

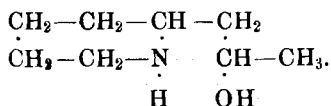
Silberchlorid erhält man das entsprechende Chlorid, das mit Platinchlorid bei geeigneter Concentration kleine, stark flimmernde Krystalle liefert. Sie sind den aus der activen Base gewonnenen sehr ähnlich, doch kleiner ausgebildet. Es zersetzt sich ebenfalls, bevor es schmilzt, und zwar liegt der Zersetzungspunkt bei derselben Temperatur wie bei dem activen Salz, 209—211°.

Es ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser.

0.2891 g Sbst.: 0.0785 g Pt.

(C₈H₁₅N.C₂H₅Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 27.15.

Da die Base tertiär und gesättigt ist, kommt ihr mithin dieselbe Constitution zu wie der aus dem Jodid des Pipecolylmethylalkins durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnenen, um 8° niedriger siedenden Base:



Sie ist daher mit jener stereoisomer und als die zweite inactive, spaltbare Form der tertiären Base aufzufassen und, so weit die Untersuchung der aus dem leichter löslichen Jodhydrat gewonnenen, bei derselben Temperatur siedenden Base ergeben haben, mit dieser identisch. Sie ist aber auch als die inactive Form des von Hofmann aus dem Conhydrin durch Abspaltung von Wasser gewonnenen α -Conicein zu betrachten.

Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt.

University College, London.

285. E. Noelting: Ueber Farbstoffe der Naphtyl-diphenylmethan-, Dinaphtyl-phenylmethan- und Trinaphtyl-methan-Reihen.

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Farbabkömmlinge der Naphtyl-diphenyl-methanreihe sind durch die Patente 27032 und 27789 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bekannt geworden. In dem ersten derselben werden durch Condensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit α -Naphtylamin, Dimethyl- und Diäthyl-Naphtylamin Leukobasen dargestellt, welche

durch Oxydation Farbstoffe liefern; in dem zweiten werden durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon (und dem analogen Aethyl-derivate) mit Phenyl- α -naphtylamin, Methyl-phenyl- α -naphtylamin und Paratolyl- α -naphtylamin direct Farbstoffe erhalten, die unter dem Namen Victoriablau B, 4R und Nachtblau eine grosse technische Bedeutung erlangt haben. Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. haben später (D. R.-P. 66 712) das Hydrol mit Phenyl- α -naphtylamin und anderen secundären, aromatischen α -Naphtylaminen condensirt. Die so erhaltenen Leukobasen wurden dann in Form ihrer Nitrosamine der Oxydation unterworfen und hierauf die Nitrosogruppe abgespalten, wodurch dieselben Farbstoffe resultirten. Nach den Tabellen von Schultz-Julius stellen sie auch, sowohl nach der Keton- wie nach

der Hydrol-Methode, den Farbstoff $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, Neuvictoria-

blau, dar (4. Auflage 1902, Nr. 462).

Eine Anzahl weiterer Patente verschiedener Firmen, deren Aufzählung zu weit führen würde, behandelt die Condensation von Keton und Hydrol mit Naphtalin, Naphtolen, Dioxynaphtalinen und den Sulfosäuren dieser Verbindungen.

Die einzige wissenschaftliche Untersuchung über die Farbstoffe der Naphtyl-diphenylmethanreihe rührt von Nathanson und Müller¹⁾ her, welche die verschiedenen Victoriablau einem eingehenden Studium unterwarfen.

Verbindungen der Dinaphtyl-phenyl-methanreihe sind nur von Friedländer und Wellmans²⁾ dargestellt worden, und zwar durch Condensation von Benzaldehyd und Dimethylparamidobenzaldehyd mit Dimethyl- α -naphtylamin. Diese Forscher erhielten die Basen:



konnten aber aus denselben nicht in glatter Weise die entsprechenden Farbstoffe erhalten, sodass die Dinaphtyl-phenyl-methanfarben bis jetzt noch als unbekannt angesehen werden können.

Ueber Trinaphtylmethanderivate endlich weiss man bis jetzt absolut nichts.

Ich habe seit einigen Jahren, in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler, dieses Gebiet einem eingehenden Studium unterworfen,

¹⁾ Nathanson und Müller, diese Berichte 22, 1875 [1889].

²⁾ Friedländer und Wellmans, diese Berichte 21, 3123 [1888].

dessen Resultate ich jetzt im Zusammenhang mittheilen möchte. Der Antheil, den die H_Hrn. Freyss, Serra, Dreyfus, Bourry und Demant an diesen Arbeiten genommen, geht aus den weiter unten befindlichen Tabellen hervor.

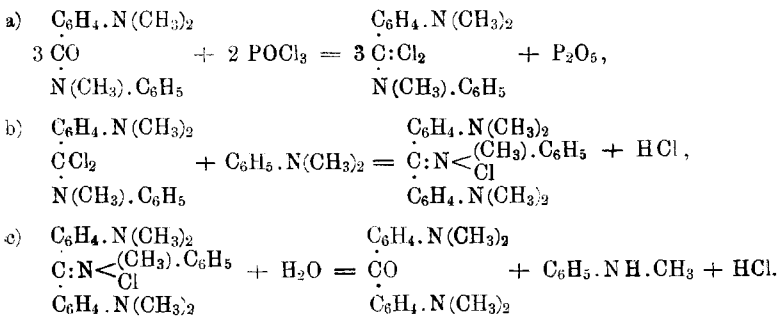
Zur Herstellung von Dinaphtylphenylmethanderivaten habe ich einerseits wie Friedländer und Wellmans Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd (und seine Nitroderivate) mit substituirten Naphtylaminen condensirt, aber nicht mit tertiären, sondern mit den sehr reactionsfähigen secundären ($C_{10}H_7.N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ H \end{smallmatrix}$, $C_{10}H_7.N < \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ H \end{smallmatrix}$, $C_{10}H_7.N < \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix}$, $C_{10}H_7.N < \begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ H \end{smallmatrix}$), und die so erhaltenen Leukobasen oxydirt; andererseits habe ich gemischte Diamido-naphtyl-phenylketone dargestellt und diese mit secundären Naphtylaminen condensirt. (Mit tertiären Aminen der Benzolreihe geben diese Ketone Naphtyldiphenylmethanfarbstoffe.) Die Farbstoffe resp. Leukobasen der Trinaphtylmethanreihe endlich wurden aus secundären Naphtylaminen und Tetrachlorkohlenstoff, bezw. *o*-Ameisensäureester erhalten.

Darstellung der Diamido phenyl-naphtyl-ketone.

In dem D. R.-P. Nr. 44077 vom 27. Oct. 1887 beschreiben die Farbwerke Höchst eine Methode zur Darstellung substituierter aromatischer Ketone, welche auf folgenden Reactionen beruht:

Dimethyl-*p*-amidobenzomethylanilid wird mit Phosphoroxchlorid behandelt, wodurch es in das Dichlorid übergeht. Durch Umsetzung dieses Letzteren mit tertiären Aminen entstehen Aurammoniumverbindungen, welche durch Wasser in Ketone, durch Ammoniak in Auramine umgewandelt werden.

Die Reaction mit Dimethylanilin z. B. findet nach folgendem Schema statt:



	Ketone	Eigenschaften	Mitarbeiter	Verwendung
I	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_2H_5$	Hellgelbe Krystalle, Schmp. 211—212°. $C_{20}H_{20}N_2O$ Ber. C 78.94, H 6.57, N 9.21. Gef. » 78.75, » 6.57, » 9.51.	Bourry	Giebt mit $C_{10}H_7.NH.CH_3$ und $POCl_3$ einen blauen Farbstoff analog dem No. 23, der aber schlecht krystallisirt und deshalb nicht analysirt wurde. Bei der Reduction giebt derselbe die Leukobase No. 10.
II	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_2H_5$	Grünliche, prismatische Krystalle, Schmp. 162°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, fast unlöslich in Ligroin. $C_{21}H_{22}N_2O$ Ber. C 79.25, H 6.92, N 8.80. Gef. » 79.36, » 7.27, » 8.92.	Serre Demant Entsprechendes Auramin: Demant	Giebt mit $C_{10}H_7.NH.C_2H_5$ und $POCl_3$ den Farbstoff No. 23.
III	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_6H_5$	Hellgelbe Nadeln, Schmp. 201—202°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in Toluol. $C_{25}H_{22}N_2O$ Ber. C 81.94, H 6.22, N 7.91. Gef. » 81.53, » 6.23, » 7.84.	Serre Auramin: Demant	Giebt mit $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ und $POCl_3$ den Farbstoff No. 24, mit $C_6H_5.N(CH_3)_2$ den Farbstoff No. 21.
IV	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$	Hellgelbe Nadeln (aus Benzol) Schmp. 221°. $C_{26}H_{24}N_2O$ Ber. C 82.10, H 6.31, N 7.36. Gef. » 81.93, » 6.49, » 7.51. » 81.82, » 6.6, » 7.5. Das entsprechende Hydrol löst sich in Essigsäure mit grüner Farbe und färbt Seide und tannirte Baumwolle grün.	Serre Dreyfus Auramin: Demant	Giebt mit $C_{10}H_7.NH.C_7H_7$ und $POCl_3$ den Farbstoff No. 25, mit $C_6H_5.N(CH_3)_2$ den Farbstoff No. 22.

	Ketone	Eigenschaften	Mitarbeiter	Verwendung
V	$C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_6H_5$	Aus Alkohol, grosse, gelbe Krystalle. Schmp. 149°. $C_{32}H_{24}N_2O$. Ber. C 79.51, H 7.28, N 8.43. Gef. » 79.79, » 7.34, » 8.60.	Bourry	Diese Ketone liefern unter genau denselben Bedingungen Farbstoffe wie die Ketone I—IV. Dieselben sind leichter löslich und weniger gut krystallisierend, sonst in ihren Eigenschaften den Ersteren sehr ähnlich. Sie sind nicht analysirt worden.
VI	$C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_2H_5$	Aus Alkohol in zwei Formen erhältlich (grün oder gelb), Schmp. 133.5°. $C_{32}H_{26}N_2O$. Ber. C 79.76, H 7.51, N 8.09. Gef. » 79.57, » 7.65, » 8.22.	Bourry	
VII	$C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_6H_5$	Aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, gelbe, derbe Krystalle, Schmp. 146—147°. $C_{27}H_{26}N_2O$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.09.		
VIII	$C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ CO $C_{10}H_6.NH.C_6H_4CH_3$	Grünlich-gelbe Nadein, Schmp. 176—177°, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. $C_{38}H_{28}N_2O$. Ber. C 82.35, H 6.86, N 6.86. Gef. » 82.21, » 7.08, » 6.95.	Serra	

Ich habe nun gefunden, dass nicht nur tertiäre fettaromatische Amine einer derartigen Umsetzung fähig sind, sondern dass auch sekundäre fettaromatische und aromatische Amine, welche einen Naphtylkern enthalten, sich ähnlich verhalten, z. B. Methyl-, Aethyl-, Phenyl- und Paratolyl- α -Naphtylamin.

Die Darstellung dieser gemischten Naphtyl-phenyl-ketone bildet den Gegenstand der jetzt erloschenen Patente No. 79390 und 84655. (Friedlaender IV, S. 221 und 223.)

Die vorstehende Tabelle (S. 1902 u. 1903) fasst die acht auf diese Weise erhaltenen Ketone zusammen.

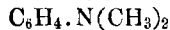
Die Arbeitsweise ist in allen Fällen so ziemlich die gleiche, so dass ich mich begnüge, sie an zwei Fällen zu erläutern.



Zur Darstellung von CO erwärmt man 25 g feingepulvertes Dimethyl-*p*-amidobenzomethylanilid mit 17 g Aethyl- α -naphtylamin einige Zeit auf dem Wasserbade, um eine innige Mischung zu erzielen. Nach dem Erkalten giebt man 15 g Phosphoroxychlorid hinzu und erwärmt nun 3—5 Stdn. weiter. Die Schmelze erstarrt allmählich zu einer festen, rothbraunen, metallglänzenden Masse, welche fein zerrieben ein ziegelrotes, sehr hygroskopisches Pulver



darstellt. Diese Aurammoniumverbindung, $\text{C}:\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{Cl}$, ist in



Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich; sie färbt Seide und tannirte Baumwolle orange. Die Lösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit unter Bildung des Ketons; immerhin ist die Verbindung etwas beständiger als die analogen der Benzolreihe. Zur Darstellung des Ketons wird die gepulverte Rohschmelze in Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit concentrirter Natronlauge versetzt. Beim Schütteln tritt nach kurzer Zeit Entfärbung ein, und das Keton scheidet sich in harten, gelb gefärbten Klumpen ab. Man filtrirt, wäscht mit Wasser und etwas Alkohol und krystallisirt aus Alkohol um. In einem anderen Falle, bei dem Keton aus Phenyl- α -naphtylamin, haben wir auch so gearbeitet, dass wir die Rohschmelze in concentrirter Schwefelsäure lösten, nach einiger Zeit in Wasser gossen und dass ausgefällte Keton aus Benzol oder Toluol umkrystallisirten.

Die Ketone haben schwach-basische Eigenschaften, schwächer als das Michler'sche Keton; sie lösen sich in concentrirten Säuren, werden aber durch Wasser schon grösstentheils wieder ausgefällt. Sie färben schwach gelb, ein wenig stärker als das Michler'sche Keton.

können aber ebensowenig wie dieses als wirkliche Farbstoffe bezeichnet werden.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung lassen sie sich leicht zu den entsprechenden Hydrolen reduciren. Das Michler'sche Hydrol färbt bekanntlich Seide und tannirte Baumwolle violettstichig blau. Die Nuance, welche das Trimethyldiamidonaphtylphenylhydrol ergibt, ist derselben ausserordentlich ähnlich. Das Aethyldimethyl- und das Phenyl dimethyl-Hydrol färben dagegen ein sehr grünstichiges Blau, oder richtiger gesagt, ein blautichiges Grün, das Tolyldimethyl, färbt noch grüner und das Tolyldiäthyl-Hydrol endlich ganz rein grün.

Die Hydrole zeigen also unter sich grössere Unterschiede im Ton als die aus den entsprechenden Ketonen mit Dimethylanilin erhaltenen Farbstoffe.

Es wurde auch versucht, durch Einwirkung von Dimethyl- und Diäthyl- α -Naphtylamin auf das Anilid in ähnlicher Weise Ketone mit tertiär-substituierter Amidonaphtalingsgruppe zu erhalten. Die Reaction ist aber in diesem Falle so wenig glatt und die Ausbeute so schlecht, dass von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes vorläufig Abstand genommen wurde.

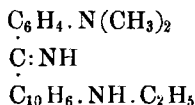
Durch Erhitzen mit Chlorammonium und Chlorzink liefern die gemischten Ketone, ähnlich wie das Michler'sche Keton, Auramine, welche gelb-orange färben, sich aber sonst den gewöhnlichen Auraminen analog verhalten, nur mit dem Unterschied, dass sie säurebeständiger sind. Dieselben Auramine kann man aber einfacher direct aus den Aurammoniumverbindungen mit Ammoniak erhalten.

Behandelt man die Rohschmelzen mit wässrigem Ammoniak, oder löst sie in Alkohol und setzt Ammoniak hinzu, so erhält man die Auramine, aber nicht ganz rein, sondern meist mit etwas durch das Wasser gebildetem Keton verunreinigt. Besser ist es, in die alkoholische Lösung, z. B. des mit Aethyl- α -Naphtylamin erhaltenen Condensationsproductes, unter Kühlung Ammoniakgas einzuleiten. Die tiefrothe Lösung nimmt unter Abscheidung von Chlorammonium eine immer gelbere Farbe an, und nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde ist dieselbe gelbgrün geworden. Man lässt noch einige Zeit stehen, wobei ein grosser Theil des Auramins auskrystallisirt. Nach dem Filtriren wird mit Wasser gewaschen und das zurückbleibende Auramin gut auf Thon abgepresst. Die alkoholische Lösung lässt man verdunsten, wobei sich weiter eine beträchtliche Menge in schön gelben Kryställchen abscheidet. Die ebenfalls noch Product enthaltenden Mutterlaugen werden am besten mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit

Ammoniak unter Zusatz von genügend Alkohol wieder gefällt; der Alkohol hält das Methylanilin in Lösung. Das Auramin scheidet sich so in hellgelblichen Flocken ab. Durch Krystallisation aus Alkohol wird dasselbe rein erhalten.

Es krystallisirt in grossen, schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 199—200°. Es ist in Alkohol, Benzol und Toluol in der Wärme ziemlich leicht löslich, in der Kälte schwer, leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure mit gelber Farbe. Seide, tannirte Baumwolle und Wolle werden intensiv orange angefärbt. Gegen Säuren, besonders aber gegen Wasser, ist dieses Auramin weit beständiger als das typische. Alkalien hingegen spalten es leicht zum Keton.

Seiner Bildung entsprechend hat es die Formel:



$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3$. Ber. C 79.49, H 7.26, N 13.25.
Gef. » 79.22, » 7.35, » 13.33.

Das Chlorhydrat wurde dargestellt durch Auflösen der freien Base in Benzol und Fällen mit Salzsäuregas als ziegelrotes Pulver. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, erhält man rothe, prismatische Kryställchen. In Wasser ist es ziemlich löslich. Es entspricht der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$. (Ber. Cl 10.04, Gef. Cl 10.14.)

Das Auramin mit Phenyl-naphtylamin wird in ähnlicher Weise erhalten.

Die erhaltene Rohschmelze wird nach dem Zerkleinern in absolutem Alkohol gelöst, filtrirt und in der Kälte trocknes Ammoniak eingeleitet. Die Spaltung geht etwas langsamer als bei dem soeben beschriebenen Product. Nachdem die tiefrothe Lösung grüngelb geworden ist, wird noch einige Zeit stehen gelassen und filtrirt. Das zurückbleibende Product wird gut auf Thon abgepresst und sodann mit Wasser behandelt. Das Auramin bleibt als orange gefärbte Masse zurück. Die alkoholische Lösung wird durch Verdunstenlassen auf ein kleineres Volumen gebracht, wodurch wieder ein guter Theil des Auramins auskrystallisirt. Die Mutterlaugen werden mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Wasser verdünnt. Dabei fällt das salzsaure Salz in hellgelben Flocken aus. Das Chlorhydrat wird in 50-proc. Essigsäure gelöst und in kaltes Wasser gegossen. Mit verdünntem Ammoniak fällt zuerst etwas harziges Product aus, von welchem abfiltrirt wird; alsdann kann durch weiteren Ammoniakzusatz die Base in schwach gelblichen Flocken erhalten werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren gewinnt man das Product rein in grossen, schwach gelben Prismen vom Schmp. 186°.

In Alkohol ist es in der Wärme mit gelber Farbe löslich, in Benzol löst es sich schwerer; die Lösung ist kaum gefärbt. Mit

Essigsäure geht das Auramin mit intensiv grügelber Farbe in Lösung. Seide, tannirte Baumwolle und Wolle werden sehr ausgiebig orange angefärbt.

Wir treffen auch hier die grössere Beständigkeit gegen verdünnte Säuren und Wasser in der Wärme. Alkalien aber spalten leicht und glatt in das entsprechende Keton.

Die Formel ist analog der vorherigen: $C_6H_4.N(CH_3)_2.C(:NH).C_{10}H_6.NH.C_6H_5$.

$C_{25}H_{23}N_3$. Ber. C 82.19, H 6.30, N 11.5.
Gef. » 82.43, » 6.52, » 11.5.

Das Chlorhydrat, wie bei dem vorherigen dargestellt, bildet carminrothe Prismen, die in Wasser äusserst schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

$C_{25}H_{23}N_3.HCl$. Ber. Cl 8.84. Gef. Cl 8.86.

Für das Auramin $N(CH_3)_2.C_6H_4.C(:NH).C_{10}H_6.NH.C_7H_7$ wird in ganz analoger Weise verfahren. Das Auramin krystallisirt aus Benzol in hellgelben Prismen vom Schmp. 164—165°.

$C_{26}H_{25}N_3$. Ber. C 82.32, H 6.6, N 11.08.
Gef. » 82.03, » 6.6, » 11.25.

Das Chlorhydrat bildet rote Prismen, die in Wasser fast unlöslich sind, sich aber gut in Alkohol lösen.

$C_{26}H_{25}N_3.HCl$. Ber. Cl 8.54. Gef. Cl 8.44.

Durch den Ersatz eines Benzolkerns im gewöhnlichen Auramin durch einen Naphtalinkern wird also in allen Fällen die Nuance von gelb nach orange verschoben und die Säurebeständigkeit erheblich erhöht.

Behandelt man die Diamidonaphtylphenylketone, analog dem D. R.-P. 27789, mit tertiären, fettaromatischen Aminen (Dimethylanilin etc.), so erhält man die Farbstoffe der Victoriablaugruppe, welche man aber natürlich zweckmässiger aus Michler'schem Keton darstellt. Lässt man secundäre Naphtylamine bei Gegenwart von Phosphorochlorid einwirken, so resultiren die bislang noch nicht bekannten Farbstoffe der Dinaphtyl-phenyl-methan-Reihe.

Die von mir und meinen Mitarbeitern untersuchten Farbstoffe und Leukobasen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Die Darstellungsmethoden sind die typischen, bekannten; ich glaube deshalb, dass es zu weit führen würde, sie bei jedem einzelnen Körper genau anzugeben. Ich werde mich demnach begnügen, sie an einigen Beispielen zu erläutern.

Diphenyl-Naphtyl-Methan-Derivate.

No.	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
1	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydroly mit α -Naphtylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure	Schmp. 221—222°, glänzende Blättchen, sehr schwer löslich in Alkohol leichter in Benzol und Chloroform. Durch Oxydation geht der Körper leicht in einen blauen Farbstoff über. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3$ ber. gef. C 82.03 82.07 pCt. H 7.34 7.61 » N 10.63 10.90 »	Vergl. B. A. S. F. Patent No. 27032 Friedl. I, 75. Freyss
2	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	Durch Acetyliren der obigen Verbindung	Schmp. 228—229°, kleine, farblose Krystalle, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester, durch Oxydation grüner Farbstoff. $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{ON}_3$ ber. gef. C 79.63 79.67 pCt. H 7.10 7.48 » N 9.61 9.88 »	Freyss
3	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2$ $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	1. Durch Reduction des entsprechenden Farbstoffes mit Zink und Essigsäure. 2. Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydroly mit Methyl- α -Naphtylamin	Schmp. 201—202°, glänzende, farblose Blättchen, luftbeständig, durch Oxydation blauer Farbstoff. $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3$ ber. gef. C 82.15 81.93 pCt. H 7.58 7.72 » Farbstoff No. 19	Bourry
4	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	1. Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydroly mit Aethyl- α -Naphtylamin. 2. Durch Reduction des entsprechenden Farbstoffes	Schmp. 172—173°, farblose Prismen, in Lösung stark fluorescirend, durch Oxydation resultirt ein blauer Farbstoff. $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3$ ber. gef. C 82.26 81.94 pCt. H 7.80 7.97 » N 9.94 10.11 » Farbstoff No. 20	1. Serra. 2. Dreyfus

No.	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
5	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	1. Reduction von Victoriablau. 2. Reduction des Farbstoffes, erhalten durch Condensation des gemischten Ketons mit Dimethylanilin. 3. Condensation von Hydrol mit Phenyl-naphtylamin, D. R.-P. 66 792.	Schmp. 167—168°, farblose Krystalle, durch Oxydation blauer Farbstoff. $C_{33}H_{33}N_3$ ber. gef. C 84.07 83.68 pCt. H 7.01 7.41 » Farbstoff No. 21	Serra. Vergl. auch Nathanson und Müller, diese Berichte 22, 1891 [1889]

Das von Nathanson und Müller erhaltene Product, Schmp. 125°, muss sehr unrein gewesen sein.

6	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_7H_7$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	1. Durch Reduction des Farbstoffes, erhalten durch Condensation des gemischten Ketons mit Dimethylanilin. 2. Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit <i>p</i> -Tolyl α -naphtylamin. 3. Reduction des Farbstoffes aus Michler's Keton mit <i>p</i> -Tolyl α -naphtylamin	Schmp. 193—194°, kleine, weisse, lichtbrechende Prismen, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Essigester mit blauer Fluorescenz Durch Oxydation blauer Farbstoff. $C_{34}H_{35}N_3$ ber. gef. C 84.12 84.22 pCt. H 7.22 7.39 » N 8.66 8.60 » Farbstoff No. 22	Serra
7	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_5(NH_2)_2$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit <i>o</i> -Naphtylen-diamin	Schmp. 233—234°, kleine, weisse Nadeln aus Benzol. Oxydation führt zu einem grünblauen Farbstoff. $C_{27}H_{30}N_4$ ber. gef. C 79.02 79.11 pCt. H 7.32 7.50 » N 13.66 13.32 »	Freyss

No.	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter												
8	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Durch Acetyliren des obigen Körpers	<p>Schmp. 258—259°, kleine, weisse Kryställchen, an der Luft nach längerem Stehen färben sie sich grün, schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester; durch Oxydation resultirt ein grüner Farbstoff.</p> $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>ber.</td> <td>gef.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C 75.30</td> <td>75.21</td> <td>pCt.</td> </tr> <tr> <td>H 6.89</td> <td>7.45</td> <td>»</td> </tr> <tr> <td>N 11.34</td> <td>11.37</td> <td>»</td> </tr> </table>	ber.	gef.		C 75.30	75.21	pCt.	H 6.89	7.45	»	N 11.34	11.37	»	Freyss
ber.	gef.															
C 75.30	75.21	pCt.														
H 6.89	7.45	»														
N 11.34	11.37	»														
9	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Durch Condensation des Diaminderivates mit Phenanthrenchinon	<p>Schmp. oberhalb 336°, hellgelbe, mikroskopische Nadelchen aus Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Oxydation erzeugt einen grünen Farbstoff.</p> $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{N}_4$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>ber.</td> <td>gef.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C 84.54</td> <td>84.44</td> <td>pCt.</td> </tr> <tr> <td>H 5.74</td> <td>6.09</td> <td>»</td> </tr> <tr> <td>N 9.62</td> <td>9.98</td> <td>»</td> </tr> </table>	ber.	gef.		C 84.54	84.44	pCt.	H 5.74	6.09	»	N 9.62	9.98	»	Freyss
ber.	gef.															
C 84.54	84.44	pCt.														
H 5.74	6.09	»														
N 9.62	9.98	»														

Dinaphtyl-Phenyl-Methan-Derivate.

10	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	<ol style="list-style-type: none"> 1. Condensation von Dimethyl-<i>p</i>-amidobenzaldehyd mit Methyl-α-Naphtylamin. 2. Durch Reduction des entsprechenden Farbstoffes 	<p>Schwach gelbliches, amorphes Pulver, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, leicht in organischen Lösungsmitteln löslich, durch Oxydation resultirt ein blauer Farbstoff.</p> $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_3$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>ber.</td> <td>gef.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C 83.58</td> <td>83.34</td> <td>pCt.</td> </tr> <tr> <td>H 6.97</td> <td>7.17</td> <td>»</td> </tr> <tr> <td>N 9.44</td> <td>9.67</td> <td>»</td> </tr> </table> <p>Farbstoff No. 23</p>	ber.	gef.		C 83.58	83.34	pCt.	H 6.97	7.17	»	N 9.44	9.67	»	<ol style="list-style-type: none"> 1. Demant. 2. Bourry.
ber.	gef.															
C 83.58	83.34	pCt.														
H 6.97	7.17	»														
N 9.44	9.67	»														

Ogleich es nicht gelang, die Base krystallinisch zu erhalten, ergab die Analyse doch gut stimmende Zahlen. Der dieser Leukobase entsprechende Farbstoff ist nicht analysirt worden.

No.	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
11	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$ $C_{10}H_6.NH.C_2H_5$	1. Condensation von Dimethyl- <i>p</i> -amidobenzaldehyd mit Aethyl- α -naphthylamin. 2. Reduction des entsprechenden Farbstoffes	Schmp. 220 ^o , farblose, derbe Prismen, schwer löslich. leicht in Pyridin, Oxydation erzeugt einen blauen Farbstoff. $C_{23}H_{35}N_3$ ber. gef. C 83.72 83.48 pCt. H 7.40 7.46 » N 8.88 8.92 » Farbstoff No. 24	Demant
12	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$ $C_{10}H_6.NH.C_6H_5$	1. Condensation von Dimethyl- <i>p</i> -amidobenzaldehyd mit Phenyl- α -naphthylamin. 2. Reduction des entsprechenden Farbstoffes	Weisses, amorphes Pulver, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, in organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz löslich, durch Oxydation blauer Farbstoff. $C_{41}H_{35}N_3$ ber. gef. N 7.38 N 7.46 pCt. Farbstoff No. 25	Demant
13	$C_6H_4.N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$ $C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$	1. Condensation von Dimethyl- <i>p</i> -amidobenzaldehyd mit <i>p</i> -Tolyl- α -naphthylamin. 2. Reduction des entsprechenden Farbstoffes	Aehnliche Eigenschaften wie obiger Körper. $C_{43}H_{39}N_3$ ber. gef. C 86.43 86.20 pCt. H 6.53 6.62 » N 7.04 7.15 » Farbstoff No. 26	Demant
14	$C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.CH_3$ $C_{10}H_6.NH.CH_3$	Condensation von 3-Nitro-4-dimethylamido-benzaldehyd mit Methyl- α -naphthylamin	Gelb-oranges, amorphes Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt, leicht in organischen Lösungsmitteln löslich, Oxydationsmittel führen die Leukobase nur langsam in einen violettstichig blauen Farbstoff über. $C_{31}H_{30}O_2N_4$ ber. gef. N 11.42 N 11.25 pCt.	Demant
15	$C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$ $C_{10}H_6.NH.C_2H_5$	Condensation von 3-Nitro-4-dimethylamido-benzaldehyd mit Aethyl- α -naphthylamin	Schmp 200 ^o , rothe Prismen, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig, Pyridin und Anisol, Oxydation giebt ein violettstichiges Blau. $C_{33}H_{34}O_2N_4$ ber. gef. C 76.44 76.10 pCt. H 6.56 6.65 » N 10.81 10.65 »	Demant

No.	Leukobasen	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
16	$C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$ $C_{10}H_6.NH.C_6H_5$	Condensation von 3-Nitro-4-dimethylamido-benzaldehyd mit Phenyl- α -naphthylamin	Orangefarbenes, amorphes Pulver ohne scharfen Schmp., leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer dagegen in Alkohol und Ligroin, durch Oxydationsmittel nur langsam angreifbar, giebt ein violettstichiges Blau. $C_{41}H_{34}O_2N_4$ ber. gef. C 80.13 79.80 pCt. H 5.54 5.70 » N 9.12 9.24 »	Demant
17	$C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$ $H.C.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$ $C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$	Durch Condensation von 3-Nitro-4-dimethylamidobenzaldehyd mit <i>p</i> -Tolyl α -naphthylamin	Orangefarbenes, amorphes Pulver ohne scharfen Schmp., leicht in Benzol, Eisessig löslich, schwer in Alkohol, Ligroin, Oxydation wie vorhergehender Körper. $C_{43}H_{38}O_2N_4$ ber. gef. C 80.37 80.14 pCt. H 5.92 6.20 » N 8.72 8.65 »	Demant
Trinaphthyl-Methan-Derivate.				
18	$H.C(C_{10}H_6.NH.C_2H_5)_3$	1. Durch Reduction des Farbstoffes. 2. Condensation von Orthoameisensäureäthylester mit Aethyl- α -naphthylamin in Gegenwart von Chlorzink	Schmp. oberhalb 3000, farblose, glänzende Nadeln, an der Luft sich grün färbend, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, sublimirbar. Oxydationsmittel greifen schwer an und führen in den blauen Farbstoff über. $C_{37}H_{37}N_3$ ber. gef. C 81.89 84.91 pCt. H 7.08 7.23 » N 8.03 7.23 » Farbstoff Nr. 27	Demant
No.	Farbstoffe	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
19	Diphenyl- α -Naphthyl-Methan-Derivate. $C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ $C.C_{10}H_6.NH.CH_3$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	1. Condensation von Michler's Keton mit Methyl- α -naphthylamin. 2. Oxydation der Leukobase	Grünschillernde Krystalle, blauer Farbstoff. $C_{28}H_{20}N_3Cl$ ber. gef. C 75.76 74.76 pCt. H 6.76 6.89 » N 9.47 9.31 » Leukobase No. 3.	Bourry

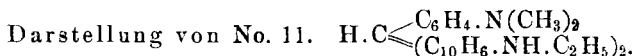
No.	Farbstoffe	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
20	$C_6H_4.N(CH_3)_2Cl$ $C.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	1. Condensation von Michler's Keton mit Aethyl- α -naphthylamin. 2. Condensation des Ketons No. 11 mit Dimethylanilin. Der nach diesem Verfahren erhaltene Farbstoff unterscheidet sich nicht von dem nach 1. dargestellten und gibt bei der Reduction dieselbe Leukobase No. 4. 3. Oxydation der Leukobase	Grünschildernde Krystalle, blauer Farbstoff, als Neuvictoriablau bekannt Leukobase Nr. 4	Serra, Demant. Entdecker Nastvogel, (Farbenfabrik Bayer)
Die Farbbase, Schmp. 183—184°, bildet rothbraune, glänzende Kryställchen, leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin.				
21	$C_6H_4.N(CH_3)_2Cl$ $C.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	1. Condensation von Michler's Keton mit Phenyl- α -naphthylamin. 2. Condensation des gemischten Ketons mit Dimethylanilin. 3. Oxydation der Leukobase	Kupferbronzeglänzende Blättchen, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Benzol und Aether. Victoriablau Leukobase Nr. 5	Serra. Vergl. Patent 27789 Friedl. I, 85 u. Nathanson und Müller, loc. cit.
22	$C_6H_4.N(CH_3)_2Cl$ $C.C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3$ $C_6H_4.N(CH_3)_2$	1. Condensation von Michler's Keton mit <i>p</i> -Tolyl- α -naphthylamin. 2. Condensation des gemischten Ketons mit Dimethylanilin. 3. Oxydation der Leukobase	Goldglänzende Kryställchen, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, blauer Farbstoff. $C_{34}H_{34}N_3Cl$ ber. gef. C 78.61 78.11 pCt. H 6.55 6.98 » N 8.09 8.06 » Cl 6.75 6.82 » Leukobase No. 6	Serra
Dinaphthyl-Phenyl-Methan-Derivate.				
23	$C_6H_4.N(CH_3)_2Cl$ $C.C_{10}H_6.NH.CH_3$ $C_{10}H_6.NH.CH_3$	1. Condensation des gemischten Ketons mit Methyl- α -naphthylamin. 2. Oxydation der Leukobase	Blaues Pulver, in Wasser nicht allzu schwer löslich. Wurde nicht krystallisirt erhalten. Lenkobase No. 10.	

No.	Farbstoffe	Darstellung	Eigenschaften und Analyse	Mitarbeiter
24	$C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ $C \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$ $C_{10}H_6 \cdot N \cdot H \cdot C_2H_5$	Condensation des gemischten Ketons mit Aethyl- α -naphthylamin. 2. Oxydation der Leukobase	Grünblaue, metallglän- zende Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Essigsäure, blauer Farb- stoff. $C_{33}H_{34}N_3Cl$ ber. gef. N 8.27 8.03 pCt. Cl 6.99 6.82 » Leukobase No. 11	Demant
25	$C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ $C \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$ $C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$	1. Condensation des gemischten Ketons mit Phen- yl- α -naphthyl- amin. 2. Oxydation der Leukobase	Grünblaue, metallglän- zende Nadeln, fast unlös- lich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, blauer Farbstoff. $C_{41}H_{34}N_3Cl$ ber. gef. N 6.96 6.93 pCt. Cl 5.88 5.98 » Leukobase No. 12	Demant
26	$C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ $C \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ $C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	1. Condensation des gemischten Ketons mit <i>p</i> - Toly- α -naphthyl- amin. 2. Oxydation der Leukobase	Dunkelblau metallglän- zende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht in Al- kohol und Eisessig lös- lich, blauer Farbstoff. $C_{13}H_{38}N_3Cl$ ber. gef. N 6.65 6.65 pCt. Cl 5.62 5.80 » Leukobase No. 13	Demant
Trinaphthyl-Methan-Derivate.				
27	$C_{10}H_6:N \cdot C_2H_5 \cdot HCl$ $C \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$ $C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$	1. Condensation von Tetrachlor- kohlenstoff mit Acthyl- α -naphthylamin in Gegenwart von Chlor- aluminium. 2. Oxydation der Leukobase	Blaue, metallglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eis- essig, blauer Farbstoff. $C_{37}H_{32}N_3Cl$ ber. gef. N 7.53 7.77 pCt. Cl 6.37 6.03 » Leukobase No. 18	Demant

Ueber die Darstellung der Leukobasen ist nicht viel zu bemerken. Wenn das mit dem Hydrol zu condensirende Amin in wässriger Salzsäure nicht löslich ist (z. B. Tolylnaphthylamin), so arbeitet man in alkoholischer Lösung. Dass man beim Ausfällen der Leukobasen aus

ihrer sauren Lösung Erwärmung vermeiden muss, ist genügend bekannt.

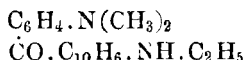
Die Condensation von Dimethylamino- und Nitro-*p*-dimethylamido-Benzaldehyd mit den secundären Naphtylaminen wird in alkoholisch-salzsaurer Lösung ausgeführt.



Ein Mol.-Gew. Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd, etwas mehr als zwei Mol.-Gew. Aethyl- α -naphtylamin und ein Mol.-Gew. concentrirte Salzsäure wurden in alkoholischer Lösung 7–10 Stdn. am Rückflusskühler erhitzt. Das Condensationsproduct scheidet sich zum guten Theile schon in der Wärme in krystallinischer Form ab. Man lässt die Lösung erkalten, verdünnt das Filtrat mit Wasser und fällt den Rest mit Ammoniak. Man presst auf Thon ab und krystallisirt aus Pyridin, in welchem der gelbliche Körper ziemlich leicht löslich ist.

Das Rohproduct wird in einer genügenden Menge reinen Pyridins gelöst, mit soviel Alkohol versetzt, dass es eben noch in Lösung bleibt, bis zur eintretenden Trübung mit Wasser vermischt und hierauf erkalten gelassen. Die Leukobase scheidet sich in farblosen, derben Prismen aus, welche zur Entfernung anhaftenden Pyridins mit Alkohol gewaschen werden; Schmp. 220°.

Die Leukobase ist in Alkohol, Benzol und Toluol ziemlich schwer löslich, mit Mineralsäuren und Essigsäure bildet sie lösliche Salze. Mit Oxydationsmitteln, am bequemsten in eisessigsaurer Lösung mit Chloranil, tritt nach kurzem Erwärmen intensive Blaufärbung ein, unter Bildung eines Farbstoffes, welcher sich in seinen Eigenschaften als identisch erwies mit demjenigen, der aus dem Keton:



mit $\text{C}_{10}\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5$ und POCl_3 erhalten wurde (No. 23).

Bei den Reduction dieses Farbstoffes in essigsaurer Lösung entsteht dieselbe Leukobase, die durch Vergleich der Eigenschaften und des Schmelzpunktes (Mischprobe) identificirt wurde.

Die Leukobasen 10, 12 und 13 wurden in analoger Weise dargestellt; es gelang aber nicht, sie krystallinisch zu erhalten. Nach nochmaligem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser bilden sie weisse, amorphe Flocken, die aber doch sehr rein sein müssen, da sie bei der Analyse gute Zahlen liefern. Die phenylirte und tolylirte Base oxydiren sich sehr schlecht mit Bleisuperoxyd, gut mit Chloranil

Darstellung von No. 15. $\text{H.C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2). \text{N}(\text{CH}_3)_2. \\ \text{(C}_{10}\text{H}_6.\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2. \end{cases}$

10 g Nitrodimethylparamidobenzaldehyd, 19 g Aethyl-naphtylamin und 5 g concentrirter Salzsäure werden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Reaction erfolgt rasch und ist schon nach einigen Stunden beendigt. Das gelbbraune Product wird nach dem Erkalten abfiltrirt und auf Thon gepresst. Man löst es in Pyridin, verdünnt mit Alkohol und giebt Wasser zu bis zur eintretenden Trübung. Beim Erkalten krystallisirt die Leukoverbindung in rothen Prismen vom Schmp. 200° aus. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure lässt beim Verdünnen mit Wasser die unveränderte Base wieder ausfallen. In Eisessig in der Wärme ist die Verbindung ziemlich leicht löslich. Chloranil oxydirt den Leukokörper ziemlich leicht zu dem entsprechenden Farbstoff, indem die Lösung eine violettstichig blaue Farbe annimmt, während das nicht nitrirte Product eine rein blaue Färbung zeigt.

Die Basen 14, 16 und 17, in analoger Weise dargestellt, wurden nicht krystallinisch erhalten. Zur Analyse wurden sie durch mehrmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt.

Die phenylirten und tolylirten Basen werden selbst durch Chloranil nur sehr schwer oxydirt. Bemerkenswerth ist die intensiv rothe Farbe dieser Leukobasen; sie haben durch die Einführung der Nitrogruppe sogar einen gewissen Farbstoffcharakter erhalten, denn sie färben Seide und tannirte Baumwolle orange.

Leukobase No. 18. $\text{H.C}(\text{C}_{10}\text{H}_6.\text{NH.C}_2\text{H}_5)_3.$

Durch Condensation von Orthoameisensäureester, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, mit Aethyl-naphtylamin bei Gegenwart von Chlorzink lässt sich diese Base darstellen, aber es gelang nicht, das auf diese Weise erhaltene Product in krystallinische Form zu bringen. Stellt man sie dagegen durch Reduction des Farbstoffes (No. 27) dar, so gelingt es unschwer, sie zu krystallisiren.

Es empfiehlt sich, von vollständig reinem Material auszugehen, da sonst das Reductionsproduct in harziger, schwer zu reinigender Form erhalten wird. Den Farbstoff löst man in Eisessig, verdünnt mit etwas Essigsäure (50 pCt.) und trägt Zinkstaub bis zur Entfärbung ein. Nun filtrirt man und versetzt mit Wasser. Die Lösung trübt sich milchig und setzt beim längeren Stehen die Leukobase in farblosen Prismen ab. Behufs vollständiger Fällung der Base wird die Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, wobei sich das Reductionsproduct in weissen Flocken abscheidet. Dieselben werden am bequemsten aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so silberglänzende, farblose Nadeln, welche sich am Lichte schwach grünlich färben. Bei 280° bräunt sich der Körper sehr stark und ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt er und sublimirt. Chloranil in Eisessig oxydirt langsam und nach längerem Erhitzen zu einem blauen Farbstoff.

Was den Farbstoff (No. 27) selbst anbetrifft, so erhält man ihn am besten nach der Friedel-Crafts'schen Reaction.

11 g Tetrachlorkohlenstoff, 10 g Aluminiumchlorid und 45 g Aethyl- α -naphthylamin wurden während 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss an Amin zu verwenden, da hierdurch eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt wird. Die Reaktionsmasse färbt sich allmählich dunkelblau und ballt sich schliesslich zu einer harten, metallglänzenden, dunkelblauen Masse zusammen. Sie wird zerkleinert und während ungefähr einer Stunde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei der Farbstoff, der von flüssiger Consistenz ist, von Chloraluminium und Amin befreit wird.

Es wurde nun versucht, den nach dem Erkalten erstarrten Farbstoff zu krystallisiren, jedoch ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang es, die Farbbase zu krystallisiren, jedoch war es möglich, den Farbstoff daraus rein zu erhalten. Das Rohproduct, welches in einer Ausbeute von ungefähr 70—80 pCt. erhalten wird, löst man in Alkohol und versetzt mit Alkali. Die Base scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser vollständig in ziegelrothen Flocken aus, welche auf Thon scharf getrocknet werden. Sie wurde zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und mit Ligroin wieder gefällt. Bemerkenswerth ist, dass dieselbe nicht farblos, sondern ziegelroth ist. Aus derselben wird der Farbstoff regenerirt. Zu diesem Zwecke wird sie in Benzol gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das salzsaure Salz, wahrscheinlich ein Di- und Tri-Chlorhydrat fällt in grau-grünen Flocken aus, welche abfiltrirt, mit Benzol gewaschen und auf Thon abgepresst werden.

Löst man die sehr hygroskopische Masse in Alkohol oder übergiesst sie damit, so erstarrt dieselbe zu einem Brei von tiefblauen Nadeln mit prächtig grünem Reflex. Dieselben sind in Wasser vollständig unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und werden am bequemsten aus demselben umkrystallisirt. Man sieht aus diesem Beispiel zur Genüge, welchen Schwierigkeiten man oft begegnet, um Körper aus diesem Gebiete in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Der Farbstoff färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle blau an, jedoch kann man zu keiner befriedigenden Nuance gelangen, weil er in Wasser unlöslich ist. Es ist von Vortheil, dem Färbebade etwas Acetin zuzusetzen.

In Acetin gelöst und mit Tannin und Verdickungsmittel versetzt, lässt sich der Farbstoff dagegen ganz gut aufdrucken. Er ist ausserordentlich schwer verbrennlich, sodass keine gut stimmenden Kohlenstoffzahlen

erhalten wurden, während die Leukobase zufriedenstellende Resultate ergab.

Ein qualitativer Versuch zeigte, dass auch aus Tetrachlorkohlenstoff und Phenyl-naphtylamin der entsprechende Farbstoff erhalten werden kann.

Was die Farbstoffe der Naphtyl-diphenyl-methan-Reihe (No. 19, 20, 21 und 22) anbelangt, so kann man sie erhalten 1. nach Analogie des D. R.-P. 27789, durch Condensation des Michler'schen Ketons mit den secundären Naphtylaminen, 2. aus den gemischten Ketonen mit Dimethylanilin, 3. durch Oxydation der Leukobasen. Methode 1 ist bei weitem die vortheilhafteste und bequemste, auch liefert sie sofort krystallisirte Producte. Die Farbstoffe der Dinaphtyl-phenyl-methan-Reihe werden aus den gemischten Ketonen dargestellt.

Die Arbeitsweise ist folgende:

No. 24: 5 g Keton II wurden mit 5 g Aethyl- α -naphtylamin und 5 g Phosphoroxchlorid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt sofort intensive Blaufärbung ein, und nach einiger Zeit erstarrt die Schmelze zu einer dunkelblaugrünen, metallglänzenden, spröden Masse. Dieselbe wird zerkleinert, mit verdünnter Salzsäure einige Zeit aufgekocht, filtrirt und aus etwas salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Der Farbstoff wird in prachtvollen, grünblauen, metallisch schimmernden Nadelchen erhalten, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren rein sind.

Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure und färbt Wolle, Seide und tannirte Baumwolle blau. No. 23 wurde in der gleichen Weise dargestellt, konnte aber nicht krystallisirt werden.

No. 25: 5 g Keton III werden mit 5 g Phenyl- α -naphtylamin innig vermischt und 5 g Phosphoroxchlorid zugefügt. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte unter beträchtlicher Erwärmung und intensiver Blaufärbung. Zur Beendigung der Condensation erhitzt man 3–5 Stdn. auf dem Wasserbade. Die harte, grünblaue, metallglänzende Masse wird zerkleinert, mit salzsäurehaltigem Wasser während einer Stunde ausgekocht und der unlösliche Farbstoff aus Alkohol mit etwas Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält denselben in prachtvoll schillernden grünblauen Nadeln. Er ist unlöslich in Wasser, in Alkohol schwerer löslich als das äthylirte Product, leicht löslich in Eisessig. Dieses Dinaphtyl-phenyl-methanderivat färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle mit tiefblauer Nuance.

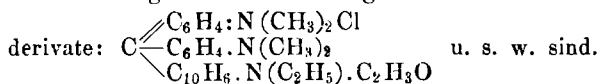
No. 26: 7 g Keton IV wurden mit 5 g *p*-Tolyl α -naphtylamin innig vermischt und 7 g Phosphoroxchlorid zugegeben. Nach 3–4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Die dunkelblaue, metallglänzende Schmelze wird pulverisirt und einige

Zeit mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Man nimmt den unlöslich zurückgebliebenen Farbstoff in Eisessig auf und fügt heisses, salzsäurehaltiges Wasser zu. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallblei von dunkelblauen, schimmernden Nadelchen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, jedoch leicht in Eisessig. Seide, Wolle und tannirte Baumwolle werden dunkelblau angefärbt. Die Nuance unterscheidet sich kaum von der des entsprechenden Phenylderivates. Der Farbstoff zieht schwer; wegen seiner geringen Löslichkeit ist es deshalb empfehlenswerth, dem Färbebade Acetin zuzusetzen. Im Druck erzielt man wesentlich zufriedenstellendere Effecte.

Die Farbstoffe aus den äthylirten Ketonen V—VIII sind denjenigen aus den methylirten ganz analog, zeichnen sich aber vor denselben durch etwas grössere Löslichkeit aus.

Vom praktischen Standpunkte betrachtet, besitzen die Farbstoffe der Dinaphtyl-phenyl- und Trinaphtyl-Methan-Reihe wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihres verhältnissmässig hohen Herstellungspreises keine Bedeutung. In farbenchemischer Rücksicht haben sie jedoch ein gewisses Interesse. Es ist bemerkenswerth, dass der Ersatz eines Benzolkernes im Krystallviolett durch einen Naphtalinkern zu einem Blau führt, und dann die Einführung eines zweiten und dritten Naphtalinkernes die Nuance nicht mehr so erheblich verändert, sondern sie nur grünstichiger macht. Am grünsten ist der Trinaphtylfarbstoff.

Behandelt man die Naphtyldiphenylmethanfarbstoffe mit Acetanhydrid und Natriumacetat oder mit Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure, so wird die secundäre Amidonaphtylgruppe acetylirt, und man erhält grüne Farbstoffe, welche in Wasser erheblich leichter löslich sind als die Ausgangsmaterialien. Durch Hydrolyse mit Säuren oder Alkalien werden sie wieder in die Letzteren übergeführt. Analysen derselben wurden nicht gemacht, aber nach ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass sie Acetyl-

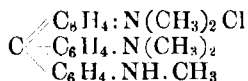


Die Leukobasen, z. B. $\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$, acetylirt und oxydirt, ergeben ebenfalls grüne Farbstoffe, die zweifellos mit den obigen identisch sind.

Dass das Nitrosamin des Victoriablans, $\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$, ein grüner Farbstoff ist, wurde von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. schon in dem Patente 66792 gezeigt. Die gleiche

Farbe besitzen, wie ich mich überzeugt habe, die Nitrosamine der drei anderen Naphtyldiphenylmethanfarbstoffe.

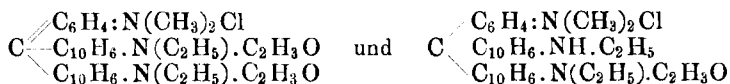
Wir haben also in diesen beiden Fällen, Acetylierung und Nitrosierung, vollkommene Analogie mit dem Pentamethylviolet,



Die Dinaphtylphenylmethanfarbstoffe, welche zwei secundäre Amidogruppen enthalten, geben bei der Acetylierung mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure rothe Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich sind und tannirte Baumwolle und Seide roth färben, ganz ähnlich wie das Chlorid des Dimethylmonamidotriphenylcarbinols.

Acetyliert man sie in eisessigsaurer Lösung mit Acetanhydrid, so entstehen lösliche, grüne Farbstoffe, welche von gleichzeitig gebildeten kleinen Mengen der rothen durch die grössere Löslichkeit der Letzteren getrennt werden können.

Durch Hydrolyse mit Säure lassen sich aus allen beiden die blauen Ausgangsmaterialien wiedergewinnen. Die rothen Farbstoffe sind demnach ohne Zweifel die Diacetyl-, die grünen die Monoacetyl-Verbindungen, z. B.



Der Trinaphtylmethanfarbstoff lässt sich ebenfalls in eine grüne (Mono-) und rothe (Di-) Acetylverbindung verwandeln.

Mit einem Mol.-Gew. Nitrit in saurer Lösung behandelt, geben die Dinaphtylmethanfarbstoffe ebenfalls grüne, mit zwei Mol.-Gew. Nitrit dagegen rothe Farbstoffe. Aus beiden lassen sich durch Hydrolyse bei Gegenwart von Harnstoff, um die salpetrige Säure, die sonst oxydierend wirken würde, zu zerstören, die blauen Farbstoffe regenerieren.

Mit einem, bzw. zwei Mol.-Gew. Nitrit lassen sich aus dem Trinaphtylderivat ebenfalls ein grüner und ein rother Farbstoff erhalten.

Mülhausen i/E. Chemieschule.