

berechtigt, in unserer späteren Abhandlung von einer industriellen Herstellung dieses Farbstoffs zu reden.

Wir können dieser Bemerkung jetzt die uns von der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik zugegangene freundliche Mittheilung beifügen, dass die ersten Versuche zur Verwerthung des Bittermandelölgrüns im März vorigen Jahres, also noch vor der Patentanmeldung über das Malachitgrün dort angestellt wurden, dass die technische Darstellungsmethode des Produktes bereits Ende April festgestellt war und dass der als „Victoriagrün“ von dieser Fabrik in den Handel gebrachte Farbstoff ausschliesslich nach dem Bittermandelölverfahren gewonnen wird.

211. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber Farbstoffe der Rosanilingruppe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 1. Mai.)

Bittermandelölgrün.

Die Oxydation der aus Bittermandelöl gewonnenen Leukobase gelingt nach unseren Versuchen leicht, wenn man die verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung derselben mit feinvertheiltem Braunstein oder Manganoxyd in der Kälte behandelt. Ein grösserer Ueberschuss von Säure und Oxydationsmittel ist dabei zu vermeiden, weil der gebildete Farbstoff alsdann weitere Veränderungen erleidet. Aus der tiefgrünen, vom Braunstein getrennten Lösung kann man bei kleineren Operationen den Farbstoff nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak fällen und mit Aether extrahiren. Zur Reinigung der Base eignet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche, krystallisirende Chlorzinkdoppelsalz. Dasselbe bildet im reinen Zustande prachtvoll glänzende, grüne Blättchen. Aus demselben wird die freie Base durch Zersetzen mit Ammoniak in fast farblosen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in farblosen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen krystallisiren.

Von den Salzen derselben haben wir nachträglich noch das Pikrat analysirt. Die gefundenen Werthe kommen den von Doebner für das Pikrat des Malachitgrüns gegebenen Zahlen sehr nahe

	Gefunden	Doebner findet	
C	62.04	62.23	62.55
H	5.05	5.07	5.32.

Das Salz krystallisirt aus heissem Benzol ebenso wie die entsprechende Verbindung des Malachitgrüns in goldglänzenden Nadeln.

Dieselbe Uebereinstimmung beobachtet man bei den übrigen Salzen beider Basen. In den färbenden Eigenschaften derselben ist

kein wesentlicher Unterschied zu bemerken und da endlich auch die Reductionsprodukte beider Farbstoffe in Bezug auf Schmelzpunkt und Krystallform nicht verschieden sind, so scheinen uns Gründe genug für die Annahme ihrer Identität vorhanden zu sein.

Mit beiden Produkten ist schliesslich noch ein dritter Farbstoff höchst wahrscheinlich identisch, welcher nach einer Methode erhalten wird, die als eine Combination der beiden anderen betrachtet werden kann. Es ist das grüne Produkt, welches aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht und ebenfalls von O. Fischer ¹⁾ zuerst erwähnt worden ist.

Fügt man zu einem Gemenge von 1 Th. Chlorbenzoyl und 2 Th. Dimethylanilin in offenen Gefässen etwa die halbe Gewichtsmenge Chlorzink, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung bald schön blaugrün. Nachdem die erste Einwirkung vorbei ist, erwärmt man die Masse unter häufigem Umrühren bei Luftzutritt auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Das Reactionsprodukt enthält verschiedene Körper in wechselnder Menge, von denen der eine farblos und identisch mit dem von O. Fischer ²⁾ aus Benzoësäure, Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Produkte ist. (Schmelzpunkt 38 — 39°.)

Der gleichzeitig gebildete Farbstoff zeigt alle Eigenschaften des Bittermandelölgrüns und liefert bei der Reduction ebenfalls eine bei 102° schmelzende Leukobase:

	Gefunden
C	83.4
H	7.8.

Die bei diesem Verfahren erzielte Ausbeute ist wesentlich bedingt durch den oxydierenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs. Bei Ausschuss des letzteren bildet sich nämlich statt des Farbstoffs grösstentheils die demselben entsprechende Leukobase. Es findet alsdann wahrscheinlich in Folge complicirter Reactionen zugleich eine Reduction des Benzoylchlorids zu Bittermandelöl statt.

Wir halten den Farbstoff für identisch mit Bittermandelöl- und Malachitgrün und es wären somit drei Methoden für die Synthese dies Produktes bekannt; zwei derselben haben bereits technische Bedeutung erlangt, die dritte ist von besonderem theoretischem Interesse, weil sie es gestattet, die verschiedensten Substitutionsprodukte des Farbstoffs aus den verschiedenen substituirten Benzoësäuren resp. deren Chloriden herzustellen.

Reduction des Bittermandelölgrüns.

Bei der Reduction des Farbstoffs mit Zink und Salzsäure erhielten wir früher eine Leukobase, welche nach dem Umkrystallisiren

¹⁾ Diese Berichte XI, 952.

²⁾ Ebendasselbst X, 958.

aus Alkohol feine, seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 102° bildeten. Dieselbe zeigte in ihren Reactionen allerdings grosse Aehnlichkeit mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan unterschied sich von demselben jedoch durch die Krystallform und den höheren Schmelzpunkt. Bei der gleichen Behandlung des Malachitgrüns erhielt Hr. Doebner eine Leukobase, deren Schmelzpunkt er zuerst bei $97-98^{\circ}$ und später bei 101° angiebt. Er erklärte dieselbe für identisch mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan, weil dieses ebenfalls bei 101° und nicht bei $93-94^{\circ}$ schmelze. Diese Beobachtungen des Hrn. Doebner sind ebenso richtig, aber auch ebenso unvollständig, wie die unserigen. Die aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene Leukobase zeigt nämlich, wie wir neuerdings gefunden haben, mehrere physikalisch verschiedene Modificationen, von denen die eine in Blättchen mit dem Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$, die andere in Nadelchen mit dem Schmelzpunkt 102° krystallisirt. Beide Modificationen liessen sich durch variierte Krystallisationsversuche bei Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln, Temperatur u. s. w. theilweise in einander überführen.

Um jedoch volle Gewissheit darüber zu erlangen, dass hier in der That eine physikalische Isomerie derselben chemischen Verbindung vorliege, haben wir Hrn. O. Lehmann ¹⁾ in Mühlhausen, der sich speciell mit diesen Erscheinungen beschäftigt hat, veranlasst, verschiedene Proben der aus Bittermandelöl und durch Reduction des Farbstoffs erhaltenen Leukobase mittelst seiner vorzüglichen mikroskopischen Untersuchungsmethode mit einander zu vergleichen. Derselbe theilte uns mit, „dass sämtliche Proben übereinstimmend, je nach den Bedingungen in drei verschiedenen physikalisch isomeren Modificationen auftreten. Die eine derselben bildet nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle vom Schmelzpunkt 102° , welche dem monosymmetrischen oder asymmetrischen Systeme angehören; die zweite Form bildet blätterförmige, häufig zu Zwillingen verwachsene Krystalle des asymmetrischen Systems vom Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$. Ausser diesen beiden existirt noch eine dritte Modification in feinstrahligen Sphaerokrystallen, deren Schmelzpunkt noch niedriger liegt, indessen bisher nicht genau bestimmt werden konnte. Krystalle aller drei Modificationen erhält man, wenn die geschmolzene Substanz bei einer Temperatur von $70-80^{\circ}$ langsam erstarrt.“ Die erste Modification wird am leichtesten durch Umkrystallisiren aus Benzol, die zweite durch Umkrystallisiren aus Alkohol im reinen Zustande erhalten. Häufig erhält man ein Gemenge beider, dessen Schmelzpunkt zwischen $95-99^{\circ}$ schwankt.

¹⁾ Vgl. O. Lehmann. Inauguraldissertation „Ueber physikalische Isomerie.“ Leipzig 1877.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3$
C	80.07	80.2
H	8.3	8.08.

Dieselben entscheiden jedoch hier ebenfalls nicht über einen Mindergehalt an Methyl. Die Base unterscheidet sich durch den Schmelzpunkt, die grössere Löslichkeit in Alkohol und ihre grössere Unbeständigkeit gegen oxydirende Agentien sehr beträchtlich vom Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 250°). Eine Umwandlung beider Basen in einander haben wir bisher nicht beobachten können, so dass die Annahme einer physikalischen Isomerie hier vor der Hand wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Alle diese Beobachtungen führen übereinstimmend zu der Ansicht, dass die Bildung des Methylvioletts aus Hexamethylparaleukanilin in der That unter Abspaltung von einer Methylgruppe nach der von uns früher gegebenen Reactionsgleichung erfolgt.

Wenn nun das Bittermandelölgrün trotz seiner analogen Entstehungsweise vier Methylgruppen enthält und nach der von Döbner für das Malachitgrün als wahrscheinlich aufgestellten Formel constituirte wäre, so wären beide Farbstoffe offenbar als Repräsentanten zweier prinzipiell verschiedenen Körperklassen zu betrachten. Dass dem jedoch nicht so ist, glauben wir aus einem anderen Versuche schliessen zu dürfen, wodurch der Zusammenhang zwischen der grünen und violetten Reihe bei den Triphenylmethanfarbstoffen aufgeklärt wird. Auf synthetischem Wege ist es uns nämlich gelungen, aus Paranitrobenzoësäure und Dimethylanilin einen grünen Farbstoff zu gewinnen, den wir als Mononitrobittermandelölgrün betrachten und der bei vorsichtiger Reduction einen wahrscheinlich der Rosanilinreihe angehörenden violetten Farbstoff liefert.

Paranitrobittermandelölgrün.

Zur Darstellung dieser Substanz versetzt man ein Gemenge von 1 Mol. reinem krystallisirten Paranitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin mit der halben Gewichtsmenge Chlorzinks und erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis die sich bald grünfärbende Masse eine zähflüssige Consistenz angenommen hat. Das in der Kälte erstarrende Reactionsprodukt wird mit ziemlich concentrirter Salzsäure ausgekocht und nach dem Erkalten die regenerirte Nitrobenzoësäure und andere nichtbasische Produkte abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt und das abgeschiedene, dunkelgefärbte Oel mit Aether extrahirt. Letzterer wird verdampft und der Rückstand durch Destillation mit Wasserdampf von Dimethylanilin befreit. Es bleibt dann eine dunkelgefärbte, halbste Masse, welche beim Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol den Farbstoff als dunkelgelbes, krystallinisches Pulver zurücklässt. Durch Umkrystalliren aus viel heissem

Alkohol erhält man die Verbindung in feinen, goldglänzenden, gelben Prismen.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz zeigen, dass dieselben ebensowenig wie das freie Rosanilin sauerstoffhaltig ist, entscheiden jedoch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung derselben.

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{23}N_3O_2H_2O, C_{22}H_{21}N_3O_2 + C_2H_6O$	
C	71.2	71.1	70.6	71.1
H	6.7	6.8	6.4	6.67
N	10.6	—	10.7	10.37.

Wie man sieht, stimmen die Zahlen am Besten zu der letzteren Formel. Wir haben jedoch den Alkohol nicht direct nachweisen können. Die Substanz verliert beim Trocknen bis zu 140° nicht an Gewicht, bei höherer Temperatur tritt tiefgehende Zersetzung ein, wobei der intensive Geruch des Ameisnaldehyds sich bemerkbar macht. Möglicherweise ist die Verbindung ein dem Rosanilinhydrat entsprechender Aethyläther. Die Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit schön grüner Farbe, welche bei Zusatz von concentrirten Säuren in dunkelgelb übergeht. Durch Wasserzusatz werden die Salze theilweise unter Abscheidung der Base zersetzt. Die Lösung in Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren färben Wolle und Seide prachtvoll grün.

Das pikrinsäure Salz bildet feine, mikroskopische Nadelchen und ist sehr schwer in Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol löslich. Die Analysen desselben haben noch keine entscheidenden Zahlen gegeben. Die Verbindung unterscheidet sich vom Bittermandelölgrün hauptsächlich nur durch ihre geringere Löslichkeit, durch die gelbe Farbe der freien Base und ihre geringere Basicität. Im Uebrigen zeigt sie mit demselben die grösste Aehnlichkeit. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Reductionsmittel. Behandelt man die schwach angesäuerte Lösung derselben in verdünntem Alkohol vorsichtig mit Zinkstaub, so geht die anfangs grüne Farbe durch blauviolett in ein prachtvolles Rothviolett über. Der so gebildete Farbstoff färbt Wolle und Seide in ähnlicher Weise wie die violetten Abkömmlinge des Rosanilins. Bei weiterer Reduction geht derselbe in eine Leukobase über, welche bei der Oxydation sich wieder mit der grössten Leichtigkeit in Violett verwandelt. Wir haben diese Base aus Mangel an Material noch nicht genauer untersuchen können, glauben jedoch, dass dieselbe ein methylyirtes Leukanilin ist. Die Umwandlung des grünen Nitrofarbstoffs in Violett ist der Bildung des Rosanilins aus Trinitrotriphenylcarbinol ganz analog. Zuerst findet offenbar die Reduction der Nitro- zur Amidogruppe statt mit dem gleichzeitigen, auffallenden Wechsel der Farbe und erst bei fortgesetzter Einwirkung des Zink-

staubs erfolgt die Reduction des Farbstoffs zur Leukobase. Wir glauben aus diesem Versuche den Schluss ziehen zu dürfen, dass auch im Methylviolett die dritte in der Parastellung befindliche Amidogruppe allein die Verschiedenheit der Farbe vom Bittermandelölgrün bedingt. Dieser so auffallende Einfluss der dritten Amidogruppe auf die Farbnance ist jedoch wesentlich von der Stellung derselben abhängig, wie uns weitere Versuche über das isomere Metanitrobittermandelölgrün gezeigt haben.

Metanitrobittermandelölgrün.

Dieser Farbstoff wird nach derselben Methode wie das Bittermandelölgrün durch Oxydation des aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin entstehenden Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten. Die Condensation zwischen Nitrobenzaldehyd aus Dimethylanilin mit Chlorzink verläuft bei Anwendung von Wasserbadtemperatur sehr *glatt. Das Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Aus Alkohol scheidet es sich in gelben Prismen ab, aus Benzol meistens in concentrisch gruppirten, goldgelben Nadeln. Es ist ziemlich schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol.

Der Körper löst sich in Säuren zu farblosen Salzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{23}(NO_2)_2N_2$
N	11.06	11.2.

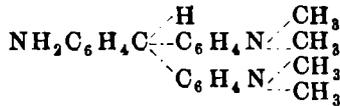
Der durch Oxydation aus dem Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan erhaltene Farbstoff zeigt mit Paranitrobittermandelölgrün sowohl in seinen färbenden Eigenschaften, als dem Verhalten seiner Salze die grösste Aehnlichkeit. Die freie Base, welche schwierig krystallisirt, haben wir noch nicht im reinen Zustand erhalten, dagegen zeigt die Analyse des Pikrats, dass der Farbstoff ebenfalls in die Reihe des Bittermandelölgrüns gehört.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in kleinen, grünen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{26}N_6O_9$
C	57.3	57.7
H	4.3	4.3.

Wird dieser Farbstoff in gleicher Weise wie die Paraverbindung reducirt, so beobachtet man keine Spur einer violetten Färbung, die grüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich unter Bildung einer krystallisirenden Leukobase. Letztere liefert bei der Oxydation immer wieder einen grünen Farbstoff, der in der Nüance nicht wesentlich verschieden vom Bittermandelölgrün ist.

Genau dasselbe Verhalten zeigt das aus dem oben erwähnten Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan durch Reduction mit Zink und Salzsäure entstehende Tetramethyltriamidotriphenylmethan,



Diese Base krystallisirt in ähnlichen Formen wie Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Die Krystalle bilden meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte, farblose Nadelchen. Am leichtesten rein wird die Base durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

	Gefunden	Berechnet
C	80.1	80.0
H	8.02	7.8.

Auch bei Behandlung dieser Leukobase mit Jodmethyl gelangt man keineswegs in die Reihe des Rosanilins. Beim Erhitzen derselben mit Methyljodid und Methylalkohol auf 115—120° entsteht als Endprodukt eine Ammoniumverbindung, welche dem von A. W. Hofmann entdeckten, fertig methylylirten Paraleukanilin entspricht, von demselben aber total verschieden ist. Das Jodid krystallisirt ausserordentlich schwer und ist in Wasser sehr leicht löslich. Zur Analyse diente deshalb das schwerlösliche Platindoppelsalz, welches aus dem Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber und Fällen mit Platinchlorid aus wässeriger Lösung als krystallinisches, braungelbes Pulver erhalten wird. Die Analyse stimmt ziemlich gut zu der Formel eines neunfach methylylirten Triamidotriphenylmethans.

	Gefunden		Berechnet für
			$2\text{C}_{19}\text{H}_{13}[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_3 + 3\text{PtCl}_4$
Pt	28.34	28.22	28.6
Cl	30.78	—	30.94.

Erhitzt man das trockne Jodid einige Zeit an der Luft, so entweicht Jodmethyl und es bildet sich wiederum ein grüner Farbstoff.

Behandelt man in gleicher Weise das fertig methylylirte Leukanilin, welches wir aus reinem Pararosanilin nach der Methode von A. W. Hofmann dargestellt und welches wohl ebenfalls als ein neunfach methylylirtes Derivat der Triamidobase betrachtet werden muss, so erhält man immer nur Methylviolett als einzigen Farbstoff.

Man sieht daraus, wie sehr die Farbstoffbildung in der Triphenylmethanreihe von der Stellung einzelner Amidogruppen abhängig ist.

Wir beabsichtigen in gleicher Weise das Orthonitroderivat des Bittermandelölgrüns aus Orthonitrobenzoesäure darzustellen und sein Verhalten gegen Reductionsmittel zu untersuchen.