

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 173⁰ 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 liefert¹⁾.

Wir haben nun diese Untersuchung fortgesetzt und können constatiren, dass das Methylviolett des Handels ausser dem Farbstoff, welcher das bei 173⁰ schmelzende Reduktionsprodukt liefert, noch andere Körper enthält, in denen freier Amidwasserstoff vorhanden ist, den man darin durch die bekannten Reaktionen leicht nachweisen kann.

¹⁾ 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.

Wenn man nämlich das aus reinem Dimethylanilin hergestellte Methylviolett reducirt und das erhaltene Reduktionsprodukt aus Alkohol krystallisirt, so scheidet sich das ziemlich schwer lösliche, bei 173° schmelzende, früher beschriebene Produkt zunächst aus. Dieser Körper enthält offenbar keinen vertretbaren Amidwasserstoff mehr, da derselbe weder durch Essigsäureanhydrid noch durch Acetylchlorid verändert wird. In der Mutterlauge befinden sich jedoch, wie leicht nachweisbar, noch andere Körper, die nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid Acetverbindungen liefern, die sich bei der Oxydation genau verhalten wie das früher beschriebene Tetramethylacetylparaleukanilin.

Wir waren damit beschäftigt, diese Produkte zu untersuchen, als wir von Hrn. Dr. J. J. Koch die freundliche, private Mittheilung erhielten, dass auch er schon vor längerer Zeit gefunden habe, dass beim Behandeln von Methylviolett mit Essigsäure ein grüner Farbstoff entsteht, von welchem uns derselbe eine kleine Probe einzusenden die Güte hatte. — Die Untersuchung dieses Körpers zeigte nun, dass derselbe nicht identisch ist mit dem oben erwähnten Acetylgrün, sondern dass in diesem Körper hauptsächlich ein Homologes des Acetylgrüns enthalten ist.

Spaltet man nämlich die Acetylgruppe ab, so wird ein Violett erhalten, das verschieden ist vom Tetramethyl- sowie vom Hexamethylviolett und sehr wahrscheinlich das bisher noch unbekannte Pentamethylviolett enthält.

Wir haben ferner gefunden, dass die Acetylierung des technischen Methylvioletts ein vorzügliches Mittel ist, um nachzuweisen, ob ein Violett vollständig methyliert ist oder nicht.

Bekanntlich hat A. W. Hofmann (diese Berichte X, 591) sich derselben Methode bedient, um nachzuweisen, ob alkylirte Anilinderivate noch vertretbaren Amidwasserstoff enthalten. Diese Methode ist ausserordentlich einfach. Man braucht nur eine kleine Probe von Methylviolett mit etwas Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron zu erwärmen und einen Tropfen der mit Wasser verdünnten Lösung auf Fliesspapier zu bringen. Eine grüne Umrandung des violetten Kerns zeigt uns sofort an, dass das Violett niedere Homologe des Hexamethylvioletts enthält.

Zu den folgenden Versuchen bedienten wir uns solcher Violetts, wie sie durch Oxydation von reinem Dimethylanilin entstehen. Dieses Violett wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem, essigsauerm Natron im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die Farbstoffe mit Kochsalz und Chlorzink niedergeschlagen.

Die so von der Essigsäure befreiten Substanzen wurden nun in Wasser gelöst und durch fraktionirtes Ausfällen mit Kochsalz getrennt.

Das unangegriffene Violett scheidet sich zuerst aus, während das Grün in Lösung bleibt.

Die angeführte Trennungsmethode ist keine vollständige, man kann damit leicht reines Grün erhalten, während das zuerst ausgeschiedene Violett stets geringe Mengen des grünen Farbstoffs mitreißt.

Das ausgeschiedene Violett liefert bei der Reduktion fast reines, bei 173° schmelzendes Hexamethylparaleukanilin.

Die oben erhaltene grüne Lösung, mit Alkali versetzt, gab einen grauen, flockigen Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Die alkoholische Lösung setzt nach einiger Zeit derbe Kryställchen ab, welche zur Reinigung einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wurden, bis sich der Schmelzpunkt von 223—225° nicht mehr änderte.

Die alkoholische Mutterlauge enthält ausser dieser Substanz noch andere, nicht näher untersuchte Körper.

Der oben erwähnte krystallinische Körper lieferte bei der Analyse Zahlen, die einem Diacetylpentamethylpararosanilin entsprechen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{28}H_{33}N_3O_3$
C	73.05	73.10	73.20 pCt.
H	7.50	7.40	7.10 »

Die nähere Untersuchung dieser Substanz zeigte, dass dieselbe eine Acetylgruppe an Stickstoff enthält, während die andere am Carbinolsauerstoff sich befindet. Der reine Körper löst sich in Alkohol schwer, in Wasser gar nicht. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft violett, auf Zusatz von Essigsäure tritt in der Kälte nur allmählich Bildung des grünen Farbstoffs ein, beim Erwärmen dagegen sofort. Seine Farbsalze lösen sich mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe in Wasser.

Trotz der schönen Nuance, die noch gelber ist als die des Brillantgrüns besitzt der Farbstoff seiner Unbeständigkeit wegen keine technische Bedeutung.

Acetylpentamethylparaleukanilin.

Reducirt man die essigsäure Lösung des grünen Farbstoffs mit Zinkstaub bis totale Entfärbung eingetreten ist, so scheidet Alkali aus der Lösung weisse Flocken einer Leukoverbindung ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt, wobei man farblose aus

!) Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in federförmig gruppirten feinen Nadeln. Diese letzteren Krystalle schmelzen bei 128° und gehen bei der Krystallisation aus absolutem Alkohol wieder in die höher schmelzende Modifikation über.

concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Krystallaggregate erhält, die bei 142—143^o schmelzen¹⁾ und bei der Analyse Zahlen gaben, wonach mit grosser Wahrscheinlichkeit die Substanz als Acetylpentamethylparaleukanilin betrachtet werden muss.

	Gefunden	Ber. für C ₂₆ H ₃₁ N ₃ O
C	77.1	77.8 pCt.
H	7.88	7.7 »

Oxydirt man die Leukoverbindung vorsichtig z. B. in alkoholischer Lösung mit etwas Chloranil und Essigsäure, so entsteht wieder der grüne Farbstoff.

Pentamethylparaleukanilin.

Kocht man das oben erwähnte Acetylpentamethylparaleukanilin mit concentrirter Salzsäure, so wird die Acetylgruppe abgespalten und es entsteht eine neue Substanz, welche aus verdünntem Alkohol in prächtigen, farblosen Nadeln, die meist zu Warzen vereinigt sind, krystallisirt. Aus Benzol krystallisirt die Substanz in schönen, farblosen, zusammengewachsenen Spiessen vom Schmelzpunkt 115—116^o.

	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₂₉ N ₃
C	80.05	80.22 pCt.
H	8.1	8.08 »
N	11.9	11.7 »

Bei der Oxydation dieses Körpers entsteht ein prächtiges Violett, das in der Nuance etwa zwischen dem Tetra- und dem Hexamethylviolett steht.

Es ist wohl überflüssig anzuführen, dass, wenn man den oben erwähnten grünen Farbstoff direkt mit Salzsäure kocht und dann reducirt, derselbe Körper erhalten wird. Die Annahme, dass dieser Körper Pentamethylparaleukanilin ist, scheint uns deshalb gerechtfertigt, weil die Substanz beim Acetyliren nur ein Acetyl aufnimmt und weil ihr Acetylprodukt, wie oben gezeigt, verschieden ist vom Acetyltetramethylparaleukanilin nach O. Fischer und L. German. Die Stellung der Amidogruppen in diesem Körper ist aber dieselbe wie im Tetra- und Hexamethylparaleukanilin resp. im Paraleukanilin selbst, weil auch die neue Substanz beim Behandeln mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100^o dasselbe Jodmethylat liefert wie das Paraleukanilin.

Behandelt man nämlich die beschriebene Verbindung in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl bei 100^o unter Druck, so sind nach dem Erkalten der Röhre braun gefärbte Nadeln abgeschieden, welche durch Lösen in verdünntem Holzgeist und Behandeln dieser

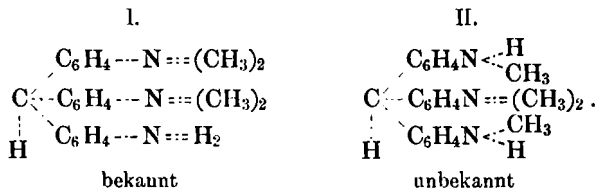
Lösung mit Thierkohle nach einigem Stehen beinahe farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

0.2460 g Substanz gaben 0.2114 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{31}N_3(CH_3)_3 + H_2O$
Jod	46.4	46.6 pCt.

Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass die Substanz, da bei dieser Methylierung wegen der niederen Temperatur an eine Umlagerung wohl nicht zu denken ist, ein wahres Methylprodukt des Paraleukanilins ist, wie dies schon von E. und O. Fischer für das Tetra- und Hexamethylparaleukanilin in derselben Weise nachgewiesen worden ist.

Die Analyse dieses neuen Methylleukanilins entscheidet jedoch nicht direkt, ob der Körper vier oder fünf Methylgruppen enthält, weil die berechneten Werthe einander sehr nahe liegen; wäre jedoch die Substanz kein Pentamethylparaleukanilin, so könnte sie nur das entsprechende zweite Tetramethylparaleukanilin sein, wie dies nach den folgenden Formeln ja selbstverständlich:



Gegen die Annahme der zweiten Formel spricht aber der Umstand, dass die Substanz beim Behandeln mit überschüssigem Anhydrid nur eine Acetylgruppe aufnimmt.

Fasst man die Resultate der bisherigen Arbeiten über die violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans kurz zusammen, so ergeben sich die folgenden Schlüsse:

Man kennt jetzt mit Sicherheit drei homologe Methylviolett, das Tetra-, Penta- und Hexamethylviolett. Die Constitution des Tetramethylvioletts ergibt sich aus seiner Bildungsweise aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin. Ueber die Constitution der beiden anderen, welche im technischen Methylviolett sich finden und zwar auch in solchem Violett, welches aus monomethylanilinfreiem Dimethylanilin durch Oxydation entsteht, kann nach dem Gesagten kaum ein Zweifel herrschen.

¹⁾ Hr. Wichelhaus hat vor Kurzem denselben Körper erhalten. (Diese Berichte XVI, 2005.)

Die Farbbase des Hexaproduktes krystallisirt aus Aether in Krystallen, die bei 190° schmelzen¹⁾, dieselbe bildet Farbsalze, welche blauer sind, als die beiden anderen Methylprodukte.

Alle drei Violetts liefern durch Reduktion Leukobasen, welche durch erschöpfende Methylierung mit Jodmethyl und Holzgeist dasselbe Jodmethylat bilden, welches durch dieselben Reagentien auch aus Paraleukanilin entsteht. Erhitzt man das auf so verschiedenem Wege erhaltene Jodmethylat längere Zeit auf $120-130^{\circ}$, so entweicht Jodmethyl und hinterbleibt fast reines Hexamethylparaleukanilin vom Schmelzpunkt 173° .

Das Tetra- und Pentamethylparaleukanilin enthalten, wie wir gezeigt haben, noch durch Acetyl substituierbaren Amidwasserstoff.

Alle diese Thatschen sind jedoch in Uebereinstimmung mit der zuerst von E. und O. Fischer [Ann. Chem. Pharm. 194, 295] zur Erklärung des Methylviolettprocesses gemachten Annahme. E. und O. Fischer wiesen bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Sicherheit Formaldehyd nach. Sie glaubten, dass der Formaldehyd nach vorheriger Oxydation, etwa zu Ameisensäure, mit drei Molekülen unverändertem Dimethylanilin zu Hexamethylparaleukanilin zusammentritt, glaubten dann jedoch, dass das Hexamethylparaleukanilin bei weiterer Oxydation ein Methyl verliere, sodass das Methylviolett demgemäss aus Pentamethylparaleukanilin aufgefasst wurde. Letzterer Theil der Erklärung bedarf nach unseren neueren Versuchen der Modifikation, da mit Sicherheit nachgewiesen wurde, dass mindestens zwei Homologe Violetts bei der Oxydation des Dimethylanilins entstehen.

Die Erklärung dafür ist jetzt sehr einfach. Ein Molekül Dimethylanilin verliert durch Oxydation ein Methyl, letzteres bewirkt die Verkettung von drei unveränderten Molekülen Dimethylanilin zum Hexaproduct, gleichzeitig finden jedoch noch andere Condensationsvorgänge statt. Das abgespaltene Methyl resp. die daraus entstehende Ameisensäure oder auch Kohlensäure vermag auch z. B. mit zwei Molekülen Dimethylanilin, sowie mit dem gebildeten Monomethylanilin in Reaktion zu treten. Die Entstehungsweise des oben beschriebenen Pentamethylleukanilins findet so ihre Erklärung.

Es ist wohl sicher, dass bei dem Violettprocess auch noch andere homologe Violetts gebildet werden. Eine Combination von Methan mit einem Dimethylanilin und zwei Molekülen Monomethylanilin würde zu einem isomeren Tetramethylviolett führen können u. s. w.

Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass man aus reinem Dimethylanilin je nach der Oxydation bald rothe, bald blaue Violetts erhält.

Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, mit denen die experimentelle Untersuchung eines solchen Basengemenges verknüpft ist, sind

auch die einzige Ursache, dass man die einzelnen homologen Methylvioletts bisher noch nicht genauer kannte.

Der Methylviolettprocess ist somit vollkommen analog dem Hofmann'schen Fuchsinprocess (Tetrachlorkohlenstoff und Anilin) sowie dem Diphenylaminblauprocess.

Für den Techniker ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dass der bisherige Violettprocess im Princip kein idealer genannt werden kann. Der Techniker stellt sich mit grosser Sorgfalt zunächst reines Dimethylanilin her, um nachher diese Substanz durch Oxydation wieder in Monomethylanilin oder gar in Anilin zu verwandeln.

Um einen rationellen Violettprocess zu erhalten, müsste man dem Dimethylanilin eine Substanz zusetzen, welche, wie beim Hofmann'schen Fuchsinprocess den Methankohlenstoff liefert. Das entstehende Violetts würde dann reines Hexaproduct sein, welches in der Nuance so blau ist, dass wahrscheinlich auch der Benzylirungsprocess überflüssig wäre.

Was nämlich die Benzylirung des Methylvioletts betrifft, so ist es nach dem Gesagten mehr als wahrscheinlich, dass nur die niederen Homologen des Hexamethylvioletts benzylirt werden, da, wie O. Fischer und L. Germann nachgewiesen, wenigstens die Leukobase des Hexamethylvioletts durch Erhitzen mit Chlorbenzyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali unverändert bleibt.

Wir fanden unsere Voraussetzung bezüglich des Benzylvioletts bestätigt. Eine Probe sehr schönen Benzylvioletts (Violett 6 B. Höchst) wurde reducirt und die Leukobase aus Alkohol krystallisirt. Zunächst schied sich ein harziger Körper ab, der bei der Oxydation ein stark blaues Violetts lieferte, wahrscheinlich eine Benzylverbindung. Aus der Mutterlauge dieses Körpers krystallisirten sehr schöne kleine Blättchen aus, welche wir am Schmelzpunkt 173° alsbald für Hexamethylparaleukanilin erkannten.

Das bisherige Benzylviolett des Handels ist daher ebenfalls ein Gemenge von mindestens zwei Körpern.

Methylgrün. O. Fischer und A. Germann machten schon in der erwähnten Abhandlung darauf aufmerksam, dass das Methylgrün durch Anlagerung von 1 Molekül Brom-, Chlor- oder Jodmethyl an das Hexamethylviolett entsteht, dasselbe daher sieben Methylgruppen enthält und nicht, wie E. und O. Fischer annahmen, sechs. Wir haben uns durch einen direkten Versuch überzeugt, dass man aus Methylgrün durch Abspaltung des Chlormethyls nur ein einziges Violetts erhält, welches identisch ist mit dem Hexamethylviolett.

Sehr schönes Krystallgrün (Chlorzinkdoppelsalz) von Carl Jäger in Barmen wurde zunächst mit kohlen saurem Natron vom Zink befreit, darauf die Farbbase mit Salzsäure eingedampft und nun das

salzsaure Salz in einer flachen Schale so lange einer Temperatur von 110° ausgesetzt, bis dasselbe nur wenig Grün mehr enthielt. Das so gewonnene Violett wurde durch Aussalzen von den letzten Resten des noch vorhandenen Grüns getrennt und nun der Reduktion unterworfen. Wir erhielten das Reduktionsprodukt sofort rein in prächtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 173° .

In der Mutterlauge waren nur ganz minimale Spuren von einem anderen Leukoviolett enthalten, welches durch die Reaktion mit Essigsäureanhydrid nachweisbar war.

Das Methylgrün ist daher wohl zweifellos eine einheitliche Substanz und verdankt vielleicht diesem Umstande auch die grosse Krystallisationsfähigkeit.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass, so schwierig es auch ist, die Methylvioletts des Handels in krystallisirte Form zu bringen, es doch gelingt, die oben angeführten Violetts in Krystallen zu erhalten. So bilden z. B. die Chlorzinkdoppelsalze sowohl vom Penta- wie Hexamethylviolett prächtige Nadeln oder flächenreiche glänzende Prismen.