

kühler zum Sieden erhitzt und hierzu eine Lösung von 40 g Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol langsam hinzufliessen gelassen. Zuerst geht alles mit braunrother Farbe in Lösung, bis sich bei weiterem Zufluss von Benzaldehyd plötzlich das Dibenzylidenhydrazon des 2.3-Naphtylendihydrazins abscheidet. Bei noch weiterem Zusatz von Benzaldehyd und anhaltendem Kochen gehen danu die citronengelben Nadeln des Dibenzylidenhydrazons allmählich in das schmutzig gelb gefärbte μ -Phenyl-*N*-diamido-2.3-naphtodihydroglyoxalin über. Nach Beendigung der Reaction wird abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 45 g = 94 pCt. der Theorie. Aus Xylol krystallisirt das Hydrazon in feinen, gelben Nadeln, die bei 227–228° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Das Hydrazon ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Benzol und Toluol.

0.1810 g Sbst.: 0.5454 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.2141 g Sbst.: 23.7 ccm N (22°, 755 mm).

C₃₁H₂₁N₄. Ber. C 82.24, H 5.35, N 12.42.

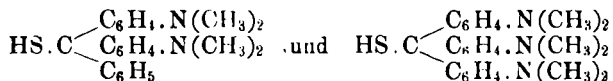
Gef. » 82.18, » 5.41, » 12.46.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

51. Rudolf Lambrecht und Hugo Weil: Ueber Malachitgrün und Krystallviolett.

(Eingegangen am 6. Januar 1905.)

Wir haben schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ kurz erwähnt, dass sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach saure, am besten alkoholische Lösungen von Malachitgrün eine Substanz bildet, welche an Stelle des Sauerstoffatoms der Carbinole ein Schwefelatom enthält. In der gleichen Weise verhalten sich Lösungen von Krystallviolett. Nach der gebräuchlichen Formulirung der Carbinole würden den neuen Substanzen die Formeln:



zukommen, und man würde sie wohl zweckmässig als Carbthiole bezeichnen. Die gleichen Substanzen entstehen im ersten Stadium der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Malachitgrün- und Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3058 [1904].

violett-Lösungen, während andererseits bei andauernder Einwirkung von Schwefelwasserstoff sowohl, als auch von Schwefelalkali auf die primär gebildeten Carbthiole in der Hitze allmähliche Reduction zu Leukobasen stattfindet.

Auch Alkalipolysulfide bilden aus den genannten Farbstoffen immer nur Carbthiole (unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel).

Die Carbthiole sind in hohem Grade geeignet, einen klaren Einblick in den Mechanismus der Salzbildung bei den Farbbasen der Triphenylmethanreihe zu gestatten.

Erwärmt man sie mit überschüssiger, verdünnter, z. B. 25-procentiger Essigsäure, so entweicht ein Strom Schwefelwasserstoff und man erhält Lösungen der bekannten chinoïden Salze, aus welchen durch Alkali Carbinolbasen mit nur minimalem Schwefelgehalt gefällt werden. Diese Erscheinung ist wohl der durchsichtigste Beweis, dass die Bildung chinoïder Salze nicht ohne Eliminirung des Carbthiolechwefels und in analoger Weise bei den Carbinolen nicht ohne Eliminirung des Carbinolsauerstoffs vor sich geht¹⁾.

In überraschendem Gegensatz zu dem Verhalten der Essigsäure steht das überschüssiger, verdünnter Mineralsäuren gegenüber den Carbthiolen.

Man kann sie z. B. in der 20-fachen Menge 20-procentiger Schwefelsäure auflösen, ohne dass mehr als Spuren von Schwefelwasserstoff entweichen. Die Lösung ist farblos und verträgt längeres Erwärmen auf dem Wasserbade ohne erhebliche Zersetzung. Man kann aus ihr sodann durch Alkali die Carbthiole mit fast unverändertem Schwefelgehalt wieder fällen. Ja selbst nach einem 5 Minuten langen Aufkochen einer solchen Lösung kann man noch einen Theil der Carbthiolbase unverändert zurückgewinnen.

Der Unterschied in dem Verhalten der Essigsäure und überschüssiger, verdünnter Mineralsäure ist ein derartig frappanter, dass sich diese Reactionen vorzüglich zu Vorlesungsversuchen über die Bildung chinoïder bezw. farbloser Salze eignen.

Theoretische Mengen 20-procentiger Schwefelsäure wirken auf die Carbthiole ähnlich wie Essigsäure (s. experimentellen Theil).

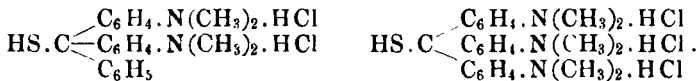
Hieraus ergibt sich, dass die Bildung von Carbthiolsalzen durch einen Ueberschuss von verdünnten Mineralsäuren ganz besonders

¹⁾ Kehrman (diese Berichte 34, 3816 [1901]) hat den directen Beweis durch Analyse des Rosanilin-Chromates und -Chlorides zu liefern versucht. Die gefundenen Wasserstoffwerthe sind aber zum Theil erheblich zu hoch, was den Verfasser selbst zu Bedenken veranlasst; andererseits sind die Salze bei so hohen Temperaturen getrocknet, wie sie bei der Bildung chinoïder Salze in wässriger Lösung nicht in Betracht kommen.

begünstigt wird, und die Erhaltung des Schwefels in ihnen beweist, dass ihrer Bildung keineswegs die Entstehung chinoider Salze und die Wiederauflösung der Chinonverbindung vorausgehen muss. Die Lösung der Carbthiole in überschüssiger, verdünnter Mineralsäure erinnert vielmehr in jeder Hinsicht an die der Leukobasen.

Vertreter des Typus der Carbinol- und Carbthiol-Salze in fester Form haben wir schon vor einiger Zeit beschrieben¹⁾.

Die ausserordentlich leicht löslichen mineralisauren Carbthiolsalze haben wir erst nach einer grossen Zahl von Versuchen in Form von krystallisirten, salzsauren Zinnchloriddoppelsalzen isoliren können. Die Analyse zeigt, dass jede basische Gruppe ein Molekül Salzsäure addirt.



Wie zu erwarten, gehen diese Salze beim trocknen Erhitzen unter Freiwerden von Säure und Schwefelwasserstoff in chinoider Salze über, ebenso erhält man beim Kochen mit Wasser grüne bezw. violette Lösungen.

Mit Hilfe des Zinnchlorids gelingt es nicht nur aus den Carbthiolen, sondern auch aus den farblosen, überschüssigen, mineralisauren Lösungen der Carbinole selbst¹⁾, farblose, krystallinische Salze zu fällen, wie ja überhaupt die vergleichende Beobachtung ergibt, dass die Carbinole die vollkommenen Analoga der Carbthiole sind. nur ist ihr Sauerstoff leichter abzuspalten.

Aus diesem Grunde erleiden auch die anfangs farblosen, salzsauren Carbinolzinndoppelsalze rasch die sogleich zu beschreibende Umwandlung.

Kocht man nämlich die Carbthiolsalze anhaltend mit überschüssigen, verdünnten oder besser concentrirten, wässrigen Mineralsäuren, so erhält man tief orange-gelbe Lösungen, welche viel leichter aus den Carbinolen selbst entstehen²⁾.

Nach einer Reihe von Versuchen haben wir auch hier die in Lösung befindlichen orangefarbenen Salze als schön krystallisirende salzsaure Zinnchloriddoppelsalze in analysirbarer Form abscheiden können.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3060 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 12, 2348 [1879].

³⁾ Nach Nietzki's Lehrbuch, 4. Aufl., 139, soll der Lösung der dreisäurigen, chinoiden Salze des Violetts eine schwach gelbe Farbe zukommen. Die Farbe ist aber intensiv orange, wenn man durch Anwendung genügender Mengen Säure und geeigneter Temperatur das Eintreten hydrolytischer Dissociation und die Bildung farbloser Salze vermeidet.

Dieselben lassen sich aus zinnhaltiger, concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und sind im festen Zustande orangeroth.

Die dem Grün entsprechende Verbindung dunkelt beim Trocknen über Kalk in Folge eines geringen Salzsäureverlustes etwas nach und wird braun.

Nach den Beobachtungen, welche Kehrman¹⁾ über das Triphenylcarbinol selbst und das Verhalten einer überschüssig schwefelsauren Fuchsinlösung gemacht hat, und nach den hervorragenden Untersuchungen, welche v. Baeyer zur Aufstellung des Begriffes der Halochromie²⁾ geführt haben, war zweifelhaft geworden, ob in unseren orangefarbenen Salzen wirklich dreisäurige, chinoidale Salze oder halochrome Substanzen vorlägen.

Die Analyse der Körper entscheidet in ersterem Sinne; nach Abzug der dem Zinn entsprechenden Halogenmenge, verbleiben nur so viel Moleküle Salzsäure als Dimethylaminogruppen vorhanden sind³⁾, und es erscheint durchaus unwahrscheinlich, dass eine dieser basischen Gruppen das Säuremolekül an den doch sicher weniger basischen Kohlenstoff abgegeben habe.

Die Orangefärbung der Salze erklärt sich völlig ungezwungen durch das Auslöschen der auxochromen Functionen der Dimethylaminogruppen in Folge ihrer Umwandlung in Ammoniumgruppen durch Anlagerung von Säure, wodurch sowohl das Grün als auch das Violett auf die Farbe der Salze des von v. Baeyer⁴⁾ zuerst dargestellten Dimethylmonoaminotriphenylcarbinols⁵⁾ zurückgeführt werden.

Von ähnlichen Erwägungen ausgehend, hat bereits O. Fischer⁶⁾ den zweisäurigen Salzen des Violetts eine grüne Farbe zugeschrieben. Für diese Annahme hat bisher der experimentelle Beweis noch gefehlt, denn die beobachtete Grünfärbung der Violettlösungen durch verdünnte Säure konnte wohl auch durch ein mechanisches Vermischen des gelben Tones der dreisäurigen Salze mit dem Violett der einsäurigen erklärt werden. Es ist uns nun in der That gelungen, ein zweisäuriges, vorzüglich krystallisirtes, grasgrünes Chlorzinkdoppel-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3815 u. f. [1901].

²⁾ Diese Berichte 35, 190 [1902].

³⁾ Beim Grün, in Folge des geringen sichtlichen Salzsäureverlustes beim Trocknen, sogar eine Spur weniger.

⁴⁾ Diese Berichte 37, 2858 [1904].

⁵⁾ Diese sind orangefarben.

⁶⁾ O. Fischer, diese Berichte 16, 709 [1883]; vergl. ferner Nietzki's Lehrbuch IV. Aufl., S. 139.

salz¹⁾ herzustellen, sodass nunmehr für das Malachitgrün 3, für das Krystallviolett 4 Typen von Salzen in analysirter Form vorliegen, nämlich:

für Grün:

für Violett:

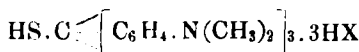
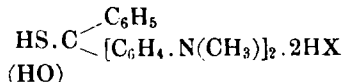
HX = einbasische Säure.

1. Farblos: Carbinol-²⁾ u.

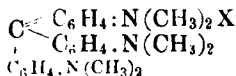


Carbthiolsalze.

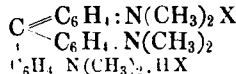
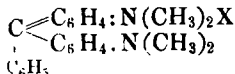
Carbthiol-Salze.



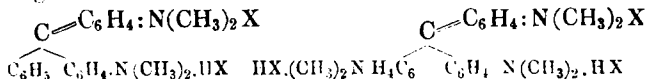
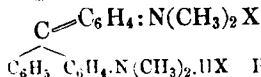
2. Violett: Fehlt.



3. Grün:



4. Orange:



Das Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinol verhält sich durchaus analog dem methylirten Derivat, nur sind die daraus erhaltlichen Producte weniger leicht krystallisirbar.

Mit der Formulirung der Carbthiole als Mercaptane steht ihre absolute Beständigkeit gegen den oxydirenden Einfluss der Luft nicht im Einklang. Während sonst die Mercaptane zur Bildung von Disulfiden geneigt sind, verändern sich die Carbthiole selbst bei monatelangem Liegen auf dem Uhrglas nicht im geringsten.

Auffallend ist ferner, dass sie von Aetzalkalien auch nicht spurweise aufgenommen werden (anhaltendes Kochen damit regenerirt Carbinol); selbst metallisches Natrium wirkt erst beim Sieden auf eine Benzollösung der Carbthiole, wobei nur sehr wenig Carbthiol-

¹⁾ Die Körperfarbe dieser Salze ist nicht nach der des metallischen Oberflächenreflexes, sondern nach der des feinsten Pulvers, des »Striches« z. B. in einer unglasirten Porzellanreischale zu beurtheilen. Dieser ist bei den ebenfalls gelb- bis grün-glänzenden, einsäurigen Violettsalzen immer violett, beim zweisäurigen jedoch grün. Ebenso ist die Lösung des Letzteren in einem Minimum von Wasser grün, bei den einsäurigen Salzen violett.

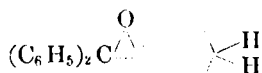
²⁾ Diese Berichte 37, 3058 [1904].

natrium sich ausscheidet; in geringem Maasse findet Reduction statt, und die Hauptmenge bleibt unverändert.

Diese Eigenthümlichkeiten würden eine Erklärung finden in der von dem Einen von uns vor 9 Jahren¹⁾ vorgeschlagenen Formulirung der Carbinole (und dementsprechend der Carbthiole), wonach dieselben kein Hydroxyl, sondern ein zwischen Kohlenstoff und Stickstoff brückenartig gebundenes Sauerstoffatom enthalten. Die Hauptstütze dieser Formulirung waren die loc. cit. zum ersten Male beschriebenen aldehydartigen Eigenschaften dieses Sauerstoffs, speciell seine Austauschbarkeit gegen den Hydroxylamin- und Phenylhydrazin-Rest.

Seitdem nun aber v. Baeyer²⁾ gezeigt hat, dass sich die stickstofffreien Triphenylcarbinole ganz ähnlich verhalten, kann diese Formel nicht mehr aufrecht erhalten werden.

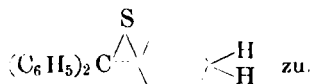
Dagegen genügt eine kleine Abänderung derselben, um durch sie alle bisher bekannten Reactionen der Carbinole zum Ausdruck bringen zu lassen:



Hiernach wären die Triphenylcarbinole gleichzeitig Aethylenoxyd und Dihydrobenzol, was sowohl die Beweglichkeit des Sauerstoffs, als auch die Fähigkeit, in Dihydrobenzolderivate (Fuchsonimoniumsalze) überzugehen, in einfacher Weise erklären würde.

Wir glauben, diese Anschauung in Bälde noch weiter experimentell stützen zu können³⁾. (Die gebräuchliche Carbinolformel setzt z. B. bei der Bildung der Triphenylmethanfarbstoffe den Uebergang eines Benzolkerns in einen Dihydrobenzolkern durch einfache Säurewirkung voraus, was den sonstigen Erfahrungen nicht entspricht.)

Den Carbthiolen käme die Formulirung:



Die Aethylenoxydbindung kann man bei gleichwerthigen Benzolkernen als wechselnd zwischen den drei Benzolkernen betrachten.

Die Carbthiole entstehen aus den Carbinolen meist in glatter Reaction. Unter noch nicht eingehender studirten Bedingungen haben

¹⁾ Diese Berichte 28, 207 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3016 u. f. [1902].

³⁾ Näheres hierüber ist in der Dissertation von R. Lambrecht enthalten.

wir manchmal aus den Mutterlaugen des Violettcarbthiols einen zweiten Körper isoliren können, der sich als Tetramethyldiaminothiobenzophenon erwiesen hat.

Die Carbthiole können durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht von den Carbinolen unterschieden und getrennt werden.

Experimenteller Theil.

1. Carbthiol des Malachitgrüns. a) 15 g technischer Malachitgrünbase mit 300 ccm 95-procentigem Alkohol und 7.5 ccm 40-procentiger Essigsäure gelöst, filtrirt und kalt Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingelassen. Krystallauscheidung. Schmelzpunkt roh 149°. Umkrystallisation: 10 g Carbthiol in 30 ccm Benzol heiss, dazu 30 ccm Alkohol, erkalten lassen. Schmelzpunkt des reinen Productes 153°. Farbloses Krystallpulver. In ähnlicher Weise wird das entsprechende Tetraäthylproduct aus Brillantgrünbase erhalten. Schmelzpunkt unscharf 100°.

b) Wässrige Lösung von essigsaurem Malachitgrün mit frisch bereitetem Ammoniumhydrosulfid bis zur Entfärbung gefällt. Niederschlag getrocknet, Umkrystallisation wie oben. Schmp. 153°.

c) 1 g Grünbase in 20 ccm Alkohol und 1.5 ccm 40-procentiger Essigsäure gekocht, mit einer Lösung von ca. 1.0 g frisch bereitetem Natriumdisulfid bis zur Entfärbung. Schmelzpunkt des reinen Productes 153°. Rückstandslos löslich in verdünnten Säuren.

0.1839 g Sbst. (Darst. a): 0.5137 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 0.1200 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂S. Ber. C 76.25, H 7.18, S 8.84.
Gef. » 76.19, » 7.23, » 9.01.

2. Carbthiol des Krystallvioletts. 15 g Base aus technischem Krystallviolett in 300 ccm 95-procentigem Alkohol und 6 ccm 40-procentiger Essigsäure gelöst, filtrirt u. s. w. wie beim Grün. Schmelzpunkt roh 157°. Umkrystallisation: 15 g Rohproduct heiss in 100 ccm Benzol, dazu 50 ccm Alkohol. Schmelzpunkt rein 159°. Farbloses Krystallpulver.

0.1870 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.1295 g H₂O. — 0.2656 g Sbst.: 0.1568 g BaSO₄.

C₂₅H₃₁N₃S. Ber. C 74.08, H 7.65, S 7.90.
Gef. » 74.21, » 7.69, » 8.09.

3. Tetramethyldiamino-thiobenzophenon. Aus den Mutterlaugen des Violettcarbthiols beim Einengen. Umkrystallisation aus Alkohol: stahlblaue Nadeln. Schmp. 202°.

0.1092 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 0.1135 g BaSO₄.

$C_{17}H_{20}N_2S$. Ber. C 71.83, H 7.05, S 11.27.
Gef. » 71.90, » 7.02, » 11.40.

4. Carbthiol und Aetzalkalien. 1.5 g Carbthiol des Malachitgrüns, gelöst in 5 ccm Benzol und mit 10 ccm 20-procentiger Natronlauge, anhaltend geschüttelt. Nach Abtrennung der Benzolschicht zeigt die Lauge beim Erwärmen mit überschüssiger Essigsäure keine Spur Grünfärbung. Im Benzol ist noch Carbthiol enthalten (Schwefelwasserstoffentwicklung und Grünfärbung mit Essigsäure).

1.5 g des obigen Carbthiols mit 20 ccm 5-procentiger Kalilauge 2 Stunden rückfließend gekocht. Reactionsproduct schmilzt bei 132° (Carbinolbase). Mit Essigsäure Grünfärbung ohne Schwefelwasserstoffentwicklung. Base aus Violettcarbthiol bei gleicher Behandlung. Schmp. 195°.

5. Carbthiole und metallisches Natrium. Je 1 g Carbthiolbase des Grüns und des Violetts in 10 ccm Benzol mit 0.5 g fein geschnittenem, metallischem Natrium.

Nach 3 Tagen ist das Natrium noch ganz blank und sonst keine Ausscheidung bemerklich.

Dann je eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Geringe, flockige Ausscheidung; vermehrt sich nicht bei längerem Kochen.

Niederschlag mechanisch vom Natrium getrennt je ca. 0.2 g, färbt sich mit Essigsäure grün bzw. violett unter Schwefelwasserstoffentwicklung, enthält also Carbthiolnatrium.

0.1580 g Sbst.: 0.0890 g Na_2SO_4 .

$C_{23}H_{25}N_2SNa$. Ber. Na 6.00. Gef. Na 18.1.

Es sind demnach unorganische Natriumverbindungen beigemischt, die durch Reduction eines Theiles der Carbthiole entstanden sind.

Nachweis des Entstehens von Leukobasen durch Abdunsten des Benzols, Aufnehmen des Rückstandes in alkoholischer Essigsäure; es tritt Färbung ein unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung in Folge unveränderten Carbthiols. Die Färbung wird auf Zusatz von Chloranil erheblich intensiver, weil Leukobasen in Lösung.

6. Leukomalachitgrün aus dem Carbthiol. 5 g Grünbase mit 2.5 ccm 40-proc. Essigsäure in 100 ccm 95-proc. Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Ausscheidung von Carbthiol eingeleitet. Dann unter weiterem Einleiten einige Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 93 - 94°. Löst sich farblos in alkoholischer Essigsäure. Auf Zusatz von Chloranil intensive Grünfärbung.

7. Carbthiol des Malachitgrüns und verdünnte Essigsäure. a) 1 g Carbthiol in 20 ccm 24-proc. Essigsäure 1/2 Stunde auf

50° erwärmt. Reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff, intensiv grüne Lösung. Filtriren und Eingiessen in 100 ccm 2.5-proc. Ammoniak. Ca. 1 Stunde stehen lassen, damit der Niederschlag krystallinisch wird, Absaugen, Waschen und Trocknen im Exsiccator. Schwefelbestimmung im getrockneten Rohproduct.

0.1360 g Sbst.: 0.0051 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂S. Ber. S 884. Gef. S 0.52.

b) 1 g Carbthiol in 20 ccm Wasser und 1.5 ccm 40-proc. Essigsäure 1/2 Stunde auf 40°. Viel Carbthiol ungelöst, Filtriren und Eingiessen in 100 ccm 1-proc. Ammoniak u. s. w. wie oben.

0.1542 g Sbst.: 0.0093 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂S. Ber. S 884. Gef. S 0.81.

Die Fällungen bestehen also in diesem Falle fast ausschliesslich aus Carbinolbase.

8. Carbthiole und verdünnte überschüssige Mineralsäuren. a) 1 g Carbthiol des Malachitgrüns in 20 ccm 20-proc. Schwefelsäure 1/2 Stunde auf 50°. Lösung fast farblos, man bemerkt kaum Schwefelwasserstoffgeruch; es ist alles gelöst. Eingiessen in 100 ccm 2.5-proc. Ammoniak u. s. w. wie vorher.

Schwefelbestimmung im getrockneten Rohproduct.

0.1485 g Sbst.: 0.0793 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂S. Ber. S 884. Gef. S 7.33.

b) 1 g Carbthiol des Krystallviolets mit 20 ccm 30-proc. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Eingiessen in 100 ccm 4-proc. Ammoniak u. s. w. wie vorher.

Schwefelbestimmung im getrockneten Rohproduct:

0.1403 g Sbst.: 0.0686 g BaSO₄.

C₂₅H₃₁N₃S. Ber. S 7.9. Gef. S 6.7.

c) 30 g Carbthiol des Malachitgrüns mit 40 ccm 20-proc. Schwefelsäure 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich unter bemerklicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelb. Eingiessen in 100 ccm 5-proc. Ammoniak u. s. w. Umkrystallisiren des Rohproductes aus Benzol-Alkohol. Es wird nicht ganz 1.0 g Carbthiolbase vom Schmp. 153° zurückgewonnen.

9. Carbthiol des Malachitgrüns und berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure. 1 g Carbthiol mit 1.5 ccm 20-procentiger Schwefelsäure und 20 ccm Wasser 1/2 Stunde auf dem Wasserbade. Es entweicht Schwefelwasserstoff. Die Lösung ist grün; ein Theil der Base ist ungelöst geblieben, sodass die angewendete Menge Schwefelsäure in Bezug auf den gelösten Theil der Base einen Ueberschuss darstellt. In Folge dessen enthält die wie sonst isolirte Rohbase etwas mehr unverändertes Carbthiol, als es bei Anwendung von Essigsäure der Fall war.

0.1941 g Sbst.: 0.0384 g BaSO₄.

C₂₃H₂₆N₂S. Ber. S 8.84. Gef. S 2.62.

10. Farblose Zinnchloriddoppelsalze der Carbthiole.
a) 1.2 g reinstes Malachitgrüncarbthiol in 30 g 30-procentiger Salzsäure unter Eiskühlung gelöst, dazu 7 ccm einer Lösung von 25 g Zinnchlorid in 150 ccm 30-procentiger Salzsäure. Farblose, krystallinische Ausscheidung. Absaugen. Waschen mit 30-procentiger Salzsäure, Trocknen über Kalk, zuletzt über Chlorcalcium.

0.1922 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

(Mit Bleichromat, Kupfer- und Silber-Spirale.)

C₂₃H₂₆N₂S. 2 HCl. Sn Cl₄. 1/2 H₂O. Ber. C 39.2, H 4.12.

Gef. » 39.4, » 4.56.

0.1642 g Sbst. gaben bei Zersetzung im Einschmelzrohr mit Salpetersäure 0.0345 g SnO₂, 0.0559 g BaSO₄.

Ber. S 4.54, Sn 16.8.

Gef. » 4.67, » 16.5.

0.2414 g Sbst. in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit chlorefreier Soda gefällt, filtrirt, heiss mit Salpetersäure angesäuert, nochmals vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, gaben 0.2984 g AgCl, 0.0510 g SnO₂.

Ber. Cl 30.2, Sn 16.8.

Gef. » 30.6, » 16.6.

Beim vorsichtigen Erwärmen im Reagenrohr sieht man deutlich den vom Krystallwasser herrührenden Beschlag, es tritt aber deutlich gleichzeitig Schwefelwasserstoffentwicklung und Grünfärbung ein.

b) 1.3 g reinstes Carbthiol des Krystallvioletts, gelöst in 20 ccm 30-procentiger Salzsäure unter Eiskühlung, dazu 15 ccm einer Lösung von 25 g Zinnchlorid in 150 ccm 30-procentiger Salzsäure. Farblose, krystallinische Ausscheidung. Isolirung wie bei der entsprechenden Grünverbindung.

I. 0.1753 g Sbst.: 0.2069 g CO₂, 0.0696 g H₂O. (Mit Bleichromat, Kupfer- und Silber-Spirale.) — II. 0.1514 g Sbst.: 0.1800 g CO₂, 0.0580 g H₂O (nach Denstedt^{b)}).

C₂₅H₃₁N₂S. 3 HCl. 1/2 Sn Cl₄. 1 1/2 H₂O.

Ber. C 32.20, H 3.97.

Gef. » I. 32.20, II. 32.40, » 4.41, 4.23.

Die übrigen analytischen Daten wie bei der Grünverbindung ermittelt.

0.1560 g Sbst.: 0.0405 g BaSO₄, 0.0368 g SnO₂.

Ber. S 3.43, Sn 19.1.

Gef. » 3.56, » 18.5.

0.1604 g Sbst.: 0.2244 g AgCl, 0.0373 g SnO₂.

Ber. Cl 34.3, Sn 19.1.

Gef. » 34.6, » 18.3.

^{b)} s. die folgende Abhandlung.

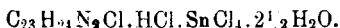
Beim vorsichtigen Erwärmen entweichen Krystallwasser u. s. w. wie beim Grün.

11. Orangefarbene Zinnchloriddoppelsalze. a) 1.7 g Malachitgrünbase (Carbinol) in 80 ccm 30-procentiger Salzsäure gelöst und einige Zeit auf 50° erwärmt: orangefarbene Lösung. Dazu 15 ccm einer Lösung von 25 g Zinnchlorid (in 30-procentiger Salzsäure zu 150 ccm Gesamtvolumen).

Beim Erkalten scheiden sich orangerothe Krystalle ab. Absaugen. Waschen mit 30-procentiger Salzsäure, Aufstreichen auf Thon und Trocknen zuerst über Kalk und zuletzt über Chlorcalcium. Die Substanz wird dabei bräunlich, vermuthlich in Folge eines geringen Salzsäureverlustes.

Bei der Analyse wird etwas mehr Zinn und in Folge dessen etwas weniger Kohlenstoff gefunden, als dem Verhältniss von 1 Mol. Zinnchlorid zu 1 Mol. Farbbase entspricht.

0.1949 g Stbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0738 g H₂O. (Mit Bleichromat, Kupfer² und Silber-Spirale.) — 0.1893 g Stbst.: 0.2370 g AgCl, 0.0433 g SnO₂.



Ber. C 39.1, H 4.4, Sn 16.7, Cl 30.1.

Gef. » 38.6, » 4.5, » 18.0, » 30.9¹⁾.

Wir geben diese übersichtliche Formel statt einer auf genaues Stimmen ausgerechneten Formel mit Bruchtheilen von Zinnchlorid und vermuthen, dass dem einfachen Salze eine geringe Menge eines solchen mit 2 Mol. Zinnchlorid (siehe Violettsalz) beigemischt ist.

Die Zusammensetzung lässt genügend deutlich erkennen, dass, nach Abzug der für das Zinn erforderlichen Menge Chlor, nicht mehr als 2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Base verbleiben, was gegen die Existenz einer halochromen Verbindung spricht.

Bei 100° verliert die Substanz das Krystallwasser nebst einem Theil des zweiten Salzsäuremoleküls; der Rückstand ist dann stark metallglänzend und ähnelt den einsäurigen chinoiden Salzen.

Ber. 2 $\frac{1}{2}$ H₂O 6.3. Gewichtsverlust bei 100°: Gef. 8.1.

b) 1.6 g Violetbase, gelöst in 80 ccm 30-proc. Salzsäure einige Zeit auf 50° erwärmt, dazu 15 ccm einer Zinnchloridlösung (25 g Zinnchlorid mit 30-proc. Salzsäure auf 150 ccm verdünnt). Ausscheidung von orangefarbenen Krystallen erfolgt hier rascher als bei Anwendung von Grünbase, und die ganze Flüssigkeit wird in der Kälte ein

¹⁾ Das Plus an Chlor entspricht nicht ganz dem grösseren Zinngehalt, da, wie mehrfach erwähnt, die Substanz beim Trocknen etwas Salzsäure zu verlieren scheint.

Krystallbrei. Aufarbeitung wie beim Grün. Bleibt beim Trocknen orangeroth.

Die Analyse zeigt, dass die Substanz nicht ganz 2 Mol. Zinnchlorid auf 1 Mol. Base enthält. Wir geben auch hier die einfache Formel statt einer solchen, die auf Bruchtheile von Zinnchlorid ausgerechnet ist. und wir vermuthen, dass dem Salz mit 2 Mol. Zinnchlorid eine geringe Menge eines solchen mit 1 Mol. Zinnchlorid beigemengt ist.

Auch hier ist deutlich ersichtlich, dass auf 1 Mol. Base nicht mehr als drei Moleküle Salzsäure kommen.

0.2283 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 0.2830 g AgCl, 0.0534 g SnO₂.



Ber. C 28.9, H 3.47, Sn 22.8, Cl 37.6.

Gef. » 29.3, » 4.15, » 21.3, » 35.5.

Auch diese Substanz verliert bei 100° das Krystallwasser und einen Theil eines Mol. Salzsäure, und es hinterbleibt ein stumpfes grünes Pulver.

Ber. 2 H₂O 3.4. Gewicht-verlust bei 100°: Gef. 4.4.

12. Grünes¹⁾ zweisäuriges Zinnchloriddoppelsalz des Krystallvioletts. Die Isolirung eines grünen, zweisäurigen Salzes ist uns erst nach einer grossen Zahl von Versuchen gelungen, da die Bedingungen ziemlich genau eingehalten werden müssen.

4 g käufliches Krystallviolett werden in 40 ccm Wasser heiss gelöst, filtrirt und mit einem Tropfen Salzsäure versetzt. Lässt man unter Rühren erkalten, so scheidet sich das einsäurige Salz aus der noch violetten Lösung zum grossen Theil in feinen Krystallen ab. Nun giebt man 1.4 g Chlorzink, gelöst in wenig Wasser, zu und dann tropfenweise 30-proc. Salzsäure. Die Lösung färbt sich bald grün; man muss aber mit dem Zusatz von Salzsäure fortfahren, bis ein auf Thon gestrichener Tropfen nicht mehr violett, sondern grün ausläuft. Die Krystalle des einsäurigen Salzes sind inzwischen wieder in Lösung gegangen, und diese hat eine gelbgrüne Farbe angenommen. Wenn etwa 4 ccm 30-procentiger Salzsäure verbraucht sind, erscheint, oft plötzlich, eine neue Krystallisation von schön glänzenden, grasgrünen Krystallen, die abgesaugt und auf Thon gut abgestrichen wurden. Sie wurden erst über Kalk, dann über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie in Folge des Verlustes an Krystallwasser gelblichen Oberflächenglanz annehmen. Beim Liegen an feuchter Luft nehmen

¹⁾ Bezüglich der Farbe der Salze verweisen wir auf die entsprechende Fussnote der Einleitung.

sie wieder Wasser auf und werden wieder gleichmässig grün. In diesem Zustande wurden sie analysirt.

0.1817 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 0.1457 g AgCl (mit Salpetersäure im Bombenrohr). — 0.2846 g Sbst.: 0.0378 g ZnO (Zerstörung der organischen Substanz im Kjeldal-Kolben und Fällen des Zinks als Carbonat).



Ber. C 47.5, H 5.8, Zn 10.3, Cl 22.4.

Gef. » 47.6, » 6.0, » 10.8, » 22.7.

Gewichtsverlust bei 100°: Ber. 3H₂O 8.5. Gef. 8.0.

Das Salz zeigt beim Verreiben grünen Strich; seine Lösung in einem Tropfen Wasser ist grün.

Zum Vergleiche mit dem einsäurigen Salze haben wir 4 g käufliches Krystallviolett in 40 ccm Wasser heiss gelöst, filtrirt, mit einem Tropfen Salzsäure und einer concentrirten Lösung von 1.4 g Chlorzink versetzt, die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle abgeseugt und im Exsiccator getrocknet. Sie stellen eine gelbgrün glänzende Substanz dar, die violetten Strich zeigt und in einem Tropfen Wasser violett löslich ist. Sie enthielt nur etwa 1 pCt. Zink. Die Anwendung grösserer Mengen Chlorzink bewirkte unter sonst gleichen Verhältnissen die Bildung nicht krystallisirter Producte.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, sowie dem Farbwerk Crefeld für die wiederholte reichliche Ueberlassung von Material auch auf diesem Wege unseren wärmsten Dank auszudrücken.

München, Chem. Laborat. von H. Weil.

52. Hugo Weil: Notiz über eine Elementaranalyse nach Dennstedt.

(Eingegangen am 6. Januar 1905.)

Seit einiger Zeit bin ich damit beschäftigt, verschiedene Verfahren der Elementaranalyse vergleichend zu prüfen.

U. a. habe ich auch das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene farblose Zinnchloriddoppelsalz des salzsauren Violettcarbothiols nach dem schönen Verfahren von Dennstedt¹⁾ verbrannt.

Im Verlaufe der Analyse sublimirte aus dem Schiffchen eine farblose krystallinische Substanz, die sich bei der allmählichen Annäherung der Vergasungsflamme verflüchtigte und schliesslich an der heisse-

¹⁾ Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse etc. von Prof. Dr. M. Dennstedt, Hamburg 1903.