

Durch die Beibringung eines möglichst umfangreichen Versuchsmaterials wäre zu erweisen, inwieweit das Erfordernis mehrerer Indicatoren zur Basentitration durch das Methylrot pro praxi in Wegfall gebracht werden könnte.

Marburg. Pharm.-chem. Institut.

610. E. Noelting und K. Philipp: Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbbasen.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 6. November 1908.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von uns in diesen Berichten **41**, 579—585 [1908] veröffentlichten Untersuchungen. Es ist also nicht notwendig, weitere theoretische Erörterungen vorauszuschicken, sondern wir können sogleich zur Beschreibung unserer Versuche übergehen.

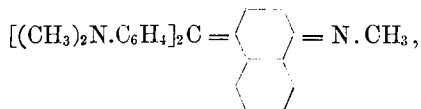
Farbstoff aus Michlerschem Keton und Monomethyl- α -naphthylamin.

Pentamethyltri-amido-naphthyldiphenylcarbinol.

Die Darstellung des Farbstoffs wird in bekannter Weise ausgeführt. Das Chlorhydrat sowie auch die Leukobase sind bereits früher ¹⁾ beschrieben worden. Das Chlorhydrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus und unterscheidet sich in dieser Beziehung sehr deutlich von dem Dimethylnaphthylaminderivat, dessen Salze sehr leicht löslich sind ²⁾.

Wie bei dem Äthylderivat (S. 583) erhält man auch hier nach Belieben das Carbinol oder die Imidbase, je nach der Arbeitsweise, und kann die eine Form nach Wunsch in die andere überführen.

Zur Darstellung der Imidbase,



wird der in heißem Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöste Farbstoff mit Natronlauge gefällt und der rotbraune Niederschlag aus

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1912 [1904].

²⁾ Diese Berichte **41**, 580 [1908].

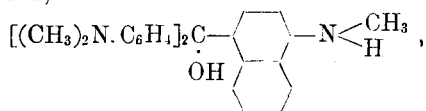
Äther umkrystallisiert. Man erhält so rotbraune Blättchen, welche bei 195—196° schmelzen und sich mit gelber Farbe in Äther lösen.

0.1206 g Sbst.: 0.364 g CO₂, 0.074 g H₂O.

C₂₈H₂₉N₃. Ber. C 82.55, H 7.12.

Gef. » 82.31, » 6.83.

Das Carbinol,



wird erhalten, indem man die heiße Lösung des Farbstoffs mit Ammoniak im Überschuß versetzt und noch etwa 2 Stunden im Sieden erhält, unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak. Der zuerst braune Niederschlag wird heller und schließlich grau, Man läßt den Kolben verschlossen über Nacht stehen, filtriert und nimmt den Niederschlag mit Äther auf. Aus der noch gelb gefärbten Lösung scheiden sich gelbliche Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren farblos erhalten werden. Sie sind in Äther ziemlich schwer, in Benzol und Toluol leicht löslich, und schmelzen bei 171—172°.

Die Eigenschaften sowohl wie die Analyse zeigen, daß hier das Carbinol vorliegt.

0.1892 g Sbst.: 0.549 g CO₂, 0.1234 g H₂O.

C₂₈H₃₁N₃O. Ber. C 73.08, H 7.29.

Gef. » 78.93, » 7.23.

Die Umwandlung des Carbinols in das Imid wird in derselben Weise wie bei dem Äthylderivat (S. 584), durch Erhitzen in Glycerin unter Zusatz von ein paar Tropfen Kalilauge bewerkstelligt. Die durch Wasser gefällte, einmal aus Äther krystallisierte Substanz schmolz bei 192°, die Mischprobe mit reinem Imid bei 194°. Umgekehrt läßt sich das Imid ebenfalls in das Carbinol verwandeln, wenn man seine Lösung in 40—50-prozentigem Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak oder Kalilauge etwa 1 Stunde lang kocht, alsdann in Wasser gießt und durch Zusatz von Kochsalz die Base fällt. Durch Umkrystallisieren wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 170° schmelzen. Die Mischprobe mit reinem Carbinol zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Krystallviolett (Hexamethyltri-amido-triphenylcarbinol).

Fügt man zu einer kalten Lösung von Krystallviolett einen großen Überschuß Kalilauge, schüttelt sofort mit Äther aus, trocknet und destilliert rasch die dunkel orange-gelb gefärbte ätherische Lösung, so erhält man rotbraune Krystalle, die bei ca. 191—194° schmelzen. Sie lösen sich, frisch dargestellt, in Äther, Benzol usw., mit Orangen-

farbe; die ätherische oder benzolische Lösung, mit verdünnten Säuren geschüttelt, färbt diese letzteren sofort, indem sie selbst entfärbt wird. Man hat hier zweifellos die chinoide Form in den Händen. Als wir aber die Verbindung, um sie zur Analyse vorzubereiten, im Vakuum-exsiccator einige Tage stehen gelassen hatten, war sie in die Carbinolform übergegangen. Die Krystalle hatten noch dasselbe Ansehen, waren an der Oberfläche rotbraun geblieben, schmolzen aber jetzt bei 182°, lösten sich farblos in Benzol und Äther, gingen aus diesen Lösungen in verdünnte Säuren über unter sehr schwacher Färbung, die erst beim Erwärmen intensiv wurde, kurz, erwiesen sich in jeder Beziehung als mit dem bekannten Hexamethyltriamido-triphenylcarbinol identisch.

Läßt man die orangegelbe ätherische Lösung stehen, so entfärbt sie sich nach und nach, und das viel schwerer lösliche, farblose Carbinol krystallisiert aus. Die rotbraune Verbindung ist schon vor langer Zeit von Wichelhaus¹⁾ erhalten worden, der den Schmelzpunkt zu 195° angibt. Über den Schmelzpunkt des weißen Körpers, den zahlreiche Chemiker in den Händen gehabt haben, scheint in der Literatur keine Angabe vorhanden zu sein. Wir fanden ihn, wie erwähnt, bei 182°.

Sehr schnell bildet sich das farblose Carbinol beim Versetzen der Lösung des Krystallvioletts mit Ammoniak. Das verschiedene Verhalten der fixen Alkalien und des Ammoniaks eignet sich sehr gut als Vorlesungsversuch.

Malachitgrün (Tetramethyltriamido-triphenylcarbinol).

Wie schon Hantzsch und Osswald²⁾ hervorgehoben haben, geht hier die Umwandlung der chinoiden Base in das Carbinol mit viel größerer Geschwindigkeit vor sich, als beim Krystallviolett. Ammoniak wirkt gleichfalls viel schneller entfärbend, als Kali oder Natron. Wird die mit letzterem unter Eiskühlung versetzte Lösung sofort ausgeäthert, so färbt sich der Äther intensiv gelb und hinterläßt nach dem Eindampfen eine gelbe, sirupartige Masse, während das Carbinol prächtig krystallisiert. Läßt man die ätherische Lösung stehen, so entfärbt sie sich nach und nach, und beim Verdunsten erhält man das Carbinol. Wenn in dem nicht amidierten Kern des Malachitgrüns sich ein Substituent in *o*-Stellung befindet, so entfärbt sich die gelbe Lösung der chinoiden Base außerordentlich viel langsamer. *o*-Substitution scheint also dem Übergang der gefärbten Base in das farblose Carbinol entgegenzuwirken, eine Tatsache, welche die

¹⁾ Diese Berichte **19**, 109 [1886].

²⁾ Diese Berichte **33**, 284 [1900].

größere Alkali- und Seifenbeständigkeit, der orthosubstituierten Triphenylmethanfarbstoffe erklärt.

Es ist uns aber bis jetzt noch nicht gelungen, die gefärbten Basen in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Bei Versuchen, die gefärbte Base aus dem *o*-Chlor-malachitgrün, Setoglaurin von R. Geigy & Co. in Basel, D. R. P. 94126, 22. 5. 1896, zu isolieren, erhielten wir nur das Carbinol rein. Da über dieses keine Angaben in der Literatur vorliegen, möge es hier kurz beschrieben werden. Versetzt man eine Lösung von Setoglaurin in Wasser und Essigsäure mit Ammoniak in der Kälte und läßt zwei Tage stehen, so hat sich ein gelblicher Niederschlag abgeschieden, der sich in Äther mit nur schwach gelblicher Farbe löst. Durch Umkrystallisieren bilden sich dabei Krystalle von schwach gelber Farbe, welche bei 155° schmelzen und sich in Äther mit nur ganz schwach gelber Farbe lösen.

0.1712 g Sbst.: 0.457 g CO₂, 0.105 g H₂O.

C₂₃H₂₅ClN₂O. Ber. C 72.54, H 6.57.

Gef. » 72.80, » 6.81.

Fällt man die eiskalte Lösung des Farbstoffs mit Kalilauge, so erhält man einen roten Niederschlag, der mit rotbrauner Farbe von Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung, mit verdünnter Säure geschüttelt, teilt letzterer eine rotviolette Farbe mit, die bald in Blau übergeht. Aus der ätherischen Lösung des Carbinols nimmt Säure dagegen dasselbe zunächst fast farblos auf; nach einiger Zeit in der Kälte, schnell in der Wärme färbt sich die Flüssigkeit blau.

Die Versuche zur Reindarstellung der gefärbten Basen sollen fortgesetzt werden.

Versetzt man in der Kälte eine methylalkoholische Lösung des Setoglaurins mit Natriummethylat, läßt über Nacht stehen, so ist die Farbe der ursprünglich braunen Lösung in orange übergegangen, und durch Wasserzusatz fällt ein gelber Körper aus. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man schwach gelbe Krystalle, welche bei 138° schmelzen, also erheblich niedriger als das Carbinol. Der Arbeitsweise nach erschien es wahrscheinlich, daß hier der Methyl-

äther $C \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \swarrow \searrow \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH})_2 \\ \swarrow \searrow \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ vorläge, was auch durch die Analyse

bestätigt wurde.

0.160 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 748 mm).

C₂₄H₂₇ClN₂O. Ber. N 7.1. Gef. N 7.27.

Mülhausen i. E., Chemieschule.