

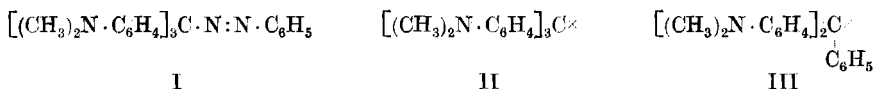
137. Ernst Weitz, Ludwig Müller und Karl Dinges: Über die Radikale der Triphenylmethan-Farbstoffe*)

[Aus den Chemischen Instituten der Universität (jetzt Justus-Liebig-Hochschule) Gießen und der Universität Frankfurt/M.]

(Eingegangen am 19. März 1952)

Durch Reduktion von Triphenylmethan-Farbsalzen in Pyridin-Lösung mit Zinkstaub entstehen die gelbroten Lösungen der Farbstoff-Radikale, die bei Luftzutritt augenblicklich wieder zu den Farbstoffen oxydiert werden. Einige weitere Umsetzungen dieser Radikale, u. a. die zur Bildung von zweifach triarylmethyl-substituierten Hydroxylaminen führende Einwirkung von Stickoxyd, werden beschrieben.

Vor 30 Jahren hat H. Wieland mit E. Popper und H. Seefried¹⁾ beschrieben, daß das Phenylazo-tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-methan (I) und die entsprechende Bis-*p*-dimethylamino-Verbindung beim Erhitzen in Ligroin-Lösung unter Bildung der amino-substituierten Triarylmethyle II bzw. III, d. h. des Kristallviolett- bzw. Malachitgrün-Radikals, zerfallen.



Die viel heller als die Farbsalze, nämlich intensiv rotorange bis rot gefärbten Lösungen dieser Radikale werden durch Luftsauerstoff unter Bildung der farblosen, sich schnell zersetzenden Peroxyde rasch entfärbt.

Wie wir jetzt festgestellt haben, erhält man die Lösungen der Farbstoff-Radikale auch bei der Reduktion der Triphenylmethan-Farbsalze in Pyridin-Lösung mit Zinkstaub bei Zimmertemperatur²⁾. Diese Radikal-Lösungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich bei Luftzutritt schlagartig wieder zu den dunklen Lösungen der Farbstoffe oxydieren; durch erneutes Schütteln mit Zinkstaub (im verschlossenen Gefäß) bilden sich die oxydierbaren gelbroten Radikale zurück. Das Spiel von Reduktion und Oxydation läßt sich mehrfach wiederholen und ist als Vorlesungsversuch recht eindrucksvoll.

Vermutlich entstehen auch bei der Oxydation der Pyridin-Lösungen zunächst die Peroxyde bzw. Oxyde, die sich dann aber mit dem in der Lösung enthaltenen $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{Py}$ sofort zum Farbstoffjodid umsetzen. Daher geben auch die nach Wieland u. Mitarbb. entstehenden Radikal-Lösungen bei Luftzutritt die intensive Färbung der Farbsalze, wenn man die Azoverbindungen in einem „polarisierend“ wirkenden Lösungsmittel, wie Pyridin oder Chloroform, und bei Gegenwart eines löslichen Halogenids verkocht.

Gleich konzentrierte Pyridin-Lösungen des Kristallviolett- und des Malachitgrün-Radikals sind, ebenso wie die von Wieland erhaltenen Ligroin-Lösungen, so gut wie farbgleich. Beide Radikale zeigen, außer einer End-Absorption von etwa 520 m μ ab, eine scharfe Absorptionsbande im gelben Spektralgebiet (um 590 m μ).

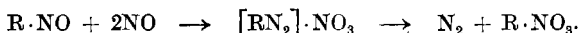
*) Herrn Geheimrat H. Wieland gewidmet zur Feier seines 75. Geburtstages.

¹⁾ B. 55, 1820 [1922].

²⁾ Auch das Jodid des Fuchsins wird durch Zinkstaub in Pyridin zum Radikal reduziert; die gelbrote Lösung wird jedoch schnell ganz entfärbt und enthält dann nur noch die Leukobase.

Alle Versuche, die überaus reaktionsfähigen Radikale aus ihren Lösungen zu isolieren, waren bisher erfolglos. Die Farbstoff-Radikale sind u. a. auch empfindlich gegen Wasser und reagieren damit unter Bildung von Leukobase und Carbinolbase bzw. Farbsalz (durch Umsetzung der „Base“ mit dem Zinkjodid). Darum gelingt die Reduktion zu den Radikalen nur, wenn alle Materialien, das Pyridin, der Zinkstaub und die Farbsalze (besonders geeignet sind die wasserfrei kristallisierenden Jodide) scharf getrocknet sind.

Läßt man Stickoxyd auf die Farbstoff-Radikale einwirken, so tritt auch bei völligem Luftausschluß (in einer Argon-Stickstoff-Atmosphäre) schnell wieder die tiefe Violett- bzw. Grün-Färbung auf, und aus den Lösungen lassen sich schließlich die Farbstoffnitrate isolieren. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich so, daß die zunächst entstehenden Nitrosoverbindungen $R \cdot NO$ durch weiteres Stickoxyd in Diazoniumnitrate übergeführt³⁾ werden, die als aliphatische Diazoniumsalze nicht beständig sind und weiter in Stickstoff und Nitrat zerfallen:



Es werden also auf 1 Mol. Radikal 3 Moll. NO verbraucht.

Sorgt man andererseits dafür, daß bei der Einwirkung von Stickoxyd die Radikale stets im Überschuß vorhanden sind, indem man das Gas in langsamem Strom einleitet und die Radikal-Lösungen nicht vom Zinkstaub abfiltriert (das gleichzeitig entstehende Farbstoffnitrat wird dann immer wieder zum Radikal reduziert), so entsteht aus jedem der beiden Radikale ein farblos-er „Nitrosokörper“, der auf 2 Moll. Radikal 1 Mol. NO enthält.

Der Nitrosokörper des Kristallvioletts ist leicht löslich in Chloroform und Methylenchlorid, mäßig in Pyridin, sonst meist sehr schwer löslich. Die in der Kälte farblosen Lösungen werden von etwa 80° ab gelbrot unter Rückbildung des Farbstoff-Radikals, das sich durch das Absorptionsspektrum und durch die beim Luftzutritt sofort erscheinende Violett-Färbung zu erkennen gibt. Beim Erhitzen der trockenen Substanz auf 200° wird etwa die Hälfte des im Nitrosokörper enthaltenen Stickoxyds wieder als solches abgegeben. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung in schmelzendem Campher (nach Rast) gab einen Wert, der etwa auf das einfache Radikal stimmte; in siedendem Methylenchlorid hingegen, in dem noch keine Zersetzung stattfindet, wurde das der Formel $(2 R' + 1 NO)$ entsprechende Mol.-Gewicht festgestellt⁴⁾. Da eine Verbindung $(2 R' + 1 NO)$ ihrer Zusammensetzung nach ein Radikal wäre, muß angenommen werden, daß der Nitrosokörper ein Atom H mehr enthält, also der Formel $(2 R' + 1 NO + 1 H)$ entspricht⁵⁾. Das gleiche gilt für den „Nitrosokörper“ des Malachitgrüns.

³⁾ Vergl. E. Bamberger, B. 30, 512 [1897]; H. Wieland, A. 424, 79 [1921].

⁴⁾ R' bedeutet im folgenden das Radikal des Kristallvioletts, R'' das des Malachitgrüns.

⁵⁾ Da in dem Reaktionsgemisch kein Dipyridyl gefunden wurde, ist es unwahrscheinlich, daß dieser Wasserstoff durch eine R—H-Reaktion dem Lösungsmittel entzogen worden ist. Wahrscheinlich entsteht er durch Reaktion des Zinks mit Spuren noch vorhandenen Wassers. Dafür spricht auch, daß aus den nach Wieland dargestellten Radikal-Lösungen mit NO nur die Farbstoffnitrate, nicht jedoch die „Nitrosokörper“ erhalten wurden — auch nicht bei Gegenwart der Leukobase, etwa nach der Gleichung: $R' + NO + R'H \rightarrow R'_2NOH$.

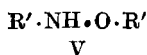
Durch verd. Mineralsäure wird der Nitrosokörper unter Salzbildung an allen 6 Dimethylamino-Gruppen gelöst und bei sofortigem Zusatz von Alkali unverändert ausgefällt. Mit konz. Mineralsäure tritt schnell Zersetzung ein unter Bildung der braungelben Lösungen des dreifachsauren Farbsalzes. Auch Eisessig bewirkt sofort die Spaltung zum Farbsalz; wegen des höheren p_H ist die Lösung jedoch tief violett. Durch Zusatz von Natriumperchlorat ließ sich daraus das Kristallviolettperchlorat ausfällen und durch dessen Reduktion mit Dithionit die reine Leukoverbindung des Kristallvioletts in fast 100-proz. Ausbeute gewinnen. Also enthält der Nitrosokörper noch den unveränderten Farbstoff-Rest, und das NO ist weder an einen der Benzolkerne noch an eine der Aminogruppen getreten. Wasserstoff (+ Raney-Nickel) wirkt auf den Nitrosokörper nicht ein; er reagiert auch nicht mit Anilin oder Phenylhydrazin, enthält also offenbar keine NO-Gruppe mehr.

In welcher Funktion das NO vorliegt, zeigt sich, wenn man die Lösung des Nitrosokörpers in verd. Salzsäure kurz zum Sieden erhitzt und die Farbbase danach durch Alkali-Zusatz ausscheidet: im Filtrat läßt sich einwandfrei Hydroxylamin nachweisen, sowohl durch die Reduktion von Fehlingscher Lösung in der Kälte wie durch die Überführbarkeit in die durch ihr rotes Eisen-(III)-Salz ausgezeichnete Benzhydroxamsäure⁶⁾; die colorimetrische Bestimmung ergab etwa 1 Mol. NH_2OH auf 1 Mol. Nitrosokörper.

Da bekannt ist, daß Triphenylmethan-Farbstoff-Reste, die an eine Amino-Gruppe oder an O gebunden sind, leicht abgespalten werden und wir diese Spaltung auch an dem aus der Kristallviolett-carbinolbase mit Hydroxylamin dargestellten monosubstituierten Hydroxylamin $R' \cdot NHOH$ feststellen konnten, darf es als erwiesen gelten, daß der Kristallviolett-Nitrosokörper ein bis-[triamino-triphenylmethyl]-substituiertes Hydroxylamin ist, für das nur noch die beiden Formeln

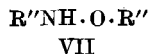


und



zur Auswahl stehen. Ein bewegliches H-Atom, das nach beiden Formeln vorhanden ist, läßt sich nach der Methode von Zerewitinoff nachweisen.

Der bei der Einwirkung von Stickoxyd auf das Malachitgrün-Radikal – neben dem Farbstoffnitrat – nur in schlechter Ausbeute entstehende „Nitrosokörper“ zeigt in seiner Zusammensetzung und im Verhalten so weitgehende Ähnlichkeit mit dem Kristallviolett-Nitrosokörper, daß für ihn die Konstitution eines bis-[diamino-triphenylmethyl]-substituierten Hydroxylamins, Formel VI oder VII,



außer Zweifel steht. Er unterscheidet sich von der Kristallviolett-Verbindung durch seine viel größere Löslichkeit sowie dadurch, daß seine Hitzezersetzung – unter Entstehung des freien Radikals – erst bei etwa 125° eintritt.

Das nicht amino-substituierte Bis-[triphenylmethyl]-hydroxylamin der Formel $[(C_6H_5)_3C]_2NOH$ ist aus Hydroxylamin und Triphenylcar-

⁶⁾ E. Bamberger, B. 32, 1805 [1899]; Gmelin-Handbuch, Bd. Ammonium, S. 582.

binol von A. v. Baeyer und Villiger⁷⁾ dargestellt worden. Es spaltet beim Kochen mit Säuren leicht wieder Hydroxylamin ab; außerdem zerfällt es, wie wir fanden, beim Erhitzen unter Luftabschluß, allerdings erst bei 160 bis 180°, unter Bildung von Triphenylmethyl, verhält sich also ganz wie unsere Farbstoff-Nitrosokörper. Eine mit dem Bis-[triphenylmethyl]-hydroxylamin wahrscheinlich isomere, 1 Mol. Stickoxyd auf 2 Moll. Triphenylmethyl enthaltende Verbindung ist von W. Schlenk und L. Mair⁸⁾ „einige Male“ bei der Einwirkung von NO auf Triphenylmethyl erhalten worden; sie zerfällt beim Erwärmen mit Eisessig unter Bildung von nitrosen Gasen, weicht also, trotz ihrer analogen Bildungsweise, im Verhalten so stark von den Farbstoff-Nitrosokörpern ab, daß für diese Verbindungen die Formeln IV bzw. VI den Vorzug verdienen, – vorausgesetzt, daß die von v. Baeyer und Villiger beschriebene Verbindung wirklich die von diesen Autoren angegebene Konstitution besitzt.

Triphenylmethyl reagiert bekanntlich mit *p*-Benzochinon unter Bildung des Hydrochinon-bis-[triphenylmethyläthers]. Auch das Kristallviolett-Radikal setzt sich mit Benzochinon um, und zwar unter starker Erwärmung. Dabei entsteht aber nicht ein Hydrochinonäther, sondern das Farbsalz (Jodid) und Hydrochinon; d.h. das Chinon verhält sich dem (im Vergleich zum Triphenylmethyl viel unedleren) Farbstoff-Radikal gegenüber wie ein Oxydationsmittel. Wahrscheinlich entsteht primär das Hydrochinon-Salz und dieses setzt sich dann mit dem in der Lösung enthaltenen Zinkjodid zum Jodid um. Die Einwirkung von Chinon auf das Malachitgrün-Radikal bedarf noch der Aufklärung.

Mit Tetraphenylhydrazin reagiert das Kristallviolett-Radikal genau wie das Triphenylmethyl, unter Addition des Diphenylstickstoff-Radikals. Die entstandene farblose Diphenylamin-Verbindung $R' \cdot N(C_6H_5)_2$ wird durch kurzes Kochen mit Eisessig unter Bildung von Farbsalz und Diphenylamin gespalten. In siedender Xylol-Lösung tritt Zerfall in die beiden Radikale ein, wie sich an der auftretenden gelbroten Färbung zu erkennen gibt.

Die große Oxydierbarkeit der Farbstoff-Radikale zeigt, daß durch die Einführung der Dimethylamino-Gruppen das Triphenylmethyl unedler wird, und zwar um so mehr, je größer die Zahl der Dimethylamino-Gruppen ist⁹⁾. Das läßt sich genau so demonstrieren, wie man edlere und unedlere Metalle unterscheidet: versetzt man die Pyridin-Lösung von Malachitgrünjodid mit einer Lösung des Kristallviolett-Radikals, so tritt schnell Violett-Färbung auf, und bald ist die Farbe des Grüns ganz verschwunden. Gibt man andererseits eine Lösung des Malachitgrün-Radikals zu einer Pyridin-Lösung von Triphenylchlormethan, so entsteht die tiefgrüne Lösung des Farbsalzes, und das – daneben natürlich nicht sichtbare – Triphenylmethyl läßt sich durch Schütteln mit Luft als Peroxyd ausfällen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

⁷⁾ B. **35**, 3017 [1902]; A. Mothwurf, B. **37**, 3150 [1904].

⁸⁾ B. **44**, 1170 [1911]; leider ist uns bisher die Isolierung dieser Verbindung nicht gelungen.

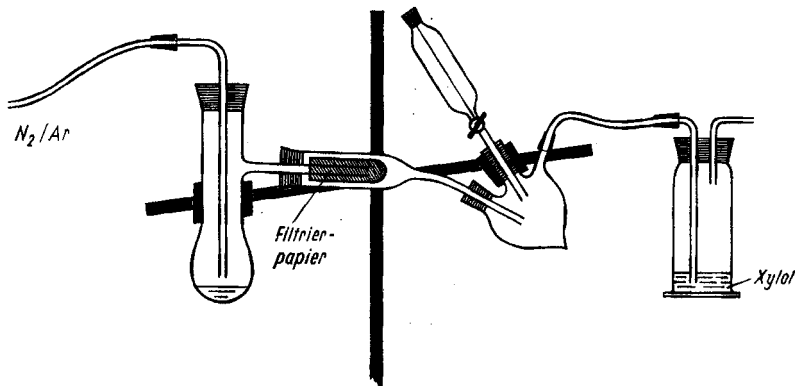
⁹⁾ Daß das Radikal des Malachitgrüns edler ist als das des Kristallvioletts, zeigt sich z.B. daran, daß es nicht nur durch Zink, sondern auch durch Kupferbronze aus dem Jodid frei gemacht wird.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Lösungen der Farbstoff-Radikale

Ausgangsmaterialien: Um die in kaltem Wasser schwer löslichen Farbstoff-jodide in genügend kompakter Form zu erhalten, versetzt man die heiße, filtrierte Lösung von 25 g Kristallviolettchlorid bzw. 25 g Malachitgrünnoxalat in 50 cm Wasser mit einer Lösung von 10 bzw. 11.2 g Kaliumjodid in 10 cm Wasser. Die zunächst ölig abgeschiedenen, beim Abkühlen und Anreiben erstarrenden Jodide werden mit heißem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen fein gepulvert und danach mehrere Stunden bei 110° getrocknet. Der Zinkstaub wird durch 6stdg. Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf 350–400° entwässert, das Pyridin, wie üblich, mit festem Kaliumhydroxyd und Bariumoxyd getrocknet, destilliert und über Kaliumhydroxyd aufbewahrt.

Als indifferentes Gas bewährte sich sehr gut ein Argon-Stickstoff-Gemisch mit 40% Argon, das schwerer als Luft ist und darum kurze Zeit ein Operieren in (nach oben) offenen Gefäßen gestattet. Das von der Chemischen Fabrik Griesheim bezogene Gas enthielt weniger als 0.1% Sauerstoff; davon wurde es durch eine mit „Silbersalz“ versetzte alkal. Dithionit-Lösung befreit, danach mit konz. Schwefelsäure getrocknet und schließlich zur Entfernung der allerletzten Sauerstoff-Reste durch eine aus Kristallviolettjodid und Zink in Pyridin gebildete Radikal-Lösung geleitet. Das zum Abfiltrieren des Zinkstaubs gebrauchte Filtrierpapier muß längere Zeit bei 110° getrocknet sein und wird dann im Vak.-Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd (keinesfalls Schwefelsäure) aufbewahrt.



Abbild. Apparatur zur Darstellung von Radikal-Lösungen

Zur Darstellung und Filtration der Radikal-Lösungen diente die in der Abbildung wiedergegebene Apparatur¹⁰⁾. Sie ist an einer waagerechten Stange befestigt, die mit einer drehbaren Muffe versehen ist; dadurch läßt sich die Vorrichtung bequem in die Filtrations-Stellung kippen. Die Apparatur, auch alle Schlauchverbindungen müssen vor jedem Gebrauch scharf getrocknet werden. Glasfritten erwiesen sich als unzumutbar, da sie sich entweder durch den Zinkstaub sehr bald verstopfen (G3) oder die feineren Anteile nicht zurückhalten (G2).

5 g Kristallviolett- bzw. Malachitgrünjodid werden in 15 cm Pyridin vollständig gelöst und dann 2 g Zinkstaub zugegeben. Nun wird evakuiert und mit Argon-Stickstoff gefüllt; nach 3 maligem Wiederholen dieser Maßnahme ist alle Luft verdrängt und man kann die Reduktion durch kräftiges Schütteln in Gang setzen. Wenn, nach kurzer Zeit, die dunkle Farbe der Farbsalze in das Gelbrot der Radikale übergegangen ist, wird durch

¹⁰⁾ Als Vorlage kann, je nach der weiteren Verwendung der Lösung, statt des 3fach tubulierten Kolbens z.B. auch ein einfacher Fraktionierkolben dienen.

Kippen der Apparatur, in einem langsamen Ar-N_2 -Strom, vom Zink abfiltriert. Bei guter Trocknung der Apparatur und völligem Luftausschluß zeigen die Radikal-Lösungen auch in der Vorlage die helle gelbrote Farbe.

Durch Zusatz von Petroläther ließ sich aus diesen Lösungen lediglich das Zinkjodid-Pyridin-Doppelsalz ausfällen; die Isolierung der Radikale selbst, etwa durch vorsichtiges Eindampfen, auch bei Verwendung anderer Lösungs- bzw. Fällungsmittel, ist bisher an ihrer großen Zersetzlichkeit gescheitert.

Für Demonstrationszwecke gibt man in ein Reagensglas (20 × 200 mm) 1 g Farbstoffjodid, $\frac{1}{2}$ g Zinkstaub, 15–20 ccm Pyridin, verschließt (ohne vorher die Luft durch ein inertes Gas zu verdrängen) mit einem Gummistopfen und schüttelt kräftig um; nach kurzer Zeit ist die rotgelbe Radikal-Lösung entstanden, die bei Luftzutritt augenblicklich den Farbstoff zurückbildet.

Umsetzungen der Farbstoff-Radikale

Zersetzung durch Wasser: Mit Wasser (auch wenn es luftfrei ist) tritt sofort die tiefe Violett- bzw. Grünfärbung ein. Die entstandenen Leukoverbindungen scheiden sich ab, wenn man die mit dem mehrfachen Vol. Wasser verdünnten Lösungen eindampft, bis die Hauptmenge des Pyridins vertrieben ist. Aus einem zweiten Ansatz kann man die entstandenen Farbsalze nach Verjagen des Pyridins und Ansäuern mit Essigsäure durch Zusatz von NaClO_4 als Perchlorate ausfällen. Ausb. an Farbsalzen fast 100%, an Leukobasen 70–80% d.Theorie.

Einwirkung von Stickoxyd auf das Kristallviolett-Radikal. Kristallviolett-nitrat und Bis-[tri-(*p*-dimethylamino-phenyl)-methyl]-hydroxylamin (IV; $\text{R}' = [(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C}-$): Mit Hilfe eines T-Rohres, das einerseits mit einem NO-Entwickler, andererseits mit der Ar-N_2 -Bombe in Verbindung steht, leitet man (nachdem alle Luft verdrängt ist) NO unter Kühlung mit Wasser in die filtrierte Radikal-Lösung ein, bis keine Absorption mehr stattfindet. Nach Verdrängen des NO durch Ar-N_2 dampft man die tief violette Lösung i. Vak. (Ar-N_2 auch durch die Siedecapillare!) vollständig ein. Wird der Rückstand sodann mit wenig Wasser ausgezogen und die (von $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{Py}$, von Nitrosokörper und etwas, durch doppelte Umsetzung des Nitrats entstandenen, Farbstoffjodid abfiltrierte) Lösung eingeeengt, so scheidet sich beim Erkalten das Kristallviolett-nitrat in feinen, goldbraunen Nadeln ab, die beim Trocknen (110°) dunkelgrün werden; Schmp. 225–228° (Zers.).

Zur Darstellung des Nitrosokörpers (IV) leitet man in die – in einem einfachen Fraktionierkölbchen¹¹⁾ mit Zuleitungsvorrichtung (T-Rohr) für NO und Ar-N_2 – aus 5 g Farbstoffjodid hergestellte, nicht vom Zink abfiltrierte Radikal-Lösung NO ein und sorgt durch stetes Umschütteln dafür, daß immer Radikal im Überschuß vorhanden ist. Tritt infolge örtlichen NO-Überschusses an der Einleitungsstelle Violett-Färbung auf, so muß die NO-Zufuhr unterbrochen werden, bis nach kräftigem Schütteln die Lösung wieder gleichmäßig gelbrot erscheint. Wenn, nach etwa 10 Min., die Radikalfarbe fast ganz verblaßt ist, wird das NO aus der Apparatur vollständig durch Ar-N_2 verdrängt, die Lösung (die sich bei Luftzutritt wieder violett färbt) samt u.U. schon in fester Form vorhandenem Nitrosokörper vom schweren Zinkstaub durch Dekantieren möglichst abgetrennt und mit 30 ccm Methanol versetzt. Die nach einiger Zeit aus der kalten Lösung (Eisschrank) in größerer Menge ausgeschiedenen feinen, fast farblosen Kristalle werden samt dem noch vorhandenen Zinkstaub abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Sodann löst man in 50 ccm verd. Salzsäure, saugt möglichst rasch vom ungelösten Zink ab und fällt sofort mit einem Überschuß von verd. Natronlauge wieder aus. Das Kristallpulver wird danach durch Waschen mit Wasser und Methanol von mitausgeschiedener Farbbase befreit und mit Äther getrocknet. Ausbeute an dem noch 1 bis 2% Zinkhydroxyd enthaltenden Rohprodukt 45 bis 55% d.Theorie. Die Reinigung gelingt am besten durch Lösen in völlig säurefreiem (über Natriumhydrogencarbonat aufbewahrten) Methylenchlorid und langsames Ausfällen mit dem gleichen Vol. Methanol.

¹¹⁾ Luftabschluß am Ende der Apparatur durch eine Waschflasche mit Xylol wie in der Abbildung.

Die so erhaltene Hydroxylamin-Verbindung IV bildet derbe Kristalle, die sich an der Luft nach Dunkelfärbung bei 197° unter Gas-Entwicklung zersetzen.

$C_{50}H_{61}ON_7$ (775.6) Ber. C 77.32 H 7.92 N 12.64

Gef. C 77.29 H 8.20 N 12.40 Mol.-Gew.¹²⁾ 712

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs mußte, da Methylenchlorid einen zu hohen Dampfdruck hat, unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei 60° ausgeführt werden.

Ber. 1 akt. H Gef. 0.83 akt. H

Zur Messung des in der Hitze abgegebenen Stickoxyds wurde der Nitrosokörper IV in einem kleinen Fraktionierkölbchen in reiner CO_2 -Atmosphäre im Ölbad auf 200° erwärmt und das Gas im Azotometer aufgefangen.

$2 C_{25}H_{30}N_3 + H + NO$ Ber. 1 NO 3.87 Gef. NO 2.03

Der Nitrosokörper zersetzt sich schon in siedendem Benzol; bei Luftzutritt wird dann das NO zu Salpetersäure oxidiert¹³⁾. Eine Lösung von 0.5 g Sbst. in 50 ccm Benzol, unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stde. am offenen Rückflußkühler gekocht, schied nach dem Erkalten 0.135 g Kristallviolettnitrat ab, d.h. etwa 50% der theoret. möglichen Menge. Die (bei 100° getr.) Substanz wurde durch die Analyse sowie durch die Reduktion zur Kristallviolett-Leukobase (mit Dithionit + etwas Zink) gekennzeichnet.

$C_{25}H_{30}N_3 \cdot NO_3$ (434.5) Ber. C 69.10 H 6.96 Gesamt-N 12.90 Nitrat-N 3.22

Gef. C 68.99 H 7.34 Gesamt-N 12.72 Nitrat-N 3.25 (als NH_3 bestimmt)

Die Verbindung ist identisch mit dem aus NO + Farbstoff-Radikal (s.o.) dargestellten, sowie dem aus dem Farbstoffchlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat in heißer wäßr. Lösung erhaltenen Nitrat; Schmp. 225–230°.

Zum Vergleich stellten wir auch das Kristallviolettnitrit dar, durch Umsetzung des Chlorids mit Silbernitrit in Methanol-Lösung. Das Filtrat vom Silberchlorid wurde i. Vak. bei 30° zur Trockne gedampft, der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgekocht und das ungelöst bleibende grüne, kristalline Produkt aus Benzol + Methanol umgelöst; Zersp. 110°.

$C_{25}H_{30}N_3 \cdot NO_2$ (418.5) Ber. Gesamt-N 13.40 Nitrit-N 3.35

Gef. Gesamt-N 13.61 Nitrit-N 3.33¹⁴⁾

Das Hydrochlorid der Hydroxylamin-Verbindung IV fällt als farbloses Kristallpulver aus, wenn die unter $Ar-N_2$ bereitete Lösung von 0.2 g der Verbindung R_2NOH in 15 ccm $\frac{1}{2}n$ methanol. HCl mit Äther versetzt wird; das auf eine Glasfritte übergedrückte, mehrmals mit Äther gewaschene Salz wird durch einen erwärmten Strom von $Ar-N_2$ getrocknet und zur Analyse (n. Carius) rasch in ein trockenes, mit $Ar-N_2$ gefülltes Röhrchen gebracht.

$C_{50}H_{61}ON_7 \cdot 6 HCl$ (994.4) Ber. Cl 21.45 Gef. Cl 20.45

Anscheinend liegt also ein Hexahydrochlorid vor. Das Salz zersetzt sich, besonders in feuchtem Zustand, an der Luft äußerst leicht unter Abgabe von HCl und Oxydation zum Farbstoff. Die in frischem Zustand hellgelbe, recht oxydable Lösung des Hydrochlorids färbt sich beim Kochen braun unter Bildung von dreifach saurem Farbsalz und Hydroxylamin-hydrochlorid.

In ähnlicher Weise wie das Hydrochlorid läßt sich aus einer Lösung der Hydroxylamin-Verbindung IV in nH_2SO_4 durch Zusatz von Aceton ein gleichfalls sehr zersetzliches Sulfat ausfällen.

Zersetzung der Hydroxylamin-Verbindung IV durch Eisessig: Wurde die tiefviolette Lösung von 1.1092 g der Verbindung IV (R_2NOH) in 10 ccm Eisessig mit Wasser versetzt, so fiel auf Zusatz von $NaClO_4$ das Farbstoffperchlorat aus. Das nach kurzem Aufkochen der (neutralisierten) Lösung kristallin gewordene, mit Wasser gewaschene, bei 110° getrocknete Salz wog 1.3 g (ber. 1.35 g); Schmp. der daraus in 99-proz. Ausbeute erhaltenen Leukobase 174–175° (Misch.-Schmp.).

¹²⁾ Ebullioskop. in CH_2Cl_2 bestimmt; Konstante 2.35.

¹³⁾ Vielleicht auch unter Beteiligung zunächst entstandenen Radikal-peroxyds.

¹⁴⁾ Best. dch. Zersetzung mit Harnstoff, vergl. Gmelin-Handbuch, Bd. Stickstoff, S. 940.

[Tri-(*p*-dimethylamino-phenyl)-methyl]-hydroxylamin ($R' \cdot \text{NHOH}$; $R' = [(H_3C)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot$): In Anlehnung an die Vorschrift von H. Weil¹⁵⁾ zur Darstellung der entspr. Malachitgrün-Verbindung wurde die heiße Lösung von 3 g Kristallviolettchlorid in 200 cem Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2,5 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und kurz aufgeköcht. Das aus der eiskalten Lösung nach mehreren Tagen ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Methylenchlorid gelöst und mit Methanol ausgefällt. Farblose rhombenförmige Kristalle vom Schmp. 188° (Zers.).

$C_{25}H_{32}ON_4$ (404.5) Ber. N 13.85 Gef. N 13.55

Die Verbindung gibt mit verd. Salzsäure eine hellgelbe Lösung, aus der sie durch Alkali wieder ausgeschieden wird. Beim Erhitzen der Lösung tritt Spaltung in Farbsalz und Hydroxylamin ein; letzteres läßt sich nach Ausfällen der Farbbase leicht nachweisen.

Einwirkung von *p*-Benzochinon auf das Kristallviolett-Radikal: Läßt man, in der üblichen Apparatur, zu der aus 5 g Kristallviolettjodid erhaltenen, filtrierten Radikal-Lösung eine Lösung von 0.54 g *p*-Benzochinon in wenig Pyridin zutropfen, so tritt unter starker Erwärmung sofort tiefe Violett-Färbung auf. Zusatz von Lignoïn erzeugt eine Fällung von $ZnJ_2 \cdot 2Py$ neben etwas Leuko-Verbindung. Dem danach angesäuerten Filtrat läßt sich durch mehrfaches Ausäthern das Hydrochinon entziehen, das aus Alkohol unter Zusatz von Benzol umkristallisiert bei 165° schmilzt. Auf Zusatz von Natriumperchlorat zu der wäßr.-essigsäuren Lösung fällt Kristallviolettperchlorat in reichlicher Menge aus.

Umsetzung des Kristallviolett-Radikals mit Tetraphenylhydrazin. Diphenyl- [tris-(*p*-dimethylamino-phenyl)-methyl]-amin ($R' \cdot N(C_6H_5)_2$; $R' = [(H_3C)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot$): Läßt man in die auf dem Wasserbad erwärmte Lösung von 1.8 g Tetraphenylhydrazin in wenig Xylol (unter dem üblichen Luftabschluß) die aus 5 g Farbstoffjodid bereitete, filtrierte Radikal-Lösung eintropfen, so nimmt die Mischung über braune und grüne Zwischenfärbungen schließlich eine violette Farbe an. Nun läßt man erkalten, fügt das gleiche Vol. Methanol zu und setzt in den Eisschrank. Nach einigen Tagen hat sich ein helles Kristallpulver abgeschieden, das durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methanol gereinigt wird.

$C_{37}H_{40}N_4$ (540.7) Ber. C 82.18 H 7.46 N 10.36 Gef. C 82.96 H 7.30 N 10.15

Die Verbindung löst sich in kaltem Eisessig zunächst fast farblos; schon beim kurzen Kochen erfolgt Spaltung in Farbsalz und Diphenylamin. Dieses scheidet sich in fester Form ab, wenn man die mit dem doppelten Vol. Wasser versetzte Lösung mit Natriumacetat abstumpft; man reinigt es durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Chlorwasserstoff. 0.10 g der Diphenylamino-Verbindung gaben 0.025 g reines Diphenylamin, d.i. 80% d.Theorie. Aus der violetten wäßr. Lösung läßt sich durch Natriumperchlorat das Kristallviolettperchlorat ausfällen.

Einwirkung von Stickoxyd auf das Malachitgrün-Radikal. Bis-[phenyl-di-(*p*-dimethylamino-phenyl)-methyl]-hydroxylamin (VI; $R'' = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)$): Man verfährt genau so, wie oben beim Kristallviolett-Radikal beschrieben ist. Die Ausbeute an der Hydroxylamin-Verbindung ist recht schlecht (nur etwa 5% d.Th.). Zur Reinigung löst man in kaltem Benzol und fällt mit Methanol aus; farblose Kristalle vom Schmp. 165–170° (Gas-Entwicklung); in den meisten Lösungsmitteln löslich, dagegen schwer löslich in Äther und Methanol.

$C_{46}H_{51}ON_5$ (689.9) Ber. C 80.11 H 7.40 N 10.16 Gef. C 79.88 H 7.72 N 10.13

Im Verhalten zeigt der Körper weitgehende Ähnlichkeit mit der analogen Kristallviolett-Verbindung; er ist jedoch weniger zersetzlich. Beim Kochen in Benzol-Lösung bleibt er noch unverändert; in siedendem Xylol hingegen tritt (bei Luftabschluß) die gelbrote Radikal-Färbung ein; nach längerem Erhitzen bei Luftzutritt scheidet sich dann das Malachitgrünnitrat aus.

¹⁵⁾ B. 28, 211 [1895].