

153. **A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des krystallisirten Methylvioletts.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXI.]

(Eingegangen am 13. März.)

In den Werkstätten der Gesellschaft für Anilinfabrikation wird neuerdings ein violetter Farbstoff gewonnen, welcher an Krystallisationsfähigkeit alle Anilinfarbstoffe übertrifft, die mir bisher zu Gesicht gekommen sind. Proben dieses Farbstoffes sind mir von meinem Freunde Hrn. Dr. Martius mit dem Wunsche übergeben worden, dass die Zusammensetzung der Krystalle durch die Analyse festgestellt werde.

Die Krystalle, welche zur Untersuchung dienten, waren von Hrn. Dr. Hessemann aus Dimethylanilin durch Behandlung mit gechlortem Ameisensäure - Methyläther bereitet worden. Letzteren hatte man durch die Einwirkung von Chlor sowohl auf Ameisensäure-Methyläther, als auch auf Chlorkohlensäure - Methyläther erhalten. Auf die eine oder andere Art dargestellt, wirkt der gechlorte Aether in Gegenwart von Aluminiumchlorid — Zinkchlorid hat sich minder vortheilhaft erwiesen — auf Dimethylanilin energisch ein. Aus dem Reactionsproducte wird, entweder direct oder nach vorhergegangenem Aussalzen des Farbstoffes, ein Chlorid in schönen Krystallen gewonnen.

Die untersuchten Krystalle sind undurchsichtig und zeigen im reflectirten Lichte einen eigenthümlich grünlich braunen Metallglanz; sie sind in Wasser und Alkohol mit tief violett blauer Farbe löslich. Aus Wasser lassen sie sich leicht, aus Alkohol nur schwierig umkrystallisiren. Die Krystalle, welche sich beim langsamen Erkalten der heissgesättigten Lösung ausschieden, waren fast ebenso gross und schön wie die des übersendeten Präparates. Unter diesen letzteren fanden sich viele Krystalle, welche 3—4 mm im Durchmesser hatten und so wohlausgebildet waren, dass eine krystallographische Bestimmung angezeigt erschien. Diese verdanke ich meinem verehrten Collegen Hrn. Prof. M. Websky, unter dessen Leitung sie im hiesigen mineralogischen Museum von Hrn. Tsunashiro Wada, Ministerialrath im kaiserlich-japanischen Ministerium des Ackerbaues, ausgeführt worden ist.

Folgendes sind die Ergebnisse seiner Untersuchung:

»Aus den besten Messungen an den Krystallen von der Farbe dunkelen Kupferkieses ergibt sich das Axensystem als hexagonal.

Die beobachteten Formen sind die der Prismen und der Pyramide gleicher Ordnung. Beide als erste Ordnung aufgefasst, also als

$P(10\bar{1}1)$ und $\infty P(10\bar{1}0)$, folgt aus dem Mittel der besten Messungen

$$10\bar{1}0:01\bar{1}1 \text{ (Polkante } x \text{ der Pyramide)} = 151^\circ 27'$$

das Axenverhältniss:

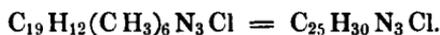
$$a:c = 1:0.4915;$$

und die hiermit berechneten Winkel den gemessenen gegenüber gestellt ergeben folgende Vergleichs-Tabelle:

	Berechnet	Gemessen
$P:P$ (Polkante x)		$151^\circ 27'$
$10\bar{1}1:01\bar{1}1$		
$P:P$ (über oP)	$120^\circ 54' 20''$	$121^\circ 5'$
$10\bar{1}1:\bar{1}011$		
$P:\infty P$	$119^\circ 32' 50''$	$119^\circ 27'$
$10\bar{1}1:10\bar{1}0$		
$P:\infty P$ (Zone der Kante x)	$104^\circ 16' 30''$	$104^\circ 17'$
$10\bar{1}1:1\bar{1}00$		
$\infty P:\infty P$	120°	$120^\circ 0'$
$10\bar{1}0:01\bar{1}0$		

Eine grössere Genauigkeit zu erzielen, war bei den Schwankungen in der Prismenzone nicht möglich, denn der in der Tabelle angegebene Mittelwerth von 120° (genau $120^\circ 0' 13''$) ist aus 13 gemessenen Kanten genommen, welche Einzelwerthe gaben von $119^\circ 49'$ bis $120^\circ 6'.$

Für die Analyse wurde die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Substanz, bei $70-80^\circ$ getrocknet, angewendet. Bei 100° schien unter Bräunung der Krystalle eine leichte Zersetzung einzutreten. Die Zahlen deuten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das salzsaure Salz eines sechsfach methylirten Pararosanilins von der Formel



	Theorie		Versuch				
C_{25}	300	73.62	73.33	—	—	—	—
H_{30}	30	7.36	7.53	—	—	—	—
N_3	42	10.31	—	10.17	10.04	—	—
Cl	35.5	8.71	—	—	—	8.34	8.52
	407.5	100.00.					

Löst man die Krystalle in concentrirter Salzsäure auf und versetzt die röthlich braune Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein ziegelrother, krystallinischer Niederschlag, welcher mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen werden muss, da ihn Wasser unter starker Blaufärbung zersetzen würde. Er liess sich unter der Luftpumpe ohne Veränderung trocknen.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C ₃₀	600	32.96	32.82	—
H ₆₀	60	3.29	3.20	—
N ₆	84	4.60	—	—
Pt ₃	585	32.03	—	32.52
Cl ₁₄	497	27.22	—	—
	<hr/>			
	1826	100.00.		

Von besonderem Interesse schien es, die dem Violett entsprechende Leukobase zu untersuchen. Die Reduction wurde mit wässrigem Schwefelammonium in geschlossener Röhre bei 120° vorgenommen. Beim Erkalten hatten sich silberglänzende Blättchen abgesetzt, welche an der Luft schnell einen Stich ins Blaue annahmen. Nach dem Auswaschen mit Wasser, in welchem die Leukobase unlöslich ist, wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt. Sie löst sich auch ziemlich leicht in siedendem Aether; beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Leukobase liegt bei 173°; dies ist aber genau derselbe, welchen O. Fischer für eine aus dem gewöhnlichen Methylviolett dargestellte, von ihm als ein sechsfach methylyirtes Pararosanilinsalz angesprochene Base gefunden hat. Für die Analyse konnte die Verbindung bei 100° getrocknet werden.

Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₂₅	300	80.42	80.22
H ₃₁	31	8.31	8.47
N ₃	42	11.27	—
	<hr/>		
	373	100.00.	

Der analysirte Körper hat grosse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem schönen krystallisirten violetten Farbstoffe, welcher seit einiger Zeit von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht wird. Auch die Darstellung der beiden Farbstoffe ist so ähnlich, dass die Identität derselben in hohem Grade wahrscheinlich erschien. Das der genannten Fabrik patentirte Verfahren¹⁾ gründet sich bekanntlich auf Beobachtungen von Michler²⁾, welcher bei seinen schönen Untersuchungen über die Einwirkung des Phosgens auf Dimethylanilin darauf aufmerksam machte, dass sich bei dieser Reaction

¹⁾ Vergl. besonders R.-P. No. 27789.

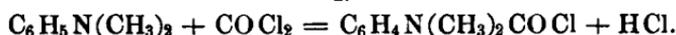
²⁾ Michler, diese Berichte IX, 400, 716.

neben farblosen Körpern stets blaue Farbstoffe bilden, die indessen damals nicht weiter verfolgt wurden.

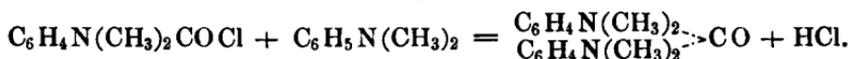
Es schien mir von Interesse, für die kaum zu bezweifelnde Identität beider Farbstoffe noch einen weiteren Anhaltspunkt zu gewinnen. Zu dem Ende wurde eine Probe des Badischen Farbstoffes, welche ich gleichfalls der Güte des Hrn. Dr. Martius verdanke, mit Schwefelammonium reducirt. Die gewonnene Leukobase liess sich nicht von der oben beschriebenen unterscheiden; sie zeigte überdies genau denselben Schmeltpunkt von 173°.

Waren aber beide Farbstoffe identisch, so hatte man auch dafür, dass man die im Vorstehenden aufgeführten analytischen Ergebnisse richtig interpretirt hatte, eine weitere Unterlage gewonnen. Die Entstehung des Farbstoffes durch Behandlung von Dimethylanilin mit gechlortem Ameisensäureäther lässt sich, da über die genaue Zusammensetzung dieses Products keine Ermittlungen vorliegen, nicht scharf verfolgen. Anders die Bildung des durch die Einwirkung des Phosgen-gases auf das Dimethylanilin gewonnenen. Hier treten die verschiedenen Phasen der Reaction in willkommener Durchsichtigkeit zu Tage:

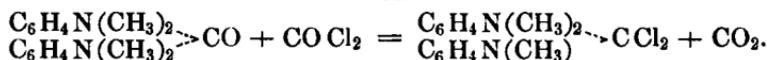
I.



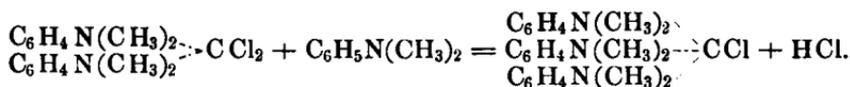
II.



III.



IV.



Man darf daher wohl nicht bezweifeln, dass die von Hrn. Dr. Hessemann durch Einwirkung des gechlorten Ameisensäure-Methyläthers auf Dimethylanilin gewonnenen schönen Krystalle wirklich das salzsaure Salz eines hexamethylirten Pararosanilins darstellen.

Eine weitere Bestätigung, dass man es hier wirklich mit einer Substanz von der Zusammensetzung einer sechsfach methylirten Pararosanilins zu thun habe, scheint in der Beobachtung von O. Fischer und G. Körner¹⁾ gegeben, dass sich bei der Einwirkung von Orthoameisensäure-Aethyläther auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink eine Leukobase bildet, welche mit der im Vorhergehenden mehr-

¹⁾ O. Fischer und G. Körner, diese Berichte XVII, 99.

fach genannten übereinstimmt, namentlich aber auch denselben Schmelzpunkt (173°) zeigt.

Noch muss hier schliesslich der eingehenden Untersuchungen gedacht werden, welche H. Wichelhaus¹⁾ über Methylviolett angestellt hat. Wichelhaus wendet zur Oxydation des Dimethylanilins eine ursprünglich von P. Greiff²⁾ beobachtete Reaction an.

Durch Behandlung der dimethylirten Base mit Chloranil wurde ein krystallisirtes Violett erhalten, welchem Wichelhaus nach der Analyse der freien Base die Formel



zuschreibt; es würde mithin ein fünffach methylirtes Pararosanilinsalz, d. h. das nächst niedere Homologon des von mir untersuchten Salzes darstellen. Dieses Violett liefert eine Leukobase, welche nur wenige Grade höher schmilzt, als die Leukobase des sechsfach methylirten Farbstoffs, nämlich bei 176° statt bei 173°. Aus diesem Grunde ist O. Fischer geneigt, auch das Wichelhaus'sche Violett als eine sechsfach methylirte Verbindung anzusprechen. Die von Wichelhaus mitgetheilte Analyse stimmt allerdings, wie folgende Zusammenstellung zeigt, besser mit einer fünffach als mit einer sechsfach methylirten Base überein:

	fünffach methylirte Base $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}$	Analyse von Wichelhaus	sechsfach methylirte Base $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$
C	76.80	76.63	77.12
H	7.73	7.81	7.97
N	11.20	11.10	10.80
O	4.27	—	4.11
	<hr/> 100.00		<hr/> 100.00

Indessen ist der Unterschied in den Procentzahlen zweier benachbarten Homologen von so hohem Moleculargewicht, wie man sieht, ein sehr geringer, und es sind weitere Versuche nothwendig, um diese Controverse zum Austrage zu bringen.

Schliesslich ist es mir ein Vergnügen, Hrn. Hugo Amsel, für die mir bei diesen Versuchen geleistete Hülfe zu danken.

¹⁾ H. Wichelhaus, diese Berichte XIV, 1952 und XVI, 2005.

²⁾ P. Greiff, diese Berichte XII, 1610.