

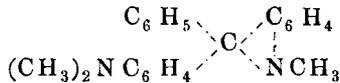
dampft, und das Residuum dieser Lösung wiederholt derselben Behandlung unterworfen. Immerhin jedoch fand ich das erhaltene, salzsaure Aethylamin noch Chlorammonium-haltig, was sich aus der Chlorbestimmung ergab. Es scheint mir, dass die Anwesenheit von $C_2H_5 \cdot NH_3Cl$ neben NH_4Cl die Veranlassung zur Auflösung des letzteren im absoluten Alkohol giebt. Ich werde indessen über die Löslichkeit des Chlorammoniums in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen noch Versuche anstellen.

Auch durch Schmelzen von krystallisiertem Natriumäthylat mit Chlorammonium habe ich ungefähr in denselben Mengenverhältnissen $C_2H_5NH_3Cl$ erhalten können; daneben entsteht jedoch noch eine in langen, spiessigen Krystallen sublimirende Verbindung in geringen Mengen, die äusserst zerfliesslich ist und einen unangenehmen Geruch besitzt. Sie erwies sich als stark chlorhaltig und lieferte mit Kalilauge ein gasförmiges, aminartig riechendes Produkt. Während der Einwirkung entweicht fortwährend ein brennbares Gas, das wohl nur aus C_2H_4 bestehen dürfte.

553. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber einige Farbstoffe der Rosanilingruppe.

(Eingegangen am 28. November.)

Im Anschluss an unsere Untersuchung über das Rosanilin haben wir ¹⁾ vor einiger Zeit auch die Bildungsweise und Constitution eines grünen Farbstoffs besprochen, welcher durch Oxydation des aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Tetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten wird. Die nahen Beziehungen desselben zum Rosanilin und die Beobachtung, dass bei dem Oxydationsprozess beträchtliche Mengen Ameisensäure als Nebenprodukt entstehen, führten zu der Ansicht, dass hier ebenfalls die für das Rosanilin experimentell nachgewiesene Bindung zwischen einer Stickstoffgruppe und dem Methankohlenstoff des Triphenylmethans stattfindet, wie dies durch die Formel

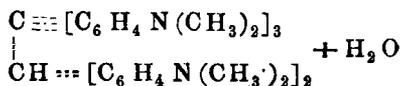


veranschaulicht wird.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung ist bald nachher von Hrn. O. Doebner ²⁾ im Zweifel gestellt worden. Derselbe erhielt durch Reduction des aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin dargestellten sog. Malachitgrüns, welches allem Anschein nach identisch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1081.

²⁾ Ibid. XI, 1240.



zu sein scheint und bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff liefert. Dieses Produkt bildet sich mit Vorliebe, wenn man ein Gemenge von Chloral und überschüssigem Dimethylanilin in der Kälte allmählich mit Chlorzink versetzt.

Ganz anders gestaltet sich der Process, wenn man geringere Mengen von Dimethylanilin, am besten 3 Mol. auf 1 Mol. Chloral (oder Chloralhydrat) in Anwendung bringt und bei höherer Temperatur arbeitet.

Es findet alsdann eine Spaltung des Chlorals, wahrscheinlich analog seiner Zersetzung durch Alkalien in Chloroform und Ameisensäure statt. Durch eines dieser Zersetzungsprodukte werden in der zweiten Phase der Reaction drei Moleküle Dimethylanilin zu einer Triphenylmethangruppe verbunden.

Am glattesten verläuft der Vorgang bei folgendem Verfahren. Ein Gemenge von 10 Th. Dimethylanilin und 4 Th. Chloral wird auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 2 Th. festen Chlorzinks versetzt; die Flüssigkeit färbt sich unter lebhafter Gasentwicklung gelbgrün und nimmt beim Erkalten eine teigartige Consistenz an. Dieselbe wird zur Entfernung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst, die Basen durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der durch Behandeln mit Wasserdämpfen vom überschüssigen Dimethylanilin befreit wird. Die in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse ist ein wechselndes Gemenge der beiden vorher erwähnten Basen und verschiedener, harzartiger Substanzen. Zur Isolirung des Hexamethyltriamidotriphenylmethans kocht man das Produkt wiederholt mit absolutem Alkohol aus, wobei die Base in ziemlich reinem Zustande als weisses, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung wird die Verbindung in Benzol gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin abgeschieden. Man erhält so farblose kleine Prismen vom Schmelzpunkte 250°. Die Analyse eines bei 140° getrockneten Präparats gab die für die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3$ berechneten Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 80.20 | 80.4 |
| H | 8.3 | 8.3 |
| N | 11.0 | 11.2. |

Dass die Base in der That ein Triphenylmethanabkömmling von obiger Formel ist, geht deutlich aus ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor. Versetzt man die kalte Lösung derselben in sehr verdünnter Schwefelsäure mit krystallisirtem Braunstein, so entsteht

sich aus der kurzen Beschreibung ersehen lässt, verschieden von dem oben erwähnten Hexamethylparaleukanilin ist. Wir beabsichtigen, beide Verbindungen noch direkt mit einander zu vergleichen.

Die vorliegende Bildungsweise des Methylvioletts scheint uns ein wesentlicher Beitrag für die Aufklärung der complicirten Reaction zu sein, durch welche derselbe Farbstoff aus dem Dimethylanilin entsteht. Wir haben nämlich früher ¹⁾ die Ansicht geäußert, dass bei diesem Oxydationsprocess zunächst aus einem Theile des Dimethylanilins die Methylgruppen losgelöst werden und nach vorhergegangener Oxydation vielleicht zu Ameisnaldehyd oder Ameisensäure mit drei weiteren Molekülen Dimethylanilin nach Art der Baeyer'schen Synthesen zu Hexamethyltriamidotriphenylmethan zusammentreten. Letzteres sollte dann bei fortgesetzter Oxydation unter nachmaliger Abspaltung einer Methylgruppe in den violetten Farbstoff umgewandelt werden.

Durch die Resultate der vorliegenden Untersuchung hat diese Interpretation sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es erübrigte nur noch, die Loslösung von Methylgruppen direkt aus dem Dimethylanilin experimentell nachzuweisen. Dies gelingt mit der grössten Leichtigkeit bei der Oxydation der Base mit Braunstein und Schwefelsäure, wobei sofort beträchtliche Mengen Ameisnaldehyds gebildet werden.

Versetzt man eine Lösung von Dimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure mit Braunstein, so findet schon bei einer Temperatur von 30—40° die Bildung violetter Farbstoffe statt, und bei der Destillation der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit erhält man eine verdünnte Lösung von Ameisnaldehyd. Die Menge des letzteren ist begreiflicherweise ziemlich gering, da wohl der grösste Theil sofort zur Bildung von Condensationsprodukten verbraucht wird.

554. A. Bantlin: Ueber Metanitrophenol und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 18. November.)

Im Jahre 1874 wurde das Metanitrophenol von Fittig und mir zuerst dargestellt ²⁾. Nach längerer Unterbrechung habe ich dessen eingehende Untersuchung wieder aufgenommen und bin zu Resultaten gelangt, die ohne den Abschluss der Arbeit abzuwarten, heute schon interessant genug sind, um in Nachstehendem veröffentlicht zu werden.

¹⁾ Diese Ber. XI, 1081 und Liebigs's Annalen 194, 295.

²⁾ Diese Berichte VII, 179.