

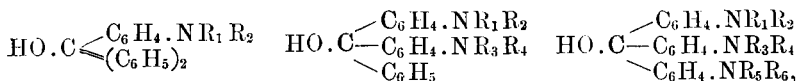
Mitteilungen.

102. E. Noetting und K. Philipp: Zur Kenntnis der Triphenylmethan-farbbasen.

(Eingegangen am 7. Februar 1908.)

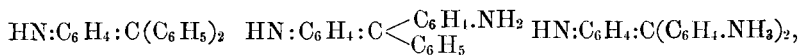
Daß viele Basen der Triphenylmethanfarbstoffe in zwei Formen, einer ungefärbten, der Carbinolform, und einer gefärbten, der chinoiden, existieren, ist besonders durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Baeyer und Villiger¹⁾ nachgewiesen worden.

Für die farblosen Carbinolformen sind die Formeln wohl über jeden Zweifel erhaben; sie sind:



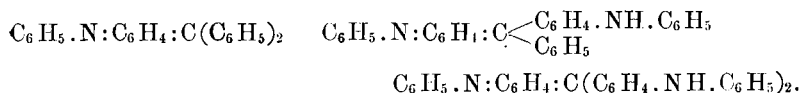
wo R₁—R₆ Wasserstoff oder Alkyle, R₁, R₃, R₅ auch Aryle sein können.

Für die gefärbten, chinoiden Formen sind die Konstitutionsformeln weniger sicher. Bei den in den Aminogruppen nicht substituierten Verbindungen scheinen sich unter Wasserabspaltung Iminbasen zu bilden:

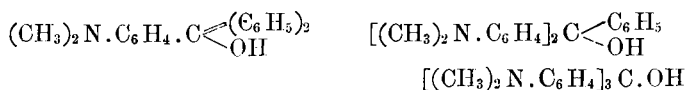


welche sich in Äther mit gelbbrauner Farbe lösen, sich aber leicht polymerisieren und in der monomeren Form sich nicht in analysenreinem Zustande erhalten lassen.

Bei den in der Aminogruppe monosubstituierten, z. B. phenylierten Verbindungen sind ebenfalls die drei farblosen Carbinole bekannt, aber hier ist es auch mit Leichtigkeit gelungen, die um ein Molekül Wasser ärmeren, gefärbten Iminverbindungen in einfacher Form und in analysenreinem Zustande darzustellen:



Im Falle der in der Aminogruppe zweimal substituierten, z. B. methylierten Verbindungen:

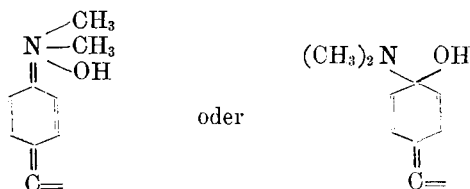


¹⁾ Diese Berichte **37**, 2848 [1904].

wurden bis jetzt nur die farblosen Carbinolbasen isoliert; jedoch ist die Existenz von isomeren, gefärbten Chinonimoniumbasen durch die Arbeiten von Hantzsch und Osswald¹⁾ für die zwei- und dreifach amidierten Verbindungen höchst wahrscheinlich gemacht worden, wenn es diesen Forschern auch nicht gelang, dieselben in festem, reinem Zustande zu erhalten.

Im folgenden soll zunächst ein tertiärer Naphthyl-diphenylmethan-farbstoff beschrieben werden, bei dem die Base sowohl in der farbigen, wie in der ungefärbten Form, in reinem Zustande isoliert und analysiert werden konnte, und hierauf ein sekundärer, bei welchem Carbinol und Imidform rein erhalten werden konnten.

Ob in der gefärbten Base die Gruppierung



enthalten ist (vergl. Gomberg, diese Berichte **40**, 1878 [1907]), wollen wir unerörtert lassen.

Der Einfachheit wegen werden wir im Laufe dieser Arbeit die erstere Formulierung verwenden.

Naphthoblau. (Hexamethyltriamido-diphenylnaphthylcarbinol).

Mit diesem Namen wollen wir den Farbstoff aus Michlerschem Keton und Dimethyl- α -naphthylamin bezeichnen, der im D. R.-P. Nr. 27789 [1883] der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben, aber anscheinend weder in den Handel gekommen, noch wissenschaftlich untersucht worden ist.

Die Darstellung wurde nach der Vorschrift des Patents ausgeführt (Friedländer, Bd. I, S. 83).

Je 10 g Michlersches Keton, 25 g Dimethyl- α -naphthylamin und 7.5 g Phosphoroxchlorid wurden vermischt, einige Stunden sich selbst überlassen und hierauf etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die tiefblaue Schmelze wurde unter Salzsäurezusatz in Wasser gelöst, mit Natronlauge gefällt und das überschüssige Dimethylnaphthylamin mit Wasserdampf übergetrieben. Die Farbbase wurde abfiltriert, in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und wiederum mit Alkali gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein rotviolett gefärbtes, amorphes Pulver.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 280 [1900].

Eine andere Darstellungsmethode des Naphthoblaus ist die folgende: Je 20 g Michlersches Keton, 20 g Dimethyl- α -naphthylamin und 40 ccm Benzol wurden vermisch, mit 16 g Phosphoroxychlorid versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen; hierauf wurde etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes wurde das Benzol abgegossen und die Weiterverarbeitung wie bei der ersten Darstellungsmethode ausgeführt. Das Resultat ist das Gleiche.

Der Vorteil dieser Darstellungsweise des Naphthoblaus liegt darin, daß man den Verbrauch an Dimethyl- α -naphthylamin auf die Hälfte reduziert.

Löst man die trockne Base in siedendem Xylol auf, so krystallisiert sie nach einiger Zeit in dunkelgrün schimmernden Krystallen, die bei 260—261° schmelzen. In Äther löst sie sich mit dunzelbraunroter Farbe, ebenso in Xylol; die alkoholische Lösung ist dagegen rotviolett.

Schüttelt man die ätherische oder benzolische Lösung mit eiskalter verdünnter Säure, so färbt dieselbe sich sofort blau.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.1368 g Sbst.: 0.3951 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — II. 0.1642 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.1092 g H₂O. — III. 0.1356 g Sbst.: 0.3906 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — IV. 0.1352 g Sbst.: 0.3896 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — V. 0.1532 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 744 mm).

Hieraus berechnet sich die Formel C₂₉H₃₃N₃O.

Ber.	Gef.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 79.27.	78.77,	78.98,	78.57,	78.59,	—
H 7.52.	7.07,	7.39,	6.83,	7.34,	—
N 9.57.	—	—,	—,	—,	9.36.

Die Substanz ist außerordentlich schwer verbrennlich, so daß die Zahlen etwas hinter der Theorie zurückstehen.

Wenn man, statt die Farbbase in Xylol zu lösen, sie durch Extrahieren mit absolutem Äther in Lösung bringt, so krystallisiert sie aus demselben in schwachroten Nadelchen, die viel niedriger als die aus Xylol ausgeschiedenen grünen Krystalle schmelzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren bekommt man sie schließlich ganz weiß. In Äther lösen sie sich alsdann farblos auf.

Der Schmelzpunkt liegt bei 153°, also um mehr als 100° niedriger als der des gefärbten Isomeren. Wenn man die ätherische Lösung mit verdünnter Säure schüttelt, so färbt sich diese uur schwach und nimmt erst beim Erwärmen die intensive blaue Färbung an.

Bei der Analyse wurden die gleichen Resultate wie für die gefärbte Base erhalten.

I. 0.1574 Sbst.: 0.4544 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — II. 0.1668 g Sbst. 0.4822 g CO₂, 0.1119 g H₂O. — III. 0.1532 g Sbst.: 0.4454 g CO₂, 0.1056 g H₂O. — IV. 0.1500 g Sbst.: 11.9 ccm N (13°, 733 mm). — V. 0.1716 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 727 mm).

Ber.	Gef.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 79.27.	78.93,	78.84,	79.29,	—	—
H 7.52.	7.24,	7.45,	7.66,	—	—
N 9.57.	—,	—,	—,	9.13,	9.15.

Die Salze des Naphthoblaus sind in Wasser außerordentlich leicht löslich und unterscheiden sich in dieser Beziehung scharf von den entsprechenden Derivaten der Farbstoffe aus Michlerschem Keton und Dimethyl- α -naphthylamin, welche sehr schwer löslich sind; dagegen zeigen die Nuancen auf Seide, Wolle und tannierter Baumwolle nur geringe Unterschiede; sie liegen zwischen denjenigen des Viktoriablaus R und B.

Durch Reduktion des Naphthoblaus erhält man eine Leukobase, welche weiß, bei 172° schmelzende Nadeln bildet.

Dieselbe Verbindung wird auch durch Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol und Dimethyl- α -naphthylamin nach dem bekannten Verfahren erhalten.

Die Analyse ergab:

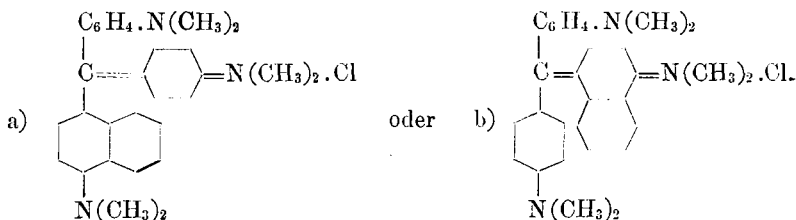
I. 0.1725 g Sbst.: 0.5183 g CO₂, 0.1223 g H₂O. — II. 0.2257 g Sbst.: 21.2 ccm N (29°, 746 mm). — III. 0.1646 g Sbst.: 14.7 ccm N (15°, 740 mm).

C₂₉H₃₃N₃. Ber. C 82.27, H 7.80, N 10.03.

Gef. » 82.11, » 7.88, » 10.05, 10.18.

Durch Oxydation mit Chloranil in essigsaurer, alkoholischer Lösung erhält man den Farbstoff.

Für das Naphthoblau sind zwei Konstitutionsformeln möglich, je nachdem die chinoide Bindung im Benzol- oder Naphthalinkern angenommen wird, nämlich:



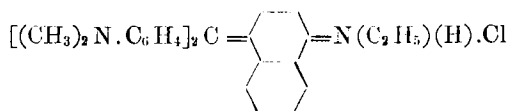
Durch 3-tägiges Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure und 3 Teile Wasser) zerfällt der Farbstoff glatt in Michlers Keton und Dimethyl- α -naphthylamin, wodurch die Formel b) bewiesen

wird, da man doch wohl berechtigt ist, anzunehmen, daß die Spaltung am chinoiden Kern stattfindet.

Viktoriablau R; Neu-viktoriablau¹⁾.

(Monoäthyltetramethyltriamido-naphthylidiphenylcarbinol.)

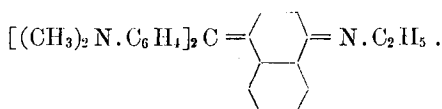
Unter diesem Namen befindet sich ein Farbstoff im Handel, der durch Einwirkung von Monoäthyl- α -naphthylamin auf Michlers Keton erhalten wird, und auch durch Oxydation der entsprechenden Leukobase dargestellt werden kann. Das Chlorhydrat des Farbstoffes krystallisiert in prachtvollen grünen Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Konstitution des Farbstoffes kann zweifellos durch die Formel



ausgedrückt werden, denn beim 3-tägigen Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure und 3 Teile Wasser) zerfällt er glatt in Michlersches Keton und Monoäthyl- α -naphthylamin.

Bei dieser Verbindung läßt sich die Base nach Belieben in der gefärbten oder farblosen Form erhalten. Dieselben sind aber nicht isomer, sondern die gefärbte enthält, wie die Analyse zeigt, ein Molekül Wasser weniger, als die farblose. Durch Erhitzen geht die farblose Form in die gefärbte über, und umgekehrt läßt sich aus der gefärbten durch Wasserzufuhr die farblose wiedererhalten.

Die gefärbte Imid-Base, der nur die Konstitution



zukommen kann, entsteht als rotbrauner Niederschlag, wenn man die heiße Lösung des Farbstoffes in Wasser und Essigsäure (letztere, um die Löslichkeit zu erhöhen) in überschüssige Kalilauge einfließen läßt. Direkt krystallinisch wird der Körper erhalten, wenn man die heiße alkoholische Lösung mit Kalilauge tropfenweise versetzt, mit Eis abkühlt und den Niederschlag sofort absaugt. Das Rohprodukt schmilzt bei 189—190°; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus reinem Äther steigt der Schmelzpunkt auf 192.5°. Die ätherische Lösung ist intensiv orangegeb.

¹⁾ Schultz-Julius, Tabellarische Übersicht der künstlichen Farbstoffe. 4. Auflage, No. 462.

I. 0.1008 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — II. 0.1122 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — III. 0.1497 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 747 mm). — IV. 0.1671 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 742 mm).

C₂₃H₃₁N₃. Ber. C 82.66, H 7.36, N 9.97.

Gef. » 82.68, 82.55, » 7.40, 7.33, » 10.13, 10.16.

Läßt man die heiße Lösung des Farbstoffes in überschüssiges Ammoniak einfließen und kocht auf freiem Feuer, so wird der zuerst gefärbte Niederschlag nach und nach grau. Dasselbe Resultat erzielt man, wenn man die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung über Nacht stehen läßt. Das Rohprodukt löst sich in Äther mit gelber Farbe — ein Zeichen, daß auch noch etwas Imidbase vorhanden ist, aber aus der Lösung krystallisieren weiße Nadeln aus, die sich in Äther, Benzol usw. farblos lösen.

Die Analyse zeigte, daß diese Verbindung ein Molekel Wasser mehr enthält, als die gefärbte, also auf die Formel des Carbinols stimmt.

I. 0.1544 g Sbst.: 0.4491 g CO₂, 0.1065 g H₂O. — II. 0.1040 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — III. 0.1405 g Sbst.: 11.7 ccm N (17°, 738 mm).

C₂₉H₃₃N₃O. Ber. C 79.27, — H 7.52, — N 9.57.

Gef. » 79.30, 79.51, » 7.70, 7.69, » 9.52.

Infolge beginnender Anhydrierung ist der Schmelzpunkt der Base nicht genau bestimmbar. Bei langsamem Erhitzen tritt bei 150° eine Rotfärbung ein, die immer intensiver wird, bis die Substanz zwischen 159° und 162° schmilzt. Wird das Bad aber auf 160° vorgewärmt, so findet man den Schmelzpunkt bei 167—170°.

Wie schon bemerkt, tritt beim Schmelzen, d. h. bei ca. 160° Rotfärbung ein, und das geschmolzene Produkt löst sich in Äther mit gelber Farbe — ein Zeichen, daß Imid gebildet ist.

Eine glatte Überführung des Carbinols in das Imid wurde in folgender Weise erzielt: 1 g Carbinol wurde in 200 ccm reines, säurefreies Glycerin eingetragen und die Masse auf dem Drahtnetz etwa 5 Minuten bis zum beginnenden Sieden erhitzt. In der Kälte war die Flüssigkeit farblos, in der Hitze färbte sie sich blau. Sie wurde nun filtriert und mit ein paar Tropfen Kalilauge versetzt, wodurch die Blaufärbung verschwand und hierauf in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Base löste sich in Äther mit braunroter Farbe und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 187°. Sie war also reines Imid. Eine Mischprobe mit dem analysierten Imid zeigte den Schmelzpunkt von 187—189°.

Monoäthyltetramethyltriamido-naphthyldiphenyl-
carbinol-methyläther.

5 g salzsaures Farbsalz werden in einem Überschuß von Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 200 ccm Natriummethylat

(5-prozentig) versetzt. Die Lösung färbt sich blauviolett, und beim Stehenlassen in der Kälte scheidet sich der Methyläther fast farblos krystallinisch ab. Beim Erhitzen geht die Abscheidung rascher vor sich.

Die Substanz, aus Benzol und Ligroin mehrmals umkrystallisiert, wird in farblosen, büschelförmig verwachsenen Nadelchen erhalten, die scharf bei 178° schmelzen. Eine Mischprobe mit dem entsprechenden Carbinol schmilzt bei 160°.

In Methylalkohol, Äther und Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich, leichter in Benzol, Toluol usw. Durch verdünnte Säuren wird der Äther verseift unter Rückbildung des Farbsalzes.

0.2343 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{30}H_{35}N_3O$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.41.

Monoäthyltetramethyltriamido-naphthyl-diphenyl-
carbinol-äthyläther.

In die alkoholische (99.8-prozentig) Lösung von 10 g salzsauren Farbsalz werden 40 ccm Natriumäthylatlösung (5-prozentig) gegossen und das Ganze eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Äthyläthers krystallinisch ab; der Rest wird mit Wasser ausgefällt.

Das Produkt wird aus Äther mehrere Mal umkrystallisiert und so in kugeligen Krystallgebilden erhalten, die schwach gelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 153°, während das Carbinol bei ca. 167—170° schmilzt.

0.2468 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{31}H_{37}N_3O_1$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.07.

Eine Mischprobe mit dem Carbinol schmilzt bei 147°, wodurch also die Verschiedenheit der beiden Körper bestätigt wird.

Mülhausen i/E., Chemieschule.

108. E. Molinari: Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen.

(Erwiderung an C. Harries.)

(Eingegangen am 11. Januar 1908.)

Im 18. Heft der »Berichte« vom letzten Jahre (S. 4905) kommt Hr. Harries auf meine Mitteilung: »Neue allgemeine Reaktion zur Unterscheidung mehrfacher Bindungen in den ungesättigten Verbindungen der aromatischen und der Fettreihe«¹⁾ zurück. Wenn man aus den Angriffen den Kern herauschält, so findet man Resultate, die

¹⁾ Diese Berichte 40, 4154 [1907].