

fälltem Zustande in Form weisser Flocken, die aber an der Luft dunkler werden. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz und es krystallisiren daraus, besonders auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung, fast weisse, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt. Die Krystallisation muss sehr schnell vor sich gehen, sonst tritt bald Zersetzung ein. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO(C_2H_3O)_2$	Berechnet für $C_{15}H_{12}NO(C_2H_3O)$
C	73.25	74.26	76.98 pCt.
H	5.73	5.53	5.66 »

Das Amidomethylantranol ist nicht die einzige Verbindung, welche sich bei der Reduktion des Amidomethylanthrachinons unter den oben angegebenen Bedingungen bildet. Es tritt, obwohl nur in sehr geringer Menge, ein in Salzsäure unlöslicher Körper auf, welcher neben dem rothen Phosphor zurückbleibt, nachdem das Rohprodukt der Reduktion mit Salzsäure ausgekocht worden ist. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und wird auf diese Weise vom Phosphor getrennt: er destillirt mit Wasserdämpfen und schmilzt unter 100° und erinnert auch durch seinen Geruch sehr an das Anthracenbihydrür, welches auch einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (108°) hat und sich ebenfalls bei der Reduktion des Amidoanthrachinons bildet. Wahrscheinlich liegt hier ein Methylanthracenbihydrür vor.

Ob zur Bildung eines Amidomethylanthracens die Anwendung von Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur oder die anderer Reduktionsmittel nöthig ist, oder ob dies bei erneuter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schon gebildetes Anthranol geschieht, darüber müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Berlin, Organisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

142. O. Fischer und L. German: Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Akad. d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 23. März.)

Von den mannigfaltigen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe ist das Methylviolett bisher am wenigsten untersucht, wohl aus dem Umstande, dass dieser Körper sowie seine Derivate der Reindarstellung viel grössere Schwierigkeiten bieten, als die anderen Triphenylmethanderivate.

E. und O. Fischer (diese Berichte XII, 800) gelangten zu der Ansicht, dass das Methylviolett als Pentamethylpararosanilin zu betrachten sein.

Diese Ansicht stützte sich auf die Analysen des Reduktionsproduktes vom Violett, welches zuerst von A. W. Hofmann später von E. und O. Fischer (l. c.) untersucht wurde.

In der citirten Abhandlung machten jedoch E. und O. Fischer darauf aufmerksam, dass die Analyse mit Sicherheit über einen Mehr- oder Mindergehalt an Methylgruppen nicht entscheiden könne, da die berechneten Zahlen nur geringe Differenzen aufweisen.

Die Gründe für die Auffassung des Methylvioletts als Pentamethylverbindung waren die folgenden: Einerseits wird bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Leichtigkeit eine Abspaltung von Methyl, durch Bildung von Formaldehyd, beobachtet, andererseits wird Methylviolett erhalten aus einem von O. Fischer aus Chloral und Dimethylanilin erzeugten sog. Hexamethylparaleukanilin (Schmp. 250°).

Durch Reduktion des aus letzterem erhaltenen Violetts mit Zink und Salzsäure wurde derselbe Körper gebildet, der bei Reduktion des technischen Methylvioletts entsteht.

Da jedoch vom sogenannten Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 250°) keine weitere Untersuchung namentlich keine Spaltungsprodukte bisher bekannt geworden sind, so war es immerhin noch zweifelhaft, ob die Beziehungen dieses Körpers zum Reduktionsprodukt so einfache sind, wie dies E. und O. Fischer annahmen. Besonders war der Umstand noch aufzuklären, wie dies E. und O. Fischer auch deutlich hervorgehoben, dass bei weiterer Methylierung des Violetts mit Chlormethyl eine normale Ammoniumverbindung entsteht (Methylgrün), ohne dass das sechste Wasserstoffatom der Amidogruppen durch Methyl ersetzt ist.

Letzterer Umstand besonders veranlasste uns, das Reduktionsprodukt des Methylvioletts von neuem zu untersuchen, in der Absicht, falls dieser Körper noch eine secundäre Amidogruppe enthielte, den nicht methylieren Wasserstoff darin experimentell nachzuweisen.

Der Körper wurde in derselben Weise, wie früher von E. und O. Fischer beschrieben, dargestellt.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt nicht, wie durch ein Versehen früher angegeben, bei 163° sondern bei 173°.

Wenn nun dieser Körper bloß 5 Methyle enthielte, so hätte man erwarten sollen, dass durch Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat entstünde.

Alle unsere Versuche in dieser Richtung liessen jedoch die Substanz unverändert.

Selbst beim mehrstündigen Kochen mit diesen Reagenzien, sowie mit Chlorbenzoyl wurde keine Veränderung der Substanz beobachtet. Auch im zugeschmolzenen Rohr wirkte weder Essigsäureanhydrid noch Acetylchlorid bei 120—130° ein. Ein höheres Erhitzen der Substanz mit diesen Reagenzien liefert Zersetzungsprodukte.

Ebenso wenig gelang es uns vermittelt metallischen Natriums (in Xylollösung) und Jodmethyl aus dem Reduktionsprodukt des Violetts das sogenannte Hexamethylparaleukanilin zu gewinnen. Auch bei diesem Versuch konnte das Ausgangsprodukt unverändert wiedergewonnen werden.

Diese, wenn auch nur negativen Resultate stehen mit der Annahme des Körpers als Pentamethylverbindung kaum im Einklang, da sich doch wohl in irgend einer Weise das nicht substituirte Wasserstoffatom nachweisen lassen müsste.

Man könnte jedoch einwenden, dass solche complicirten Basen sich gegen die erwähnten Reagenzien überhaupt anders verhalten, wie die einfacheren aromatischen Basen.

Dass dem aber nicht so ist, wurde mit Sicherheit an dem aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin (diese Berichte XIV, 2526) von dem Einen von uns dargestellten Tetramethylparaleukanilin nachgewiesen, da letzteres sich mit der grössten Leichtigkeit acetyliren lässt. Das Tetramethylparaleukanilin liefert, wie E. und O. Fischer dargethan, durch erschöpfende Methylierung mittelst Jodmethyl dasselbe Endprodukt, wie das reducirte Methylviolett, so dass beide Körper sicherlich in allernächster Beziehung zu einander stehen.

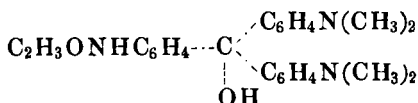
Acetyltetramethylparaleukanilin. Die früher beschriebene Base wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde gekocht, das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt mit Alkali versetzt und die ausgeschiedene harzige Masse aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Wir erhielten so den Körper in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

	Gefunden	Ber. f. C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O
C	77.46	77.5 pCt.
H	8.00	7.5 »
N	11.14	10.8 »

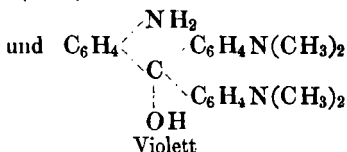
Der Körper ist noch eine kräftige Base. Beim Behandeln der stark verdünnten, schwefelsauren Lösung mit Braunstein entsteht ein prächtiger grüner Farbstoff, das Acetyltetramethylpararosanilin, welches sich aus der Lösung durch Aussalzen und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol reinigen lässt.

Kocht man diesen grünen Farbstoff mit concentrirter Salzsäure, so wird das Acetyl abgespalten und dasselbe Violett erhalten, welches

man bei direkter Oxydation des Tetramethylparaleukanilins mit Chloranil erhält. Daraus ergeben sich folgende Formeln:



Acetyltetramethylpararosanilin (Grün)



Es zeigt sich also hierbei die von E. und O. Fischer früher hervorgehobene Thatsache, dass nur die freie basische Amidogruppe in den Triphenylmethanderivaten den Farbcharakter bedingt. Durch Acetylieren der Amidogruppe wird hier in ähnlicher Weise ein Grün erzeugt, als beim Uebergang des Methylvioletts in Methylgrün, wobei die Basicität einer Amidogruppe durch Anlagerung von Chlormethyl neutralisirt ist.

Es ist wohl zweifellos, dass die bekannte Reaktion des Methylvioletts, durch Säuren grün gefärbt zu werden, auch darauf beruht, dass sich die Säure (Salzsäure z. B.) an eine Amidogruppe addirt, so dass sich nun die Substanz verhält, als wenn nur zwei substituirte Amidogruppen, wie im Bittermandelölgrün, vorhanden wären¹⁾.

Nachdem wir nun ferner durch Versuche festgestellt, dass auch beim Methylieren des Tetramethylparaleukanilins mit Holzgeist und Salzsäure keine Spur des sogenannten Hexamethylparaleukanilins entsteht, sondern nur die Leukobase des Methylvioletts, so scheint die Ansicht, dass im Methylviolett nur 5 Methylgruppen enthalten sind, kaum haltbar.

Vielmehr muss man annehmen, dass das Violett 6 Methylgruppen enthält, dass also beim Uebergang in Methylgrün eine vollkommen normale quaternäre Ammoniumbildung statthat und dass das früher aus Chloral und Dimethylanilin erhaltene sogenannte Hexamethylparaleukanilin in anderer Beziehung zum Methylviolett steht, als früher angenommen wurde. Man könnte sich denken, dass der Chloralkörper ein Aethanderivat ist, welches erst bei der Oxydation in ein Methanderivat verwandelt wird.

Das von H. Wichelhaus (diese Berichte XIV, 1952) beschriebene Reduktionsprodukt des Violetts, welches aus Dimethylanilin und

¹⁾ Dass man beim Fuchsin durch Mineralsäuren eine derartige Veränderung der Farbe nicht so deutlich bemerkt, hat darin seinen Grund, dass das Diamidotriphenylcarbinol rothviolett ist.

Chloranil (nach der Greiff'schen Reaktion) entsteht, ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylvioletts, da dasselbe sowohl identische Eigenschaften, wie denselben Schmelzpunkt besitzt. Wichelhaus hat für seinen Körper die Formel $C_{16}H_{20}N_2$ angenommen, wonach die Substanz gar kein Triphenylmethanderivat wäre.

Der Eine von uns (F.) hat schon vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass das Violett nach Greiff mit Chlormethyl in Methylgrün übergeht. Ebenso existirt in den färbenden Eigenschaften des Chloranilvioletts nur insofern ein Unterschied vom Pariser Methylviolett, als letzteres meistens viel unreiner ist.

Die Analysen von Wichelhaus stimmen aber zur Triphenylmethanformel ebensogut, wie zu seiner oben angenommenen Formel $C_{16}H_{20}N_2$.

143. Otto Fischer und L. German: Neue Bildungsweise des Skatols.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Akademie der Wissensch. zu München.]

Mitgetheilt von O. Fischer.

(Eingegangen am 23. März.)

Als ich vor einiger Zeit eine Probe von Chlorzinkanilin in einem Reagensglase mit Glycerin erhitzte, bemerkte ich einen intensiven Indolgeruch.

Bei einem Versuche im grösseren Maassstabe ergab sich eine stark nach Indol riechende, einen Fichtenspahn carmoisinrothfärbende flüssige Masse, die beim Kochen mit concentrirter Salzsäure intensiv violett gefärbt wurde, ein rothes Pikrat erzeugte und mit salpetriger Säure zuerst eine gelbe Lösung, später einen pulverigen Niederschlag abschied, — alles Reaktionen, welche auf das Methylketol von Baeyer und Jackson hinzudeuten schienen.

Ich habe dann mit Hrn. Dr. L. German die angedeutete Reaktion etwas genauer untersucht und wurde dabei constatirt, dass sich hierbei mit Leichtigkeit auch Skatol im reinen Zustande gewinnen lässt.

100 g Anilin wurden sorgfältig mit etwa 70—80 g Chlorzink gemischt, bis sich die Doppelverbindung von Chlorzinkanilin gebildet hat, und nun mit 100 g Glycerin in einem Oelbade zunächst auf 160—170°, später auf 240° erhitzt. Mit den Wasserdämpfen entweicht ziemlich viel Anilin und etwas Skatol.

Nachdem man etwa 2 Stunden auf 240° erhitzt hat, wird die Masse mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit dem bei der Reaktion übergegangenem Destillat vereinigt und nun durch die saure