

kaum gefärbten, krystallinischen Körnern ab. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt eine aufgeblähte Kohle.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für dieselbe die Formel: » $C_8H_7N_3O_4$ «,

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7N_3O_4$
C	46.18	45.93 pCt.
H	3.87	3.35 »
N	20.50	20.09 »

welche die Summe eines Moleküls Pyrrol und eines Moleküls Alloxan darstellt.

Wir enthalten uns vorläufig, irgend eine Ansicht über die Constitution des erhaltenen Condensationsproductes zu äussern, möchten aber schon jetzt einige Worte über das Verhalten desselben gegen Aetzkali hinzufügen, weil wir nicht zweifeln, dass darin der Schlüssel gegeben ist, welcher die Lösung der Frage vermittelt wird. Versetzt man den neuen Körper mit starker Kalilauge, so findet Lösung neben Entwicklung von Ammoniak statt, die erheblich beim Kochen der Flüssigkeit wächst. Letztere nimmt dabei eine gelbbraune Färbung an und enthält nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine sauer reagierende, durch Aether ausziehbare, krystallinische Substanz. Die so erhaltene Verbindung ist sehr leicht zersetzlich und verwandelt sich leicht in rothbraune, amorphe Körper.

Wir hoffen in kurzer Frist über die hier angedeuteten Reactionen und die dabei entstehenden Verbindungen der Gesellschaft Näheres mittheilen zu können.

Rom, Istituto chimico, 17. Januar 1886.

## 21. H. Wichelhaus: Ueber die Basen des Methylvioletts und des Fuchsins.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor einiger Zeit wurde nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass das aus reinem Dimethylanilin dargestellte Methylviolett ein Gemenge sei, in welchem unter anderen Basen auch diejenige enthalten ist, welche zuerst durch Einwirkung von Chloranil auf Dimethylanilin in reinerem Zustande dargestellt wurde und durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die vollständige Trennung der Basen des Gemenges ist mühsam:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2006.

beim Auskochen mit Petroleumäther fanden sich immer wieder Spuren von krystallisirbaren Basen. nachdem die Hauptmenge derselben längst entfernt war, so dass diese Operation unter Einschaltung geeigneter Umarbeitungen durch Lösen und Fällen 120 Tage lang fortgesetzt werden musste.

Nach dieser Zerlegung ergab sich ein ungefähr gleiches Mengenverhältniss der beiden Bestandtheile, jedoch immerhin ein Ueberwiegen der unkrystallinischen, in Petroleumäther unlöslichen Base.

Dieser Hauptbestandtheil des Methylvioletts löst sich in Salzsäure mit rothvioletter Farbe und färbt intensiv violett mit röthlichbrauner Schattirung.

Die Salze der Base trocknen zu messing- bis kupferfarbenen, glänzenden Massen ein und sind ebensowenig zur Krystallisation zu bringen, wie die Base selbst.

Die Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure liefert eine weisse, amorphe Base, welche grosse Neigung zeigt zu verharzen und sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit violett färbt, sobald die Luft Zutritt.

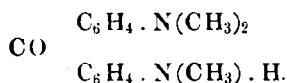
Zur Feststellung der Formel der Base konnten daher erst die Spaltungsproducte benutzt werden, welche durch Salzsäure erhalten wurden.

Diese Spaltung verläuft wie folgt: Das Chlorid der Farbbase wird durch Kochen mit überschüssiger Säure am Rückflusskühler sehr allmählich, aber glatt zersetzt, wenn man unter Ersatz der verdampfenden Salzsäure etwa 200 Stunden lang kochen lässt. Dann erhält man nach dem Abstumpfen der Hauptmenge der Säure durch starkes Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Fällung und kann aus der Flüssigkeit eine flüchtige Base mit Wasserdämpfen abdestilliren. Die letztere ist Dimethylanilin, wie durch den Siedepunkt und die Bildung der Nitroso-Verbindung nachgewiesen wurde, das erstere feste Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleine, weisse, warzenförmig gruppirte Nadeln übergeführt, welche bei 156° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel  $C_{16}H_{18}N_2O$  passende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	75.89	75.59 pCt.
H	7.23	7.09 >
N	11.11	11.02 >

Das Product ist eine Base, welche mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz bildet, und welche bei der Reduction ein Hydrol bildet.

Fasst man dasselbe demgemäss als amidirtes Keton auf, so ergibt sich die Constitution:



Aus diesem Trimethyldiamidobenzophenon bzw. aus dessen Hydrol und dem daneben entstehenden Dimethylanilin aber leitet sich als Farbbase Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol ab, wenn man das allgemeine Schema zu Grunde legt, welches sich aus der bezüglichen<sup>1)</sup> Patentschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ableitet:



Der fünffach methylirten Farbbase kommen also die oben angeführten Eigenschaften zu.

Aus der Schwierigkeit, den Hauptbestandtheil des Methylvioletts von den ausserdem darin vorhandenen krystallisirbaren Basen zu trennen, ergab sich nun die Nothwendigkeit, auch die letzteren noch weiter von anhaftenden Spuren des Pentamethyltriamidotriphenylcarbinols zu befreien. Dies führte zu ausgebildeten, messbaren Krystallen des monosymmetrischen Systems und zu weniger bestimmten Prismen, über deren krystallographische Eigenthümlichkeiten schon berichtet wurde<sup>2)</sup> und die bei 196—197<sup>o</sup> schmelzen.

Die ersteren, grossen Krystalle, die regelmässig erhalten wurden, haben folgende Eigenschaften. Sie lösen sich ungefähr ebenso in Aether und Aceton, wie in Petroleumäther, schwerer in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei der Krystallisation aus Benzol entstehen lange, büschelförmig gruppirte Nadeln, die an der Luft schnell verwittern, also Benzol nach Art des Krystallwassers gebunden enthalten.

Der Schmelzpunkt ist 195<sup>o</sup>, die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{25}H_{31}N_3O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.64 pCt.
H	8.16	8.16 »

Die Salze krystallisiren sehr gut und färben blauviolett; dabei zeigen Chlorid und Sulfat messinggelbe Farbe; das Nitrat ist cantharidengrün.

Die Spaltung durch Salzsäure gelingt leicht; sie führte in kurzer Zeit zu zweifellos identificirtem Dimethylanilin und Tetramethyldiamidobenzophenon vom Schmelzp. 178<sup>o</sup>, was mit der Angabe von Michler und Dupertuis übereinstimmt<sup>3)</sup>.

	Gefunden	Ber. für die Formel $C_{17}H_{20}N_2O$
C	76.01	76.12 pCt.
H	7.59	7.46 »
N	10.77	10.45 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 244.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1270.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1900.

Demnach ist die durch Chloranil vorwiegend gebildete, im gewöhnlichen Methylviolett enthaltene Krystallbase Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol. Die zweckmässigste Darstellung derselben ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auf die Anwendung des Chlorkohlenoxyds begründet worden; die Messungen des als Chlorid in den Handel kommenden »Krystallvioletts«, welche Hofmann <sup>1)</sup> mittheilte, führten zu denselben Resultaten, wie die von mir veranlassten und an Chloriden verschiedenen Ursprungs ausgeführten.

Da sich demnach die Basen des Methylviolett auf verschiedene Amidobenzophenone zurückführen, schien es gewiesen, festzustellen, ob auch die Fuchsine sich entsprechend verhielten. Es wurden daher Para-Rosanilin  $C_{19}H_{19}N_3O$  und Rosanilin  $C_{20}H_{21}N_3O$  in derselben Weise durch Salzsäure zerlegt.

Beide Basen liefern dasselbe Amidoketon und zwar die erstere neben Anilin, die zweite neben Orthotoluidin, welches durch die Reactionen mit Chromsäure und Schwefelsäure, sowie mit Chlorkalk-Lösung identificirt wurde. Das in beiden Fällen entstehende Amidoketon  $CO.(C_6H_4.NH_2)_2$  ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft rosa färben. Der Schmelzpunkt ist  $237^{\circ}$ ; die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden	
		(aus Para-Rosanilin I.	Rosanilin) II.
C	73.59	74.4	73.62 pCt.
H	5.66	5.8	5.72 »
N	13.21	—	13.43 »

Die Trennung des Ketons von etwa noch überschüssiger Farbbase gelingt leicht mit Hülfe des Sulfats, welches in sehr grossen, hellbraunen, platten Nadeln krystallisirt. Man löst also nach dem Abblasen des Anilins bezw. Toluidins das Basen-Gemenge in verdünnter Schwefelsäure und hat nur darauf zu achten, dass die Lösung vollkommen neutral ist; die beim Eindampfen leicht entstehende Krystallhaut zeigt dann die Ausscheidung des Sulfats  $C_{13}H_{12}N_2O.SO_4H_2$  an.

Auch das Chlorid des Amidoketons krystallisirt bei langsamem Verdunsten im Exsiccator vorzüglich und zwar in grossen, platten Tafeln.

Auf das weitere Verhalten des Ketons, sowie des daraus dargestellten Hydrols behalte ich mir vor, zurückzukommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 767.