

In den späteren Keimungsstadien scheint also der Schwefelsäure-Gehalt der Keimlinge ein annäherndes Mass für die Menge des zersetzten Eiweisses abzugeben.

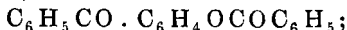
Zürich, agricultur-chem. Laborat. des Polytechnicums.

323. Oscar Doebner: Ueber die Bildung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und tertiäre aromatische Basen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Mai vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich eine Methode zur Synthese aromatischer Oxyketone beschrieben, welche darin besteht, dass man auf den Benzoësäureäther eines Phenols, z. B. $C_6H_5COOC_6H_5$, einerseits Benzoylchlorid und Chlorzink, andererseits Benzotrichlorid und Zinkoxyd einwirken lässt; in beiden Fällen entsteht der Körper



aus dem man durch Verseifen Benzoylphenol $C_6H_5COC_6H_4OH$ erhält. Benzoylchlorid und Benzotrichlorid wirken hier beide ohne bemerkenswerthe Nebenreactionen in dem Sinne, dass sie die Benzoylgruppe in den Kern des Phenols einführen.

Einen wesentlich anderen Verlauf dagegen nimmt die Reaction, wenn man anstatt des Aethers des Phenols das betreffende Phenol als solches in Anwendung bringt, wobei also der Einfluss der freien Hydroxylgruppe ins Spiel kommt.

Benzoylchlorid auf Phenole wirkend erzeugt in bekannter Weise die entsprechenden Benzoësäureäther, wird es mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln, z. B. Chlorzink erhitzt, so bilden sich nebenbei in geringer Menge rothe Farbstoffe.

Die Bildung von Farbstoffen, die hier als Nebenreaction auftritt, ist dagegen das Hauptprodukt, wenn Benzotrichlorid auf Phenole einwirkt. Sofort springt hier die Analogie mit dem Chloroform in die Augen, welches, wie wir aus den Arbeiten von Reimer und Tiemann wissen, bei der Wechselwirkung mit Phenolen zur Bildung von der Rosolsäure verwandten Farbstoffen Veranlassung giebt.

In weit hervorragenderem Maasse als das Chloroform indess besitzt das Benzotrichlorid die Fähigkeit Farbstoffe zu bilden, und diese Fähigkeit erstreckt sich nicht nur auf Phenole, sondern namentlich auch auf tertiäre aromatische Basen, deren mannigfache Analogie mit den Phenolen in ihrem chemischen Verhalten zuerst Michler²⁾ nachgewiesen und später O. Fischer³⁾ bestätigt hat.

¹⁾ O. Doebner, diese Berichte X, 1968.

²⁾ Michler, diese Berichte IX, 400, 716 etc.

³⁾ O. Fischer, diese Berichte IX, 1753; X, 952, 1623.

Während die Bildung der Phenolfarbstoffe beim directen Vermischen von Benzotrichlorid mit Phenolen und gelindem Erwärmen erfolgt, verbindet sich das Benzotrichlorid mit tertiären Basen erst unter Mitwirkung von Chlorzink oder anderen Metallchloriden zu prachtvollen grünen Farbstoffen.

Die eingehende Untersuchung dieser durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole und auf tertiäre Basen sich bildenden neuen Gruppe von Farbstoffen beschäftigt mich seit längerer Zeit, und meine Resultate haben schon im Beginn dieses Jahres die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication zu Berlin veranlasst, diese Reaction technisch zu verwerthen und durch Patente zu schützen, so dass diese Fabrik bereits seit einigen Monaten den grünen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin entstehenden Farbstoff unter dem Namen Malachitgrün in den Handel bringt.

Durch die kürzliche Mittheilung von O. Fischer ¹⁾ sehe ich mich nun veranlasst, bereits heute die ersten Ergebnisse meiner noch nicht zum Abschluss gebrachten Untersuchung der Gesellschaft vorzulegen, indem ich mir vorbehalte, über weitere Resultate derselben demnächst zu berichten.

Zunächst schien es für das Verständniss der Reaction von Interesse zu sein, im Allgemeinen das Verhalten anderer dem Benzotrichlorid nahestehenden Chloride gegen Phenole und tertiäre aromatische Basen zu prüfen, um hierdurch eventuell Anhaltspunkte über das Wesen der Farbstoffbildung zu gewinnen. Es zeigte sich, dass allein das Benzotrichlorid eine glatte Reaction liefert.

Dass Benzoylchlorid mit Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink in geringer Menge rothe Farbstoffe giebt, wurde bereits erwähnt; in analoger Weise giebt Benzoylchlorid unter Mitwirkung von Chlorzink auch mit tertiären Basen grüne Farbenreactionen, eine Beobachtung, die inzwischen auch O. Fischer ²⁾ gemacht hat. Der nahe liegende Versuch, das Verhalten der niedriger siedenden Produkte der Chlorirung des siedenden Toluols gegen Phenole und tertiäre Basen bezüglich der Farbstoffbildung zu prüfen, ergab, dass ausschliesslich das Benzotrichlorid der direct den Farbstoff liefernde Körper ist. Jene geringer chlorirten Produkte enthalten, wie sich leicht nachweisen lässt, ohne Ausnahme bereits grössere oder kleinere Mengen von Benzotrichlorid, da die Chlorirung nicht gleichmässig fortschreitet. In Folge dieses Gehaltes an Benzotrichlorid giebt spurenweise bereits das käufliche Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$, in etwas reichlicherer Menge das Benzalchlorid $C_6H_5CCl_2H$, selbst das aus Bitter-

¹⁾ Ebendasselbst XI, 950.

²⁾ l. c.

mandelol mit Phosphorchlorid dargestellte, Farbenreactionen, besonders mit Dimethylanilin und Chlorzink, so dass letztere zum Nachweis kleiner Mengen Benzotrichlorid dienen kann.

Die Fähigkeit der Farbstoffbildung wächst demnach in dem Maasse, als der Siedepunkt der chlorirten Produkte sich dem des Benzotrichlorids (215°) nähert und wohnt auch noch den höher siedenden Produkten bei.

Die Produkte der Chlorirung des Xylols und der anderen homologen Kohlenwasserstoffe geben keine definirten Farbenreactionen.

Aus der Gruppe dieser jedenfalls nach demselben Plan gebauten Farbstoffe habe ich zunächst den

Farbstoff aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid
(Malachitgrün)

näher untersucht.

Als die geeignetsten Verhältnisse zur Darstellung dieses Farbstoffs wurden folgende festgestellt:

Zu 2 Mol. Dimethylanilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink vermischt ist, setzt man allmählig unter gelindem Erwärmen 1 Mol. Benzotrichlorid zu. Nach Beendigung der Reaction wird die tiefgrüne Masse durch Behandlung mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Produkten befreit.

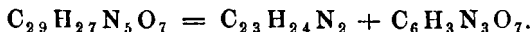
Der so gebildete Farbstoff, das Zinkdoppelsalz der Farbbase löst sich in Wasser, besonders heissem, noch leichter in Alkohol mit tief grüner Farbe und besitzt alle Eigenschaften eines guten Farbstoffs. Die freie Base lässt sich durch Behandlung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether isoliren. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein rothbraunes, allmählig eintrocknendes Oel zurück, welches keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ihre Salze sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit grüner Farbe löslich. Bei Zusatz eines Ueberschusses concentrirter Mineralsäuren geht die grüne Farbe in Gelb über, wird indess bei Zusatz von viel Wasser wiederhergestellt.

Als das geeignetste Material zur Analyse wurde das gut krystallisirende pikrinsaure Salz erkannt. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit einer Pikrinsäurelösung bei genügender Concentration in dunkelgrünen kleinen Nadeln aus, die sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. Das pikrinsaure Salz krystallisirt am besten beim Erkalten seiner tiefgrünen Lösung in siedendem Benzol. Es bildet dann grosse prachttvoll goldglänzende Nadeln.

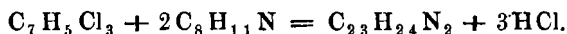
Die Analyse des Pikrats gab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet		
	I	II	III			
C	62.23	62.55	— pCt.	C ₂₉	348	62.48 pCt.
H	5.07	5.32	— -	H ₂₇	27	4.83 -
N	—	—	12.68 -	N ₅	70	12.56 -
				O ₇	112	20.13 -
					557	100.00 -

Es führt dies zur Formel



Das Verständniss der Genesis einer Base von der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$ durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin bietet keine Schwierigkeiten. Ihre Bildung wird ausgedrückt durch die Gleichung:



Reduction der Farbbase.

Um einen weiteren Einblick in die Natur der Farbbase zu gewinnen, wurde dieselbe zunächst der Einwirkung reducirender Mittel unterworfen. Die grüne Lösung des Farbstoffs wird beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmähig vollständig entfärbt. Die farblos gewordene Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein farbloses, allmähig erstarrendes Oel, die gebildete Leukobase. Dieselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält sie so in seideglänzenden, farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Sie ist ziemlich löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Wasser. In Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit auf; die Lösung färbt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel wieder grün. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 97—98° (uncorr.) beobachtet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet	
C	83.43 pCt.	C ₂₃	276	83.64 pCt.
H	8.15 -	H ₂₆	26	7.88 -
N	—	N ₂	28	8.48 -
			330	100.00 pCt.

Das Platinsalz erhält man durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid als weissen Niederschlag, der sich an der Luft etwas grün färbt. Die Analyse ergab:

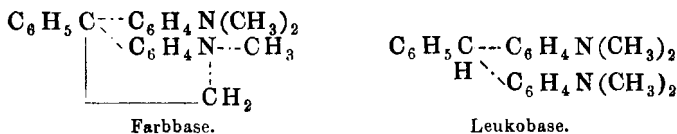
	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₂₆ N ₂ , 2HCl + PtCl ₄
Pt	26.22 pCt.	26.55 pCt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für die Leukobase die Formel $C_{23}H_{26}N_2$, entstanden aus der Farbbase $C_{23}H_{24}N_2$ durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff. Zusammensetzung und Eigenschaften liessen dieselbe als identisch mit der von O. Fischer¹⁾ aus Bittermandelöl und Dimethylanilin, sowie aus Benzalchlorid und Dimethylanilin erhaltene und als Tetramethyldiamidotriphenylmethan bezeichneten Base erscheinen. Zum directen Vergleich stellte ich letztere nach den Angaben von Fischer nach den beiden Methoden, sowohl aus Bittermandelöl, als aus Benzalchlorid dar, und konnte ihre Identität mit der von mir dargestellten Leukobase constatiren. Nur beobachtete ich auch hier den Schmelzpunkt bei 97—98° (nach Fischer 92—93°).

Dieser Nachweis der Identität des Leukokörpers mit der Fischer'schen Base steht in Einklang mit der Beobachtung Fischer's, dass letztere durch gelinde Oxydationsmittel zu grünen Produkten oxydirt wird und giebt gleichzeitig ein deutliches Bild von den genetischen Beziehungen dieser Körper zu einander.

Die aus Benzotrlichlorid und Dimethylanilin gebildete Farbbase steht offenbar zu Fischer's Base in derselben Beziehung, wie das Rosanilin zum Leukanilin. Da die Oxydation von Leukokörpern zu den entsprechenden Farbstoffen bekanntlich nie eine glatte ist, so dürfte das von E. Fischer und O. Fischer²⁾ bei der Oxydation der Base $C_{23}H_{26}N_2$ beobachtete Auftreten von Formaldehyd wohl einer secundären Zersetzung zuzuschreiben sein.

Die aus Benzotrlichlorid und tertiären Basen gebildeten, sowie auch die entsprechenden Phenolfarbstoffe erscheinen hiernach als Abkömmlinge des Triphenylmethans. Was die Constitution dieser Farbstoffe betrifft, so sind selbstverständlich noch weitere experimentelle Grundlagen zu ihrer Aufklärung erforderlich. Für die aus Dimethylanilin gebildete Farbbase dürfte angesichts ihrer Beziehungen zum Tetramethyldiamidotriphenylmethan nach meiner Ansicht folgende Formel den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen:



Farabase.

Leukobase.

Es ist einleuchtend, dass diese durch Einwirkung von Benzotrlichlorid auf Phenole und tertiäre Basen entstehenden Farbstoffe die interessantesten Beziehungen zum Rosanilin und der Rosolsäure darbieten, über deren Constitution die schönen Arbeiten von E. Fischer

1) O. Fischer, diese Ber. X, 1624, XI, 950.

2) E. Fischer u. O. Fischer, diese Ber. XI, 1081.

und O. Fischer und von Gräbe und Caro in neuester Zeit die ersten Lichtstrahlen verbreitet haben.

Vielleicht dürften daher die weiteren Resultate der Untersuchung jener Farbstoffe, über die ich bald berichten zu können hoffe, auch zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern geeignet sein.

Correspondenzen.

324. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 192, 1, 2) beschreibt Hr. Bernthsen ausführlich seine Untersuchung über „die Amidine und die Thlamide einbasischer organischer Säuren“, von welcher theilweise bereits vorläufige Mittheilungen in den Berichten veröffentlicht worden sind. Zunächst ist das Benzenylisodiphenylamidin (diese Berichte X, 1235) eingehend beschrieben. Es krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 111.5—112° schmelzen. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, krystallisirt im monosymmetrischen System, schmilzt bei etwa 223°, und giebt ein Platindoppelsalz als gelben pulverigen Niederschlag. Das Nitrat ist ziemlich schwer in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in grossen, luftbeständigen, durchsichtigen Prismen. Das Rhodanat, als Nebenprodukt bei der Einwirkung von CS₂ auf das Isoamidin gewonnen, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, harten Prismen und schmilzt bei 203°. Das saure und das neutrale Oxalat sind beide nicht charakteristisch, sie fallen durch Aether als Syrupe nieder und hinterbleiben beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen, wobei sie sich zersetzen, als gummiartige Masse.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt liefert das Amidin Benzodiphenylamid C₆H₅C(=N)(C₆H₅)₂, welches farblose, rhombische, bei 176—177° schmelzende Nadeln bildet und beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Weingeist in Benzoësäureäther und Diphenylamin sich spaltet. Hr. Bernthsen hatte dieselbe Verbindung, welche bereits von Hofmann (Ann. 132, 160) erhalten aber nicht näher beschrieben worden ist, aus Benzoylchlorid und Diphenylamin dargestellt.

Beim Erhitzen des Amidins am Rückflusskühler spaltet sich dasselbe geradeauf in Benzonitril und Diphenylamin:

