

Wenn diese Voraussetzungen richtig sind, so müssen analog constituirte Substanzen ebenfalls blau gefärbte Alkaliverbindungen bilden. Ich habe das zunächst an dem leicht darstellbaren Bi-dinitrophenylmethan $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CH}_2$ constatirt. Dasselbe wird, wie vorausgesetzt, durch alkoholische Alkalilösungen intensiv dunkelblau gefärbt; es entstehen hierbei offenbar Salze wie $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CHNa}$, welche indessen wegen der wenig aciden Natur des betreffenden Carbinwasserstoffes wenig beständig sind. Aus der filtrirten dunkelblauen Lösung der Alkalisalze wird durch Säuren das Bidinitrophenylmethan unverändert abgeschieden.

Die aufgeführten chromogenen Verbindungen können zu der Gruppe der Nitrofarbstoffe gerechnet werden, es wird aber durch dieselben zum ersten Male constatirt, dass Nitroverbindungen, ohne eine spezifische geschlossene, chromophore Gruppe zu enthalten, durch Ersetzung von Carbinwasserstoff blau gefärbte Salze zu bilden vermögen.

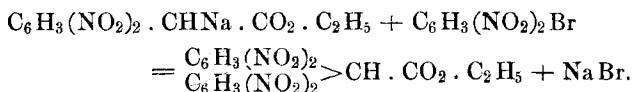
Aus den dargelegten Grundlagen erschliessen sich nach verschiedenen Richtungen Arbeitsgebiete, deren Erforschung im hiesigen Universitätslaboratorium schon in Angriff genommen worden ist, und über welche demnächst Weiteres berichtet werden soll.

Breslau, Juli.

451. V. v. Richter: Ueber chromogene Carbine. Constitution der Rosanilinsalze.

(Eingegangen am 26. Juli.)

In der vorstehenden Mittheilung habe ich es als wahrscheinlich hingestellt, dass der aus Acetessigsäureester wie auch aus Malonsäureester durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol entstehende Körper den Bidinitrophenylessigsäureester darstellt, und dass seine dunkelblau gefärbten Alkaliverbindungen durch Ersetzung von Carbinwasserstoff (der CH-Gruppe) durch Alkalimetalle gebildet werden. Den definitiven Beweis hierfür kann ich jetzt durch die Synthese des Körpers aus *op*-Dinitrophenylessigsäureester durch Einwirkung von *op*-Dinitrobrombenzol auf seine Natriumverbindung erbringen — gemäss der Gleichung:



Diese Reaction erfolgt sehr leicht und in nahezu theoretischer Menge, so dass sie zur Darstellung der interessanten blaufärbenden Substanz dienen kann.

Der Ester der Dinitrophenylessigsäure wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure etc. gewonnen und schmolz übereinstimmend mit den Angaben von Gabriel und R. Meyer¹⁾ bei 35°. Der Ester wird in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und *op*-Dinitrobrombenzol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die alkalische Reaction fast völlig verschwindet. Das durch Wasser abgeschiedene Product hinterlässt, mit Alkohol und Aether extrahirt, die Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform völlig rein ist, bei 154° schmilzt und mit dem früher erhaltenen Körper identisch ist, — mithin den Bidinitrophenylessigsäureester $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ darstellt.

Versuche zur weiteren Synthese des Körpers aus Bidinitrophenylmethan (s. vorige Abhandlung) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Natriumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CHNa}$ haben noch nicht zum gewünschten Resultate geführt; bei der Einwirkung auf die dunkelblaue Lösung des Natriumsalzes in Benzol und Alkohol wurde das Bidinitrophenylmethan regenerirt.

Weitere synthetische Versuche analoger Substanzen sind in zwei Richtungen in Angriff genommen worden, — einerseits durch Einwirkung von *op*-Chlor- oder Bromdinitrobenzol auf Benzoylessigester und Benzoylacetone, andererseits mittelst isomerer Chlor- und Bromdinitrobenzole auf Acetessigsäureester etc., um hierdurch den Einfluss der relativen Stellungen der Nitrogruppen auf die chromogenen Eigenschaften der Verbindungen zu ermitteln. Ferner sind auch Versuche über die Einwirkung von Pikrylchlorid $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ auf Acetessigsäureester und Malonsäureester nahezu zum Abschluss gebracht worden.

Während es nach den vorhergehenden Beobachtungen scheinen konnte, dass die Eigenschaft der Blaufärbung von Alkaliverbindungen durch die Bindung von zwei Dinitrophenylgruppen an die Carbingruppe bedingt ist, hat es sich ergeben, dass der gleiche Effect auch durch die Häufung von Mononitrophenylgruppen bewirkt wird. So löst sich das Ternitrophenylcarbin $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3]\text{CH}$ oder Trinitrotriphenylmethan in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit violettblauer intensiver Färbung, wobei offenbar die Carbinsalze gebildet werden; das gleiche Verhalten zeigt beim Erwärmen auch das Trinitrotriphenylcarbinol $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3]\text{C} \cdot \text{OH}$. Es ist dieses Verhalten für die Beurtheilung der Constitution der Rosanilinsalze von Bedeutung (s. unten).

¹⁾ Diese Berichte XIV, 823.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss der Cyangruppe auf die chromogene Natur der Nitrophenylgruppe im Ortho- und Paranitrobenzylecyanid, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$.

Das Paranitrobenzylecyanid, durch Nitriren von Benzylecyanid leicht zu erhalten und bei 105^0 schmelzend¹⁾, löst sich in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit intensiver carmoisinrother Färbung, unter Bildung von Salzen, wie $C_6H_4(NO_2) \cdot CHNa \cdot CN$, in denen das Natriumatom durch andere Radicale ersetzt werden kann (s. unten). Das Orthonitrobenzylecyanid dagegen löst sich in alkoholischen Alkalien mit intensiv violett-blauer Farbe²⁾, indem hierbei offenbar ebenfalls Salze gebildet werden. Versetzt man die alkoholische Lösung des Cyanides mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat, filtrirt die intensiv gefärbte Lösung und versetzt das Filtrat sogleich mit Schwefelsäure, so kann man durch Schütteln mit Aether das regenerirte Orthonitrobenzylecyanid ausziehen.

Sehr interessant sind die aus Ortho- und Paranitrobenzylecyanid (ihren Natriumsalzen) durch Einwirkung von Dinitrobroombenzol entstehenden intensiv gefärbten Verbindungen. Versetzt man *p*-Nitrobenzylecyanid in Alkohol gelöst mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und fügt zu der intensiv carmoisinrothen Lösung *op*-Dinitrobroombenzol, so färbt sich die Lösung rasch intensiv violettblau. Es entsteht ein Körper, der bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten wurde, aber wahrscheinlich das *p*-Nitrophenyl-*op*-dinitrophenylcarbinycyanid, $C_6H_3(NO_2) > CH \cdot CN$, darstellt. Derselbe ist nahezu farblos, löst sich in Aetzalkalien, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit intensiv dunkelblauer Farbe und wird durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes überschüssige Natronlauge hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz als grünschwarzes amorphes Pulver aus, das sich in Alkohol mit intensiv blauer Farbe löst. Die nähere Untersuchung dieser und analoger Verbindungen soll nach den bevorstehenden Ferien weitergeführt werden.

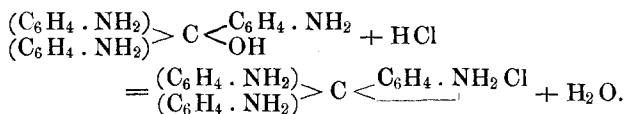
Constitution der Rosauilinsalze.

Die dargelegten Beziehungen über die chromogene Natur der an Nitrophenylgruppen gebundenen Carbingruppe (CH-) werfen ein neues Licht auf die Constitution der Rosanilinsalze. Bekanntlich nimmt man allgemein, nach dem Vorgange von E. und O. Fischer an, dass die Rosaniline eine besondere geschlossene chromophore Gruppe enthalten. Bei dem Uebergange der freien Rosanilinbase (der Carbinol-

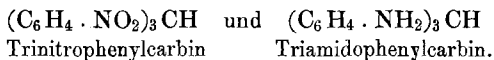
¹⁾ Vergl. Gabriel, diese Berichte XIV, 2342.

²⁾ Vergl. Bamberger, diese Berichte XIX, 2636.

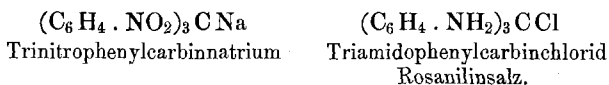
base) in ihre Salze soll eine Abspaltung von Wasser und Bindung des Methankohlenstoffs mit dem Stickstoff einer Amidgruppe stattfinden:



Umgekehrt soll bei der Abscheidung der freien Base aus den Salzen durch Alkalien eine Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung und Regenerirung des Carbinols erfolgen. Diese, durch keine Analogien gestützten Annahmen erscheinen um so fraglicher, als sie notwendiger Weise zu der Auffassung führen, dass die ganz analogen Salze des Malachitgrüns und Hexamethylrosanilins quaternäre Ammoniumsalze $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ darstellen, mit denen sie sonst gar keine Aehnlichkeit zeigen. Es erscheint mir daher weit wahrscheinlicher, dass die Rosaniline eine ähnliche Constitution besitzen, wie die im obigen angeführten chromogenen Verbindungen. Beide Klassen von Verbindungen möchte ich als Carbinfarbstoffe bezeichnen, indem ich Carbine alle Derivate des Methans CH_4 benenne, in denen zwei oder drei Wasserstoffatome durch negative oder positive Radicale ersetzt sind und die restirenden Wasserstoffatome leicht durch Radicale des entgegengesetzten Charakters vertreten werden können. Durch Eintritt von zwei oder drei negativen Radicalen, namentlich Nitrophenylgruppen, entstehen die sauren Carbine oder Carbinsäuren, durch Eintritt von Amidophenylgruppen die basischen Carbine oder Carbinbasen, wie



Beide Klassen von Körpern sind ungefärbt; ebenso die aus ihnen derivirenden Carbinolverbindungen. Die ersteren geben durch Ersetzung des Carbinwasserstoffs durch Alkalimetalle die violett und blau gefärbten Carbinfarbstoffe, aus letzteren (den Carbinbasen) entstehen durch Eintritt von Säureradicalen die Rosanilinsalze:



Die gleiche Constitution besitzen auch die Salze des Malachitgrüns und der Hexamethylrosaniline.

Es scheint mir, dass diese Auffassung der Rosanilinsalze den Vorzug der grösseren Einfachheit besitzt, und hoffe ich auch experimentelle Beweise für diese Auffassung bringen zu können.

Breslau, Juli.