

aus Wasser gereinigt werden. Dieselben sind leicht in Wasser und warmem Alkohol, nicht aber in Aether und kaltem absoluten Alkohol löslich. Sie schmelzen bei 168°. Durch Alkalien werden sie in Chinolin und Methylenchlorid zersetzt; auch beim Stehen an der Luft entwickeln sie nach einiger Zeit Chinolingeruch, ebenso wie das Jodhydrat und sogar das gleich zu erwähnende Platindoppelsalz.

Durch Zusatz von Platinchlorid fällt nämlich aus der wässrigen Lösung des Chlorids ein aus prismatischen Nadeln bestehendes Doppelsalz; dasselbe krystallisirt auch in Würfeln und Oktaedern, wenn man eine mit Platinchlorid versetzte Lösung des Chlorids langsam bis zum Krystallisationspunkte verdampfen lässt.

Durch eine Platinbestimmung des aus Wasser umkrystallisirten Salzes, welches in Alkohol unlöslich ist, wurde bestätigt, dass ein Platindoppelsalz von der Formel $\text{CH}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ vorlag:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.8	29.1 pCt.

und dass also das erwähnte Chlorid als Methylen-dichinoilchlorhydrat, $\text{CH}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_2, 2\text{HCl}$, aufzufassen ist.

Zu bemerken ist noch, dass durch direkte Einwirkung von Methylenchlorid auf Chinolin die obige Verbindung nicht erhalten werden konnte, da sich verschiedene weitere Zersetzungsproducte bildeten.

375. H. Wiöelhaus: Zur Kenntniss des Farbstoffs aus Dimethylanilin und Chloranil.

[Mittheilung aus dem Technologischen Institute der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei meinen ersten Analysen der Farbbase, die durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin entsteht, wurden, wie ich vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, keine genügend übereinstimmenden Zahlen erhalten. Die Substanz war nicht vollkommen rein; inzwischen ist es aber gelungen, sie in krystallisirter Form zu gewinnen.

Um dies zu erreichen, ist es vor Allem zweckmässig, die Base nicht vollständig aus der Salzlösung auszufällen, damit alles überschüssige Dimethylanilin in Lösung bleibe. Das letztere kann freilich jederzeit durch Abblasen mit Dampf entfernt werden; dabei kommt aber die Farbbase in einen zur vollkommenen Reinigung ungeeigneten

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1942.

Zustand, während sie nach unvollständigem Ausfällen, Waschen mit Wasser und Trocknen leicht durch Zusammenreiben mit Natronlauge von den letzten Säureresten befreit werden kann und dann nach erneutem Waschen und Trocknen aus Aether krystallisirt.

Man erhält kleine, farblose Prismen, die in Wasser unlöslich und in Alkohol schwer löslich sind, aus letzterem aber, sowie aus Ligroïn umkrystallisirt werden können. Dieselben schmelzen nach wiederholter Krystallisation bei 190° und geben bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_{24}H_{29}N_3O$ führen.

	Berechnet	Gefunden
C_{24}	76.80	76.63 pCt.
H_{29}	7.73	7.81 »
N_3	11.20	11.10 »
O	4.26	— »

Die Base hat also dieselbe Zusammensetzung wie diejenige des bekannten Methylviolets. Bei der Verschiedenheit der eben angeführten Eigenschaften von denjenigen der letzteren Base schien es in Folge dieser Beobachtung geboten, die Untersuchung des Methylviolets wieder aufzunehmen. Dies hat zu dem Resultate geführt, dass dessen Base, auch wenn sie der obigen Formel entspricht, noch ein Gemenge ist, in welchem die beschriebene krystallisirte Base zu etwa 27 pCt. enthalten ist.

Als Material für diese mühsame Arbeit, bei welcher mir die Hülfe des Hrn. Dr. Albert Müller recht wesentlich von Nutzen war, diente ein grösseres Präparat, welches die hiesige Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation aus reinem Dimethylanilin für den besonderen Zweck darzustellen die Güte hatte. Die aus demselben mit Alkali gefällte Base zeigte bei einer der Formel $C_{24}H_{29}N_3O$ entsprechenden Zusammensetzung die bekannten Eigenschaften und veränderte sich durch fraktionirtes Füllen, Umarbeiten u. s. w. insofern nicht, als sie immer ein rothbraunes, leicht schmelzendes Pulver blieb. Doch ist die erwähnte Umarbeitung, insbesondere wiederholtes Auflösen in ganz dünner Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Alkali, eine durchaus zweckmässige Vorbereitung für die Zerlegung, welche nun mittelst Aether oder besser durch anhaltendes und wiederholtes Kochen mit Ligroïn bewirkt wird. Bei Durchführung dieses Processes so lange, als etwas in Lösung ging, wurden aus 30 g ca. 8 g eines krystallisirten Körpers und ca. 22 g eines rothbraunen Pulvers erhalten. Beide Produkte sind Farbbasen, die auf Wolle und Seide violett erscheinen, nicht wesentlich von einander noch von dem gewöhnlichen Methylviolett verschieden.

Die erstere Base lässt sich aus Aether sowie aus heissem Alkohol umkrystallisiren und zeigt dann den Schmelzpunkt 190°, unter dem

Mikroskope dieselbe Krystallform, sowie überhaupt die Eigenschaften, wie die mittelst Chloranil erhaltene Base.

Das rothbraune Pulver, welches nach obigem Versuch über 70 pCt. der Base des Methylviolets ausmacht, ist in Aether unlöslich und schmilzt nach fortgesetzter Reinigung bei 130°.

Beide Basen liefern bei Reduction mittelst Zinn und Salzsäure krystallisirte, aber verschiedene Produkte: die erstere lässt leichte, glänzende Blättchen entstehen, die bald violette Töne annehmen und bei 176° schmelzen. Dieselben stimmen in jeder Beziehung mit dem aus der Choranylbase erhaltenen Reduktionsprodukte überein, welches seinen zuerst zu 173° angegebenen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren um ca. 3° erhöht hat. Die andere Base liefert bei der Reduction silbergraue, prismatische Kryställchen, die nach längerer Zeit noch grau erscheinen und bei 155° schmelzen.

Danach ist die Formel $C_{16}H_{20}N_3$, welche ich zuerst für das Reduktionsprodukt der mittelst Chloranil erhaltenen Base annahm, in $C_{24}H_{30}N_3$ zu verwandeln. Mit dieser Veränderung verliert die Base aber keine der in meiner ersten Notiz angeführten Eigenschaften, welche sie nicht als ein Triphenylmethanderivat, sondern als einen Körper mit 4 bezw. 6 unveränderten Methylgruppen erscheinen lassen. Ueberhaupt liegt die Sache offenbar nicht so einfach, wie die HHrn. O. Fischer und L. German annehmen, indem sie sagen¹⁾: »Das von W. beschriebene Reduktionsprodukt des Violets aus Chloranil ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylviolets.« Vielmehr hat man es mit Isomerien zu thun, die nicht ganz leicht zu deuten sein werden, und ich darf wohl von Neuem bitten, mir zur Bearbeitung dieses Gegenstandes die nöthige Zeit lassen zu wollen.

376. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber die Condensation aromatischer Amine mit Milchsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Der Gedanke, dass hydroxylirte Säuren sich mit aromatischen Aminen zu Körpern verdichten lassen könnten, welche dem Oxindol oder dem Chinolin nahe stehen, gab u. A. zu folgenden Versuchen Veranlassung.

100 g Anilin, 75 g Nitrobenzol, 250 g syrpförmige Milchsäure und 250 g concentrirte Schwefelsäure wurden während 5 Stunden im

¹⁾ Diese Berichte XVI, 709.