

Lauge wird es bei 180—200<sup>o</sup>, obschon nur langsam, zersetzt, unter Auftreten von Ammoniak und Brommetall.

Gelbes und rothes Blutlaugensalz reagiren beim Erhitzen mit überschüssigem Brom, am besten auf etwa 200—220<sup>o</sup>, unter reichlicher Bildung von Tribromtricyan, aus dem reine Cyanursäure mit Vortheil dargestellt werden kann.

Universität Zürich, 1883.

### 511. August Bernthsen: Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. November.)

[Zweite Mittheilung.]

#### Ueber das Thiodiphenylamin.<sup>1)</sup>

Am Schluss meiner ersten Mittheilung über das Methylenblau<sup>2)</sup> habe ich die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, wie weit man dasselbe und verwandte Farbstoffe auch auf anderen Wegen synthetisch darstellen könne.

In dieser Richtung liegt bereits eine Anzahl interessanter Resultate vor, welche ich mir heute theilweise mitzuthelen erlaube.

Durch die analytische Untersuchung des Methylenblau ist dasselbe zu dem aus *p*-Phenylendiamin mittelst Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid dargestellten Laut'schen Violett in nähere Beziehung getreten. Für das letztere weisen die vorliegenden Analysen<sup>3)</sup> auf die Formel  $C_{12}H_{10}N_3S$ , respektive  $C_{24}H_{20}N_6S_2$  hin; für das Methylenblau habe ich die Formel  $C_{16}H_{19}N_3S$  aus den analytischen Zahlen abgeleitet, ohne indess vorläufig für die Anzahl der Wasserstoffatome ganz bestimmte Angaben machen zu können. Vernachlässigt man, was sich wohl als berechtigt erweisen wird, zunächst die verdoppelte Formel des Violett und bringt seine einfache Formel mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen in Uebereinstimmung, so resultirt als wahrscheinlichere Zusammensetzung des Violett  $C_{12}H_9N_3S$  (minder wahrscheinlich  $C_{12}H_{11}N_3S$ ). Da nun das Methylenblau in ganz analoger Weise wie der violette Farbstoff, aus dem dem *p*-Phenylendiamin homologen *p*-Amidodimethylanilin dargestellt wird, so ist es mit grosser Wahr-

<sup>1)</sup> Vgl. mein deutsches R.-P. No. 25150 (angemeldet den 26. Mai 1883).

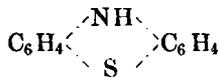
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1025.

<sup>3)</sup> A. Koch, daselbst XII, 592; 2069. Der Kürze wegen seien im Folgenden für die Farbstoffe die Formeln der Basen selbst gebraucht.

scheinlichkeit selbst dem Violett homolog und besitzt die Formel  $C_{16}H_{17}N_3S$ , welcher meine seitherigen Analysen nicht widersprechen. Ebenso hat man dann natürlich auch ihre Leukoverbindungen, das Leukoviolett und das Methylenweiss, als homolog anzunehmen.

Von dem Grundgedanken ausgehend, dass die Leukoverbindung des Laut'schen Violett sowie des Methylenweiss zwei — in letzterem Falle tetramethylirte — Amidreste enthalten, während das in beiden vorhandene dritte Stickstoffatom die beiden Benzolreste mit einander verbinde, habe ich nunmehr durch Synthese zu einer Verbindung zu gelangen gesucht, welche statt der Amidgruppen Wasserstoff enthalte und daher als Muttersubstanz für obige Verbindungen anzusprechen sei. Ersetzt man in der Formel des Leukoviolett, nach Obigem  $C_{12}H_9N_3S + H_2$ , gleich  $C_{12}H_{11}N_3S, 2NH_2$  gegen  $2H$ , so resultirt als Formel für diese Muttersubstanz  $C_{12}H_9NS$ .

Das gewünschte Ziel liess sich in der That erreichen. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel entsteht eine Verbindung,  $C_{12}H_9NS$ , das Thiodiphenylamin, welches nach allen Anzeichen die gesuchte Muttersubstanz für die genannten schwefelhaltigen Farbstoffe darstellt. Viele Gründe sprechen dafür, dass das Leukoviolett ein Diamidothiodiphenylamin, das Leukoblen ein Tetramethyldiamidothiodiphenylamin ist. Doch ist das experimentelle Studium in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen, da in erster Linie die chemische Natur des Thiodiphenylamins selbst einer eingehenderen Untersuchung unterworfen worden ist. Aus derselben hat sich ergeben, dass es mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution



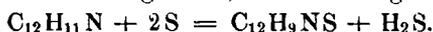
besitzt. Die Gründe für diese Auffassung sind im Folgenden enthalten.

Thiodiphenylamin,  $C_{12}H_9NS$ . Erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin und Schwefel (10 : 4) auf höhere Temperatur, am besten auf  $250-300^\circ$ , so tritt lebhaftere Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Man erhitzt, bis dieselbe der Hauptsache nach beendigt ist, und unterwirft dann das Einwirkungsprodukt der Destillation. Neben Diphenylamin und wenig eines unangenehm riechenden Oels (Phenylsulfid) gehen reichliche Mengen eines hellgelben Körpers über; zum Schluss der Destillation tritt starkes Aufblähen der Masse ein, welche beim Erkalten zu einer glasigen porösen Kohle erstarrt.

Die erhaltene Verbindung kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus geeigneten Lösungsmitteln, z. B. heissem Alkohol, gereinigt werden. Seine Analysen gaben folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NS		Gefunden			
C	72.36	72.47	72.59	—	— pCt.
H	4.52	5.08	4.66	—	— »
N	16.08	—	—	16.90	— »
S	7.03	—	—	—	7.80 »

Es ist daher ein Atom Schwefel an Stelle zweier Atome Wasserstoff direkt substituierend eingetreten, der Gleichung entsprechend:



Das so erhaltene Thiodiphenylamin krystallisirt aus Alkohol in schwach gelbgefärbten, glänzenden Blättern. Auch aus Aether, Benzol oder Eisessig kann es leicht krystallisirt erhalten werden. Es ist in kaltem Aether nur mässig, in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol wenig, in der Hitze leichter löslich. Es besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180° (uncorr.). Bei stärkerem Erhitzen destillirt es fast unzersetzt und erstarrt zu einer grossstrahlig krystallinischen Masse. Der Siedepunkt, mit einem Geissler'schen unter Druck mit Stickstoff gefüllten Thermometer bestimmt, lag bei etwa 371° (uncorr.). Die Dampfdichte der Substanz wurde nach V. Meyer in einer Stickstoffatmosphäre bei der Temperatur des siedenden Schwefels bestimmt und ergab ein zur Molekularformel C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS gut stimmendes Resultat (Molekulargewicht gefunden zu 196.4, berechnet zu 199 pCt.). In Luft ergaben sich minder gute Zahlen, da dann bei der hohen Temperatur eine deutlich wahrnehmbare Oxydation stattfindet. Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist das Thiodiphenylamin etwas empfindlich gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und färbt sich infolge dessen beim Liegen an derselben leicht oberflächlich grün, besonders wenn es noch nicht ganz rein ist. Dem entsprechend wird das Thiodiphenylamin durch Oxydationsmittel leicht verändert, wobei bald eine dunkelgrüne, bald eine rothe Färbung auftritt; z. B. wird die verdünnte alkoholische Lösung an der Luft allmählich roth gefärbt, durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und gefällt, ebenso durch Bromdampf grün gefärbt, während minimale Mengen Bromdampf eine sehr stark verdünnte Lösung gelbroth bis purpurroth färben. Ebenso wird festes Thiodiphenylamin durch salpetrige Säure oder die Dämpfe rauchender Salpetersäure intensiv braunroth gefärbt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünbrauner Farbe; die Lösung erscheint indess in dünnen Schichten roseuroth; auf Zusatz von Wasser scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab.

Eine charakteristische Reaction, welche selbst noch Bruchtheile eines Milligramms mit Leichtigkeit nachzuweisen gestattet, ist die folgende: Zur (zweckmässig mit einigen Tropfen Eisessig übergossenen) Probe setzt man einige Tropfen rauchender Salpetersäure, wodurch

unter Rothfärbung sofortige Lösung erfolgt. Nach Zusatz von etwas Wasser, durch welches eine gelbe Nitroverbindung ausfällt, erhitzt man mit wenig salzsaurer Zinnchlorürlösung zum Sieden und erhält so eine farblose Flüssigkeit. Man schlägt dann das Zinn durch Zink nieder und versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak; sie färbt sich alsbald unter Sauerstoffaufnahme bald intensiv violett. Oder man giebt zur entzintten Lösung Eisenchlorid; ist ist concentrirter, so entsteht ein rothvioletter Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit schön violetter Farbe löst; stärker verdünnte Lösungen werden rein und tief violett gefärbt. Auch ohne das Zinn zu entfernen, kann man durch Eisenchlorid diese Färbung erhalten; dieselbe verschwindet aber alsdann schnell wieder, so lange noch unverändertes Zinnchlorür in der Lösung vorhanden ist.

Die zu Grunde liegende Reaktion wird weiter unten besprochen.

Acetylthiodiphenylamin,  $C_{12}H_8NS(C_2H_3O)$ . Erhitzt man Thiodiphenylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden zum Sieden, so erhält man quantitativ die Acetylverbindung in Form sich beim Erkalten abscheidender dicker, farbloser Krystalle. Sie ist in heissem Eisessig, Alkohol und Benzol nur wenig löslich und schießt aus Alkohol in schönen, glitzernden, dünnen, farblosen Prismen an. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{11}NSO$		Gefunden	
C	69.71	70.13	69.60 pCt.
H	4.56	5.53	4.98 »

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten wie Thiodiphenylamin und giebt auch bei successiver Behandlung mit Salpetersäure, Zinnchlorür und Eisenchlorid die oben besprochene violette Färbung. Die Nitroverbindung ist hellgelb.

Methylthiodiphenylamin,  $C_{12}H_8NS(CH_3)$ . Durch Erhitzen des Thiodiphenylamins mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100 bis 110° und geeignete Reinigung erhält man eine methyilirte Verbindung in ganz prachtvollen, viele Centimeter langen Prismen, die in reinem Zustand weiss sind, aber leicht eine etwas röthliche Farbe behalten. Sie ist in kaltem Alkohol und Aether mässig, leicht in heissem Alkohol löslich. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_{13}H_{11}NS$		Gefunden	
C	73.24	73.31	pCt.
H	5.17	5.37	»

Es ist daher eine Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eingetreten. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Das Methylthiodiphenylamin schmilzt schon bei 99.3° und verflüchtigt sich bei hoher Temperatur fast unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ähnlich dem Thiodiphenylamin mit grünlich

brauner Farbe, die in dünnen Schichten rosaroth erscheint. Concentrirte Salpetersäure erzeugt ein hellgelbes Nitroprodukt, dies mit Zinnchlorür und Salzsäure ein (wohl in Form eines Zindoppelsalzes) in schönen weissen Nadeln krystallisirendes Reaktionsprodukt.

Es wird versucht, das Methylthiodiphenylamin auch aus Methyl-diphenylamin herzustellen. — Das Aethylthiodiphenylamin,  $C_{12}H_8NS(C_2H_5)$ , welches in analoger Weise wie die Methylverbindung mittelst Bromäthyl und Alkohol erhalten wird, ist ebenfalls durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; es schießt aus heissem Alkohol in z. B. 6—8 cm langen, schönen, dünnen weissen Prismen an. Es schmilzt bei  $102^\circ$ . Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

Ber. für $C_{14}H_{13}NS$	Gefunden
C 74.01	73.72 pCt.
H 5.73	5.87 »

Das Thiodiphenylamin enthält also ein leicht gegen Alkohol- und Säureradikale ersetzbares Wasserstoffatom.

Der Schwefel kann entweder in Form eines SH-restes oder mit beiden Affinitäten Wasserstoff substituierend, in der Verbindung vorhanden sein. Das gesammte chemische Verhalten derselben spricht indess gegen einen Mercaptancharakter. Weder entsteht leicht durch Oxydation ein Bisulfid, noch zeigt — was an anderem Ort ausführlicher dargelegt werden wird — die Verbindung gegen Metallsalze das von einem Sulfhydrat zu erwartende Verhalten. Das ersetzbare Wasserstoffatom kann daher nicht an Schwefel, sondern muss an Stickstoff gebunden und also in einer vom Diphenylamin herrührenden Gruppe (NH) vorhanden sein. Alsdann aber kann das eingetretene Schwefelatom auch nicht den Wasserstoff der Imidgruppe ersetzt haben, sondern beide vertretenen Wasserstoffatome werden aus den beiden Benzolresten herrühren. Das Thiodiphenylamin wird also ein organisches Sulfid sein und sich vom Phenylsulfid — vielleicht auch experimentell — ableiten, der folgenden Formel entsprechend:



Mit dieser Anschauung steht das Verhalten des Thiodiphenylamins in völligem Einklang. Es war indess wünschenswerth, für dieselbe noch ein direkteres Argument beizubringen. Die seither bekannten organischen Sulfide, wie Aethylsulfid, Phenylsulfid u. a. lassen sich leicht zu Sulfonen oxydiren, indem sie zwei Atome Sauerstoff aufnehmen. Konnte man das Thiodiphenylamin zu einem analogen Körper oxydiren, so war sein Sulfidcharakter ausser Zweifel gestellt.

Das Thiodiphenylamin selbst eignet sich nun wegen seiner leichten Veränderlichkeit — die offenbar wie jene des Diphenylamins durch

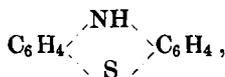
das Imid NH bedingt ist —, nicht zur Vornahme derartiger Versuche. Mehr Aussicht bot der Versuch einer Oxydation des Methylthiodiphenylamins, in welchem statt der NH- die NCH<sub>3</sub>-gruppe enthalten ist. In der That lässt sich durch Oxydation der letzteren Verbindung mittelst Kaliumpermanganat in siedender wässriger Lösung eine Substanz gewinnen, welche aus heissem Alkohol in kleinen, zu grösseren Krystallskeletten aneinandergereihten, farblosen, oder schwach röthlich gefärbten, spiessigen Krystallen anschießt, und in Alkohol, auch in Aether schwer, in Wasser nicht löslich ist. Sie schmilzt bei etwa 222°. Auch aus Eisessig, in dem sie schwer löslich ist, kann sie krystallisirt erhalten werden. Die Analysen ergeben die Formel C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>2</sub>.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NSO <sub>2</sub>	Gefunden	
C	63.67	64.09	64.06 pCt.
H	4.49	4.74	4.97 »

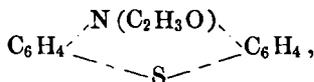
(Der Schwefel- und Stickstoffgehalt wurde qualitativ nachgewiesen). Die Ausbeute an dieser Verbindung ist bei geeignetem Verfahren eine bemerkenswerth gute; bei einer Operation wurden aus 6 g Methylthiodiphenylamin neben einem in den Mutterlaugen bleibenden Rest 4.2 g neuer Verbindung in krystallisirtem Zustand gewonnen.

Die Substanz besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; kochendes concentrirtes Kali, concentrirte Salzsäure verändern sie nicht; Silbernitrat oder Quecksilberchlorid erzeugen keine Niederschläge. Beim Nitriren, Amidiren und Zusatz von Eisenchlorid tritt keine violette Färbung ein. Ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ist charakteristisch; beim Erhitzen zum Sieden erhält man eine königsblaue Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser einem bräunlichen Violett Platz macht.

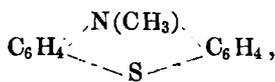
Die Bildung dieser Verbindung C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>2</sub> aus dem Methylthiodiphenylamin C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NS macht es ausserordentlich wahrscheinlich, dass in letzterem ein Schwefelatom die zwei Benzolreste verknüpft und dass die durch Oxydation erhaltene Substanz das zugehörige Sulfon ist, so dass man sie Methylthiodiphenylaminsulfon nennen kann. Man kann daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit folgern, dass die Constitution der besprochenen Verbindungen durch die folgenden Formeln wiedergegeben wird:



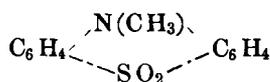
Thiodiphenylamin



Acetylthiodiphenylamin,



Methylthiodiphenylamin



Methylthiodiphenylaminsulfon.

Sollte es sich herausstellen, dass das Lauth'sche Violett aus dem Thiodiphenylamin in der That darstellbar ist, so würde damit die Parastellung der Imidgruppe zum Schwefel in den Benzolkernen abgeschlossen sein.

Das Studium dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, und im Vorstehenden sind daher nur die wichtigsten der erhaltenen Resultate wiedergegeben.

Die nahe Beziehung des Thiodiphenylamins zum Lautschen Violett und zum Methylenblau wird den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden; sie geht aus folgenden Thatsachen hervor.

Wird das Thiodiphenylamin mit Salpetersäure behandelt, so tritt sehr leicht Nitrirung ein; dieselbe geht bei Anwendung rauchender Säure unter heftigem Zischen und starker Erwärmung vor sich. Es scheint, dass unter verschiedenen Bedingungen die Nitrirung verschieden weit geht; indess entsteht besonders leicht eine Verbindung, welche zwei Nitrogruppen enthält. Sie bildet kleine unter dem Mikroskop deutlich sichtbare Nadeln von gelber Farbe, welche bei höherer Temperatur sich unter Verkohlung und Ausstossen eines röthlichbraunen Rauchs lebhaft zersetzen. In Alkalien, selbst in starkem Ammoniak ist sie mit blutrother Farbe löslich, was seine Erklärung darin findet, dass der Wasserstoff der Imidgruppe durch den Eintritt der negativen Nitrogruppen, wie dies häufig in ähnlichen Fällen beobachtet ist, zu leichterem Austausch gegen Metalle befähigt wird.

Wird diese Nitroverbindung mit saurer Zinnchlorürlösung behandelt, so löst sie sich vollkommen zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher bei genügender Concentration ein Zinndoppelsalz einer Leukobase auskrystallisirt. Schwache Oxydationsmittel führen die Salze der letzteren in einen violetten Farbstoff über, welcher als Chlorzinkdoppelsalz leicht abgeschieden und gereinigt werden kann. Derselbe hat mit dem aus *p*-Phenylendiamin dargestellten Lauth'schen Violett die grösste Aehnlichkeit, sowohl in seinem Färbevermögen wie in seinen chemischen Eigenschaften. Das vergleichende Studium beider Substanzen ist indess noch nicht abgeschlossen. Gemäss der in der Einleitung skizzirten Ansicht über den Zusammenhang zwischen dem Violett und dem Methylenblau sind ferner Versuche im Gange, ob sich letzteres aus ersterem, oder Methylenweiss aus dem Leukoviolett darstellen lässt.

Die Verwandtschaft des Thiodiphenylamins mit dem Methylenblau hat sich mittlerweile schon auf einem anderen Wege nachweisen lassen. Statt Diphenylamin mit Schwefel zu behandeln und alsdann Amido- oder Alkylamidogruppen einzuführen, lag der Gedanke nahe, bereits amidirtes Diphenylamin, also z. B. Diamidophenylamin oder

Tetramethyldiamidodiphenylamin durch Einführung von Schwefel in violette oder blaue Farbstoffe vom Charakter des Methylenblau zu verwandeln. Unter den verschiedenen diesbezüglichen Versuchen sei heute der folgende hervorgehoben.

Eine schwach saure Lösung des Dimethylphenylengrüns  $C_{16}H_{19}N_3$ , welches neuerdings beschrieben wurde und welches durch Reduktionsmittel das Tetramethyldiamidodiphenylamin liefert, wurde durch Schwefelwasserstoff zu letzterem reducirt, und nach Sättigen der Lösung mit diesem Gas durch Eisenchlorid oxydirt. Die anfangs hervortretende grüne Färbung, welche jedesmal bald wieder verschwand, während sich Schwefel abschied, machte bald einer blaugrünen, schliesslich rein blauen Farbe Platz, und unter den Reaktionsprodukten liess sich eine, wenn auch nicht reichliche Menge von Methylenblau nachweisen und in Form des schön in langen Nadeln krystallisirenden jodwasserstoffsauren Salzes isoliren. (Gefunden 32.6 pCt., berechnet 33.1 pCt. Jod.)

Da das Dimethylphenylengrün durch Oxydation eines Gemisches von Dimethylanilin und Dimethyl-*p*-phenylendiamin entsteht, so konnte es als möglich erscheinen, dass diese Oxydation auch in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung durch Eisenchlorid erfolge, und mittelst derselben Operation das zunächst eventuell entstehende Grün in Methylenblau umgewandelt wurde. Die angestellten Experimente haben indess ergeben, dass unter diesen Versuchsbedingungen das Dimethylanilin sich an der Reaktion nicht betheiligt, sondern die Methylenblaubildung aus dem Amidodimethylanilin in der bekannten Weise erfolgt.

Ueber die Fortsetzung dieser und anderer verwandter Untersuchungen hoffe ich demnächst berichten zu können.

Bei dem Studium des Thiodiphenylamins und seiner Derivate bin ich von Herrn Dr. H. Sattler vielfach erfolgreich unterstützt worden; ich spreche ihm dafür hiermit meinen herzlichen Dank aus.

Wie aus dem letzten Heft dieser Berichte ersichtlich, hat Herr R. Möhlau<sup>1)</sup> das zu Schluss meiner vorigen Mittheilung ausgesprochene Programm meiner weiteren Untersuchungen insofern zu seinem eigenen gemacht, als er, dem nahe gelegten Gedankengang folgend, wie ich Methylenblau aus dem Dimethylphenylengrün gewonnen, und es ferner auch aus einer aus Nitrosodimethylanilin plus Dimethylanilin entstehenden Base  $C_{16}H_{19}N_3$  durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid erhalten hat. Ausführlichere Angaben fehlen; dafür werden aber Constitutionsformeln für Methylenweiss und -blau auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2728.

gestellt, welche, obgleich Hr. Möhlau sie für höchst wahrscheinlich erklärt, mit den aus meinen obigen Ausführungen sich leicht ergebenden Formeln in Widerspruch stehen. Ich werde später Gelegenheit haben, dies näher auszuführen.

Eine detaillirte Aufzählung der begonnenen und beabsichtigten weiteren Versuche unterlasse ich, weil ich hoffe, dass meine Herren Fachgenossen mir die weitere Ausarbeitung des betretenen Gebietes noch fernerhin überlassen werden.

Heidelberg, den 29. November 1883.

## 512. O. Fischer und G. Körner: Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans.

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

(Eingegangen am 30. November.)

Vor einigen Monaten machten O. Fischer und L. German (diese Berichte XVI, 706) die Mittheilung von einer neuen Untersuchung der violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans, worin sie zur Ansicht gelangten, dass das bei 173<sup>0</sup> schmelzende Reduktionsprodukt des Methylviolett kein substituirtbares Amidwasserstoffatom mehr enthält und dass man in Folge dessen diesen Körper für Hexamethylparaleukanilin betrachten muss. Sie zeigten ferner, dass das synthetisch aus Paranitrobittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene Tetramethylparaleukanilin mit Leichtigkeit sich acetyliren lässt und dass die so entstehende Acetverbindung durch Oxydation einen schön grünen Farbstoff liefert<sup>1)</sup>.

Wir haben nun diese Untersuchung fortgesetzt und können constatiren, dass das Methylviolett des Handels ausser dem Farbstoff, welcher das bei 173<sup>0</sup> schmelzende Reduktionsprodukt liefert, noch andere Körper enthält, in denen freier Amidwasserstoff vorhanden ist, den man darin durch die bekannten Reaktionen leicht nachweisen kann.

<sup>1)</sup> Wir haben jetzt neuerdings gefunden, dass die Farbbase des Tetramethylparaleukanilins ein sehr schön krystallisirter Körper ist. Wir oxydirten das Acetyltetramethylparaleukanilin mit Bleisuperoxyd, spalteten aus dem so erhaltenen grünen Farbstoff (»Acetylgrün«) die Acetgruppe mit Salzsäure ab und schieden das Carbinol mit Alkali aus. Das Carbinol wird von Aether leicht aufgenommen und scheidet sich daraus nach der Concentration beim Erkalten in kleinen, farblosen, wohlausgebildeten Kryställchen ab.