

Das γ -Methyljulolidin stellt eine starke Base dar, die sich leicht in Mineralsäuren löst. Diese Salzlösungen geben mit Lösungen der Schwermetallsalze schwerlösliche, aber grösstentheils äusserst unbeständige Doppelsalze. Die freie Base wird von Eisenchloridlösung sofort blutroth gefärbt. Mehrfache Versuche zur Gewinnung von Salzen des γ -Methyljulolidins scheiterten an der grossen Zersetzlichkeit, welche allen diesen Verbindungen ebenso wie der freien Base eigen ist.

Nur das Pikrat, $C_{13}H_{17}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, konnte in reinem Zustande gewonnen werden. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine alkoholische Lösung der destillirten Base mit der berechneten Menge alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Nach kurzer Zeit schiessen breite gelbe Spiesse an; dieselben lassen sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren, beim Trocknen auf 100° verfärben sie sich etwas, bei $130-140^\circ$ tritt Schwärzung unter gleichzeitiger Zersetzung und theilweisem Schmelzen ein. Die Analyse des bei 80° getrockneten in obiger Weise bereiteten Pikrats ergab die zu erwartenden Werthe:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{19}	228	54.81	54.77	—	›
H_{20}	20	4.81	5.17	—	›
N_4	56	13.46	—	13.91	›
O_7	112	26.92	—	—	›
	<u>416</u>	<u>100.00</u>			

15. Arnold Reissert: Ueber die Entstehung von Farbstoffen aus Ketomethyljulolin und Methyllepido.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXXI.]

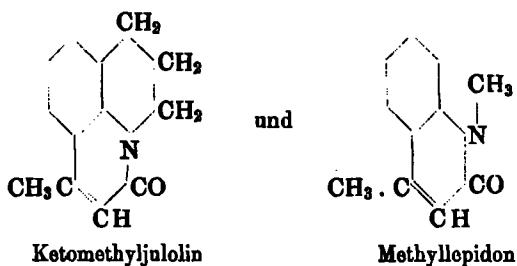
(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ketomethyljulolin, welches ich vornahm in der Erwartung, der Sauerstoff der genannten Verbindung werde sich durch Chlor ersetzen lassen, zeigte sich, dass die Reaction in durchaus unerwarteter Weise und zwar unter Bildung eines chlorhaltigen violetten Farbstoffes verläuft, welcher durch Zusammentreten von 3 Molekeln Ketomethyljulolin entsteht und die Formel $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$ besitzt.

Durch Kochen mit Natronlauge lässt sich diesem Farbstoff das Chlor vollkommen in Gestalt von Chlorwasserstoff entziehen und es bildet sich ein neuer Farbstoff, dessen Nuance von derjenigen der chlorhaltigen Verbindung sehr wenig abweicht, nur sind die mit dieser Substanz erhaltenen Färbungen weniger rein und leuchtend als die, welche mit dem chlorhaltigen Farbstoff entstehen. Die Formel des chlorfreien Farbstoffes unterscheidet sich von der des zuerst entstehenden Productes durch den Mindergehalt einer Molekel Chlorwasserstoff, sie ist also $C_{39}H_{35}N_3O_3$.

Der chlorhaltige Farbstoff ist wasserlöslich und indifferent, ich bezeichne ihn als Julolviolet; der daraus entstehende chlorfreie Farbstoff löst sich selbst in heissem Wasser nur wenig, die Färbungen wurden mit essigsäuren Lösungen hergestellt; er ist basischer Natur und daher im Folgenden als Julolvioletbase bezeichnet.

Die vollkommene Structuranalogie, welche zwischen dem Ketomethyljulolin und dem durch Condensation von Methylanilin mit Acetessigester entstehenden Methyllepidon besteht, wie sie in den Formeln der beiden Körper



hervortritt, liess erwarten, dass auch die letztgenannte Verbindung bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid einen Farbstoff bilden werde. In der That entsteht, wenn man Methyllepidon mit Phosphorchlorid zur Reaction bringt, ein Farbstoff, welcher gleich dem aus Ketomethyljulolin bei der gleichen Behandlung entstehenden Product chlorhaltig und durch Condensation von 3 Molekeln Methyllepidon gebildet ist.

Die Nuance dieses gleichfalls violetten Farbstoffes unterscheidet sich kaum von der des Julolviolets und Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse beider Körper sind fast die gleichen, obgleich die Constitution nicht ganz der jenes Farbstoffes analog ist. Das Lepidonviolet, wie ich den neuen Körper nenne, enthält nicht 3, sondern nur 2 Sauerstoffatome und nicht ein, sondern 2 Chloratome in der Molekel, ist also durch weitere Chlorirung des nach Analogie des Julolviolets zu erwartenden Productes entstanden; es hat die Formel $C_{33}H_{29}N_3O_2Cl_2$. Bei Anwendung grösserer Mengen Phosphor-

pentachlorid entsteht ein Rothviolet, welches wahrscheinlich ein noch höher chlorirtes Product darstellt.

Wird das Lepidonviolet mit Natronlauge längere Zeit gekocht, so tritt vollständige Elimination des Chlors ein unter Bildung der Lepidonvioletbase, $C_{33}H_{27}N_3O_2$, welche wiederum im Aussehen, der Färbung und den Löslichkeitsverhältnissen von der Julolvioletbase kaum zu unterscheiden ist.

Julolviolet, $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes werden 4 g Ketomethyljulolin mit 3 g Phosphorpentachlorid innig gemischt, das Gemisch in ein Siedekölbchen gebracht, mit Phosphoroxychlorid befeuchtet und im Oelbade langsam erhitzt, bis die Temperatur des Bades circa 150° beträgt. Es findet alsdann sehr bald Dunkelfärbung, Schmelzen und Aufschäumen der Reaktionsmasse statt, wobei Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid überdestilliren. Nach Beendigung des Blasenwerfens und der Destillation löst man die dunkelvioletschwarze Masse in concentrirter Salzsäure, wobei man eine braune Lösung erhält (die violette Färbung tritt erst bei starker Verdünnung der Farbstofflösungen in überschüssigen Mineralsäuren hervor). Man filtrirt nun, verdünnt mit Wasser und fällt mit Natronlauge, wodurch ein schwarzbrauner voluminöser Niederschlag entsteht. Derselbe wird abgesaugt und durch wiederholtes Verreiben mit wenig Wasser von anorganischen Beimengungen möglichst befreit. Darauf löst man ihn in siedendem Wasser, filtrirt die erkaltete Lösung und verdampft zur Trockne. Man erhält so ein Product, welches noch circa 1 pCt. Asche enthält. Der Farbstoff stellt eine violette, stark metallisch glänzende, in Wasser leicht lösliche Masse dar. Die Analyse lieferte Zahlen, welche zur Formel $C_{39}H_{36}N_3O_3Cl$ führen. Die im Folgenden gegebenen Zahlen sind auf den aschefreien Farbstoff umgerechnet worden:

	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{39}	468	74.34	74.26	74.19	74.25	—	—	— pCt.
H_{36}	36	5.72	6.62	6.14	6.04	—	—	»
N_3	42	6.67	—	—	—	7.15	—	»
O_3	48	7.63	—	—	—	—	—	»
Cl	35.5	5.64	—	—	—	—	5.78	5.88 »
	629.5	100.00.						

Das Julolviolet löst sich leicht in Wasser, Natronlauge fällt den Farbstoff aus dieser Lösung aus, es löst sich ferner in Alkohol, Benzol, Essigsäure mit schön violetter Farbe, in überschüssigen Mineralsäuren mit brauner Farbe, schwer löslich ist es in Ligroin und Aether.

Das Julolviolet besitzt nach einer Mittheilung der Direction der Höchster Farbwerke, welche die Freundlichkeit hatte, den Farbstoff untersuchen zu lassen, nur etwa $\frac{1}{10}$ der Farbstärke der Triphenylmethanfarbstoffe.

Julolvioletbase, $C_{39}H_{35}N_3O_3$.

Beim Kochen des Julolviolets mit Natronlauge verwandelt sich dasselbe in eine schwarzbraune, glanzlose, amorphe Masse, welche in Wasser nur noch spurenweise löslich ist. Die gesättigte Lösung in siedendem Wasser zeigt eine hellroth-violette, sehr schwache Färbung. In Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren löst sich die Base leicht, die Lösungen in den beiden erstgenannten Solventien sind schön violet gefärbt, in Aether ist die Substanz schwer löslich. Die essigsäure Lösung der Base färbt die Faser schmutzig violet an. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{39}	468	78.92	78.87	—	
H_{35}	35	5.90	6.38	—	›
N_3	42	7.08	—	7.34	›
O_3	48	8.10	—	—	›
	593	100.00.			

Das Platindoppelsalz, $(C_{39}H_{35}N_3O_3)_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man die concentrirte salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Es stellt ein dunkelblaues amorphes Pulver dar. Die obige Formel, welche sich aus der Analyse ergibt, zeigt, dass die Julolvioletbase als eine zweisäurige Base fungirt.

Analyse:

	Theorie		Versuch	
	für $C_{39}H_{37}N_3O_3PtCl_6$		I.	II.
Pt	19.63		19.89	19.64 pCt.

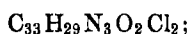
Lepidonviolet, $C_{33}H_{29}N_3O_2Cl_2$.

4 g Methyllepidon werden mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid in beim Julolviolet angegebener Weise erhitzt. Die Reactionerscheinungen sind genau die gleichen wie dort. Die Masse wird wieder in concentrirter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, durch Natronlauge gefällt, darauf durch Verreiben mit Wasser das Kochsalz entfernt, der zurückbleibende Farbstoff in siedendem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung filtrirt und eingedampft.

Der Farbstoff zeigt, wie erwähnt, alle Eigenschaften des Julolviolets. Die Analyse führte, nach Umrechnung auf aschefreie Substanz, zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₃₃	396	69.47	69.94	—	—	— pCt.
H ₂₉	29	5.08	5.80	—	—	— »
N ₃	42	7.37	—	7.91	—	— »
O ₂	32	5.62	—	—	—	— »
Cl ₂	71	12.46	—	—	11.30	11.40 »
	570	100.00.				

Diese Zahlen stimmen nur annähernd auf die Formel



sie deuten darauf hin, dass dem Farbstoff von dieser Zusammensetzung noch eine geringe Menge einer chlorärmeren Substanz beigemengt sein muss, welche wahrscheinlich das dem Julolviolett analoge monochlorirte Product von der Formel $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}$ ist.

Lepidonviolettbase, $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$.

Wird das Lepidonviolett einige Zeit mit Natronlauge gekocht, so entsteht ein wasserunlösliches, schwarzbraunes, amorphes Product, welches in allen Stücken der Julolviolettbase ähnelt; es stellt, wie jene, einen schmutzig violett färbenden Farbstoff dar und hat, wenigstens der Hauptmenge nach, die obige Formel.

Analyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₃₃	396	79.68	79.98	— pCt.
H ₂₇	27	5.43	5.93	— »
N ₃	42	8.45	—	8.71 »
O ₂	32	6.44	—	— »
	497	100.00.		

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, wird ganz in derselben Weise erhalten, wie das entsprechende Salz der Julolviolettbase. Eine Platinbestimmung zeigte, dass auch dieser Verbindung die Functionen einer zweisäurigen Base zukommen:

	Theorie	Versuch
Pt	21.70	21.28 pCt.