

**275. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Aldehydgrün.**

[Mittheilung aus dem Laborat. der königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Zu den historischen Farbstoffen, die in den fünfziger und sechziger Jahren die Anfänge der nachmals so grossartigen Farben-Industrie bildeten, gehört auch das sogenannte Aldehydgrün, welches im Jahre 1862 von Cherpin in der Usèbe'schen Färberei in Paris dargestellt wurde.

Was die genauere Geschichte dieses hochinteressanten Farbstoffes anlangt, so verweisen wir in dieser Beziehung auf die ausführlichen Mittheilungen der Herrn L. Gattermann und G. Wichmann<sup>1)</sup>; nur so viel sei erwähnt, dass es der erste grüne Anilinfarbstoff war und dass er dargestellt wurde, indem man auf schwefelsaures Fuchsin Aldehyd einwirken liess, wodurch ein unbeständiger blauer Farbstoff entstand, der dann durch unterschwefligsaures Natrium in ein beständiges Grün übergeführt wurde. Die Darstellung des Farbstoffes hat ein glücklicher Zufall dem Erfinder in den Schooss geworfen, ein Einblick in die Reaction selbst war aber trotz mannigfacher Anstrengungen den Forschern, die sich mit der Frage beschäftigten, nicht gegönnt.

Soviel schien ausgemacht, dass das Grün eine schwefelhaltige Verbindung sei und A. W. v. Hofmann<sup>2)</sup>, der die erste wissenschaftliche Untersuchung desselben ausführte, gab ihm unter Reserve die Formel  $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ . Obwohl A. W. v. Hofmann über 14 pCt. Schwefel nachgewiesen hatte, so sprach sich Eug. Lucius<sup>3)</sup> doch dahin aus, dass Aldehydgrün gar keinen Schwefel als wesentlichen Bestandtheil enthalte, dass vielmehr das Grün schon beim Vermischen von Rosanilin, Säure und Aldehyd entstehe und das unterschwefligsaure Natron nur die Abscheidung der mitgebildeten blauen und violetten Substanzen vom Grün bewirke. Diese Abscheidung könne man aber auch durch andere Mittel wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelblumen etc. besorgen lassen. In seinem englischen Patent<sup>4)</sup> hat Lucius auch in der That das unterschwefligsaure Natron durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure ersetzt.

Nach der Analyse eines A. W. v. Hofmann konnte nicht gezweifelt werden, dass das Aldehydgrün schwefelhaltig sei. Ueber die Zusammensetzung des Farbstoffs wurde damals noch keine Vermuthung ausgesprochen. — Als nun im Jahre 1884 das Chinaldin

1) Diese Berichte XXII, 227.

2) Diese Berichte III, 761.

3) Wurtz, Dictionnaire d. Chim., p. 234, Bd. I.

4) Dingl. Journ. CLXXIV, p. 59.

durch Erhitzen von Anilin mit Aldehyd und Salzsäure dargestellt wurde, da war die Analogie zwischen dieser Chinaldinsynthese und dem Aldehydgrünprocesse in die Augen springend. Es überraschte daher nicht, als O. Fischer<sup>1)</sup> gelegentlich der mit Fränkel publicirten Abhandlung »über Diphenylchinolylmethan« die Ansicht aussprach, dass das Aldehydgrün vielleicht der älteste Chinaldinabkömmling sei. Die beabsichtigte Untersuchung des Grüns scheint indess O. Fischer wieder aufgegeben zu haben. Einige Jahre später beschäftigten sich L. Gattermann und Wichmann<sup>2)</sup> mit demselben Gegenstande und berichteten 1889 ausführlich über ihre Resultate.

Diese beiden Forscher kamen im Gegensatz zu Lucius zu dem Ergebniss, dass das Aldehydgrün ein schwefelhaltiger Farbstoff sei, dass aber beim Zusammentreffen von Aldehyd, Rosanilin und Säure zunächst Blau entstehe, das erst beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure in Grün übergehe. Sie konnten die Vermuthung O. Fischer's bestätigen, dass das Aldehydgrün ein Chinaldinabkömmling sei, denn das Aldehydblau, wie sie das erste Einwirkungsproduct und die vermeintliche Muttersubstanz des Aldehydgrüns nennen, war nach ihren Untersuchungen das salzsaure Salz eines Trichinaldylcarbinols. Damit stimmten ihre Analysen, wenn auch der zu hohe Wasserstoffgehalt die Möglichkeit des Vorhandenseins von Hydrochinaldinresten zuliess, damit stimmten auch die Ergebnisse bei der trockenen Destillation des Blaus, wobei unter Auftreten von Chinolingeruch ein polymeres Chinaldin ein Trichinaldin resultirte. Die Ueberführung dieses Blaus in Grün machte Schwierigkeiten und zwang zur Annahme, dass zwei Blau's entständen, von denen nur eines und zwar das mit Kochsalz nicht aussalzbares durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Grün übergehe. Welche Veränderung hierbei vorgehe und welche Zusammensetzung dem Grün zukomme, davon ist in dieser Abhandlung nichts gesagt.

Bei diesen sich widersprechenden Angaben und bei der mangelnden Krystallisationsfähigkeit aller auftretenden Verbindungen haben wir mit nicht zu grosser Hoffnung aber mit desto grösserem Interesse die Untersuchung des Aldehydgrüns unsererseits aufgenommen und glauben heute in der Lage zu sein, unsere Fachgenossen von der Lösung der Aldehydgrünfrage überzeugen zu können.

Wir haben gefunden, dass:

1. das Aldehydgrün sowohl das Usèbe'sche als das nach Lucius dargestellte, ein schwefelhaltiger Farbstoff ist.
2. Dass das Usèbe'sche Grün anders zusammengesetzt ist, als das nach Lucius dargestellte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 749.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 227.

3. Dass, wie Lucius annahm, schon vor dem Zusatz der Schwefelagentien beim blossen Erwärmen von Rosanilin, Aldehyd und Säure Grün entsteht und zwar von der typischen Zusammensetzung des nachmaligen schwefelhaltigen Aldehydgrüns.
4. Dass bei dem Behandeln des schwefelfreien Grüns mit Hyposulfit oder mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure diese Agentien zwar einerseits die Function ausüben, das Grün von beigemengtem Blau durch Abscheidung des letzteren zu trennen, dass sie aber andererseits Schwefel als wesentlichen Bestandtheil an das Grün abgeben und so das schwefelhaltige Aldehydgrün bilden.
5. Dass das Aldehydgrün allerdings ein Chinaldinderivat ist, aber nur eine Amidogruppe des Rosanilins mit Aldehyd sich zum Chinaldinring geschlossen hat, während die beiden anderen Amidogruppen Aldolreste nach Art der Schiff'schen Basen aufgenommen haben, welche beide offene Ketten beim Usèbe'schen Grün durch ein, beim Lucius'schen durch zwei Schwefelatome untereinander verbunden sind.
6. Dass das Aldehydblau von L. Gattermann und G. Wichmann kein Chinaldinderivat ist, wie diese Forscher glauben, sondern einfach Anhydrotrialdolpararosanilin, welches sich allerdings beim Erhitzen mit Salzsäure in die Leukobase eines Grüns überführen lässt, das aber nicht zum Typus des Aldehydgrüns gehört, sondern das Salz eines Chinaldylbidihydrochinaldylcarbinols darstellt.

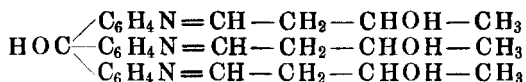
Wir haben nun zunächst die Arbeit von Gattermann u. Wichmann wiederholt. Das Aldehydblau entsteht ganz ihren Angaben entsprechend, während aber genannte Forscher nach dem Aussalzen des Blau's ein intensiv blaues Filtrat erhielten wohl in Folge ungenügender Zugabe von Kochsalz, war bei unseren wiederholten Versuchen die vom völlig ausgesalzten Blau filtrirte Lösung dunkel gefärbt. Bei längerem Stehen oder rascher beim Aufkochen dieser dunklen Lösung findet Harzabscheidung statt und ein schönes Saftgrün kommt zum Vorschein, das offenbar schon in der dunklen Lösung vorhanden, aber durch mitgelöste Harztheilchen verdeckt war.

Dasselbe Grün erhielten nun Gattermann und Wichmann, als sie ihr intensiv blaues Filtrat mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure behandelten. Durch diese Procedur wurde nämlich der noch vorhandene blaue Farbstoff nicht, wie Gattermann und Wichmann meinen, in Grün übergeführt, sondern mit dem ausfallenden Schwefel niedergerissen. Dadurch kam aber der durch das Blau verdeckte grüne Farbstoff, welcher weder mit Kochsalz ausgesalzen noch durch

Schwefel niedergeschlagen werden kann, zum Vorschein. Dieses Grün tritt indess in so geringer Menge auf, dass eine Untersuchung unmöglich war. Wahrscheinlich ist es identisch mit dem später zu beschreibenden nach Lucius' Methode erhaltenen schwefelfreien Aldehydgrün.

Unsere langjährige Erfahrung über die Chinaldinreaction erregte in uns den Verdacht, dass das Aldehydblau von Gattermann und Wichmann gar kein Chinaldinabkömmling sei. Die so niedrige Temperatur, bei der sich dieser Farbstoff aus Pararosanilin und Aldehyd bei Gegenwart von Salzsäure bildet, drängte vielmehr die Vermuthung auf, dass sich der Aldehyd oder sein Condensationsproduct das Aldol einfach mit den Amidgruppen der Anilinreste ganz im Sinne der Schiff'schen Basenbildung anhydritificirt habe, so dass keine Ringschliessung im Molekül dieses Blau eingetreten sei.

Die Analysen der Herren Gattermann und Wichmann stimmen auf das salzsaure Salz eines Anhydroaldolpararosanilins von der Formel



ganz gut, im Wasserstoffgehalt sogar besser als auf die von genannten Forschern befürwortete Formel des salzsauren Salzes eines Trichinaldylcarbinols + 3H<sub>2</sub>O.

	Berechnet		Gef. von G. u. W.	
	für C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Adolformel	für C <sub>31</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Trichinaldylcarb.		
C	65.2	65.96	65.46	65.96 pCt.
H	6.49	5.50	6.89	6.90 »
N	7.36	7.45	7.55	6.64 »
Cl	12.45	12.59	11.87	11.95 »

Unsere Auffassung wurde noch weiter dadurch bestätigt, dass uns die Darstellung eines ebenso schönen Blau's durch Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Pararosanilin unter gleichen Verhältnissen gelang, also mit einem Aldehyd, bei dem die Möglichkeit einer Chinolin-derivatbildung von vorne herein ausgeschlossen war.

Dass eine Verbindung von der Formel, wie wir sie dem Aldehydblau zuschreiben, bei der trockenen Destillation zur Ringschliessung gebracht werden und Chinaldin liefern kann, liegt auf der Hand.

Es war also augenscheinlich, dass bei Temperaturen, wie sie Gattermann und Wichmann anwendeten, eine Chinaldinisirung des Pararosanilins nicht oder doch nur spurenweise stattfand. Wir liessen daher die Einwirkung bei 100° vor sich gehen, d. i. im Sinne der üblichen Chinaldinreaction. 50 g Pararosanilin, 200 g concentrirte Salzsäure und 100 g Paraldehyd wurden bei Wasserbadtemperatur condensirt. Die Mischung hatte nach dreistündigem Erhitzen eine

bräunliche Farbe angenommen. Die Reinigung, welche anfangs grosse Schwierigkeiten bot, gelang schliesslich leicht, als man in die auf 4 Liter verdünnte braune Lösung erst Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitete und dann eine gesättigte wässrige Lösung von schwefliger Säure im Ueberschusse zusetzte. Mit dem ausfallenden Schwefel fielen auch die Harzmassen aus, während die gesuchte Basis in der nun bedeutend helleren Flüssigkeit gelöst blieb. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, aus der nun fast farblosen salzsauren Lösung die schweflige Säure durch Kochen verjagt, von abgeschiedenem Schwefel nochmals filtrirt und nun mit Ammoniak versetzt. Es schied sich eine fast weisse Basis ab, die aber allmählich eine lichtgrüne Färbung annahm. Es wurden so aus 50 g Pararosanilin etwa 35–45 g Basis gewonnen, die erst auf Thontellern und dann in einer Liebig'schen Trockenröhre in einem trockenen Wasserstoffstrome bei 65° getrocknet wurde.

Wir hatten erwartet, dass eine Farbbase entstehen würde von der Zusammensetzung, wie sie Gattermann und Wichmann irrtümlich dem Aldehydblau zuschrieben. In der That ist aber eine Leukobase entstanden, die überdies um vier Wasserstoffatome mehr enthielt als einem Trichinaldylmethan zukommt.

0.1892 g Substanz gaben	0.1152 g H <sub>2</sub> O	und	0.5694 g CO <sub>2</sub>
0.1973 » » »	0.1120 » »	»	0.5966
0.1895 » » »	16.7 cc. N bei 20°	und	707 mm B.
0.1531 » » »	13.5 » » »	18°	und 713 » »
Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> + 1/2 H <sub>2</sub> O		Gefunden	
C	82.30	82.08	82.46 pCt.
H	6.64	6.76	6.87 »
N	9.29	9.41	9.55 »

ein anderer Theil der in Benzol gelöst und durch Ligroin von etwas harzigen Verunreinigungen getrennt worden war, gab nach dem Verjagen des Benzol-Ligroins und Trocknen bei der Analyse:

C	82.28
H	6.68

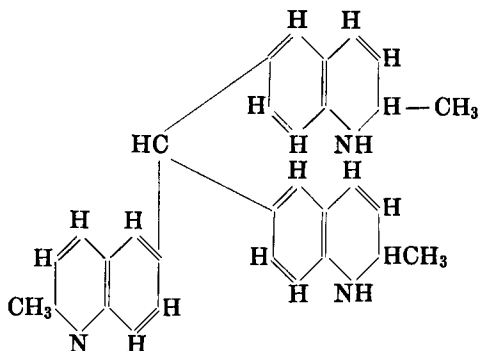
Die Wasserbestimmung gab keine guten Resultate, da bei 65° das Wasser noch nicht entwichen war, beim allmählichen Steigern der Temperatur auf 110° aber die Substanz verharzte. Es wurden bei dieser Temperatur 3.1 pCt. Wasser statt 2 pCt. gefunden.

Die Verbindung erweist sich als Leukobase, denn schon an der Luft, rascher aber beim Oxydiren mit Bleisuperoxyd in saurer oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung geht sie in einen prächtig grünen Farbstoff über.

Die Base wird beim Reiben stark elektrisch, löst sich in Säuren, in Aether, Alkohol, Benzol und wird aus Benzollösung, wenn nicht zu concentrirt, durch Ligroin nicht gefällt.

Weder diese Substanz, noch eine der übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, liess sich krystallisirt erhalten.

Die Constitution dieser Leukobase nehmen wir wie nachfolgend an:



Es sind demnach zwei Dihydrochinaldinreste und ein Chinaldinrest mit Methankohlenstoff verbunden.

Die secundären Ammoniakreste verrathen sich durch das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure, wie auch gegen Benzoylchlorid. Bei Zusatz der salpetrigen Säure zur wässrig salzsauren Lösung scheidet sich ein gelber harziger Körper aus, der in Aether löslich ist. Bei der Oxydation giebt dieser Körper kein Grün mehr.

Die Benzoylirung wurde nach Schotten-Baumann in folgender Weise vorgenommen: 2 g Leukobase in Benzol gelöst, wurden mit 3 g Benzoylchlorid allmählich versetzt und unter Zugabe von verdünnter Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt. Die gelbgefärbte Benzolschicht hinterliess beim Verdunsten eine schmierige Masse, die wieder in möglichst wenig Benzol gelöst und so lange mit Ligroïn versetzt wurde, bis sich (nachdem reichlich Harzmassen sich abgeschieden hatten) nichts mehr abschied. Aus der nun farblosen Benzol-Ligroïnlösung hinterblieb ein weisses Product, das auf Thontellern getrocknet wurde. Eine Spur Chlor, die dem Körper noch anhäng, musste durch wiederholtes Schütteln mit Natronlauge entfernt werden, worauf die Verbindung im Wasserstoffstrom getrocknet wurde.

Eine Stickstoffanalyse ergab:

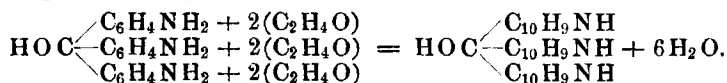
0.1608 g Substanz gaben 11.7 ccm Stickstoff bei 21.3° und 722 ccm B.

Ber. für $C_{38}H_{33}N_3O$	für $C_{45}H_{37}N_3O_2$	Gefunden
7.68	6.45	7.88 pCt.
Monobenzoyl	Dibenzoyl	

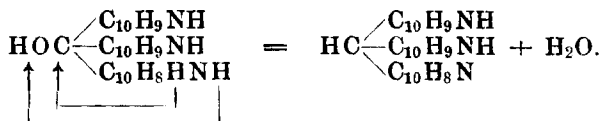
Es war demnach nur ein Benzoylradical eingetreten und die zweite Imidgruppe noch erhalten. In der That reagierte auch die Verbindung noch mit salpetriger Säure.

Die Spaltung der Benzoylverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 120° ergab Benzoëssäure vom Schmelzpunkt 120°.

Die von uns vorgeschlagene Formel der Leukobase wird also durch Verhalten und Analysen gestützt. Es lässt sich aber auch die Bildung einer solchen Verbindung sehr ungezwungen erklären. Nehmen wir den Verlauf der Chinaldinsynthese in der üblichen Weise an, nur mit dem Unterschiede, dass die sonst in Folge der geringen Beständigkeit bihydrischer Chinolinderivate sich absplattendes Wasserstoffatome in diesem Falle am Trichinaldylmethancomplex haften bleiben, so ergibt sich folgendes Schema:



Es entsteht also zunächst ein Trihydrochinaldylcarbinol. Aber einer dieser Bihydrochinaldinreste führt durch intramolekulare Reduction das Carbinol unter Wasserabsplaltung in die Leukobase über



Solche intramolekulare Reductionen bei Hydrochinolinderivaten haben auch schon E. Lellmann und H. Boye<sup>1)</sup> beschrieben. Viel merkwürdiger ist, dass die beiden anderen Dihydrochinaldinreste beständig sind und nicht Wasserstoff abgeben. Offenbar trägt hierzu die Verbindung mit dem Methankohlenstoff bei; bisher ist es noch nicht gelungen, ein Bihydrochinolinderivat zu fassen.

Dass eine solche Basis bei der Oxydation einen grünen Farbstoff liefern kann, ist leicht begreiflich, wenn man mit Bamberger<sup>2)</sup> annimmt, dass ein Hydrochinaldin einem alkylirten Anilin vergleichbar ist. Beispiele hierfür finden sich bereits in der Litteratur<sup>3)</sup>. Der Chinaldinrest verhält sich indifferent wie Phenylradical und wir können daher obige Basis mit der Leukobase des Malachitgrüns vergleichen.

Dass sich der Chinaldinrest wie Phenylrest verhält, hat Herr Raschkowitz nachgewiesen, indem er die Leukobase des Nitro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1376.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 257, 21.

<sup>3)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte XVI, 2468. Es dürfte vielleicht bemerkt werden, dass schon hier und nicht erst in den nachfolgenden von Lellmann und Boye citirten Abhandlungen auf die ähnliche Reaction eines Hydrochinolinderivates mit Dimethylanilin aufmerksam gemacht wurde. Königs und Feer, diese Berichte XVIII, 2389; Einhorn, diese Berichte XIX, 1243.

bittermandelölgrüns darstellte, dieselbe reducirte und nun die Amidogruppe chinaldinisirte, worauf die Verbindung bei der Oxydation Grün gab.

Ein zweiter Versuch, der sich uns unwillkürlich aufdrängte, war der, ob durch Ueberführung der Hydroverbindung in das Trichinaldylmethan, das jetzt mit Triphenylmethan vergleichbar wäre, die Fähigkeit, Farbstoff zu bilden, verloren gehe.

Die naheliegenden Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd (bei längerer Einwirkung), concentrirte Schwefelsäure (Königs, diese Berichte XII, 2341) gaben unerquickliche Producte. Es wurde daher die Abspaltung der Wasserstoffatome durch Brom versucht<sup>1)</sup>, welches man zur Eisessiglösung der Basis gab. Es schied sich ein grünlich gefärbter Körper ab, der mit Wasser gewaschen, mit Alkohol übergossen und mit alkoholischem Kali geschüttelt wurde. Unter Abscheidung von Bromkalium ging er in Lösung und konnte trotz mannigfacher Reinigungsversuche durch Ammoniak nur als brauner amorpher Körper erhalten werden, der aber nun mit Oxydationsmitteln in der That nicht nur kein Grün, sondern überhaupt keinen Farbstoff mehr gab. Reducirte man ihn kurze Zeit mit Zinn und Salzsäure, so entstand wieder eine Leukobase, die bei der Oxydation wieder Grün gab. Wenn man das Erhitzen mit Zinn und Salzsäure lange Zeit fortsetzte, so entstand eine Leukobase, die bei der Oxydation einen blauen Farbstoff gab. Wie später gezeigt werden soll, musste hierbei ein Trihydrochinaldylmethan entstanden sein.

Wir haben den Versuch nicht unterlassen aus der Leukobase uns das Grün in grösserer Menge und in einer analysenreinen Form zu verschaffen. Aber man weiss, wie schwer für diese Oxydationen das richtige Oxydationsmittel zu finden ist. Wir können daher vorläufig brauchbare analytische Zahlen nicht anführen, aber es hat sich bei der Oxydation ein anderes interessantes Factum ergeben, dass nämlich dem Bidihydrotrichinaldylmethan augenscheinlich dessen Muttersubstanz das Tridihydrotrichinaldylmethan, wenn auch nur in so geringer Menge beigemischt war, dass die Analyse es nicht mehr andeutete. Eine solche Substanz musste nämlich bei der Oxydation Blau geben.

Als nämlich die ätherische Lösung der Leukobase mit einer ätherischen Chloranillösung versetzt wurde, entstand alsbald eine tiefblaue Färbung und nach einiger Zeit schieden sich kupferglänzende Flocken aus, während das Filtrat davon grünen Farbstoff enthielt, der beim Verdunsten des Aethers in schön grünen Krusten zurückblieb.

Der blaue Farbstoff sah sehr einheitlich und rein aus und reichte eben zu einer Analyse. Leider hat dieselbe einen zu niedrigen Kohlen-

<sup>1)</sup> Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 836.



stoffgehalt ergeben, da dem Farbstoff, wie eine qualitative Untersuchung ergab, noch Chlor vom Chloranil anhing.

Wir fügen schliesslich noch an, dass wir das Aldehydblau durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $70^{\circ}$  in eine dunkelbraune Lösung überführen konnten, die viel Harz ausgeschieden enthält. Beim Verdünnen mit Alkohol wurde die Lösung (wenn auch schwach) grün gefärbt, intensiv wurde die grüne Färbung durch energische Oxydation. Das Isobutylaldehydblau gab bei gleicher Behandlung kein Grün.

Es muss auffallen, dass während ein Gemisch von Pararosanilin, Aldehyd und Salzsäure beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$ , wie wir gezeigt haben, annehmbare Ausbeuten an der Leukobase giebt, dies beim Erhitzen von Aldehydblau mit Salzsäure nicht der Fall ist. Demnach scheint es, dass das Blau keine nothwendige Zwischenphase zur Leukobase bildet (s. sp.).

Endlich ergibt sich, dass die Schwefelreagentien bei der Bildung unserer Leukobase und deren Oxydation nichts zu thun haben.

Man wird sich erinnern, dass dieses Lucius auch für das nach seiner Methode dargestellte Aldehydgrün behauptet; und zwar bildet sich hier beim Zusammenbringen von Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure sofort ein grüner Farbstoff, also nicht eine Leukobase. Der Unterschied in der Reaction konnte hier nur in der Anwendung der Schwefelsäure statt der Salzsäure, wie sie Gattermann und Wichmann angewendet haben, liegen, und wir konnten uns in der That überzeugen, dass in diesem Falle die Reaction einen ganz anderen Verlauf nimmt.

Wir operirten nun nach den Angaben von Lucius:

Es wurden 8 g Pararosanilin in einem Gemisch von 22 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser gelöst, hierzu 40 g Aldehyd gegeben und längere Zeit auf  $50^{\circ}$  unter häufigem Umschütteln erhitzt; sobald ein Tropfen der Mischung mit Alkohol eine grünblaue Färbung gab, wurde auf  $1\frac{1}{2}$  Liter verdünnt. Nach Lucius hätte man nun in diese Lösung Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure einleiten müssen. Da aber diese Reagentien nach seinen Angaben nur den Zweck haben, die Nebenproducte des Grüns niederzuschlagen, dieses aber in Lösung zu halten, so wendeten wir, um jede Einwirkung des Schwefels ferne zu halten, Kochsalz an.

Es fiel in der That ein Blau aus, während das Grün in Lösung blieb und nach der Filtration vom Blau durch essigsäures Natron niedergeschlagen werden konnte. Dieses Grün wurde an der Luft getrocknet, dann durch Waschen mit Wasser von den Salzen getrennt, hierauf in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Dieses Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether wurde einige Male wieder-

holt, dann das Grün zur Entfernung anhaftender Säure längere Zeit mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, abfiltrirt und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Alkoholreinigung nochmals wiederholt und die so resultirende Farbstoffbasis bei 55° im Wasserstoffströme getrocknet.

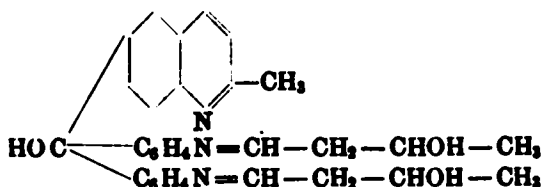
Die Analyse ergab:

0.1992 g Substanz gaben 0.1252 g Wasser und 0.5482 g Kohlensäure.

0.1806 g Substanz gaben 13.2 ccm Stickstoff bei 19<sup>3</sup>/<sub>4</sub>° und 727 mm B.

In Procenten: C	75.06
H	6.97
N	8.04.

Diese Zahlen würden mit einer Substanz stimmen, die aus Pararosanilinbase dadurch entstanden ist, dass 2 Anilinreste sich je mit einem Aldol unter Wasseraustritt condensirt haben, während der dritte Anilinrest in Chinaldin übergegangen ist, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Für diese Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$  berechnen sich die Zahlen zu:

		Gefunden
C	75.15	75.06 pCt.
H	6.67	6.97 „
N	8.48	8.04 „

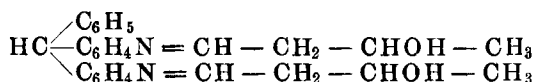
Dieses Grün ist weder so schön noch so lichteucht wie das technische schwefelhaltige Aldehydgrün, immerhin aber zeigt es sich, dass zur Bildung eines Aldehydgrüns der Schwefel thatsächlich nicht nöthig ist. Wir haben sogar einen Augenblick geglaubt, dass am Ende der im technischen Aldehydgrün gefundene Schwefel von Verunreinigungen, von Thioverbindungen herrühren könnte. Es ist klar, dass unter den Verhältnissen der Aldehydgrünbildung nach Lucius, wo Aldehyd mit Schwefelwasserstoff zusammenkommt, sich Mercaptane bilden müssen; aber selbst beim Zusammenbringen von Aldehyd mit unterschwefligsaurem Natron <sup>1)</sup> in salzsaurer Lösung konnten wir deutlich die Bildung von Thioverbindungen bemerken.

Wir waren also allerdings berechtigt, derartige Schwefelverbindungen als Verunreinigungen im technischen Aldehydgrün anzunehmen,

<sup>1)</sup> Nach Vortmann, diese Berichte XXII, S. 2307 zersetzt sich ja unterschwefligsaures Natron in Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und schweflige Säure.

aber die Analyse Hofmann's gab einen so hohen Schwefelgehalt an, dass es nicht möglich war, den Schwefelgehalt lediglich auf Rechnung dieser Verunreinigungen zu setzen.

Zunächst war festzustellen, ob ein Triphenylmethanabkömmling mit 2 Aldolanilinresten einen grünen Farbstoff liefert. Durch den folgenden Versuch wurde diese Frage in bejahendem Sinne gelöst. Hr. Moog liess auf Diamidotriphenylmethan Aldol in der Kälte einwirken und bekam so eine Leukobase, der man wohl die Formel



zuschreiben durfte. Diese gab bei der Oxydation ein dem obigen Grün fast gleiches Grün. Da aber das Phenylradical unbeschadet der tinctoriellen Eigenschaften des Complexes durch einen Chinaldinrest ersetzt werden kann, so ergibt sich die analoge Zusammensetzung für das schwefelfreie typische Aldehydgrün, wie sie in der angeführten Structurformel ihren Ausdruck findet.

Im weiteren Verfolg drängt sich nun die Frage auf, wie soll dieses typische Aldehydgrün, wenn es mit Schwefel liefernden oder Schwefel enthaltenden Ingredienzien behandelt wird, Schwefel aufnehmen, um ins technische Aldehydgrün überzugehen, dessen Schwefelgehalt nach A. W. Hofmann's Analysen zweifellos feststand?

Unseres Erachtens kommt zunächst wohl die doppelt gebundene Stickstoffkohlenstoffgruppe in Betracht, wie sie hier in den Anilinaldolresten,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ , vorliegt.

Dass solche Gruppen anlagerungsfähig sind, ersehen wir aus der Ueberführung des Benzylidenanilins in Benzylanilin<sup>1)</sup>; dass sie aber auch andere Moleküle als Wasserstoff, beispielsweise Blausäure anlagern würden, war zu erwarten, wenn man das Verhalten ganz analog zusammengesetzter Körper, wie der Hydramide<sup>2)</sup>, berücksichtigt.

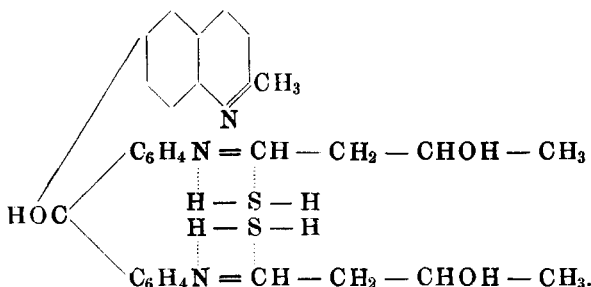
Wir haben an einfacher konstituirten Schiff'schen Basen Schwefelwasserstoff, ferner Blausäure anzulagern versucht, und dabei unsere Vermuthung bestätigt gefunden, interessante Derivate erhalten zu können, die in Kurzem beschrieben werden sollen. Diese bisher noch kaum beachtete Anlagerungsfähigkeit Schiff'scher Basen soll in grösserem Umfange geprüft werden und wird hiermit die Bitte gestellt, dieses Gebiet unserer Schule kurze Zeit zu überlassen.

Bei diesem Verhalten der Aldehydanilinverbindungen (Schiff'schen Basen) durfte man also annehmen, dass, wenn z. B. Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> O. Fischer, diese Berichte XIX, 748.

<sup>2)</sup> Erlenmeyer, diese Berichte XI, 149 und Plöchl, Bd. XIII, 2118.

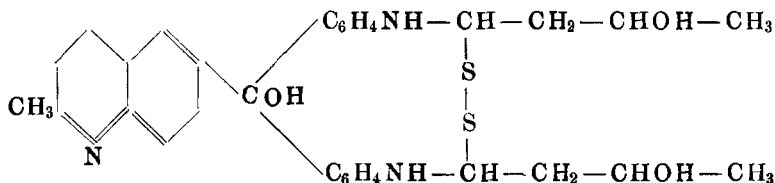
stoff auf unsere Basis reagirte, ein Körper entstehen musste von der Formel



Welche Function kommt aber der schwefligen Säure zu, welche nach Lucius der Schwefelwasserstoffbehandlung folgen muss.

Wir glauben ihr wie auch dem Sauerstoff der Luft eine oxydirende Wirkung zuschreiben zu müssen, wie wir es ja in ihrem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff sehen. Sie würde in unserem Falle die beiden Schwefelatome und weiterhin die beiden Aldolreste verbinden und durch diese innigere Verknüpfung zu einem Disulfid die grössere Beständigkeit des Lucius'schen Grün gegenüber dem schwefelfreien Grün erklären.

Wir erwarteten daher, dass das Lucius'sche Grün, welches dargestellt wird, indem man das Gemisch von Rosanilin, Paraldehyd und Schwefelsäure, nachdem man es vorher einige Stunden auf  $50^\circ$  erwärmt (wobei sich bereits Grün gebildet hat) in Schwefelwasserstoff wasser gießt und dann in der Wärme mit schwefliger Säure behandelt, die Zusammensetzung haben



Wir stellten nun diesmal das Aldehydgrün genau nach den Angaben von Lucius unter Anwendung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure dar:

Je 8 g Pararosanilin gelöst in einem erkalteten Gemisch von 22 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser wurden mit 40 g Aldehyd versetzt und etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade auf  $50^\circ$  erhitzt; dann wurde die Reactionsflüssigkeit in 3 Liter gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gegeben, im Wasserbad auf etwa  $90^\circ$  erhitzt, dann 200 g Schwefligsäurelösung zugegeben und noch einige Zeit gekocht.

Dann wurde erkalten gelassen und die völlige Abscheidung des noch suspendirt gebliebenen Blaus durch Zusatz von 300 g Kochsalz bewirkt. Aus dem schön grünen Filtrat wurde das Grün mit essigsaurem Natron ausgefällt.

Ein Theil des so erhaltenen, dann auf Thontellern getrockneten Grüns, das einen widerlichen Geruch nach Thioaldehyden besass, wurde zur Reinigung mit Alkohol behandelt, der aber nur einen Theil des Farbstoffs zugleich mit den schwefelhaltigen Verunreinigungen aufnahm.

Dieser Theil des Grüns wurde nicht weiter berücksichtigt; zur Untersuchung diente der in Alkohol unlösliche Theil. Dieser wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak daraus das Grün gefällt, filtrirt und diese Operation noch einigemal wiederholt. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 60° ergab diese Grünbase folgende Resultate:

0.2174 g Substanz gaben 0.1259 g Wasser und 0.5376 g Kohlensäure.

0.2122 g Substanz gaben 0.1615 g Baryumsulfat.

0.2445 g Substanz gaben 13.6 ccm Stickstoff bei 14° und 17 mm B.

	Ber. für $C_{31}H_{35}N_3S_2O_3$	Gefunden
C	66.31	67.44 pCt.
H	6.24	6.43 »
N	7.48	6.12 »
S	11.40	10.46 »

Diese Zahlen stimmen zwar auf die oben befürwortete Formel nicht so exact, wie man es gewöhnlich von Analysen verlangt, aber bei derartigen nicht krystallisirenden Körpern ist eine völlige Reinigung meist unmöglich und leicht begreiflich, dass geringe Mengen noch nicht geschwefelter Base dem Farbstoff anhängen konnten. Der zu geringe Stickstoffgehalt muss auf die aussergewöhnliche Schwerverbrennlichkeit des Körpers zurückgeführt werden.

In dem vorliegenden Falle tritt übrigens die Entstehung des Körpers für den Einblick in dessen Constitution gegenüber den analytischen Beweiswerthen so in den Vordergrund, dass die erhaltenen Zahlen als Bestätigung genügend sein dürften.

Diese Schwefelung des typischen Aldehydgrüns verlief nach unserer Ansicht in 2 Phasen, deren erste vom Schwefelwasserstoff, die zweite von der schwefligen Säure bewirkt wurde. Es war demnach zu beweisen, dass nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff der Schwefeintritt in das Molekül schon erfolgt sei.

Es wurde demnach in eine schwefelsaure, verdünnte Lösung des schwefelfreien Aldehydgrüns Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde der Farbstoff mit essigsaurem Natron ausgesalzen, etwas gewaschen und dann in Schwefelsäure gelöst. Der ausgeschiedene Schwefel wurde mit Schwefelkohlen-

stoff, dieser aber mit Aether entfernt, dann die wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt und die Farbbase gut ausgewaschen. Hierauf wurde dieselbe in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, gut ausgewaschen und diese Operation öfters wiederholt, so dass die Waschwässer keine Spur Schwefelsäure mehr zeigten. Dieser Körper, der das erste Schwefelwasserstoffanlagerungsproduct sein müsste, konnte nicht analysenrein erhalten werden, aber das, was uns interessirte, ob die Schwefelung bereits vor sich gegangen sei, konnten wir durch den Schwefelgehalt, den wir beim Zersetzen der Körpers mit rauchender Salpetersäure in Form von Schwefelsäure resp. schwefelsaurem Baryum bekamen, zweifellos konstatiren.

Diese nach Lucius durchgeführte Methode der Aldehydgrün-darstellung unterscheidet sich von der Cherpín'schen Darstellung des Usèbe'schen Grüns dadurch, dass bei ihr als Schwefelagentien Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure, bei der Cherpín'schen Methode aber unterschwefligsaures Natron zur Anwendung kommen.

Bei diesem Unterschied der Agentien war es durchaus nicht selbstverständlich, dass das Lucius'sche und Usèbe'sche Grün identisch seien und wir haben daher schliesslich auch noch die Cherpín'sche Methode, nach welcher das Aldehydgrün oder Usèbe'sche Grün zuerst dargestellt wurde und bei welcher die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron eine so bedeutsame Rolle spielte, wiederholt.

Hrn. Dr. H. Buff in Crefeld, der seiner Zeit das Aldehydgrün mit unterschwefligsaurem Natron im Grossen darstellte, verdanken wir die genaue Vorschrift dieser Darstellung. Buff schreibt uns: »30 kg concentrirte Schwefelsäure werden mit 10 kg Wasser verdünnt und nach dem Erkalten 20 kg Fuchsin eingerührt und bis zur vollständigen Lösung in einen warmen Raum gestellt. Von dieser Lösung werden je 3 kg in einen grossen Glaskolben gebracht und mit 4 kg Aldehyd vorsichtig vermischeht und dabei fortwährend umgeschüttelt. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, wird die Flasche von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser getaucht. Die Farbe der Mischung wird allmählich blaugrün und die Reaction als beendet angesehen, wenn ein Tropfen der Masse saures Wasser rein blau färbt. Man giesst nun den Inhalt des Kolbens in eine siedende verdünnte Lösung von 2 kg unterschwefligsaurem Natron und kocht nochmals durch. Es scheidet sich ein graublauer Körper aus, der von der grünen Lösung abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit 4 kg essigsauren Natrons ausgefällt. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und sehr vorsichtig getrocknet, wenn Letzteres überhaupt verlangt wurde, was meistens nicht der Fall war«.

Wie aus dieser Vorschrift ersichtlich, bildet sich auch hier das Grün schon vor dem Zusatz des unterschwefligsauren Natrons, und

zwar muss es, da bis hierher die Bedingungen der Darstellung dieselben sind, wie bei der Lucius'schen Methode, auch dieselbe Zusammensetzung haben wie das typische (schwefelfreie) Aldehydgrün. Eine Abweichung konnte erst bei der Schwefelung auftreten.

Wir haben genau nach der Buff'schen Methode gearbeitet, hatten aber hier ebenso wie bei der Darstellung nach Lucius unter dem Mangel grösserer Gefässe zu leiden, sodass nur recht mässige Quantitäten des Farbstoffes erhalten wurden, deren völlige Reindarstellung eben deshalb sehr erschwert wurde. Das Grün, das wir erhielten und das wir in früher beschriebener Weise reinigten, liess zwar bei der Analyse, deren wir eine ganze Menge machten, leicht erkennen, dass hier nur halb so viel Schwefel vorlag, als beim Lucius'schen Grün, aber die analytischen Resultate waren im Allgemeinen noch bedeutend schlechter als beim Lucius'schen Grün.

In dieser Noth wurden wir aufs Freudigste überrascht durch die Zusendung einer respectablen Quantität technischen Aldehydgrüns, die Hr. Dr. Buff in höchst liebenswürdiger Weise speciell für unsere Zwecke nach der Hyposulfitmethode, also nach der ehemals Cherpinschen Methode, in seinen Werkstätten hat darstellen und uns übersenden lassen. Wir möchten diesem Herrn und auch dem Chemiker der Fabrik, Hrn. Dr. Blümlein, an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen.

Dieses Grün, dessen Ausfärbungen ausserordentlich schön waren, haben wir in folgender Weise gereinigt:

Es wurde ein Theil mit Alkohol ausgezogen, der in Alkohol unlösliche Theil in Schwefelsäure gelöst und die Lösung von ungelösten Beimengungen filtrirt. Auf Ammoniakzusatz fiel die Farbbase in schön grünen Flocken aus, die filtrirt, gut ausgewaschen und noch mehrmals auf dieselbe Weise behandelt wurden.

Getrocknet wurde wie gewöhnlich zuerst auf dem Thonteller und dann in der Liebig'schen Trockenröhre bei 65° im Wasserstoffstrom.

Jetzt stimmten die analytischen Zahlen in erwünschter Weise mit einer Formel, wie sie für das Lucius'sche schwefelfreie Aldehydgrün aufgestellt wurde, in der aber die zwei Anilinaldolreste nur durch ein Schwefelatom verbunden waren.

0.1767 g Substanz gaben 0.1058 g Wasser und 0.4584 g Kohlensäure.

0.2322 g Substanz gaben 0.1410 g Wasser und 0.6064 g Kohlensäure.

0.2059 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 24° und 717 mm B.

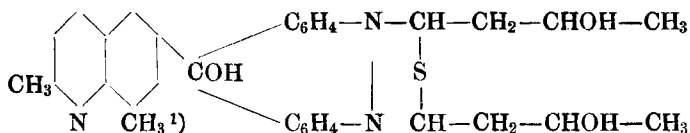
0.2141 g Substanz gaben 0.1022 g Barymsulfat.

Ber. für $C_{32}H_{35}N_3O_3S$		Gefunden	
C	70.97	70.75	71.23 pCt.
H	6.47	6.65	6.72 »
N	7.76	7.96	— »
S	5.91	6.55	— »

Es zeigt sich also die interessante Thatsache, dass beim Behandeln des typischen Aldehydgrüns mit unterschwefligsaurem Natron ein beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure aber zwei Schwefelatome aufgenommen werden.

Offenbar hat sich hier der nascente Schwefel an die zwei Aldolreste angelagert, denn wäre es der aus der Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons hervorgehende Schwefelwasserstoff gewesen, so wäre nicht einzusehen, warum hier nicht dieselbe Verbindung entstehen sollte, wie nach der Methode von Lucius, wo Schwefelwasserstoff zur Anwendung kommt.

Es ergibt sich demnach für das technische Aldehydgrün von Cherpin oder das Usèbe'sche Grün die Formel:



Wir sind bei dieser langwierigen und mühsamen Arbeit von Hrn. J. Hofer mit ebenso grossem Fleiss als Geschick unterstützt worden und sprechen demselben unseren verbindlichsten Dank aus.

### 276. W. v. Miller und J. Plöchl: Farbstoffe aus Hydrochinaldin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den mancherlei Möglichkeiten, die wir für die Formel des Aldehydgrüns bei Beginn der vorhergehend beschriebenen Untersuchung ins Auge fassten, war auch folgende:

Gattermann und Wichmann, welche, wie erwähnt, ihr Aldehydblau als ein Trichinaldylcarbinol auffassen, lassen mit Rücksicht auf den hierfür zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt die Möglichkeit zu, dass in ihrem Aldehydblau hydrirte Chinolinreste vor-

<sup>1)</sup> Im technischen Aldehydgrün liegt natürlich ein Homologes des aus Pararosanilin dargestellten Grüns vor. Ob aber das Methyl im Chinaldin- oder Anilinaldolrest ist, muss vorläufig offene Frage bleiben.