhere Vinylen-Homologe (III) des einfachsten „ammonium-halochromen“ Diphenyl-methan-Farbstoffs, des theoretisch so wichtigen „Michlerschen Hydroblaus“ (IIa) und weiterhin das Krystallviolett-Vinylenhomologe (IV) zu gewinnen.

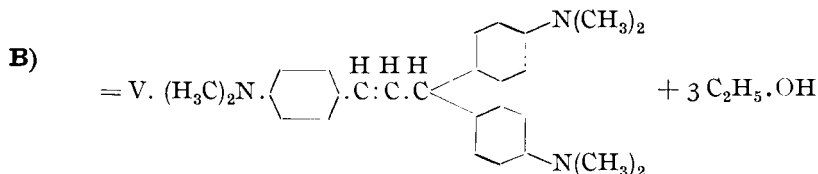
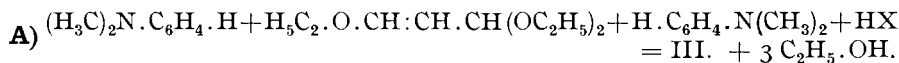


¹⁾ B. 55, 954 [1922]; Journ. prakt. Chem. [2] 103, 1 [1921] usw.

²⁾ B. 54, 3003 [1921].

³⁾ Bezüglich der Formulierung dieser, unter den Begriff der „Isocyclo-Polymethin-Farbstoffe“ fallenden Substanzen vergl. Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1926], sowie B. 67, 1274 [1934].

Die Möglichkeit hierzu bot sich in der Kondensation des β -Äthoxy-acrolein-acetals mit Dimethyl-anilin. Diese Reaktion konnte entweder nach Schema **A**) unmittelbar zu III oder aber nach Schema **B**) erst zu der Leukobase V führen, von der vermutet werden durfte, daß sie sich durch eine besondere Oxydationsreaktion in IV verwandeln lassen würde.



Der Versuch zeigte, daß sich ausschließlich die Reaktion **B**) abspielt. Es gelang (mit Chlorzink als Kondensationsmittel) das 4.4' 4''-Tris-*p*-dimethylamino-styryl-diphenyl-methan (V) in farblosen Krystallen zu isolieren. Daß diese Substanz eng mit der Krystallviolett-Leukobase (VI) verwandt ist, ergibt sich einerseits aus der weitgehenden Ähnlichkeit der (nach dem Scheibeschen Verfahren ermittelten) Extinktionskurven (vergl. Fig. 1) beider Basen — wobei die merkwürdige, aber nicht beispiellos dastehende Tatsache hervorzuheben ist, daß VI gegenüber seinem höheren Vinylen-Homologen V schwach bathochrom verschoben ist — andererseits aus einer eigenartigen chemischen Reaktion, die sich bei beiden Leukoverbindungen in ganz analoger Weise abspielt: Erwärmen mit reiner, von oxydierenden Beimengungen befreiter Essigsäure verwandelt nämlich V wie VI — wenn auch nur in geringem Grade — in den entsprechenden, um eine Dimethylamino-phenyl-Gruppe ärmeren Farbstoff; mit anderen Worten: VI geht in Michlers Hydrolblau (IIa), V in dessen Vinylen-Homologes (III) über, was durch spektroskopische Untersuchungen einwandfrei zu beweisen ist. In beiden Fällen wird das Dimethylamino-phenyl-Radikal in Form

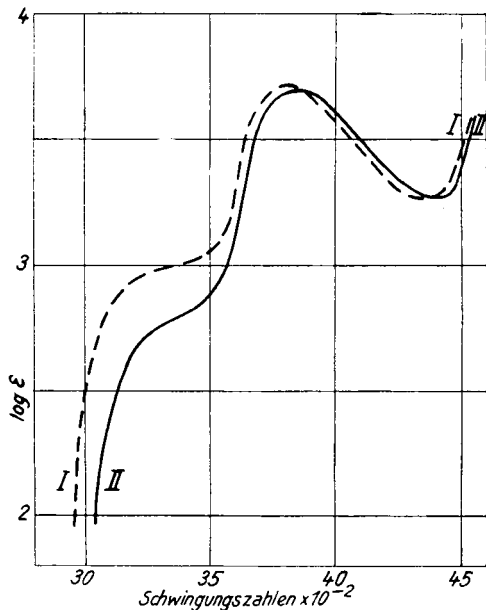
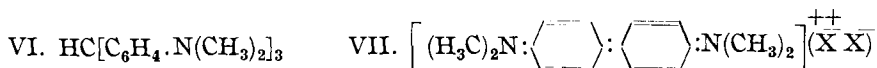


Fig. 1:

I. Krystallviolett-Leukobase (Formel VI) } in
 II. Vinylen-Homologes von VI (Formel V) } Äthanol.

seines Dimeren, des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-benzidins, abgespalten, das sich durch die charakteristischen Banden des aus ihm durch Oxydation leicht hervorgehenden orangefelben Imoniums Salzes VII zu erkennen gibt⁴⁾.



Bevor eine Erklärung dieser merkwürdigen Reaktion versucht wird, sollen erst noch die Ergebnisse der oxydativen Umwandlung der Leukobase V besprochen werden. Führt man diesen Prozeß in der bei Triphenylmethan-Derivaten üblichen Weise mit der berechneten Menge PbO_2 durch, so erhält man nicht das zu erwartende Vinylen-Homologe des Krystallviolett (IV), sondern — genau wie bei jenem Essigsäure-Versuch, nur in sehr viel besserer Ausbeute — das Vinylen-Homologe (III) des Michlerschen Hydrolblaus neben beträchtlichen Mengen von Tetramethylbenzidin, das in den Farbstoff-Mutterlaugen als Salz vorhanden ist und daraus in reiner Form gewonnen werden kann. Wir haben die Base durch Schmelzpunkt, Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und schließlich durch die bereits erwähnten Absorptionsbanden ihres Oxydationsproduktes identifiziert. Ein Teil des Amins bzw. des zugehörigen Imoniums Salzes haftet dem ausgesalzten rohen Farbstoffchlorid III ($\text{X} = \text{Cl}$) so fest an, daß er durch Umkrystallisieren nicht restlos zu beseitigen ist; darum stimmten die Analysen für dieses Farbstoffchlorid nicht sehr gut. Es gelang aber leicht, aus dem vorgereinigten Chlorid, dessen tiefblaue wäßrige Lösung den Farbstoff in kolloid-disperser Form enthält, sowohl ein schön krystallisiertes Perchlorat wie ein ebensolches Dichlorpikrat analysen-rein darzustellen. Lassen schon die empirischen Formeln dieser beiden Salze keinen Zweifel über die Konstitution des Farbstoff-Kations zu, so ergibt sich diese vielleicht noch überzeugender aus dem Vergleich der Absorptionskurve des neuen Chlorids III ($\text{X} = \text{Cl}$) mit der des Michlerschen Hydrolblaus in Eisessig-Lösung, denn Fig. 2 zeigt, das typische Bild zweier zueinander im Verhältnis der Vinylen-Homologie stehender Polymethin-Farbstoffe⁵⁾. Da es sich bei III um ein „gegabelte Konjunktions-Systeme“ aufweisendes Farbsalz mit dem langkettigen „Undekamethin-Mesochrom⁶⁾“ handelt, so wird der bathochrome Effekt von rund 100 $\text{m}\mu$, der bei reinen *strepto*-Polymethin-Farbstoffen mittlerer Kettenlänge die Regel ist⁷⁾, hier (wie in anderen ähnlichen Fällen) nicht erreicht. Die bei 689 $\text{m}\mu$ bzw. 609 $\text{m}\mu$ liegenden Maxima der Absorption von III und IIa unterscheiden sich erwartungsgemäß nur um 80 $\text{m}\mu$. Dementsprechend weisen die verdünnten alkoholischen Lösungen, die die Farbstoffe molekular-dispers enthalten, blaugüne bzw. violette Farbe auf.

⁴⁾ Über eine ähnliche Reaktion bei Indol- bzw. Pyrrol-Polymethin-Farbstoffen (Übergang von Tri-indyl- (bzw. -pyrryl-)methanen in die entsprechenden Di-indyl- (bzw. -pyrryl-)methan-Farbstoffe oder „Methene“) vergl. H. Fischer, B. **56**, 2315 [1923] und A. **439**, 246 [1924].

⁵⁾ vergl. hierzu B. **67**, 1276 [1934].

⁶⁾ vergl. hierzu Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 22 [1926].

⁷⁾ Ebenda, S. 13.

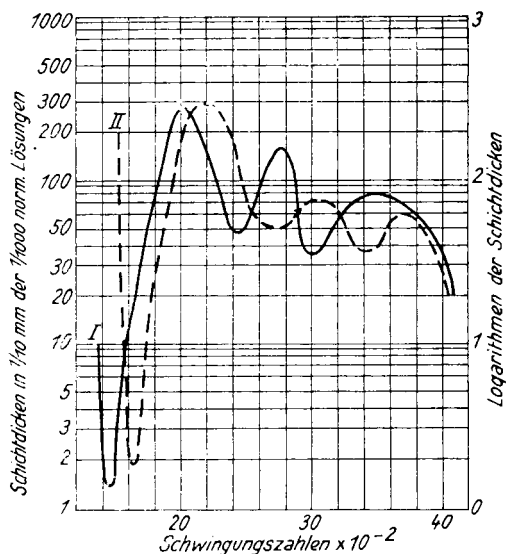
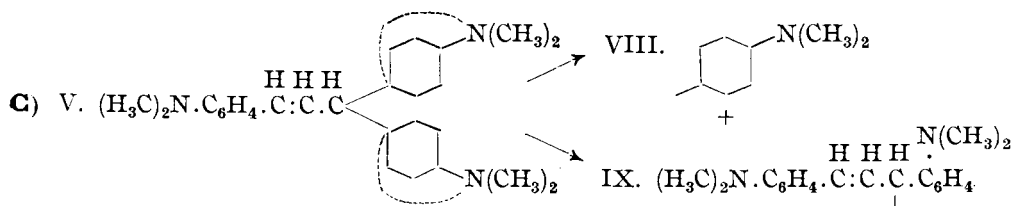


Fig. 2.

- I. $[(H_3C)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot [CH \cdot CH]_n \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \bar{X}$, $n = 1$, $\bar{X} = Cl$
- II. $[(H_3C)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot [CH \cdot CH]_n \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \bar{X}$, $n = 0$, $\bar{X} = (O \cdot CO \cdot CH_3)$ } in Eisessig

Was nun den Ablauf der Farbstoff-Bildung anbelangt, so erscheint für die erste Phase folgende Deutung (C) annehmbar, wonach der Leukobase V eine natürliche Tendenz zur Dissoziation in die Radikale VIII und IX zugeschrieben wird.

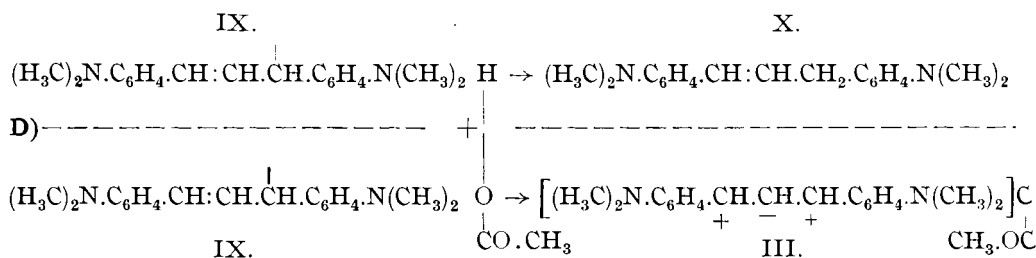


Allerdings ist bei gewöhnlicher Temperatur dieses Zerfalls-Bestreben offenbar so gering, daß es sich nicht durch Farbänderung verrät; man kann aber in der bei höherer Temperatur (insbesondere beim Schmelzen) auftretenden, schwachen Gelbfärbung eine Stütze für jene Auffassung erblicken, denn IX würde wahrscheinlich, wenn es einwandfrei identifiziert werden könnte — analog den Radikalen der Fuchsin-Reihe — gelbe Eigenfarbe zeigen. Daß bei den verschiedensten Umsetzungen freie Radikale — auch solche mit 3-wertigem Kohlenstoff — intermediär auftreten, ist durch die bekannten Arbeiten von H. Wieland⁸⁾ und neuerdings durch Untersuchungen

⁸⁾ B. 48, 1098 [1915], 55, 1816 [1922]; A. 446, 31 [1926], 452, 1 [1927], 480, 157 [1930].

von F. O. Rice⁹⁾ durchaus plausibel gemacht worden. Im vorliegenden Falle ist überdies anzunehmen, daß wegen der in Formel V (Schema C) dargestellten Nebenvalenz-Beziehungen die Bindung zwischen den Arylen und dem ihnen benachbarten strepto-statischen Kohlenstoffatom von vornherein gelockert ist.

Der weitere Verlauf der Reaktion wäre folgender: Während VIII sich mit seinesgleichen zu Tetramethyl-benzidin vereinigt, erleidet das Radikal IX durch die vorhandene Säure eine Disproportionierung (ähnlich der bei gewissen Triarylmethylen von Schlenk¹⁰⁾ nachgewiesenen) im Sinne des Schemas D.



Hiernach müßte neben dem Farbstoff III (der einfach so entstanden gedacht werden kann, daß das freie Valenz-Elektron des Radikal-C-Atoms auf O.CO.CH₃ übergeht, wodurch sowohl dieses wie der organische Rest zu Ionen werden) die Leukobase X in äquivalenter Menge entstehen. Leider ließ sich diese wegen ihrer Farblosigkeit und ihrer geringen Menge bei dem oben beschriebenen Versuch mit Eisessig weder spektroskopisch, noch sonstwie nachweisen. Ihre Entstehung ist aber sehr wahrscheinlich, weil die Oxydation von V mit Bleisuperoxyd eine so gute Ausbeute an Farbstoff ergibt, daß man dafür nicht bloß den Disproportionierungs-Vorgang, sondern auch noch eine sekundäre Reaktion — das wäre eben die normale oxydative Umwandlung der Leukobase X in III — verantwortlich machen muß. Daß X existenzfähig und in III umwandelbar ist, geht daraus hervor, daß sich III mit Zinkstaub und Essigsäure entfärben läßt, und daß die so erhaltene Lösung bei der nachfolgenden Oxydation — besonders gut eignet sich hierzu Chloranil — den ursprünglichen Farbstoff III, kenntlich an seiner charakteristischen Bande bei 689 mμ, zurückliefert.

Die im vorstehenden geschilderten Beobachtungen werfen neues Licht auf die in der Technik längst bekannte Tatsache, daß die Leukobasen der Di- und Triphenyl-methan-Reihe (z. B. die Malachitgrün-Leukobase) sehr leicht Überoxydation erleiden. Kehrman¹¹⁾ hat erstmalig vor 12 Jahren die hierbei auftretenden Umwandlungsprodukte studiert und nachgewiesen, daß Dimethylamino-phenyl-Gruppen vom Zentral-Kohlenstoffatom in Gestalt des gelben Imoniums Salzes des Tetramethyl-benzidins (VII) losgelöst werden; eine Deutung dieses Vorganges hat er aber nicht gegeben. Sie dürfte in derselben Richtung zu suchen sein, wie bei den in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Umwandlungen.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1959 [1931], **54**, 3529 [1932], **55**, 3035 [1933] (C. 1933, II 1331).

¹⁰⁾ A. **372**, 8 [1911].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta **5**, 153 [1922].

Beschreibung der Versuche.

4.4'.4''-Tris-*p*-dimethylamino-styryl-diphenyl-methan (V).

10 g β -Äthoxy-acrolein-acetal¹²⁾ werden mit 21 g (3 Mol.) durch Ausfrieren gereinigtem, hinterher zur Entfernung der letzten Wassermengen noch destilliertem Dimethyl-anilin (Sdp. 190—192°) in einem Becherglase zusammengegeben und mit etwa 20 g gepulvertem, wasserfreien Chlorzink in kleinen Portionen unter dauerndem Rühren mit einem Stab-Thermometer versetzt. Hierbei tritt momentan eine starke Erwärmung der sich tiefgrün färbenden Reaktionsmasse ein. Durch kurzes Eintauchen in kaltes Wasser lasse man die Temperatur nicht höher als 70° steigen, rühre fortgesetzt kräftig weiter und zerstoße vorsichtig etwa noch vorhandene Stücke festen Chlorzinks. Nach 15 Min. kann die Hauptreaktion als beendet angesehen werden. Man erwärme weitere 15 Min. unter gutem Rühren auf einem Wasserbade und vernische noch heiß die inzwischen gelblichbraun gewordene Reaktionsmasse mit dem 2—3-fachen Volumen 96-proz. siedendem Äthylalkohol, bis das Chlorzink möglichst aufgelöst ist. Dann wird sofort filtriert und das Filtrat mindestens 12 Stdn. stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Leukobase in farblosen Prismen auskrystallisiert. Nach dem Absaugen werden die Krystalle durch Waschen mit wenig Alkohol weitgehend vom anhaftenden Dimethyl-anilin befreit (eine Wasserdampf-Destillation ist hierfür ungeeignet, weil sich dabei das krystalline Rohprodukt in harzige Schmierer verwandelt). Aus dem Rohprodukt werden nach längerem Liegengelassen an der Luft, kurzem Waschen mit Äther und 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton oder Äthylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 187° erhalten. Unter dem Mikroskop erweisen sie sich als säulenförmige Prismen mit wohlausgebildeten, symmetrischen Endflächen. Sie haben eine mittlere Lichtbrechung und zeigen im konvergent polarisierten Licht gerade Auslöschung. Beim Zerreiben werden sie stark elektrisch.

Zur Erhöhung der Ausbeute wurden aus sämtlichen Mutterlaugen und Wasch-Flüssigkeiten teils durch Ausfällen mit Wasser, teils durch Eindampfen feste Rückstände gewonnen, aus denen sich durch Anreichern mit Natronlauge zur Entfernung des Zinks, Auflösen der abfiltrierten Produkte in verd. Salzsäure und Fällen mit Ammoniak noch eine beträchtliche Menge ziemlich reiner amorpher Leukobase gewinnen ließ, die durch Umkrystallisieren aus Aceton analysen-reine Substanz ergab. Auf diese Weise konnte aus 10 g β -Äthoxy-acrolein-acetal eine Gesamtausbeute von 5.8 g Leukobase, d. s. etwa 25 % d. Th., erzielt werden.

Die Substanz ist ziemlich gut löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser. In 5-proz. Salzsäure löst sie sich sofort, scheidet sich aber beim Verdünnen infolge hydrolytischer Spaltung zum Teil wieder aus.

3.213 mg Sbst.: 9.612 mg CO₂, 2.447 mg H₂O. — 4.538 mg Sbst.: 0.4234 ccm N (27°, 758.7 mm).

C₂₇H₃₃N₃. Ber. C 81.2, H 8.33, N 10.52.

Gef. „ 81.6, „ 8.52, „ 10.6.

Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 2 mg Sbst. in 31.9 mg Campher (Schmp. 174.5°): $\Delta = 6.4^\circ$. — M ber. 399, gef. 394.

¹²⁾ Dargestellt nach Dissertat. Carl Ruder: Über einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds, Kiel 1904, S. 43—46.

Aus sehr konzentrierter, chlorzink-haltiger, salzsaurer Lösung der Leukobase kristallisiert in weißen Nadeln ein Chlorzink-Doppelsalz von der Zusammensetzung $2(\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3), 8\text{HCl}, \text{ZnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ aus.

0.1148 g krystallwasser-haltig. Subst., 5 Stdn. bei 120° getrocknet: 0.0062 g Gew.-Verlust. — 0.0176 g wasser-freie Subst.: 0.0012 g ZnO. — 0.0855 g Subst.: 0.1027 g AgCl.

$2\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3, 8\text{HCl}, \text{ZnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.5. Gef. H_2O 5.4.

$2(\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3), 8\text{HCl}, \text{ZnCl}_2$. Ber. ZnO 6.6, Cl 28.9. Gef. ZnO 6.8, Cl 29.7.

Darstellung des Vinylen-Homologen des Michlerschen Hydroblaus (III).

2.8 g Leukobase V werden mit 3.7 g verd. Salzsäure ($d = 1.1$) und 200 ccm Wasser in Lösung gebracht, mit 2.6 g verd. Essigsäure ($d = 1.05$) versetzt und durch eingeworfenes Eis unter $+3^\circ$ herabgekühlt. In diese Lösung wird so viel Bleisuperoxyd-Paste als 0.8 g PbO_2 entspricht (auf 2 Mole Leukobase 1 Mol PbO_2), mit Wasser aufgeschlämmt, langsam eingeführt. Die Lösung färbt sich zunächst intensiv blau, nimmt aber gegen Ende der PbO_2 -Zugabe einen rotvioletten Ton an, da der gebildete kolloid-disperse Farbstoff seine Teilchengröße und damit seine Farbe ändert. Nachdem alles Bleisuperoxyd verbraucht ist, läßt man 5 Min. stehen, gibt eine Auflösung von 2.6 g Glaubersalz in 15 ccm Wasser zu und filtriert nach kurzem Stehen das entstandene Bleisulfat ab. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff durch Eintragen von gepulvertem Kochsalz unter gleichzeitiger tropfenweiser Zugabe von sehr verd. Salzsäure ausgeschieden. Umlösen aus ganz schwach salzsäure-haltigem Alkohol führt zwar nicht zu einem krystallinen, wohl aber zu einem von Kochsalz befreiten Produkt, welches das Chlorid von III darstellt. Selbst durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation konnte es nicht völlig rein erhalten werden. Immerhin ergab eine Halogen-Bestimmung leidlich gute Werte (Cl ber. 11.3, gef. 11.7 %).

Ganz reine Farbstoffsalze bekommt man dagegen in Gestalt des Perchlorats und des Dichlorpikrats, wenn man die wäßrige Chlorid-Lösung mit Natriumperchlorat bzw. Kalium-dichlorpikrat versetzt und die Niederschläge aus Eisessig mehrfach umkrystallisiert.

Das Perchlorat bildet prächtig blaugrün-schimmernde, anscheinend monokline Prismen, die beim Erhitzen verpuffen. Zers.-Pkt. 165° . Das Dichlorpikrat kristallisiert in etwas derberen, grünglänzenden Säulen vom Zers.-Pkt. 195° .

3.738 mg Perchlorat: 8.279 mg CO_2 , 2.035 mg H_2O . — 3.205 mg Perchlorat: 7.045 mg CO_2 , 1.803 mg H_2O . — 3.604 mg Perchlorat: 0.236 ccm N (23° , 751 mm). — 0.1532 g Perchlorat: 0.0593 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 60.2, H 6.2, N 7.4, Cl 9.4.

Gef. „ 60.4, 59.95, „ 6.1, 6.3, „ 7.46, „ 9.6.

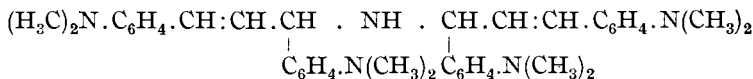
0.1548 g Dichlorpikrat: 17.1 ccm N (19° , 743 mm). — 0.0857 g Dichlorpikrat: 0.0445 g AgCl.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}_2$. Ber. N 12.2, Cl 12.3. Gef. N 12.3, Cl 12.8.

Löst man die Farbsalze, insbesondere das Chlorid, in Wasser auf, so bilden sich sehr intensiv tiefblaue Lösungen, während in Alkohol die grüne Farbe hervortritt. Die wäßrigen Lösungen unterliegen der Hydrolyse: Schon in etwa 12 Stdn. verwandeln sie sich in eine Suspension schmutziggelblicher Flocken, die sich nach dem Abfiltrieren durch Einwirkung von Säuren ziemlich quantitativ wieder in den Farbstoff zurückverwandeln lassen.

Es wurde vergebens viel Mühe darauf verwandt, dieses Hydrolysenprodukt, von dem zu vermuten war, daß es die dem Farbstoff zugehörige Pseudobase, also das Vinylen-Homologe des Michlerschen Hydrols, darstellte, rein zu erhalten. Mit schwachen Alkalien (Soda) bildet sich der gleiche Körper sofort in besserer Ausbeute. Seine Analysen stimmten aber auch nicht gut auf das Hydrol oder ein Anhydrid desselben. Die Substanz ist offenbar — vermutlich wegen der verschiedenen Möglichkeiten ihrer tautomeren Umlagerung — ein sehr labiles Gebilde, das sich vielleicht sogar mit seinesgleichen zu kondensieren vermag.

Mit Ammoniak gelang es dagegen, aus dem Farbsalz III ($X = Cl$) eine weiße, allerdings nur mikro-krystalline Verbindung mit konstanten Eigenschaften zu erhalten, deren Schmp. bei 193^0 liegt. Ihre Analysen stimmen ziemlich gut auf die Formel $C_{38}H_{47}N_5$, die sich in das Bild:



aufösen läßt, wonach ein von der normalen Pseudobase ableitbares Imid vorläge.

2.797 mg Sbst.: 8.100 mg CO_2 , 2.029 mg H_2O . — 2.003 mg Sbst.: 0.207 ccm N (18^0 , 752 mm).

$C_{38}H_{47}N_5$. Ber. C 79.5, H 8.2, N 12.2.

Gef. „ 79.98, „ 8.12, „ 12.00.

Als bewiesen kann diese Formel aber nicht angesehen werden, da eine Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast zu niedrige Werte lieferte (die allerdings durch die beim Schmelzen auftretende Zersetzung bedingt sein könnten).

Das bei der Bleisuperoxyd-Oxydation der Leukobase V nebenher gebildete *N,N'*-Tetramethyl-benzidin befindet sich nach dem Aussalzen und Abfiltrieren des Farbstoffs als Chlorhydrat in den Filtraten. Es kann daraus durch Zugabe von Ammoniak und nachfolgende mehrfache Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen werden. Der Schmp. lag bei 193^0 , der Misch-Schmp. mit anderweitig gewonnenem Tetramethyl-benzidin bei 192^0 .

3.658 mg Sbst.: 10.745 mg CO_2 , 2.840 mg H_2O . — 1.908 mg Sbst.: 0.199 ccm N (23^0 , 746 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. C 79.9, H 8.4, N 11.7.

Gef. „ 80.11, „ 8.69, „ 11.81.

Mol.-Gewicht nach Rast. Ber. 240.2. Gef. 238.

Durch Oxydation der salzsauren Lösung mit Bichromat und nachfolgende Zugabe von $NaClO_4$ entstand das von Kehrman (l. c.) beschriebene Imoniumperchlorat. Dieses weist charakteristische Absorptionsbanden bei 475, 457 und 437 μ auf.

Verhalten der Leukobasen V und VI gegen Essigsäure.

Schüttelt man die Leukobase V mit reinem Eisessig, den man aus gewöhnlichem durch Kochen mit etwas Zinkstaub und nachfolgende Destillation erhalten hat, so bildet sich in der Kälte eine farblose Lösung, die sich beim Erhitzen — auch im Stickstoff-Strome — tief blaugrün färbt. Ihr Absorptionsmaximum liegt dann bei 689 μ , wodurch der Farbstoff III angezeigt wird; außerdem lassen sich bei entsprechender Konzentration noch die für das

Ioniumsalz VII charakteristischen Banden 475, 457 und 437 μ beobachten. (Dieses Salz dürfte in geringen Mengen aus dem primär gebildeten Tetramethyl-benzidin durch Wechselwirkung mit dem Farbstoff III entstanden sein, der dann entsprechend zu einem gewissen Teile zur Leukobase X reduziert worden sein mußte.)

Ganz analoge Beobachtungen macht man, wenn die Krystallviolett-Leukobase VI in gleicher Weise mit reinem Eisessig behandelt wird. Die farblose Lösung wird beim Erwärmen tief violett; sie zeigt dann die für das Michlersche Hydrolblau-Acetat charakteristische Bande von 609 μ , ebenfalls neben den Banden des Imoniumsalzes VII. Daß aus der Leukobase in diesem Falle nicht etwa Krystallviolett entsteht, ergibt sich daraus, daß das Krystallviolett-Acetat seine Absorptionsbanden bei 592 und 546 μ hat.

Hrn. Privatdoz. Dr. M. Boëtius danken wir bestens für die Unterstützung, die er uns durch Ausführung verschiedener Mikro-analysen erwiesen hat.

427. Otto Th. Schmidt und Hans Zeiser: Die Methylierung von Trioxy-glutarsäuren und Weinsäure mit Diazo-methan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. November 1934.)

Die vollständige Methylierung einer Trioxy-glutarsäure ist bisher nur einmal beschrieben worden, und zwar von E. L. Hirst und G. J. Robertson¹⁾ am Beispiel der *l*-(Arabo-)Trioxy-glutarsäure. 7 g der Säure hatten bei den englischen Autoren nach 3-maliger Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd etwa 1 g *l*-Trimethoxy-glutarsäure-dimethylester ergeben. Durch die aus der nachstehenden Abhandlung²⁾ ersichtlichen Umstände wurden wir veranlaßt die Methylierung solcher Säuren zu studieren und nach einer ergiebigeren Methylierungs-Methode zu suchen. Unsere Versuche führten wir zunächst mit *l*-(Arabo-)Trioxy-glutarsäure und mit (Xylo-)Trioxy-glutarsäure durch, dehnten sie aber später auch auf andere Zucker-dicarbon-säuren, besonders Weinsäure, aus.

In der Absicht, zuerst die Dimethylester herzustellen, ließen wir Diazo-methan auf die Trioxy-glutarsäuren einwirken. Dabei machten wir die Beobachtung, daß diese wesentlich mehr Methyl aufnehmen, als einem Dimethylester entspricht; wir kamen zu Präparaten mit 45—50 % Methoxylgehalt, während der Di-ester nur 29.8 % enthält. Die Methylierung führten wir ganz in der üblichen Weise durch; wir stellten das Diazo-methan aus Nitroso-methylurethan und methylalkohol. Kalilauge her, weshalb unsere Methylierungs-Gemische immer etwas Methylalkohol enthielten, und verwendeten als Lösungsmittel für das Urethan und für die zu methylierenden Verbindungen absol. Äther. Dieser Hinweis erscheint uns wichtig, weil aus der Abhandlung von H. Meerwein und G. Hinz „über die Methylierung von Alkoholen mittels Diazo-methan“³⁾ mit Deutlichkeit hervorgeht, daß die Anwesenheit von Äther die Methylierung auch in solchen Verbindungen

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 363 [1925].

²⁾ „Zur Konfiguration der Digitalose“, B. **67**, 2127 [1934].

³⁾ A. **484**, 1 [1930].