

Flocken von Kieselsäure und Thonerde<sup>1)</sup>. Zu der, wenn nöthig, filtrirten Flüssigkeit wird jetzt  $\frac{1}{3}$  Volumen Ammon zugesetzt, und darnach Magnesiamixtur, wodurch das Arsen sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, in Form von Ammoniummagnesiumarsenat. Hat das Zinn bis dahin sich nicht mit Sicherheit erkennen lassen, so wird nach Verlauf einer Stunde der Arsenniederschlag abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein sogleich entstehender gelber Niederschlag ( $\text{SnS}_2$ ) das Dasein des Zinns anzeigt, andernfalls bildet sich nur ein schwacher weisser Niederschlag von Schwefel.

Obenstehende Methode Zinn und Arsen zu scheiden, ist der Hauptsache nach angegeben von Lenssen, welcher jedoch zur Auflösung von der Zinnsäure nicht Schwefelwasserstoff in die ammonhaltige Flüssigkeit leitet, sondern fertiges Schwefelammon zusetzt, was auch ohne Zweifel verwendbar ist; doch dürfte Zuführung von Schwefelwasserstoff vorzuziehen sein; denn, erstlich kann man dadurch leicht einen bedeutenderen Ueberschuss von Schwefelammon vermeiden, welcher, wie es scheint, der Ausscheidung des Arsens entgegenwirken könnte; weiter erhält man beim Zusatz von Salzsäure einen nur geringen Schwefelniederschlag, der die geringste Spur von Schwefelzinn deutlich erkennen lässt; und endlich ist die Flüssigkeit bei der Reaktion auf Arsen vollständig farblos (nicht gelb, wie bei der Verwendung von fertigem Schwefelammon), wodurch die Reaktion deutlicher hervortritt.

Ich behalte mir vor, späterhin die obenbeschriebene Methode auch auf quantitative Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen zu prüfen.

Gothenburg's Polytechnikum. Januar 1884.

### 18. O. Fischer und G. Koerner: Ueber die violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Inst. der Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere letzte Mittheilung<sup>2)</sup> über die Methyl-derivate des Pararosanilins sei hier kurz auf eine neue Synthese des Hexamethylparaleukanilins aufmerksam gemacht. Diese Synthese verleiht nicht nur unseren Ansichten über die violetten Farbstoffe der

<sup>1)</sup> Kieselsäure und Thonerde rühren natürlicherweise vom Kochen der alkalischen Flüssigkeit in der Porcellanschale her. Deren Menge ist so gering, dass sie zahlreichen Versuchen gemäss nie beim Zusatz von Salmiak ausfallen, wenn sich nicht Zinn gleichzeitig vorfindet; sie werden dann mit der Zinnsäure ausgeschieden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2904.

Rosanilinreihe eine willkommene Stütze, sondern zeigt uns auch den Weg an, auf welchem man eine ganze Reihe Methyl- resp. Aethyl- usw. Derivate des Leukanilins erhalten kann.

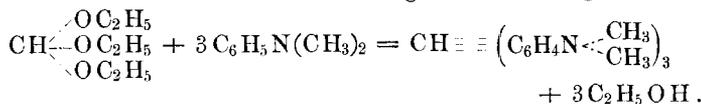
Bekanntlich sind vor längerer Zeit, namentlich von Hanemann<sup>1)</sup> und Hanhart<sup>2)</sup>, eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff auf Dimethylanilin ausgeführt worden, wobei sich das interessante Resultat der Bildung eines Methylderivates — des Tetramethyldiamidodiphenylmethans — ergab, während die zu erwartende Triphenylmethanverbindung nicht erhalten wurde.

Da eine Einwirkung des Chloroforms auf Dimethylanilin eine hohe Temperatur erfordert, wobei Nebenreaktionen nicht zu vermeiden sind, sahen wir uns nach einer reaktionsfähigeren Substanz um, welche gestatten würde, 3 Dimethylanilinmoleküle zum Hexamethylparaleukanilin zu vereinigen.

Wir fanden zu diesem Zweck die Orthoameisensäureäther sehr geeignet.

Lässt man z. B. Orthoameisensäureäthyläther (1 Theil) und Dimethylanilin (3—4 Theile) unter Anwendung von etwa 2 Theilen nach und nach zugesetztem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade einwirken, so lässt sich aus der Reaktionsmasse beinahe die theoretische Menge an Hexamethylparaleukanilin gewinnen. Zur Isolirung der letzteren Substanz wird die stark blaugefärbte Masse zunächst mittelst Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, der Rückstand hierauf in Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak eingetragen. Hierbei scheidet sich die gebildete Base in krystallinischer Form ab und ist so rein, dass man sie nach einmaligem Umkrystallisiren in Form von prachtvollen silberglänzenden Blättern erhält, deren Schmelzpunkt wir bei 172—173° beobachteten. Die Substanz ist in jeder Beziehung identisch mit dem von uns früher aus Methylviolett dargestellten Hexamethylparaleukanilin.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Wir beabsichtigen gelegentlich durch Combination von Ameisensäureäthern mit anderen Basen, wie Monomethylanilin, Aethylanilin, Methyl-diphenylamin u. s. w. noch einige bisher unbekannt Abkömmlinge des Triphenylmethans zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1235.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 680.

### Nachschrift.

(Eingegangen am 18. Januar.)

In dem uns soeben zugegangenen Heft dieser Berichte XVI, 3044 finden wir eine Notiz von Hrn. H. Wichelhaus, die uns zu einigen Bemerkungen Veranlassung giebt.

Hr. Wichelhaus sagt zunächst: »Als ich vor einiger Zeit mittheilte, dass man aus Dimethylanilin mittelst Chloranil eine krystallisirte, bei 190<sup>o</sup> schmelzende Farbbase erhalten könne, und dass diese Base auch in dem bekannten Methylviolett enthalten sei, erwähnte ich zugleich, dass die HHrn. O. Fischer und L. German meine erste Notiz über diesen Gegenstand zu deuten versucht hätten, ohne das Richtige zu treffen; ich bezeichnete dann die Grenze unserer Arbeitsgebiete in mir geläufiger Form.

Nach der neuesten Veröffentlichung der HHrn. O. Fischer und G. Körner bin ich leider genöthigt, mehr auf Deutlichkeit als auf Höflichkeit des Ausdrucks Werth zu legen.«

Hierzu bemerken wir, dass Hr. Wichelhaus in seiner ersten Abhandlung vor zwei Jahren durch den Farbstoff aus Chloranil und Dimethylanilin (diese Berichte XIV, 1952) die Behauptung aufstellte, dass dieser Körper einer ganz neuen Klasse von Farbstoffen angehöre, da Er dem Reduktionsprodukt des Farbstoffs die Zusammensetzung  $C_{16}H_{20}N_2$  zulegt.

O. Fischer und L. German (diese Berichte XVI, 710) machten im Anschluss an eine neue Untersuchung der violetten Abkömmlinge des Triphenylmethans am Schlusse der Abhandlung Hrn. Wichelhaus darauf aufmerksam, dass die aus Chloranilviolett (nach Greiff) von Wichelhaus erhaltene Base wohl zweifellos identisch sei mit dem bis dahin allein rein dargestellten, bei 173<sup>o</sup> schmelzenden Leuko-Produkt des gewöhnlichen Methylvioletts.

Hr. Wichelhaus nahm dann (diese Berichte XVI, 2007) seine Formel  $C_{16}H_{20}N_2$  zurück, verbesserte sie in  $C_{24}H_{30}N_3$  und sagt dabei: »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, beziehungsweise 6 unveränderten Methylgruppen erscheinen lassen. Ueberhaupt liegt die Sache offenbar nicht so einfach, wie die HHrn. O. Fischer und L. German annehmen, indem sie sagen: »Das von Wichelhaus beschriebene Reduktionsprodukt des Violetts aus Chloranil ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylvioletts«. Vielmehr hat man es mit Isomerieen zu thun, die nicht ganz leicht zu deuten sein werden«.

Obschon nun Hr. Wichelhaus selber aus gewöhnlichem Methylviolett denselben Körper erhält (l. c.) wie aus Chloranilviolett, be-

hauptet er noch jetzt, dass O. Fischer und L. German nicht das Richtige getroffen hätten, Er hält also, entgegen allen entscheidenden Versuchen von anderer Seite, daran fest, dass sein Körper kein Triphenylmethanderivat sei.

Wir beabsichtigen nicht, mit Hrn. Wichelhaus ferner über diesen Punkt zu streiten.

Was Hr. Wichelhaus dann über mangelhafte Citation seiner Arbeit unsererseits sagt, ist uns unverständlich, und fühlen wir uns nicht veranlasst, darauf näher einzugehen.

Wir wollen Hrn. Wichelhaus das »kleine Programm«, welches in seinen vorläufigen Mittheilungen enthalten ist und welches er »in Ihm geläufiger Form« bezeichnet hat, gerne auszuführen Zeit lassen, obschon der Eine von uns seit nunmehr sechs Jahren sich ununterbrochen mit dem Studium der Triphenylmethanderivate beschäftigt hat.

München, 17. Januar 1884.

---

### 19. O. Fischer und G. Körner: Neue Bildungsweise des Acridins.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der beschriebenen Versuche, die wir anstellten, um die violetten Triphenylmethanderivate durch glatt verlaufende Synthesen endgültig klarzustellen, haben wir auch einige gelegentliche Versuche ausgeführt, um das Triphenylparaleukanilin durch Einwirkung von Chloroform auf Diphenylamin zu gewinnen. Wir erhielten jedoch statt der erwarteten Anilinblauleukobase erhebliche Mengen von Acridin.

Nach den in jüngster Zeit über den letzteren Körper gewordenen Aufschlüssen ist die Bildung des Acridins aus Chloroform und Diphenylamin leicht verständlich. Bekanntlich ist vor Kurzem durch Versuche von A. Bernthsen und F. Bender<sup>1)</sup>, sowie von dem Einen von uns<sup>2)</sup> gleichzeitig constatirt worden, dass man nach der schönen Reaktion von Chr. Rudolph (D. Reichs-Pat. vom 10. December 1881; vergl. auch diese Berichte XV, 2644) aus fetten Säuren und Diphenylamin zum Acridin resp. den Homologen dieser Base gelangt. Ameisensäure und Diphenylamin liefern nach Bernthsen und Bender (l. c.) Acridin.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1802.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1820.