

oxylin umwandeln. Der Schmelzpunkt lag bei 193—196°. Mischschmelzpunkt mit α 165—171°, mit β 192—194°.

0.2337 g Subst., bei 100° getrocknet, nach Zeisel: 0.5520 g AgJ.

$C_{16}H_5O(OCH_3)_4(O.C_2H_5O)$. Ber. OCH_3 31.31. Gef. OCH_3 31.13.

Beim kurzen Behandeln mit den obigen Agentien bleibt die Verbindung unverändert.

Das oben in Bezug auf die längere Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf das Trimethylbrasilon und auf die Entmethylirung des neuen Isomeren Mitgetheilte gilt *mutatis mutandis* auch für das Tetramethylhämatoxylin.

Das Studium beider Körper wird fortgesetzt.

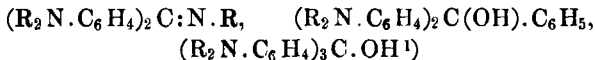
Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

98. J. v. Braun: Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenyl-methan-Farbstoffe.

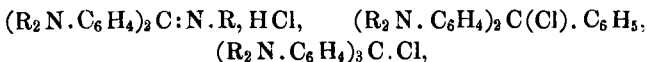
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

In der Gruppe der Farbstoffe, welche auf den Typus des zweifach oder dreifach amidirten Diphenyl- oder Triphenyl-Methans bezogen werden können (Auramin-, Malachitgrün- und Rosanilin-Reihe) ist bekanntlich bis auf den heutigen Tag eine Frage von principieller Wichtigkeit nicht mit voller Sicherheit entschieden worden: die Frage, welche Rolle die in den aromatischen Kernen befindlichen Amido- resp. alkylirten Amido-Gruppen bei der Salzbildung, d. h. bei der Entstehung der eigentlichen Farbstoffe aus den ihnen zu Grunde liegenden Basen, spielen. Während die Constitution dieser Letzteren als feststehend betrachtet werden kann und die allgemeinen Formeln

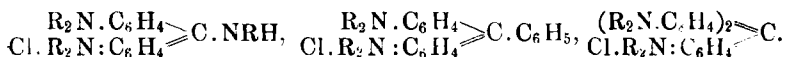


der den drei Farbstoffreihen zu Grunde liegenden Farbbasen kaum noch in Zweifel gezogen werden, ist man noch nicht ganz im Klaren über die Frage, ob bei der Einwirkung von Säuren (z. B. HCl) nur die an dem Methankohlenstoff befindlichen Gruppen ($:N.R$ und $.OH$) angegriffen werden:



¹⁾ R = Wasserstoff oder Alkyl.

oder auch — was übrigens als weitaus wahrscheinlicher betrachtet wird — die aromatischen Amidogruppen derart in Mitleidenschaft gezogen werden, dass der Stickstoff in einer von ihnen unter Salzbildung in den fünfwerthigen Zustand übergeht und der zugehörige Benzolkern eine chinoide Structur annimmt:



Ich habe in der letzten Zeit eine Lösung dieser Frage an einigen Repräsentanten der Gruppe von Diphenyl- und Triphenyl-methan-Farbstoffen in Angriff genommen, und bin dabei von folgender Ueberlegung ausgegangen: die heute als wahrscheinlicher geltende Annahme einer chinoïden Structur setzt voraus, dass der Stickstoff in einer der aromatischen Amidogruppen unter Angliederung eines Säurerestes in den fünfwerthigen Zustand übergeht; nach der zweiten Annahme thut er es nicht. Eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungsarten muss sich also vielleicht herbeiführen lassen, wenn es gelingt, die aromatischen Amidogruppen in den Farbbasen derartig zu modificiren, dass der Stickstoff in ihnen die Fähigkeit, fünfwerthig zu werden, verliert; sind die dann resultirenden Körper in ihrem Verhalten gegen Säuren von den Ausgangsbasen total verschieden, so ist auf eine Mitwirkung der Amidogruppen bei der Salzbildung zu schliessen, verhalten sie sich dagegen sehr ähnlich, so wird die Annahme einer solchen Mitwirkung sehr unwahrscheinlich gemacht.

Der hier angedeutete Gedanke wird sich voraussichtlich auf verschiedene Weise verwirklichen lassen; der bei den bisherigen Versuchen gewählte Weg besteht darin, dass man von Verbindungen mit zweifach alkylirten aromatischen Amidogruppen ausgeht und dieselben durch Behandeln mit Bromcyan (nach der in den letzten Jahren von mir ausgearbeiteten Methode) in Amidogruppen mit einem Alkyl- und einem Cyan-Rest verwandelt. Die dadurch mit dem Molekül vorgenommene Aenderung ist functionell eine tiefgreifende, indem aus Körpern mit basischen Stickstoffatomen Cyanamide entstehen, in denen bekanntlich der Stickstoff unfähig ist, seine Werthigkeit zu vergrößern; sie ist aber andererseits — und das dürfte als ein nicht zu unterschätzender Vortheil anzusehen sein — insofern in Bezug auf die Zusammensetzung des Moleküls als geringfügig zu bezeichnen, als sie nur im mehrfachen Ersatz eines Alkyls (im einfachsten Fall des Methyls) durch Cyan, also im Austausch dreier H-Atome gegen ein N-Atom besteht und somit die complicirten, hier in Betracht kommenden Moleküle in der That nur wenig in ihrer Zusammensetzung ändert.

I. Mittheilung: Ueber Malachitgrün¹⁾.

Mitbearbeitet von E. Röver.

Die chinoide Structur der amidirten Triphenylmethanfarbstoffe (zu denen das Malachitgrün zählt), welche durch E. und O. Fischer Döbner, Nietzki begründet worden ist und allgemeine Zustimmung von Anfang an gefunden hat, ist bekanntlich in den achtziger und neunziger Jahren von Rosenstiehl verworfen worden, welcher glaubte, die hier bei der Bildung von Salzen aus den Farbbasen stattfindenden Vorgänge viel einfacher durch den Ersatz des Methanhydroxyls durch den Säurerest erklären zu können.

Trotzdem die Rosenstiehl'sche Ansicht, die nie besonderen Anklang gefunden hat, im Lichte der bekannten Untersuchungen von Miolati²⁾ und von Hantzsch³⁾, die sich hauptsächlich auf Leitfähigkeitsmessungen erstreckten, als sehr unwahrscheinlich, ja direct wohl als unhaltbar gelten kann, sind doch gerade in allerneuester Zeit Beobachtungen gesammelt worden, welche die Annahme einer directen Bindung des Säurerestes an das Methankohlenstoffatom als bis zum gewissen Grade discutabel, jedenfalls aber als einer nochmaligen Prüfung werth erscheinen liessen. Das waren die merkwürdigen Beobachtungen und die hieran geknüpften geistreichen Speculationen Baeyer's über das Triphenylcarbinol und dessen Derivate⁴⁾.

Baeyer machte, wie bekannt, darauf aufmerksam, dass das Triphenylcarbinol ein von anderen Alkoholen insofern abweichendes Verhalten zeigt, als sein Hydroxyl ausserordentlich beweglich ist und sich zu einer Reihe von Umsetzungen eignet. Insbesondere ist das Carbinol im Stande, unter Wasseraustritt mit Säuren Salze zu bilden, welche im Gegensatz zu dem farblosen Hydroxylkörper intensiv gefärbt sind und durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden. Das Triphenylcarbinol ähnelt also einem schwach basischen Metallhydroxyd. Die Basicität des Triphenylcarbinols kann, wie Baeyer's Versuche mit dessen methoxylierten Derivaten zeigten, durch Einführung von Resten in die Benzolkerne verstärkt werden.

Für die Frage nach der Structur der Malachitgrün- und Rosanilin-Salze waren nun diese Beobachtungen insofern von Bedeutung, als

¹⁾ Z. Th. vorgetragen auf der Casseler Naturforscherversammlung (September 1903).

²⁾ Diese Berichte 26, 1783 [1893]; 28, 1696 [1895].

³⁾ Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278; Hantzsch, ib. 752 [1900].

⁴⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2714 [1903].

man leicht zu folgendem Schluss geführt werden konnte: wenn das Triphenylcarbinol schwach basisch ist und gefärbte Salze liefert, wenn die Basicität durch Einführung von Resten in die Benzolkerne verstärkt werden kann, so ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, dass die Einführung von Amidogruppen in die Benzolkerne eine derartige Steigerung der Basicität des ganzen Complexes nach sich ziehen kann, dass er durch Wasser nicht zerlegbare, stark gefärbte Salze der Malachitgrün- resp. der Rosanilin-Reihe zu bilden vermag.

Die Untersuchungen Baeyer's haben also, wie hier hervorgehoben werden möge, die eigentliche Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben.

Von dem oben entwickelten Gedanken ausgehend, beabsichtigten wir ursprünglich, die Base der Malachitgrün-salze, das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch directe Einwirkung von Bromcyan in das Dimethyldicyandiamidotriphenylcarbinol, $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zu verwandeln, um die beiden Körper in ihrem Verhalten gegen Säuren miteinander zu vergleichen. Es zeigte sich indessen, dass man auf diesem einfachen Wege nicht zum Ziele gelangt: man mag die Versuchsbedingungen noch so variiren, eine glatte Cyanirung des Carbinols lässt sich nicht erreichen; man erhält unerquickliche, gefärbte Substanzen, mit denen keine genauen Versuche angestellt werden können.

Da der Gedanke nahe lag, dass die Anwesenheit der Methanhydroxylgruppe den Verlauf der Cyanirung ungünstig beeinflusst, griffen wir auf die Leukosubstanz, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zurück, und auf diesem Umwege gelang es uns auch, verhältnissmässig leicht das Ziel zu erreichen: unter bestimmten, unschwer innezuhaltenden Bedingungen wird das Tetramethyldiamidotriphenylmethan in die zugehörige Cyanverbindung $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ verwandelt, und Letztere geht dann durch Oxydation in das cyanirte Carbinol, $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über.

Bei der Untersuchung dieser Verbindungen zeigte sich Folgendes: das cyanirte Methanderivat ist ein indifferentes, farbloses, in verdünnten Säuren unlöslicher Körper, der von Eisessig ohne Färbung, von concentrirter Schwefelsäure, wie es scheint, in Folge partieller Oxydation zum Carbinol, mit schwach gelbrother Farbe aufgenommen wird. Es lässt sich durch Säuren zu einer Base verseifen, welche, wie die Untersuchung der Derivate zeigte, disecundärer Natur ist, durch Methylierung das Tetramethyldiamidotriphenylmethan zurückbildet und die Constitution des symmetrisch dimethylirten Diamidotriphenylcarbinols, $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, besitzt. Daraus folgt

die oben angegebene, von vornherein übrigens wahrscheinliche Formel des Cyanids.

Das cyanirte Carbinol, welches am glattesten durch Oxydation des cyanirten Methans mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entsteht, ähnelt den von Baeyer untersuchten Triphenylcarbinolderivaten: das Methanhydroxyl eignet sich zu Condensationen (mit Phenol entsteht das Tetraphenylmethanderivat, $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$), lässt sich aber im Gegensatz zum Triphenylcarbinol und zur Malachitgrünbase nicht ätherificiren. Das farblose Carbinol wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht verändert, von concentrirten unter prachtvoller Rothfärbung aufgenommen; mit Chlorwasserstoff bildet es in ätherischer Lösung ein rothes Chlorid, welches indessen seiner Unbeständigkeit wegen nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Durch Wasser wird aus diesem Salz, wie auch aus den rothen Lösungen in concentrirten Säuren, das farblose, cyanirte Carbinol zurückgebildet. Zum Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol verhält sich der Körper demnach wie eine sehr schwache zu einer starken Base. In demselben Verhältniss steht es zum *sym.*-Dimethyldiamidotriphenylcarbinol, $[\text{CH}_3.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$, welches aus ihm durch Verseifung der Cyangruppen (oder auch aus dem Dimethyldiamidodiphenylmethan durch Oxydation) entsteht und eine Mittelstellung zwischen dem bekannten Diamido- und dem Tetramethyldiamido-Triphenylcarbinol einnimmt. Wie dieses Letztere löst sich das dimethylirte Product in kalten, verdünnten Säuren farblos auf, die Lösungen werden beim Erwärmen grün, auf Zusatz von concentrirten Säuren roth. Als secundäre Base vermag es ein Nitroso- und Sulfoharnstoff-Derivat zu bilden, und diese beiden Körper, in denen dem Stickstoff die basischen Eigenschaften wiederum genommen sind, zeigen das Verhalten des cyanirten Carbinols: sie werden von concentrirten Säuren mit derselben rothen Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Wasser wieder ausgefällt.

Die auf die Constitution der Malachitgrünsalze hieraus zu ziehenden Schlüsse finden sich am Schluss der Arbeit zusammengestellt.

Dimethyl-dicyan-diamidotriphenylmethan,
 $[\text{CH}_3.\text{N}(\text{CN}).\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Der Darstellung dieser Verbindung stellten sich anfangs beträchtliche Schwierigkeiten in den Weg: bei gewöhnlicher Temperatur reagirt Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Bromcyan auch bei innigem Zerreiben nicht merklich; erwärmt man das Gemenge auf höhere Temperatur, so findet eine Reaction statt, dieselbe ist aber scheinbar zu heftig und führt zu keinem wohldefinierten Product; die Gegen-

wart eines Lösungsmittels schliesslich (Aether oder Chloroform) hemmt die Reaction so stark, dass auch beim Erwärmen keine einigermassen befriedigende Umsetzung erreicht wird.

Nach vielen vergeblichen Versuchen ergab sich schliesslich in dem folgenden Verfahren ein Weg, auf dem die tetramethylirte Base sehr schnell und mit guter Ausbeute cyanirt werden kann. Man erwärmt ein Mol.-Gew. Tetramethyldiamidotriphenylmethan in einem Schälchen im Oel- oder Schwefelsäure-Bade bis zum beginnenden Schmelzen, nimmt es aus dem Bade heraus und trägt zunächst eine kleine Menge Bromcyan ein; die Masse färbt sich grün, erwärmt sich nach einigen Augenblicken, schmilzt vollkommen zusammen und schäumt etwas auf; nachdem das Aufschäumen aufgehört hat, fährt man mit dem portionsweisen Zusatz von Bromcyan fort, mit der Vorsicht, dass eine allzu heftige Reaction vermieden wird, die Reaktionsmasse aber stets dünnflüssig bleibt. Nachdem die etwas mehr als 2 Mol.-Gew. entsprechende Menge Bromcyan zugesetzt ist, lässt man die dunkelgrüne Masse erkalten und verreibt dann den dickflüssigen, beinahe festen Brei mit verdünnter Salzsäure. Ist die Cyanirung richtig geleitet worden, und war das Ausgangsmaterial ganz rein, so verwandelt sich die grüne, zähe Masse sehr bald in ein weisses Pulver, während sich die Säure violetroth färbt.

Nachdem die grünen Theilchen ganz verschwunden sind, filtrirt man und trocknet das rohe Cyanid auf Thon. Aus 5 g Base werden 3.5—4 g Rohcyanid erhalten. Es ist auffallend, von wie grossem Einfluss die Reinheit des Tetramethyldiamidotriphenylmethans auf den Verlauf der Reaction ist. Die Anwesenheit ganz geringer Mengen Dimethylanilin, oder Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, oder ein geringer Feuchtigkeitsgehalt genügen, um als Reactionsproduct eine schmierige, halb feste Masse zu liefern, aus der sich durch anhaltendes Ausziehen mit Säure nur minimale Mengen des reinen Cyanids isoliren lassen.

Das rohe Cyanid löst sich in heissem Eisessig in der Regel mit violetter Farbe (was vermuthlich auf einem geringen Gehalt an dem cyanirten Carbinol, $[\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, beruht) und wird in der Weise gereinigt, dass man es unter Zusatz von etwas Zinkstaub in heissem Eisessig löst, nach einiger Zeit mit Wasser ausfällt, die Operation, wenn nöthig, wiederholt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande stellt es ein weisses, glänzendes Krystallpulver vom Schmp. 163° dar.

0.1841 g Sbst.: 0.5289 g CO_2 , 0.0930 g H_2O . — 0.1978 g Sbst.: 29.4 cem N (22° , 745 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Ber. C 78.41, H 5.68, N 15.91.
Gef. » 78.35, » 5.63, » 16.40.

In Wasser und in wässrigen Säuren ist das Cyanid unlöslich; es löst sich schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol und Eisessig. wird ziemlich leicht von Benzol und Chloroform aufgenommen und ist in Ligroin unlöslich. Die Eisessiglösung des reinen Körpers ist sowohl in der Kälte, wie in der Wärme vollkommen farblos; auch auf Zusatz von concentrirter Salzsäure tritt keine merkliche Färbung auf — ganz im Gegensatz zu dem später zu erwähnenden cyanirten Carbinol. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit schwach gelbrother Farbe, was, wie beim Triphenylmethan, darauf zu berubem scheint, dass eine partielle Oxydation zum Carbinol stattfindet; je reiner das Cyanid ist, um so schwächer ist die Färbung, vollständige Farblosigkeit konnte jedoch bei keinem noch so sorgfältig gereinigten Präparat beobachtet werden.

Aus der beim Verreiben des Einwirkungsproductes von Bromcyan auf Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Salzsäure entstehenden violetrothen, sauren Lösung fällt Kalilauge eine Base, welche, wie die bisherigen Vorversuche zeigten, nur zum Theil aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ resp. $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ besteht; es scheint, dass in ihr in geringer Menge auch der einfach cyanirte Körper $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4] \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ enthalten ist, doch bedarf die Sache noch einer genaueren Untersuchung.

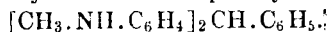
Als Cyanamid vermag das Dicyandimethyldiamidotriphenylmethan an die Cyangruppen die Elemente des Schwefelwasserstoffs zu addiren unter Bildung des Sulfoharnstoffs, $[\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man das Cyanid in einem Gemenge von Chloroform und Alkohol, sättigt die Lösung mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff, dampft ein und wiederholt die ganze Operation noch zwei Mal. Die feste, grünlich gefärbte Masse wird dann mit Wasser und mit Alkohol ausgezogen, schliesslich mit Benzol ausgekocht. Während geringe Mengen des Cyanids in das Benzol übergehen und mit Petroläther ausgefällt werden können, hinterbleibt der reine, in organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Sulfoharnstoff. Schmp. 200°.

0.1741 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 746 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.4.

Dimethyl-diamidotriphenylmethan,



Die Verseifung des Cyanids zur secundären Base lässt sich am besten durch Kochen mit der etwa 5-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, bis Lösung eingetreten ist, bewerk-

stelligen. Die in Folge theilweiser Oxydation grünlich gefärbte Lösung wird kurze Zeit bis zur Entfärbung mit Zinkstaub erwärmt, stark abgekühlt (bei Anwendung von viel Zink scheidet sich hierbei ein schwer lösliches Zinkdoppelsalz als weisse Masse ab) und mit Natronlauge versetzt. Die Base scheidet sich in der Regel als weisse, compacte Masse ab, die sich gut filtriren und auswaschen lässt und auf Thon schnell trocknet. Unverändert ist die Base bloss in der Kälte und auch da nur kurze Zeit haltbar; sie nimmt allmählich eine schmutzig-graue Farbe an; an der Luft bei Zimmertemperatur verschmiert sie allmählich. In Alkohol und Aether ist sie löslich, lässt sich aber aus keinem dieser Lösungsmittel umkrystallisiren. Ein durch gutes Auswaschen gereinigtes und im Wasserstoffstrom destillirtes Präparat zeigte den Schmp. 104° (Diamidotriphenylmethan schmilzt bei 139° , Tetramethyldiamidotriphenylmethan bei $93-94^{\circ}$ resp. 102°) und ergab bei der Analyse:

0.2469 g Sbst.: 19.3 ccm N (16° , 753 mm).

$C_{21}H_{22}N_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.03.

Ein Platindoppelsalz konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. Mit Pikrinsäure entstand in alkoholischer Lösung ein öliges Pikrat, welches sich beim Reiben mit kaltem Aether in schöne, grüne Nadeln vom Schmp. 150° verwandelte und bei der Analyse — wenn auch nicht ganz scharf — Werthe lieferte, die auf die Anlagerung eines Moleküls Pikrinsäure schliessen lassen.

0.1568 g Sbst.: 0.3438 g CO_2 , 0.0633 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 18.8 ccm N (24° , 742 mm).

$C_{21}H_{22}N_2 + C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 61.0, H 4.7, N 13.2.

Gef. » 59.8, » 4.3, » 13.2.

Dass das Amin die dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan entsprechende disecundäre Base ist, ergibt sich aus den folgenden Umwandlungen und Reactionen.

Rückbildung des Cyanids. Man bringt die Base in ätherischer Lösung mit einem Mol.-Gew. Bromcyan zusammen, filtrirt nach kurzem Stehen von dem als grüne Masse abgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Salz, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Säure aus und verdunstet den Aether. Es hinterbleibt die in Säuren unlösliche, bei 163° schmelzende Cyanverbindung.

Rückbildung der tetramethylirten Triphenylmethanbase. Beim Zusatz von Jodmethyl (2 Mol.-Gew.) zur Base findet unter Verflüssigung eine Abkühlung statt, der alsbald eine Erwärmung folgt. Die schmierige, dunkelgrüne Masse wird nach einigem Stehen mit Aether gut verrieben, wobei sie in ein krystallinisches Pulver übergeht. Dasselbe wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether aus-

geschüttelt und mit Natronlauge gefällt. Die weisse Fällung zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans:

0.1237 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1427 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 757 mm)

$C_{22}H_{26}N_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.68, 8.62.

Während die Einwirkung des Benzoylchlorids und des Benzolsulfochlorids zu unerquicklichen Substanzen führt, deren Reinigung bis jetzt misslang, gelingt es leicht, das der Base entsprechende Nitrosamin und den Phenylsulfoharnstoff zu erhalten.

Nitrosamin. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu den farblosen, sauren Lösungen der Base scheidet sich das Nitrosoderivat als gelbes, beim Reiben fest werdendes Oel ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein dunkelgelbes Krystallpulver darstellt und den nicht ganz scharfen Schmp. 149° (unter Zersetzung) zeigt.

0.1458 g Sbst.: 19.7 ccm N (16°, 745 mm).

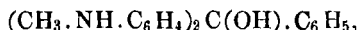
$[(CH_3)(NO)N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$. Ber. N 15.5. Gef. N 15.45.

Der Phenylsulfoharnstoff bildet sich unter schwacher Erwärmung beim Zusammenbringen der Base mit Phenylsenföf und wird aus der zähflüssigen Masse durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Alkohol, Auswaschen des Ausgefällten mit verdünnter Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol rein weiss erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°.

0.1410 g Sbst.: 0.1129 g $BaSO_4$.

$[C_6H_5.NH.CS.N(CH_3).C_6H_4]_2CH.C_6H_5$. Ber. S 11.18. Gef. S 11.0.

Behandelt man die farblosen sauren Lösungen des Dimethyldiamidotriphenylmethans mit Oxydationsmitteln (z. B. mit Bleisuperoxyd), so tritt — genau wie bei der tetramethylirten Base — Grünfärbung auf, indem offenbar Salze der im Folgenden beschriebenen Farbbase,



gebildet werden.

Dimethyl-dicyan-diamidotriphenylcarbinol,



Die Oxydation des Methanwasserstoffes im cyanirten Triphenylmethankörper zur Hydroxylgruppe wurde anfangs in der üblichen Weise mit Hilfe von Bleisuperoxyd in Eisessiglösung versucht. Auch bei vorsichtigem Arbeiten mit genau abgewogenen Mengen konnte indessen auf diesem Wege kein absolut reines Product erhalten werden. Es trat stets schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf, das Reactions-

product war nicht ganz farblos und besass keinen glatten Schmelzpunkt.

Zu einem sehr günstigen Ergebniss gelangt man aber durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. Man löst das Cyanid in Aceton, fügt die einem Atom Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat (in 1-procentiger Acetonlösung¹⁾) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis fast zur vollständigen Entfärbung. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, wenn nöthig mit Schwefligsäure vollständig entfärbt und mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene cyanirte Carbinol wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton gereinigt. Es stellt in reinem Zustande ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 168° dar und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der cyanirte Triphenylmethankörper.

0.1658 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1541 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 762 mm).

C₂₃H₂₀N₄O. Ber. C 75.0, H 5.43, N 15.22.

Gef. » 75.2, » 5.6, » 15.4.

Wie das Dicyandimethyldiamidotriphenylmethan ist das Carbinol in verdünnten Säuren unlöslich. In concentrirten hingegen löst es sich unter prachtvollen Farbenercheinungen: übergiesst man es mit concentrirter Salzsäure, so geht es — wenn auch in sehr geringer Menge — in Lösung, und die Flüssigkeit färbt sich tiefroth; die intensive Färbung lässt sich bei Anwendung ganz geringer Substanzmengen beobachten. Viel leichter und mit einer ähnlichen, jedoch etwas dunkleren, rothen Farbe wird der Körper von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Seine Lösung in kaltem Eisessig ist farblos, wird violetroth beim Erwärmen, tiefroth bei Zusatz schon einiger Tropfen concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure. Durch Wasser werden alle diese gefärbten Lösungen unter Abscheidung des Carbinols entfärbt.

Die Annahme, dass die gefärbten Lösungen Salze des Carbinols enthalten, durch Isolirung eines analysenreinen Salzes zu stützen, erwies sich leider als unmöglich. Mit Pikrinsäure, welche beispielsweise mit Baeyer's Tri-*p*-anisylcarbinol ein gut krystallisirendes Pikrat liefert, konnte kein Salz erhalten werden. Chlorwasserstoff scheidet beim Einleiten in die trockne, ätherische Lösung des Carbinols ein rothes Oel ab, welches zwar durch Waschen mit kaltem, trockenem Aether unter Entfärbung fest wird, sich aber als so hygroskopisch erweist, dass es nicht zur Analyse gebracht werden kann. Durch Wasser wird der Körper sofort in Chlorwasserstoff und das cyanirte Carbinol zerlegt.

¹⁾ Hergestellt nach Sachs (diese Berichte 34, 501 [1901]).

Wie in anderen Triphenylcarbinolen, ist das Hydroxyl im Dicyandimethyldiamidotriphenylcarbinol leicht beweglich: es lässt sich leicht reduciren, eignet sich auch zu einigen Condensationsreactionen.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff wird schon bei kurzem Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessig-Lösung erreicht: die Flüssigkeit, die anfangs violetroth gefärbt ist, verliert allmählich ihre Farbe und liefert, nachdem vollständige Entfärbung eingetreten ist, auf Zusatz von Wasser das cyanirte Triphenylmethanderivat, welches bei 163° schmilzt, sich im Gegensatz zum Carbinol nicht nur in kaltem, sondern auch in heissem Eisessig farblos löst, und dessen Eisessig-Lösung auf Zusatz concentrirter Salzsäure keine Rothfärbung zeigt.

Mit Anilin tritt in Eisessig-Lösung eine Reaction ein, doch lässt sich ein reines Product nicht isoliren; man erhält, wenn man ähnlich wie Baeyer beim Triphenyl- oder Tri-*p*-anisyl Carbinol arbeitet, einen halbfesten, dunkel gefärbten Körper, der allen Reinigungsversuchen trotz. Glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Phenol: lässt man die beiden Körper (unter Anwendung von überschüssigem Phenol) in Eisessig-schwefelsaurer Lösung ein paar Tage in der Kälte auf einander wirken und giesst die klare, rothe Lösung auf Eis, so erhält man ein braunes Oel, welches nach dem Behandeln mit Wasserdampf (zur Befreiung von überschüssigem Phenol) fest wird, mit concentrirten Säuren nur noch schwache Färbungen giebt und nur zum geringen Theil von Aceton aufgenommen wird. Der nach dem Ausziehen mit Aceton zurückbleibende feste, weisse Körper löst sich in Alkali und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Er schmilzt bei 205° und besitzt die Zusammensetzung des erwarteten Tetraphenylmethanderivats.

0.1546 g Sbst.: 0.4416 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 732 mm).

[(CH₃)(CN)N.C₆H₄]₂C(C₆H₅).C₆H₄.OH. Ber. C 78.4, H 5.4, N 12.6.
Gef. » 77.9, » 5.2, » 12.7.

Durch Methyl- und Aethyl-Alkohol, welche auf Triphenylcarbinol und auch auf Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol so ausserordentlich leicht einwirken, konnte merkwürdiger Weise keine Aetherificirung des cyanirten Carbinols erreicht werden: es bleibt selbst beim Erwärmen unter Druck auf 120—140° mit überschüssigem Alkohol unverändert.

Dimethyl-diamido-triphenylcarbinol,
(CH₃.NH.C₆H₄)₂C(OH).C₆H₅.

Die Verseifung des cyanirten Carbinols zur Carbinolbase geschieht ähnlich wie die Verseifung des cyanirten Triphenylmethans

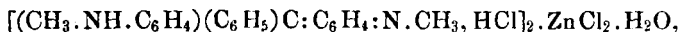
durch Kochen mit Salzsäure. Man erhält eine klare, dunkelrothe Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser dunkelgrün wird. Die Base wird mit Natronlauge (unter guter Kühlung) als hellgrüne, flockige Masse gefällt, welche beim Trocknen etwas nachdunkelt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol (mit bläulich-grüner Farbe), schwer in Petroläther, lässt sich aber durch Umkrystallisiren nicht in reiner, krystallisirter Form erhalten. Sie wurde daher zur Analyse durch zweimaliges Lösen in Säure, Fällern mit Ammoniak und Trocknen gereinigt. Der Schmelzpunkt des nur schwach grau gefärbten Productes lag nicht ganz scharf bei 95°.

0.1986 g Sbst.: 15.6 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.6.

In ihrem Verhalten gegen Säuren ist die Base dem Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol ähnlich: in verdünnten Säuren löst sie sich in der Kälte beinahe farblos auf, die Lösungen werden beim Erwärmen grün, auf Zusatz von concentrirten Säuren roth.

Das Chlorhydrat, das Pikrat und das Platinchloriddoppelsalz konnten nicht in analysenreiner Form gewonnen werden, dagegen wurde aus dem Chlorhydrat ein gut krystallisirendes Zinkdoppelsalz erhalten, welches aus heissem Wasser in dunkelgrünen Kryställchen anschiesst, bei 120° schmilzt und dem Zinkgehalt zu Folge die Zusammensetzung des analogen tetramethylirten Salzes,



besitzt:

0.1574 g Sbst.: 0.0162 g ZnO.

Ber. Zn 7.8. Gef. Zn 8.3.

Wie das Dimethyldiamidotriphenylmethan vermag die Base die bei einem secundären Amin zu erwartenden Derivate zu bilden.

Das Nitrosamin scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung als gelbes, sehr bald erstarrendes Oel ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 159° unter Zersetzung schmilzt.

0.1195 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 742 mm).

$[(CH_3)(NO)N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_5$. Ber. N 14.89. Gef. N 15.04.

Der Phenylsulfoharnstoff entsteht unter geringer Erwärmung beim Zusammenbringen der Base mit Phenylsenfö; die halb feste Masse wird mit etwas Alkohol, dann mit Salzsäure durchgeknetet und der zurückbleibende, feste Sulfoharnstoff durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 136°.

0.1042 g Sbst.: 0.0805 g BaSO₄.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$. Ber. S 10.89. Gef. S 10.6.

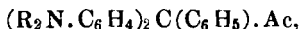
Sowohl das Nitrosamin wie der Sulfoharnstoff zeigen gegenüber Säuren das Verhalten des Cyanids: von verdünnten Säuren werden sie nicht aufgenommen, in concentrirten lösen sie sich mit derselben rothen Farbe. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Wasser, zugleich scheiden sich die Körper wieder ab: der Sulfoharnstoff vollkommen unverändert, das Nitrosamin, wie dies bei der Gegenwart von Nitrosogruppen erklärlich erscheint, in etwas zersetzter Form.

Sucht man in den vorstehend beschriebenen Versuchen einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Malachitgrün-salze, so lässt sich wohl Folgendes sagen:

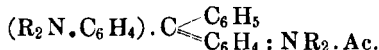
Zwischen Verbindungen $[\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und der Stickstoff basische Eigenschaften besitzt) und Verbindungen $[\text{R}(\text{R}_1)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (worin $\text{R}_1 = \text{CN}, \text{NO}, \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ist und der Stickstoff keine basischen Eigenschaften aufweist) besteht der Unterschied von starken und sehr schwachen Basen. Dass in den letzteren Verbindungen der schwach basische Charakter dem ganzen Triphenylrest zukommt, und die durch Wirkung concentrirter Säuren entstehenden, leicht hydrolysirbaren Salze den Säurerest an Stelle des Hydroxyls am Methankohlenstoff enthalten, kann wohl bei Berücksichtigung der Baeyer'schen Arbeiten als sehr wahrscheinlich gelten. Wird nun in den ersteren Verbindungen durch die Gegenwart der basischen Amidogruppen der basische Charakter des ganzen Triphenylcomplexes so verstärkt, dass derselbe in viel festerer Weise Säureradicalen zu binden vermag, oder findet hierbei eine directe Betheiligung einer der beiden Amidogruppen statt? Das Letztere ist an und für sich wahrscheinlicher und wird es noch mehr, wenn man die geschilderten Farbenercheinungen in's Auge fasst: wenn die in concentrirten Säuren anzunehmenden Salze,



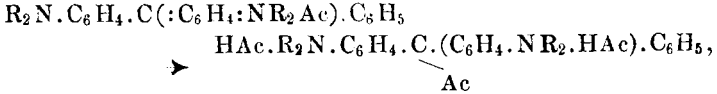
einerlei wie R_1 variirt, die charakteristische rothe Farbe besitzen, dann müssten die dem amidirten resp. alkylamidirten Triphenylcarbinol entsprechenden Salze, falls sie dieselbe Constitution,



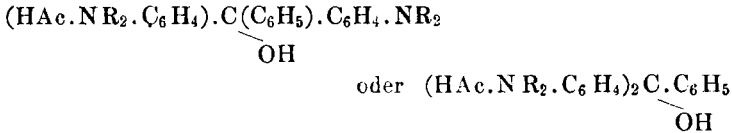
besitzen würden, wohl gleichfalls eine rothe Farbe besitzen. Sie sind indessen bekanntlich grün gefärbt, und erst durch überschüssige, concentrirte Säure geht die Farbe in Roth über. Es ist also wahrscheinlicher, anzunehmen, dass diesen Salzen eine andere Atomgruppierung zu Grunde liegt, und dann kann es eben keine andere sein, als die allgemein angenommene und bereits genügend gestützte, chinoïde:



Es liegt demnach keine Veranlassung vor, an der Richtigkeit dieser Formulirung zu zweifeln. Möglicher Weise enthalten dann aber die durch Zusatz concentrirter Säure entstehenden rothen Lösungen Salzmoleküle, welche als directe Derivate des Triphenylcarbinols angesehen werden können und sich durch Anlagerung von Säure (HAc) bilden:



und auf denselben structurellen Typus wären dann auch die mit verdünnten Säuren in der Kälte entstehenden, farblosen Salze zu beziehen, welche in Analogie zu den farblosen Salzen der Rosanilinreihe¹⁾ wohl den Formeln:



entsprechen.

99. C. Liebermann und B. Pleus: Zur Geschichte der Anthrachinon- α -monosulfosäure.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die Entdeckung und technische Darstellung der Anthrachinon- α -monosulfosäure²⁾ — des Isomeren der gewöhnlichen Anthrachinonmonosulfosäure —, welche den H \ddot{H} rn. M. Iljinsky³⁾ und Robert E. Schmidt⁴⁾ unabhängig von einander geglückt ist, bedeutet einen wichtigen Fortschritt in der Technik der Anthracenfarbstoffe; zumal erscheint auch der Befund, dass unter dem »katalytischen«⁵⁾ Einfluss

¹⁾ Vergl. Hantzsch, diese Berichte 33, 752 [1900].

²⁾ Besser ist diese Säure als Anthrachinon-1-sulfosäure zu bezeichnen, da die griechischen Buchstaben α und β bei Anthracen- und Anthrachinonabkömmlingen in der Litteratur vielfach lediglich als Unterscheidungszeichen für Isomere benutzt worden sind.

³⁾ (Früher »Ilinski«.) Diese Berichte 36, 4194 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 66 [1904].

⁵⁾ Die »katalytische« Wirkung dürfte sich nach den Arbeiten von Grignard wie von Dimroth und K. Hofmann wohl bald als ein rein chemischer Vorgang herausstellen.