

Acceptor zu wirken, nur langsam fortgeschafft werden. Entfernt ein anderer, leicht oxydabler Körper, z. B. Phenanthrenchinon, die  $RO_2$ -Moleküle rasch, so erklärt sich aus der nun erfolgenden Verschiebung des Sauerstoffgleichgewichtes die Beschleunigung der Gesamtreaktion. Eine Molekülzusammenlagerung bei der Sekundärreaktion erscheint auch hier besonders bei Zuhilfenahme von Partialvalenzen verständlich.

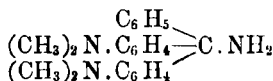
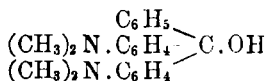
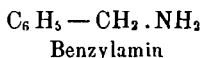
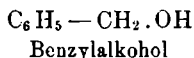
Wien, Oktober 1912. Photochemisches Laboratorium der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt.

### 377. Victor Villiger und Eduard Kopetschni: Über die Farbbasen der Triphenylmethan-Gruppe.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Badischen Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 26. August 1912.)

Vor einigen Jahren machten die HHrn. Dr. Schraube und Dr. Schönholzer in der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Beobachtung, daß die Farbbase des Bittermandelölgrüns, wenn man zu ihrer Darstellung aus den Farbsalzen Ammoniak anwendet, ammoniakhaltig ist. Eine eingehendere Verfolgung dieser Beobachtung führte uns zu dem Resultat, daß diese »ammoniakhaltige Base« einem Verbindungstypus angehört, welcher anscheinend bisher vollständig übersehen worden ist, obwohl seine Repräsentanten aus allen Farbstoffen der Triphenylmethan-Gruppe mit der größten Leichtigkeit zu erhalten sind. Es stellte sich nämlich heraus, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf diese Farbstoffe keineswegs, wie man bisher als selbstverständlich annahm, Verbindungen vom Typus des Triphenylcarbinols entstehen, sondern — je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger ausschließlich — Amine, welche zu den erwarteten Carbinolen in demselben Verhältnis stehen wie etwa das Benzylamin zum Benzylalkohol:



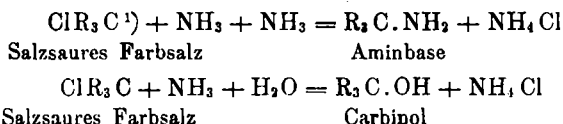
Carbinol des Bittermandelölgrüns

Aminbase des Bittermandelölgrüns.

Diese Aminbasen, als deren Muttersubstanz das zuerst von Elbs<sup>1)</sup> aus Triphenylbrommethan mit Ammoniak dargestellte Tri-

<sup>1)</sup> B. 16, 1276 [1883].

phenylmethyl-amin,  $(C_6H_5)_2C-NH_2$ , zu betrachten ist, entstehen in manchen Fällen überraschend leicht. Fällt man beispielsweise die Farbbase des Bittermandelölgrüns aus der 1-prozentigen Lösung ihres Farbsalzes mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Ammoniak aus, so besteht der erhaltene Niederschlag zu 75–80% aus der eben formulierten Aminbase und nur zu 20–25% aus dem Carbinol. Die Reaktion verläuft also trotz der Anwendung so großer Verdünnung überwiegend im Sinne der ersten der beiden folgenden Gleichungen und nur in geringem Betrage im Sinne der zweiten:



Das Resultat des eben geschilderten Versuchs zeigt ohne weiteres den Weg, den man zur Gewinnung ganz reiner Aminbase zu gehen hat. Es ist dazu offenbar nur nötig, die schädliche Wirkung des Wassers durch Anwendung höherer Konzentration möglichst herabzusetzen oder, noch besser, unter gänzlichem Ausschluß von Wasser zu arbeiten. In der Tat erhält man die Base denn auch in etwa 90-prozentiger Form, also mit nur 10% Carbinol verunreinigt, wenn man die 10-prozentige Lösung des Bittermandelölgrüns in überschüssiges Ammoniak eintropfen läßt, und man erhält sie praktisch rein, wenn man das Farbsalz in fester Form — man kann dazu das käufliche Oxalat anwenden — unter Verreiben in 20-prozentiges Ammoniak einträgt, oder endlich, wenn man auf die Chloroformlösung des salzsauren Farbsalzes gasförmiges Ammoniak einwirken läßt.

Wie zu erwarten war, verhalten sich die anderen Farbstoffe der Triphenylmethan-Gruppe gegenüber Ammoniak dem Bittermandelölgrün analog. Wir haben dies speziell beim Krystallviolett und beim Parafuchsin nachgewiesen, und man ist daher wohl zu der Annahme berechtigt, daß sämtliche Farbstoffe der Gruppe unter geeigneten Bedingungen zur Bildung von Aminbasen befähigt sind.

Andererseits wirken auch die primären Amine in derselben Weise wie Ammoniak auf die Triphenylmethan-Farbstoffe ein; man erhält z. B. aus Bittermandelölgrün mit Anilin ein Anilid der Konstitution  $R_3C.NH.C_6H_5$  <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Raumersparnis wegen ist für die aromatischen Reste das Zeichen R gesetzt.

<sup>2)</sup> Die dieser Verbindung entsprechenden Anilide des Diphenylamingrüns von Meldola und des Anilinblaus sind schon von Baeyer und Villiger (B. 37, 2867 und 2871 [1904]) dargestellt, aber nur in sirupöser Form erhalten und deswegen nicht näher untersucht worden.

In der Literatur ist mehrfach — z. B. von Hugo Weil<sup>1)</sup> — auf die Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens der Triphenylmethanfarbstoffe bezw. ihrer Carbinole mit demjenigen der Aldehyde hingewiesen worden. In der Tat geben diese Farbstoffe mit den meisten Substanzen, welche als typische Aldehydeagenzien bekannt sind, wohl charakterisierte Verbindungen, wie man aus folgender Aufzählung ersieht: Cyanwasserstoff (Hydrocyan-rosanilin), schweflige Säure oder Alkalisulfit (fuchsin-schweflige Säure), Hydroxylamin und Phenylhydrazin (Verbindungen der Bittermandelölgrün-Reihe<sup>2)</sup>, Schwefelwasserstoff (Carbthiole aus Bittermandelölgrün und Krystallviolett<sup>3)</sup>).

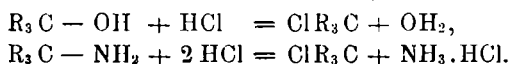
Auch das Ammoniak und die primären Amine sind, wie man weiß, typische Aldehydeagenzien, und die Tatsache, daß auch sie befähigt sind, mit den Triphenylmethan-Farbstoffen unter Bildung gut charakterisierter Verbindungen zu reagieren, stellt sich bei dieser Betrachtungsweise als etwas ganz natürliches und selbstverständliches heraus.

#### Eigenschaften und Analyse der Aminbasen.

Die Aminbasen der Triphenylmethan-Farbstoffe sind in ihren physikalischen Eigenschaften den entsprechenden Carbinolen außerordentlich ähnlich; sie sind farblose, in der Mehrzahl leicht krystallisierende Verbindungen und weichen in Löslichkeit und Schmelzpunkt nicht sehr erheblich von den Carbinolen ab.

Auch ihr chemisches Verhalten ist demjenigen der Carbinole durchaus analog. Wie diese sind sie gegen neutrale Lösungsmittel beständig, ebenso vertragen sie die Behandlung mit alkalischen Mitteln, z. B. kurzes Kochen mit alkoholischer Natronlauge ohne Veränderung und ohne daß Ammoniak abgespalten würde.

Bei der Einwirkung von Säuren erleiden sie mit derselben Leichtigkeit unter Abspaltung von Ammoniak Rückverwandlung in den Farbstoff, wie dies die Carbinole unter Abspaltung von Wasser tun:



Carbinol bezw. Aminbase                      Farbsalz

Genau entsprechend verhalten sich die Verbindungen mit primären Aminen, z. B. die Anilide der Triphenylmethan-Farbstoffe.

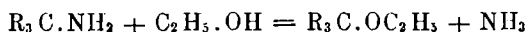
Die Unterscheidung der Aminbasen von den Carbinolen ist, wie man sieht, auf den ersten Blick nicht ganz leicht. Es war deshalb erwünscht, eine Methode für die qualitative und quantitative Bestim-

<sup>1)</sup> B. 28, 210 [1895].    <sup>2)</sup> H. Weil, l. c.

<sup>3)</sup> Lambrecht und Weil, B. 38, 276 [1905].

mung' des durch Säuren abspaltbaren Ammoniaks zu besitzen. Der nächstliegende Weg zur Erreichung dieses Zieles — Erwärmen der Base mit überschüssiger Säure, darauffolgendes Übersättigen mit Natronlauge, Destillation des Ammoniaks mit Wasserdampf und Bestimmung im Destillat durch Titration — versagt aus leicht ersichtlichen Gründen. Macht man nämlich die durch Einwirkung von Säure erhaltene, Farbstoff und Ammoniumsalz enthaltende Lösung mit Natronlauge alkalisch, so verbindet sich das hierbei freiwerdende Ammoniak ganz oder zum größten Teil wieder mit dem Farbstoff und entzieht sich hierdurch der Beobachtung. Dieser Umstand mag wohl der Grund sein, weshalb die Aminbasen der Triphenylmethan-Farbstoffe so lange Zeit unbeachtet geblieben sind, obwohl sie sich, wie leicht einzusehen, schon in den Händen zahlreicher Chemiker befunden haben müssen.

Eine zuverlässige Methode für den qualitativen Nachweis und für die quantitative Bestimmung des Ammoniaks ergab sich aus der Beobachtung, daß Alkohol (Methyl- und Äthylalkohol eignen sich hierfür gleich gut) bei Siedetemperatur imstande ist, aus den Aminbasen das Ammoniak quantitativ auszutreiben, wobei sich nach der Gleichung:

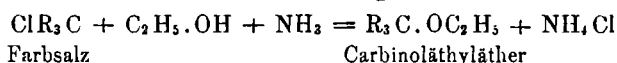


der Alkyläther des entsprechenden Carbinols bildet.

Was den Mechanismus dieser auf den ersten Blick schwer verständlichen Reaktion betrifft, so hat die nähere Untersuchung ergeben, daß es nicht der Alkohol an sich ist, der mit der Aminbase im Sinne dieser Gleichung reagiert, sondern daß hierzu die Gegenwart einer wenn auch geringen Menge Säure, wie sie der gewöhnliche Alkohol stets enthält, notwendig ist. Man kann sich von der Richtigkeit des eben Gesagten leicht durch folgenden Versuch überzeugen: Übergießt man die mittels Ammoniaks dargestellte Base des Bittermandelölgrüns mit einem Alkohol, dem zur Neutralisierung der darin enthaltenen Säure eine Spur Natronlauge zugesetzt worden ist, so erhält man eine farblose Lösung, und beim Erhitzen entweicht keine Spur von Ammoniak. Verwendet man dagegen zu diesem Versuch den gewöhnlichen nicht neutralisierten Alkohol, so ist die entstehende Lösung grün gefärbt<sup>1)</sup>, und beim Erwärmen macht sich die Gegenwart von Ammoniak alsbald bemerkbar. Die hierbei verlaufenden Reaktionen sind offenbar folgendermaßen zu deuten: Die kleine im Alkohol enthaltene Menge Säure erzeugt, wie die Farbe beweist, etwas Farbsalz.

<sup>1)</sup> Sollte dies nicht der Fall sein, so hat man eine Spur Säure — wenige Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure genügen — zuzusetzen.

Dabei muß eine äquivalente kleine Quantität Ammoniumsalz entstehen. Aus letzterem wird durch die Gegenwart der in der Farbbase enthaltenen Dimethylamino-Gruppen Ammoniak in Freiheit gesetzt, welches nun in bekannter Weise<sup>1)</sup> im Verein mit dem Alkohol auf das Farbsalz im Sinne der Gleichung:



einwirkt. Das hierbei gebildete Ammoniumsalz wird abermals durch die Dimethylamino-Gruppen zerlegt, und beim Erwärmen entweicht nun mit den Alkoholdämpfen die gerade in Freiheit befindliche Menge Ammoniak. Dadurch wird eine äquivalente Quantität Säure wieder disponibel und das Spiel beginnt von vorne: Das Endresultat ist, daß die Aminogruppe vollständig durch den Alkoxyrest ersetzt wird und das gesamte abgespaltene Ammoniak sich im Destillat vorfindet. Die die Abspaltung des Ammoniaks vermittelnde Säure spielt, wie man sieht, bei dieser Reihe von Reaktionen lediglich die Rolle eines Katalysators.

Die Methode der quantitativen Bestimmung des durch Säuren abspaltbaren Ammoniaks ergibt sich aus dem Gesagten von selbst:

Man übergießt die abgewogene Aminbase mit Alkohol, gibt sicherheits halber einige Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure hinzu — die Lösung muß jetzt die Farbe des entsprechenden Farbsalzes angenommen haben —, destilliert langsam den größten Teil des Alkohols über<sup>2)</sup>, wobei man unter Beobachtung der bekannten Kautelen das Übergehende in titrierter Schwefelsäure auf fängt, und titriert zum Schluß den Inhalt der Vorlage mit Natronlauge und Methylorange zurück, nachdem man zweckmäßig zur Erzielung eines schärferen Farbumschlages den größten Teil des Alkohols durch Destillation entfernt hat.

Ebenso einfach gestaltet sich die Bestimmung des durch Säuren abspaltbaren Anilins in den Aniliden: Man kocht diese einige Zeit am Rückflußkühler mit schwach angesäuertem Alkohol, behandelt die

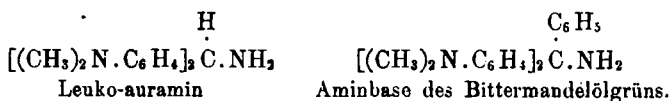
<sup>1)</sup> Bekanntlich erhält man beim Zusatz von alkoholischer Alkalilauge zu der alkoholischen Lösung eines Triphenylmethan-Farbstoffes nicht das Carbinol dieses Farbstoffes, sondern dessen Äthyläther (Baeyer und Villiger, B. 37, 2863, 2867, 2873 [1904]). Wir haben uns durch einen besonderen Versuch mit Bittermandelölgrün davon überzeugt, daß dies auch bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak an Stelle von alkoholischem Alkali der Fall ist.

<sup>2)</sup> Das Überspritzen kleiner Mengen Farbstoffes, deren Gegenwart im Destillat die Titration ungemein stören würde, kann durch Anwendung eines Glasperlen-Aufsatzes u. dgl. vermieden werden.

Flüssigkeit mit Wasserdampf und bestimmt im Destillat das Anilin durch Titration mit einer Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt.

### Leuko-auramin.

Die Aminbasen der Triphenylmethan-Farbstoffe sind, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, mit dem Leuko-auramin nahe verwandt; man kann z. B. diejenige des Bittermandelölgrüns als ein am zentralen Kohlenstoffatom phenyliertes Leuko-auramin auffassen:

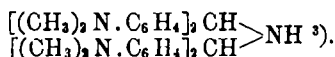


Die beste Stütze für die Richtigkeit der oben entwickelten Anschauung über die Konstitution der Aminbasen mußte daher durch den Nachweis zu erbringen sein, daß das Leuko-auramin sich diesen Verbindungen analog verhält. Die Untersuchung hat ergeben, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Schon Rosenstiehl<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß der von Graebe<sup>2)</sup> beobachtete, beim Behandeln von Leuko-auramin mit Säuren auftretende blaue Farbstoff nichts anderes ist, als das blaue Farbsalz des Michlerschen Hydrols, daß also diese Reaktion von der Abspaltung von Ammoniak aus dem Leuko-auramin-Molekül begleitet sein muß.

In Übereinstimmung mit diesem Befund haben wir festgestellt, daß das Leuko-auramin, nach dem beschriebenen Verfahren mit schwach angesäuertem Alkohol behandelt, die der Theorie entsprechende Menge Ammoniak abgibt und sich dabei in den Alkyläther des Michlerschen Hydrols verwandelt.

Behandelt man umgekehrt ein Farbsalz des Michlerschen Hydrols mit Ammoniak, so sollte analog dem Verhalten der Triphenylmethan-Farbstoffe Leuko-auramin zurückgebildet werden. Bei vorläufigen Versuchen gelang es uns zwar nicht, Leuko-auramin selbst auf diese Weise zu gewinnen, statt dessen erhielten wir das bekannte, um  $\frac{1}{2}$  Molekül Ammoniak ärmere Imin der Konstitution



Wir haben uns mit dieser Konstatierung begnügt, da schon durch die Isolierung des Imins der Nachweis geliefert ist, daß der Ammoniakrest sich mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbindet, wo-

<sup>1)</sup> Bl. [3] 11, 403 [1894].

<sup>2)</sup> B. 20, 3266 [1887].

<sup>3)</sup> Weil, B. 27, 1408 [1894].

durch die Analogie mit dem Verhalten der Triphenylmethan-Farbstoffe hinreichend sichergestellt erscheint.

#### Das Carbinol des Bittermandelölgrüns.

Die Beschreibung des Bittermandelölgrün-carbinols durch seine Entdecker O. Fischer<sup>1)</sup> und Doebner<sup>2)</sup> legte bei der Vergleichung mit den Eigenschaften der Aminbase die Vermutung nahe, daß diese Forscher nicht das reine Carbinol, sondern mit Aminbase verunreinigte Präparate in Händen hatten. Bei Doebners Base ergibt sich dies schon aus der Herstellung, denn er schreibt hierfür ausdrücklich die Anwendung von Ammoniak vor; er findet den Schmelzpunkt der Verbindung bei 132°. O. Fischer verwendet »Alkali«; man konnte also bei seinen Angaben im Zweifel sein, ob sie sich auf das Carbinol oder das Amin beziehen, seine Substanz schmolz »nicht ganz scharf« zwischen 126 und 130°. Diese Erwägungen machten eine erneute experimentelle Bearbeitung des wirklichen Bittermandelölgrün-carbinols notwendig, welche zu folgendem Resultat geführt hat.

Das reine Carbinol läßt sich ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man zu der verdünnten wäßrigen Lösung des Farbstoffes allmählich stark verdünnte Natronlauge oder Sodalösung unter Rühren zutropfen läßt. Zur vollständigen Reinigung kann man die Substanz aus Ligroin oder Äther umkrystallisieren. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man sie in krystallinischen Krusten vom Schmp. 120—122°, aus Äther in mikroskopischen Würfeln, die bei 109—110° schmelzen. Trotz des verschiedenen Schmelzpunktes liegt in beiden Fällen ein und dieselbe chemische Verbindung vor, denn die Analyse beider Präparate ergab dieselben auf die Formel des Carbinols stimmenden Zahlen. Da sich ferner in beiden Fällen beim Trocknen im Vakuum, selbst bei mäßig hoher Temperatur, keine Gewichtsabnahme konstatieren ließ, und man außerdem die beiden Formen beliebig in einander überführen kann, je nachdem man sich zum Umkrystallisieren des Ligroins oder des Äthers bedient, muß man annehmen, daß hier ein Fall von Dimorphie vorliegt, ähnlich demjenigen, wie er von E. und O. Fischer<sup>3)</sup> bei der Leukobase des Bittermandelölgrüns nachgewiesen worden ist.

Die reine Aminbase des Bittermandelölgrüns dagegen bildet, aus Ligroin oder Äther umkrystallisiert, große Tafeln oder Prismen, welche bei 138° schmelzen. Gemische der Aminbase mit dem Car-

<sup>1)</sup> A. 206, 130 [1881].

<sup>2)</sup> A. 217, 251 [1883].

<sup>3)</sup> B. 12, 798 [1879].

binol zeigen keine in die Augen springende Schmelzpunktsdepression, die Mischung schmilzt vielmehr bei einer zwischen den Schmelzpunkten der reinen Substanzen liegenden Temperatur, die um so näher an  $138^{\circ}$  liegt, je mehr in dem Gemisch die Aminbase überwiegt.

Die Vergleichung der Schmelzpunkte der beiden Basen mit den oben zitierten diesbezüglichen älteren Angaben läßt nach dem eben Gesagten ohne weiteres ersehen, daß die Substanz, welche Doebner in Händen hatte, trotz der auf das Carbinol stimmenden Analysenzahlen<sup>1)</sup> zum größten Teil, schätzungsweise zu 80 %, aus der Aminbase bestanden hat, wie nach unseren Erfahrungen bei der von Doebner angewandten Darstellungsart nicht anders zu erwarten war. Aber auch O. Fischers Verbindung kann, wie man sieht, nicht aus dem reinen Carbinol bestanden haben, und man muß annehmen, daß auch er, zum mindesten für die Darstellung desjenigen Präparates, das ihm zur Schmelzpunktsbestimmung diente, Ammoniak angewandt hat.

### Experimenteller Teil.

#### Aminbase des Bittermandelölgrüns. (Tetramethyl-*p*-diamino-triphenylmethyl-amin.)

Versetzt man eine etwa 1-proz. Lösung von 96 g Victoriagrün mit 70 g 20-proz. Ammoniak, so entfärbt sie sich nach kurzem Stehen unter Abscheidung eines amorphen, fast farblosen Pulvers, welches beim darauffolgenden Erwärmen der Flüssigkeit erst zusammenschmilzt und sich dann rasch in eine krystallinische Masse verwandelt. Diese zeigte nach dem Trocknen im Vakuum ohne weitere Reinigung den Schmp.  $130-132^{\circ}$ . Bei der Bestimmung des durch Säuren abspaltbaren Ammoniaks, wozu 2 g der Substanz nach der in der Einleitung beschriebenen Methode mit 250 ccm Alkohol und 0.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure behandelt wurden, gab sie 3.77 % Ammoniak ab, während die Theorie 4.93 % verlangt. Die Substanz bestand also zu 76.5 % aus Aminbase.

Als das Victoriagrün in fester Form unter Verreiben in überschüssiges, wäßriges Ammoniak eingetragen und im übrigen wie oben verfahren wurde, resultierte ein Rohprodukt, welches 4.77 % Ammoniak abspaltete, also bereits 96.8-prozentig war.

<sup>1)</sup> Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Aminbase ist innerhalb der üblichen Versuchsfehlergrenzen derselbe wie derjenige des Carbinols, ein Unterschied zwischen den beiden Substanzen kann sich daher nur in der Stickstoffbestimmung äußern.



Zur Darstellung der Verbindung in ganz reiner Form werden 50 g technische Farbbase durch Behandeln mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser und der nötigen Menge Salzsäure in der Wärme in das salzsaure Farbsalz verwandelt und dieses der wäßrigen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. In die so erhaltene Chloroformlösung leitet man nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen kräftigen Strom von Ammoniak ein, wobei sie sich rasch unter Ausscheidung von Salmiak entfärbt. Die von letzterem abfiltrierte Lösung wird im Vakuum eingeeengt und mit etwas Ligroin versetzt, worauf die Base in guter Ausbeute auskrystallisiert. Zur vollkommenen Reinigung kann man sie aus Äther oder Ligroin umkrystallisieren; in beiden Lösungsmitteln ist sie schwerer löslich als das entsprechende Carbinol; man erhält sie daraus in großen sechsseitigen Krystallen, die bei  $138^{\circ}$  schmelzen. Zur Analyse wurden diese im Vakuum getrocknet.

0.3184 g Sbst.: 0.9380 g  $\text{CO}_2$ , 0.2320 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4682 g Sbst.: 49.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 757 mm). — 2.000 g Sbst.: 57.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure.

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3$ . Ber. C 80.0, H 7.8, N 12.2,  $\text{NH}_3$  4.9.  
Gef. » 80.3, » 8.1, » 12.0, » 4.9.

Beim längeren Erhitzen auf etwa  $110^{\circ}$  zersetzt sich die Substanz unter Braunfärbung und Entwicklung von Ammoniak, dem anscheinend Methylamin beigemischt ist, wie man aus dem Verhalten des entwickelten Gases gegen Platinchlorid schließen muß. Schwach angesauerter Alkohol verwandelt sie bei Siedetemperatur vollständig in den Äthyläther des Bittermandelölgrüncarbinols<sup>1)</sup> (Schmp.  $162$ — $163^{\circ}$ ).

#### Anilid des Bittermandelölgrüns.

(Tetramethyl-*p*-diamino-triphenylmethyl-anilin.)

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man eine Lösung von Victoriagrün in wenig Pyridin mit überschüssigem Anilin, fällt das Produkt aus der nach einigem Stehen nahezu entfärbten Mischung durch Zusatz von viel Äther und befreit das hierbei erhaltene Krystallpulver durch Waschen mit Wasser von beigemengten Salzen.

Bequemer und in besserer Ausbeute läßt sich die Substanz durch 2—3-stündiges Erhitzen von 5 Tln. Bittermandelölgrün-carbinol-methyläther mit 6 Tln. Anilin auf  $135$ — $145^{\circ}$  gewinnen. Hierbei wird der Methoxylrest vollständig durch die Anilingruppe verdrängt. Man fällt aus dem Reaktionsprodukt das Anilid durch Zusatz von Äther und reinigt es durch Vermischen seiner Xylollösung mit Äther, wobei

<sup>1)</sup> O. Fischer, A. 206, 132 [1881].

man es in derben Prismen erhält, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter Zersetzung (Braufärbung) zwischen 187—195° schmelzen und sich in allen Stücken als identisch mit der nach der ersten Methode gewonnenen Substanz erwiesen.

Zur Bestimmung des durch Säuren abspaltbaren Anilins wurden 2 g der Substanz unter Zusatz einiger Tropfen *n.* Schwefelsäure mit etwa 150 ccm Alkohol 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, hierauf so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis kein Anilin mehr übergang und das angesäuerte Destillat mit  $\frac{1}{10}$ -*n.* Natriumnitrit titriert.

0.3040 g Sbst.: 0.9246 g CO<sub>2</sub>, 0.2110 g H<sub>2</sub>O. — 0.3076 g Sbst.: 27.7 ccm N (23°, 750 mm). — 2.000 g Sbst.: 46.3 ccm  $\frac{1}{10}$  *n.* NaNO<sub>2</sub>.

C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 82.7, H 7.4, N 10.0, Anilin 22.1.  
Gef. » 82.9, » 7.8, » 9.9, » 21.5.

### Bittermandelölgrün-carbinol. (Tetramethyl-*p*-diamino-triphenylcarbinol.)

Zu einer Lösung von 96 g Victoriagrün in 10 l Wasser werden innerhalb mehrerer Stunden unter Rühren 600 ccm *n.* Natronlauge<sup>1)</sup> zutropfen gelassen. Der hierbei entstehende, nur schwach grünlich gefärbte amorphe Niederschlag wird beim darauffolgenden Erwärmen mit der Lauge — unter vorübergehendem Zusammenschmelzen, falls das Aufheizen rasch erfolgt — leicht krystallinisch und verhält sich in dieser Hinsicht genau wie der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag der Aminbase.

Zur vollkommenen Reinigung kann man das Carbinol aus Ligroin, Äther, Toluol oder Xylol umkrystallisieren. Aus ersterem Lösungsmittel erhält man es in krustenförmig verwachsenen, undeutlich ausgebildeten Krystallaggregaten vom Schmp. 120—122°, aus Äther, worin es leicht löslich ist, in mikroskopischen Würfeln, die bei 109—110° schmelzen. Ungefähr denselben Schmelzpunkt ca. 109° zeigen die größeren quadratischen Tafeln oder Würfel, welche man durch Krystallisation aus Toluol oder Xylol gewinnt. Das zuletzt genannte Lösungsmittel eignet sich zur Erzielung großer, regelmäßig ausgebildeter Krystallindividuen besonders gut, indessen halten die so gewonnenen Krystalle ebenso wie diejenigen aus Toluol das Krystallisationsmittel so hartnäckig zurück, daß es selbst im Vakuum nicht vollständig entfernt werden konnte. Die Analyse solcher Präparate ergab deshalb stets einen etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt. Wir haben uns mit den Krystallen aus Toluol und Xylol nicht weiter beschäftigt, sondern nur konstatiert, daß sie durch Umkrystallisieren aus Ligroin auf den Schmp. 120—122° gebracht werden können. Dasselbe gilt für die Krystalle aus Äther, während umgekehrt diejenigen aus Ligroin durch nachträgliches Krystallisieren aus Äther

<sup>1)</sup> Statt Natronlauge kann man auch Soda anwenden; man hat in diesem Fall 1 Molekül NaOH durch ein ganzes Molekül Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu ersetzen.

in solche vom Schmp. 109—110° verwandelt werden. Die aus Ligroin oder Äther erhaltenen Krystalle verändern ihren Schmelzpunkt auch beim Trocknen im Vakuum nicht und zeigten bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung. Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte ist daher, worauf schon in der Einleitung hingewiesen wurde, wahrscheinlich auf Dimorphie zurückzuführen.

I. (Krystalle aus Ligroin) 0.2793 g Sbst.: 0.8188 g CO<sub>2</sub>, 0.1944 g H<sub>2</sub>O. — 0.3135 g Sbst.: 22.8 ccm N (28°, 748 mm). — II. (Krystalle aus Äther) 0.3128 g Sbst.: 0.9180 g CO<sub>2</sub>, 0.2180 g H<sub>2</sub>O. — 0.4124 g Sbst.: 30.4 ccm N (24°, 756 mm). — III. (Krystalle aus Toluol) 0.4740 g Sbst.: 32.8 ccm N (21°, 750 mm). — IV. (Krystalle aus Xylol) 0.7280 g Sbst.: 51.0 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.8, H 7.5, N 8.1.  
Gef. » 79.9, 80.0, » 7.8, 7.8, » 8.0, 8.1, 7.7, 7.8.

#### Aminbase des Krystallvioletts.

(Hexamethyl-*p*-triamino-triphenylmethyl-amin.)

Man leitet in die Lösung von 50 g Krystallviolett in etwa 500 ccm Chloroform gasförmiges Ammoniak bis zur Entfärbung ein, destilliert, nachdem man den ausgeschiedenen Salmiak durch Filtration entfernt hat, den größten Teil des Chloroforms durch Erwärmen auf dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Ligroin. Die Aminbase krystallisiert dabei in blättrigen Krystallen aus; sie ist schwerlöslich in Ligroin und Äther und wird bei der Krystallisation aus letzterem Lösungsmittel in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 190—195° unter Braunfärbung und Ausstoßung ammoniakalischer Dämpfe schmelzen.

Beim Erhitzen mit schwach angesäuertem Alkohol verhält sich die Verbindung genau wie die Aminbase des Bittermandelölgrüns; der hierbei entstehende Äthyläther des Hexamethyl-*para*rosanilins zeigte übereinstimmend mit den Literaturangaben<sup>1)</sup> den Schmp. 143°.

0.3138 g Sbst.: 0.8940 g CO<sub>2</sub>, 0.2354 g H<sub>2</sub>O. — 0.4412 g Sbst.: 57.0 ccm N (23°, 752 mm). — 2.000 g Sbst.: 51.3-ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 77.3, H 8.2, N 14.4, NH<sub>3</sub> 4.4.  
Gef. » 77.7, » 8.4, » 14.3, » 4.4.

Zum Vergleich mit der Aminbase wurde noch das Carbiuol des Krystallvioletts nach dem beim Bittermandelölgrün-carbiuol beschriebenen Verfahren dargestellt. Wir erhielten es beim Umkrystallisieren aus Benzol oder aus einer Benzol-Ligroin-Mischung in langgestreckten Tafeln, deren Zersetzungspunkt bei 205—210° gefunden wurde. Wichelhaus<sup>2)</sup> gibt als Schmelzpunkt der Substanz 195° an. Der Differenz zwischen diesen Schmelzpunktszahlen ist kein

<sup>1)</sup> Rosenstiehl, Bl. [3] 18, 564 [1895]. <sup>2)</sup> B. 19, 109 [1886].

Gewicht beizumessen, da es sich im vorliegenden Fall nicht um einen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern um einen Zersetzungspunkt handelt.

Aminbase des Pararosanilins. (*p*-Triamino-triphenylmethyl-amin.)

Diese Base bildet sich leicht beim Verreiben von Parafuchsin mit 20-proz. Ammoniak. Das Produkt ist aber, wenn man wäßriges Ammoniak anwendet, nicht ganz rein, denn es gab bei der Ammoniakbestimmung nur 5.14 %  $\text{NH}_3$  statt 5.61 %. Ein besseres Resultat erzielt man beim Arbeiten in alkoholischer Lösung.

Die konzentrierte methylalkoholische Lösung von 30 g Parafuchsin wird in 100 g bei 0° mit Ammoniak gesättigten Methylalkohol eingegossen. In kurzer Zeit tritt Entfärbung ein, und das Produkt scheidet sich in gelblichen gut ausgebildeten kurzen Prismen aus, die abfiltriert und mit Holzgeist und Wasser gewaschen werden. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser erhält man eine weitere Quantität derselben Verbindung.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leicht in Pyridin, sie besitzt keinen Schmelzpunkt.

0.2965 g Sbst.: 0.8220 g  $\text{CO}_2$ , 0.1900 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4300 g Sbst.: 70.8 ccm N (25°, 745 mm). — 2.000 g Sbst.: 66.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4$ . Ber. C 75.0, H 6.6, N 18.4,  $\text{NH}_3$  5.6.  
Gef. » 75.6, » 7.2, » 17.9, » 5.7.

Beim Kochen mit schwach angesäuertem Holzgeist geht die Substanz in den Methyläther des Pararosanilins über, dessen Eigenschaften mit den Literaturangaben<sup>1)</sup> übereinstimmend gefunden wurden.

#### Versuche mit Leuko-auramin.

Bei der Bestimmung des Ammoniaks im Leuko-auramin mit Alkohol in der mehrfach erwähnten Weise wurden folgende Zahlen erhalten:

1.5030 g Sbst.: 53.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  6.3. Gef.  $\text{NH}_3$  6.0.

Aus dem hierbei erhaltenen Destillationsrückstand fällt Wasser ein Öl, welches durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Tetramethyldiamino-benzhydrol (Schmp. 102°) übergeführt werden konnte, also zweifellos aus dem Äthyläther dieses Hydrols<sup>2)</sup> bestand. Führt man die Ammoniakbestimmung unter Verwendung von Holzgeist aus, so erhält man den bei 71—72° schmelzenden Methyläther<sup>2)</sup>.

Zur Prüfung der Einwirkung von Ammoniak auf die Farbsalze des Michlerschen Hydrols wurde das pikrinsaure Salz

<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, B. 37, 2874 [1904].

<sup>2)</sup> O. Fischer und Weiß, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1, 2 [1902].

verwendet. Man erhält dieses leicht durch Vermischen der heißen Xylollösungen von Tetramethyldiamino-benzhydrol und Pikrinsäure.

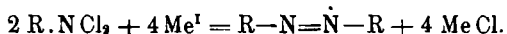
Das trockne Pikrat wurde unter Rühren in überschüssiges wäßriges Ammoniak eingetragen, der erhaltene Niederschlag abfiltriert und zur Entfernung der Pikrinsäure mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Die so gewonnene Substanz läßt sich durch Zusatz von Alkohol zu ihrer konzentrierten Benzollösung reinigen. Nach einiger Zeit krystallisieren aus der Lösung nahezu farblose Nadelchen aus. Die Verbindung schmilzt bei 188°, sie ist in Alkohol schwer löslich und spaltet beim Erhitzen mit diesem Ammoniak ab. Durch diese Eigenschaften ist sie als das bekannte Imin des Tetramethyldiamino-benzhydrols<sup>1)</sup> identifiziert, für welches der Schmp. 185° angegeben wird. Ein weiterer Versuch, wobei die Umsetzung des Pikrats in methylalkoholischer Lösung vorgenommen wurde, ergab ebenfalls nicht das erwartete Leuko-auramin, sondern das eben genannte Imin.

### 378. Erwin Ott. Notiz über die Einwirkung von Metallen auf Alkyl-dichloramine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingegangen am 30. September 1912.)

Nachdem J. Thiele durch die Darstellung des Azomethans<sup>2)</sup> den Nachweis erbracht hat, daß auch rein aliphatische Azokohlenwasserstoffe existenzfähig sind, war es von Interesse, den Versuch zu machen, diese durch Halogenabspaltung aus den nach der Methode von J. Tscherniak<sup>3)</sup> leicht zugänglichen Alkyl-dichloraminen darzustellen:



Die Einwirkung von fein verteiltem Silber auf Dimethylchloramin ist schon vor längerer Zeit von R. Willstätter und Kahn<sup>4)</sup> untersucht worden. Dabei wurde jedoch nicht das erwartete Tetramethylhydrazin erhalten, sondern es entstand durch einen komplizierteren Reaktionsverlauf das Tetramethyl-methylendiamin,  $CH_2[N(CH_3)_2]_2$ , neben Dimethylamin-hydrochlorid.

<sup>1)</sup> B. 27, 1408 [1894].    <sup>2)</sup> B. 42, 2575 [1909].    <sup>3)</sup> B. 9, 146 [1876].

<sup>4)</sup> W. E. Kahn, Dissertation, München 1904. Vergl. dazu ferner die im letzten Heft von Lieb. Ann. (392, 152) beschriebenen Versuche von Wieland und Fressel.