

wasserstoffsäure und Kohlensäure gespalten wird, ähnlich wie es Erlenmeyer bei der Phenyldibrompropionsäure fand.<sup>1)</sup>

Die andere Formel setzt voraus, dass zwei Moleküle von Nitrobromstyrol unter Austritt von je einem Atom Wasserstoff vereinigt werden — wobei der durch den Sauerstoff entfernte Wasserstoff zur Umwandlung der *o*-Nitrophenylglycidsäure in Indigo verwendet wird.

### 63. R. Nietzki: Ueber die bei gleichzeitiger Oxydation von Paradiaminen und Monaminen entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa einem Jahre habe ich<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Farbstoffe, welche durch kalte Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle von Paradiaminen und Monaminen entstehen, sich durch Reduktion in Basen überführen lassen, welche als Amidoderivate des Diphenylamins aufzufassen sind.

So wurde durch Reduktion des von Bindschedler dargestellten Dimethylphenylengrüns das Tetramethyldiamidodiphenylamin, aus dem durch Oxydation von Paraphenylendiamin bei Gegenwart von Anilin entstehenden Körper, den ich der Kürze halber mit dem Namen Phenylenblau bezeichnen will, das schon früher von mir aufgefundene Paradiamidodiphenylamin, erhalten.

Als einige Zeit nach meiner Publikation Hr. Bernthsen<sup>3)</sup> die richtige Zusammensetzung des Methylenblaus feststellte, und diesem analoge Farbstoffe aus dem Thiodiphenylamin darstellte, hat das Tetramethyldiamidodiphenylamin die Aufmerksamkeit verschiedener, über die Constitution von Farbstoffen speculirender Chemiker auf sich gezogen.

Zuerst war es Hr. Majert<sup>4)</sup>, welcher ein Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, durch Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylamins in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung, zu Patent anmeldete. Die Anmeldung enthält eine Reihe von recht gut ersonnenen Fabrikationsmethoden, und ist ausserdem reichlich mit Formelgleichungen und Constitutionsformeln illustriert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 308.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 464.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1025.

<sup>4)</sup> Patentanmeldung Kl. 22, M. 2684, III.

Einige Monate später brachte Hr. Möhlau<sup>1)</sup> eine Abhandlung in diesen Berichten, in welcher er einen Theil der Majert'schen Patentanmeldung reproducirte. Bald darauf theilten Erlenmeyer<sup>2)</sup> und Bernthsen<sup>3)</sup> gleichzeitig mit, dass sie die betreffende Reaktion ebenfalls beobachtet hätten, und Ersterer knüpft seinerseits eine Reihe von theoretischen Betrachtungen über die Constitution des Methylenblaus, und des Dimethylphenylengrüns an diese Mittheilung. Ich kann nun mittheilen, dass ich ebenfalls die Reaktion schon vor längerer Zeit beobachtet habe, muss aber gleichzeitig die Ansicht aussprechen, dass eine Methylenblausynthese aus Tetramethyldiamidodiphenylamin in Wirklichkeit wohl gar nicht ausgeführt worden ist.

Oxydirt man eine schwefelwasserstoffhaltige, saure Lösung der obigen Base mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe nicht blau, sondern grün. Es wird zunächst trotz des überschüssigen Schwefelwasserstoffs Dimethylphenylengrün gebildet. Erst nach längerem Stehen und wechselweisem Zusatz von Schwefelwasserstoff und Oxydationsmittel erhält man schliesslich eine rein blaue Lösung. Die Menge des gebildeten Farbstoffes ist aber sehr gering, und konnte trotz vieler Versuche nicht über 5 pCt. der Theorie gesteigert werden.

Es kann an und für sich bei solchen Ausbeuten wohl kaum ein Schluss auf die Constitution des gebildeten Körpers gezogen werden, fasst man aber die Eigenschaften des Phenylengrüns näher ins Auge, so ist die Bildung des Methylenblaus sehr leicht verständlich, auch ohne dass man einen Zusammenhang zwischen der Constitution beider Körper anzunehmen braucht. Wie schon früher bemerkt, wird das Dimethylphenylengrün durch Säuren sehr leicht zersetzt; säuert man die grüne Lösung mässig mit Salzsäure an, so nimmt sie beim Stehen bald eine schmutzig grauviolette Farbe an, es tritt ein starker Chinongeruch auf, und beim Uebersättigen mit Natronlauge entwickelt sich reichlich Dimethylamin. Wenn nun aus dem grünen Körper  $C_{16}H_{20}N_3Cl$  Chinon und Dimethylamin entstehen, so wäre es nicht unwahrscheinlich, dass diese Zersetzung nach der Gleichung  $C_{16}H_{20}N_3Cl + 2H_2O = C_6H_4O_2 + NH(CH_3)_2 + (CH_3)_2NC_6H_4NH_2 + HCl$  vor sich ginge. Alsdann wird Dimethylparaphenyldiamin das dritte Produkt der Zersetzung. Ich habe nun diese Base bis jetzt noch nicht unter den Zersetzungsprodukten nachweisen können, da sie aber wie auch Hr. Möhlau<sup>4)</sup> beobachtet hat, bei der Zersetzung des dem Phenylengrün durchaus analogen Indonaphtols neben Naphtochinon ent-

1) Diese Berichte XVI, 2728.

2) Diese Berichte XVI, 2857.

3) Diese Berichte XVI, 2896.

4) Es lässt sich übrigens durch Reduktion und Oxydation des Indophenols und Indonaphtols ebenso leicht Methylenblau erhalten als aus dem Phenylengrün.

steht, so ist wohl anzunehmen, dass sie in diesem Fall durch Einwirkung des gebildeten Chinons weiter zersetzt wird. Da nun die Bildung des Methylenblaus stets in saurer Lösung vor sich geht, und das Phenylengrün dabei als Zwischenprodukt auftritt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei dessen Zersetzung durch Säure das entstehende Dimethylparaphenylendiamin im Entstehungszustande durch den Schwefelwasserstoff in Methylenblau übergeführt wird. Entstände Letzteres direkt aus dem Tetramethyldiamidodiphenylamin, so müsste auf diesem Wege voraussichtlich eine viel höhere Ausbeute zu erzielen sein, als aus Dimethylparaphenylendiamin. Charakteristisch ist übrigens die auch von Hrn. Bernthsen beobachtete Thatsache, dass bei Oxydation eines schwefelwasserstoffhaltigen Gemenges von Dimethylphenylendiamin und Dimethylanilin nur die erstere Base angegriffen wird, die letztere dagegen unverändert bleibt.

Ebenso spärlich wie aus der methylirten Base des Methylenblaus, entsteht aus dem Diamidodiphenylamin das Lauth'sche Violett.

Dass die Lauth'schen Farbstoffe Derivate des Diphenylamins sind, ist wohl nach den Bernthsen'schen Versuchen kaum zu bezweifeln, doch möchte ich grade aus dem geringen Erfolg des obigen Versuches den Schluss ziehen, dass ihre Constitution von der des Dimethylphenylengrüns und des Phenylenblaus völlig verschieden ist.

Hr. Erlenmeyer stellt für das Dimethylphenylengrün eine von der meinigen etwas abweichende Constitutionsformel auf. Anstatt darin eine substituirte Ammoniumgruppe anzunehmen, hält er es für wahrscheinlicher, dass bei der Oxydation eine am Stickstoff befindliche Methylgruppe angegriffen würde, und eine Methylengruppe die Bindung zweier Stickstoffatome bewirkte. In ähnlicher Weise hat Fischer früher die Bildung des Bittermandelölgrünes aus dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan erklärt, doch hat er wohl diese Ansicht später selbst zu Gunsten eines fünfwerthigen Stickstoffatoms fallen lassen. Mir scheint es ziemlich unwahrscheinlich, dass in dem Phenylengrün eine solche Methylengruppe die Bindung zweier Stickstoffatome bewirken solle, während letztere doch in dem, aus Paraphenylendiamin entstandenen, Phenylenblau direkt mit einander verbunden sein müssen. Eine so totale Verschiedenheit der Constitution müsste nach meiner Ansicht einen völlig verschiedenen Charakter beider Verbindungen hervorrufen, und doch sind beide in ihren Eigenschaften ausserordentlich verwandt.

Dass übrigens die Indophenole von Witt diesen Farbstoffen durchaus analog, und ebenfalls Dirivate des Diphenylamins, oder Naphtylphenylamins sind, hat wohl auch ohne die theoretischen Spe-

kulationen des Hrn. Möhlau<sup>1)</sup> schon jeder Chemiker, welcher die Arbeit verfolgt hat, vermuthet, und es ist nur zu bedauern, dass Hr. Möhlau nicht auch das bis jetzt fehlende Beweismaterial für diese Vermuthung beigebracht hat.

Die gemeinsame Oxydation von Paradiaminen mit primären, sekundären und tertiären Basen ist eine fast unerschöpfbare Quelle neuer Farbstoffe, und hat mir schon eine grosse Anzahl sehr interessenter Körper in die Hände geführt. Vermuthlich gehört auch das Anilinschwarz in diese Reihe. Einen demselben sehr nahestehenden, vielleicht mit dem niedrig oxydirten Schwarz, den sogenannten Emeraldin, identischen Körper erhielt ich schon früher<sup>2)</sup> durch Oxydation gleicher Moleküle von Paraphenylendiamin und Diphenylamin. Derselbe Körper entsteht übrigens durch Oxydation des von Witt und mir dargestellten Para-Monamidodiphenylamins, entweder für sich, oder reichlicher bei Gegenwart eines Moleküls Anilin. Im ersteren Falle unter reichlicher Chinonbildung. Dem Körper scheint die Zusammensetzung  $C_{18}H_{15}N_3$  zuzukommen. Da das Paradiamidodiphenylamin, wie ich schon früher nachgewiesen habe, in naher Beziehung zu den Safraninfarbstoffen steht, will ich in Bezug auf Letzteres hier noch einiges hinzufügen.

Bald nach meiner Publikation erschien in diesen Berichten<sup>3)</sup> eine Arbeit des Hrn. Bindschedler, welche einen Theil meiner Resultate bestätigte. Andererseits liessen die von Hrn. Bindschedler ausgeführten Analysen des Safranins einen um 2 Atome niedrigeren Wasserstoffgehalt im Safranin annehmen. Ich habe mich nun nachträglich davon überzeugt, dass der Wasserstoffgehalt von mir etwas zu hoch gefunden wurde, und dass die Formel des Pheno-safranins  $C_{18}H_{12}N_4$  und nicht  $C_{18}H_{16}N_4$  ist. Die von mir für die Diazoverbindung, das Acetylderivat und die Aethylderivate gefundenen Zahlen lassen sich mit dieser Formel ebenfalls gut in Einklang bringen.

Andererseits muss ich hier auch einen Irrthum wiederlegen, in welchen Hr. Bindschedler nach meiner Ansicht verfallen ist. Derselbe giebt an, dass zur Umwandlung des Safranins in die Leukobase je 4 Wasserstoffatome für 1 Mol. Safranin nöthig wären. Er zieht diesen Schluss aus der zur Reduktion des Farbstoffes nothwendigen Menge von Eisenoxydsalz.

Da nun eine saure Eisenvitriollösung das Safranin nicht reducirt, nehme ich an, dass er in alkoholischer Lösung gearbeitet hat. Kocht man nun eine alkoholische Safraninlösung mit einer zur Reduktion unzureichenden Menge von Eisenoxydsalz, filtrirt den Niederschlag

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2843.

<sup>2)</sup> Verh. d. Ver. zur Beförderung des Gewerbfleisses. 1879.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 864.

ab, und wäscht gut aus, so besteht derselbe keineswegs aus reinem Eisenoxyd, sondern ist stark oxydulhaltig. In Salzsäure gelöst, giebt er mit rothem Blutlaugensalz eine reichliche blaue Fällung. Die Bestimmung kann demnach nicht richtig sein, sondern muss nothwendig zu hohe Resultate ergeben.

Wird eine mit Salzsäure stark angesäuerte Safraninlösung von bekanntem Gehalt zum Sieden erhitzt, und unter Ausschluss des Luftsaauerstoffs allmählich mit einer titrirten Zinnchlorürlösung versetzt, so verbraucht man bis zur eintretenden Entfärbung ziemlich genau 1 Mol. Zinnchlorür für jedes Molekül Safranin. Das Safranin addirt somit, wie alle bis jetzt in dieser Hinsicht studirten Farbstoffe beim Uebergang in die Leukobase nur 2 Atome Wasserstoff.

Was schliesslich die von mir für das Safranin aufgestellte Constitutionsformel betrifft, so liesse sich dieselbe allenfalls auch der Formel  $C_{18}H_{14}N_4$  anpassen. Da es mir bis jetzt jedoch in keiner Weise gelungen ist, das Phenosafranin aus Triphenylamin darzustellen, ist es wohl besser, bis zur Beschaffung weiterer Thatsachen, auf eine Constitutionsformel für das Safranin zu verzichten. Ich setze diese Arbeiten weiter fort, und hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Wiesbaden. Organisches Laboratorium von Dr. C. Schmitt.

#### 64. F. W. Dafert: Ueber die Bildung des Mannits aus Dextrose und Laevulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

C. Scheibler hat in jüngster Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass er auf Grund verschiedener Beobachtungen die Entstehung des Mannits aus Dextrose und Laevulose durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Rechnung eines sekundären Processes setzt und reservirte sich unter einem das diesbezügliche Arbeitsgebiet. Um Collisionen, die zwar nicht wahrscheinlich, aber immerhin möglich sind, zu vermeiden, erlaube ich mir schon heute über eine Reihe von Versuchen zu berichten, welche ich bei Gelegenheit einer grösseren, demnächst zu publicirenden Arbeit über die Oxydationsprodukte des Mannits im Laboratorium Prof. Soxhlet's in München angestellt habe, und welche mich bezüglich der Dextrose zur gleichen Ansicht führten, welche C. Scheibler an angezogener Stelle vertritt.

<sup>1)</sup> C. Scheibler, diese Berichte XVI, 3010.