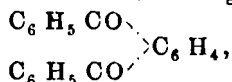


kömmung des von Friedel und Crafts dargestellten Phtalphenons,



aufgefasst werden.

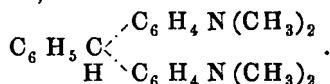
Die weitere Verfolgung dieser synthetischen Reaction der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole bei Gegenwart von Chlorzink stellt noch eine erhebliche Anzahl von Synthesen neuer Glieder der nach so vielen Richtungen interessanten Gruppe der Oxyketone in Aussicht. Ueber die Resultate dieser im Gange befindlichen Untersuchung wird bald weiteres berichtet werden können.

599. O. Doebner: Zur Kenntniss des Malachitgrüns.

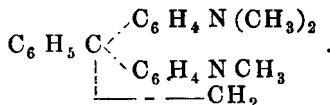
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXVIII.]

(Eingegangen am 21. December.)

Vor einigen Monaten habe ich in diesen Berichten ¹⁾ die Resultate der analytischen Untersuchung des grünen Farbstoffs mitgeteilt, welcher durch Wechselwirkung von Benzotrichlorid und Dimethylanilin sich bildet und als Malachitgrün im grossen Maassstabe dargestellt wird. Dieselbe führte für die Farbbase zu der Formel $\text{C}_{23} \text{H}_{24} \text{N}_2$. Die Analyse der durch Reduction des Farbstoffs entstehenden Base ergab die Formel $\text{C}_{23} \text{H}_{26} \text{N}_2$, und ich erklärte letztere auf Grund der Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, besonders der Coincidenz des bei 97—98° beobachteten Schmelzpunkts für identisch mit der von Hrn. O. Fischer ²⁾ aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltenen Base, dem sog. Tetramethyldiamidotriphenylmetban,



Ich knüpfte an diese Beobachtungen die vorläufige Hypothese, die Constitution der Farbbase sei wahrscheinlich



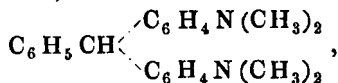
Diese meine Angaben sind inzwischen Gegenstand der Discussion von Seiten der HH. E. Fischer und O. Fischer ³⁾ geworden, deren Darlegungen mich veranlassen, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1236.

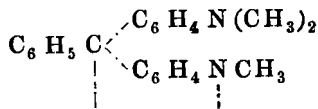
²⁾ Ebendasselbst X, 1624.

³⁾ Annal. d. Chem. Bd. 194, S. 296 und diese Berichte XI, 2095.

Die HH. E. und O. Fischer sagen in ihrer Abhandlung „über Triphenylmethan und Rosanilin“ (Ann. Chem. Bd. 194, p. 296), nachdem sie die bei der Oxydation von methylirten Aminen stattfindende Abspaltung von Methylgruppen besprochen haben: „Dass der letztere Process bei den Amidoderivaten des Triphenylmethans leicht und glatt von Statten geht, haben wir bei der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Base,



beobachtet, welche schon bei der Einwirkung gelinde wirkender Oxydationsmittel einen Theil der Methylgruppen in Form von Ameisensaldehyd abspaltet. Es entsteht dabei ein bereits als Handelsprodukt bekannter grüner Farbstoff, der von dem Einen von uns zuerst erwähnt worden ist und später von uns als in die Klasse der Rosanilinfarbstoffe gehörig bezeichnet wurde. Unsere Ansicht, dass bei diesem Produkte ebenfalls die für das Rosanilin charakteristische Bindung zwischen dem Kohlenstoff der Methangruppe und dem Stickstoff einer Amidogruppe stattfinde“ — entsprechend der Formel:



„ist von O. Doebner bezweifelt worden“.

Dieser durch Oxydation entstehende Farbstoff — so folgern die HH. Fischer weiter — sei nun aber allem Anschein nach identisch mit Malachitgrün aus Benzotrichlorid, also sei auch die Formel des letzteren nicht $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (Doebner), sondern $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$, und die durch Reduction aus Malachitgrün entstehende Base müsse $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ sein, nicht $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2$; sie sei nicht identisch, sondern verschieden von der Base aus Bittermandelöl, entgegengesetzt meinen Angaben.

Diese Darstellung ist in der That geeignet, bei jedem in der betreffenden Litteratur nicht genau Orientirten den Eindruck hervorzurufen, als hätten die HH. Fischer schon vor dem Erscheinen meiner Abhandlung über das Malachitgrün einen vollkommen definirten Farbstoff durch Oxydation der Base aus Bittermandelöl dargestellt und eingehend untersucht, und als sei dessen Identität mit Malachitgrün ausser allem Zweifel. Es würde sich gegen den Gang der Beweisführung nichts einwenden lassen, wenn die Voraussetzungen Thatsachen wären. In Wirklichkeit verhält sich indess, wie man sich bei einer genauen Durchsicht der Litteratur überzeugen kann, die Sache anders.

Hr. O. Fischer hat allerdings beobachtet¹⁾, dass die durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin dargestellte Base bei

¹⁾ Diese Berichte X, 1624; XI, 950.

der Oxydation eine grüne Farbenreaction giebt, und später wurde von den Hrn. E. und O. Fischer ¹⁾ das gleichzeitige Auftreten von Formaldehyd beobachtet. Indess ist dieses Produkt keineswegs als ein greifbares chemisches Individuum definirt, geschweige denn analysirt worden. Es liegen ferner keinerlei Versuche vor, durch welche die Voraussetzung von dessen Identität mit dem analytisch wohl charakterisirten Malachitgrün aus Benzotrchlorid irgendwie begründet wäre. Wenn daher die HH. Fischer von einem als Handelsprodukt bekannten Farbstoff sprechen, so können sie doch wohl nur den durch Einwirkung von Benzotrchlorid auf Dimethylanilin dargestellten Farbstoff, der allerdings Handelsprodukt ist, meinen, nicht aber jenes Oxydationsprodukt der Base aus Bittermandelöl.

Nach meinen Beobachtungen ist der Process der Oxydation der aus Bittermandelöl entstehenden Base ein keineswegs glatter. Es bildet sich hier offenbar, ähnlich wie bei der Oxydation des Leukanilins, successive eine Reihe verschiedener unbeständiger Produkte; bekanntlich ist es noch nie gelungen, Leukanilin im Grossen in Rosanilin überzuführen. Die alleinige Beobachtung einer grünen Färbung und des Auftretens von Formaldehyd dürfte demnach kaum die Folgerung begründen, dass hier ein Farbstoff von bestimmter Constitution sich bilde. Noch weniger liegt die Berechtigung vor, ohne experimentelle Grundlage dessen Identität mit Malachitgrün vorauszusetzen.

Die HH. Fischer führen zur Begründung ihrer Ansicht einige Versuche an, die von meinen Beobachtungen über die Natur des Reductionsprodukts des Malachitgrüns abweichen. Ich hatte die durch die Analyse gefundene Formel des Malachitgrüns $C_{23}H_{24}N_2$ dadurch bestätigt gefunden, dass ich aus ihm durch Reduction eine farblose Base erhielt, welche sich durch Schmelzpunkt, Krystallform etc. als identisch mit dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan aus Bittermandelöl erwies, also die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2$ haben musste. Und zwar fand ich bei beiden Basen den Schmelzpunkt bei 97—98°. Die HH. Fischer sind zu anderen Resultaten gelangt; nach ihren Beobachtungen schmilzt die Base aus Bittermandelöl constant bei 93—94°, die Base, welche durch Reduction des Malachitgrüns entsteht, dagegen bei 102—103°. Auf Grund dieser Differenzen, die innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen, erklären sie beide für verschieden, und geben der letzteren Base die Formel $C_{22}H_{24}N_2$, somit dem Malachitgrün die Formel $C_{22}H_{22}N_2$. Ich habe, um diesen Einwurf zu prüfen, meine Versuche nochmals wiederholt und mit aller Sorgfalt die beiden Basen verglichen, bin indess zu der früheren Ueberzeugung wieder gelangt, dass beide absolut identisch sind. Ich fand allerdings, dass bei wiederholtem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt

¹⁾ Ebendasselbst XI, 1081.

der aus Malachitgrün erhaltenen Base von $97-98^{\circ}$ auf 101° steigt; indess genau das gleiche Verhalten zeigte die Base aus Bittermandelöl, deren Schmelzpunkt im reinen Zustand ich ebenfalls bei 101° beobachtete, nicht bei $93-94^{\circ}$. Auch in Bezug auf die übrigen Eigenschaften: Krystallform, Löslichkeit etc., zeigten sich beide zweifellos als identisch. Um noch weitere Kriterien für die Identität zu gewinnen, habe ich noch einige Derivate der beiden Basen genau verglichen, nämlich die Pikrinsäureverbindung und die Verbindung mit Jodmethyl. Die beiden Pikrinsäureverbindungen krystallisiren gleichmässig in charakteristischen, büschelförmig gruppirten Nadeln und schmelzen bei derselben Temperatur unter Grünfärbung und weiterer Zersetzung. Die Jodmethylverbindungen, welche man durch mehrstündiges Erhitzen der in Methylalkohol gelösten Basen mit Jodmethyl im verschlossenen Rohr bei 100° erhält, krystallisiren aus Wasser in farblosen Tafeln und erweisen sich in ihrem ganzen Habitus als identisch.

Ich sehe mich auf Grund dieser Versuche veranlasst, meine frühere Behauptung von der Identität der beiden Basen, sowie die von mir aufgestellte Formel des Malachitgrüns $C_{23}H_{24}N_2$ aufrecht zu erhalten. Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, so behalte ich mir vor, weiteres experimentelles Material zur Begründung der von mir als ein vorläufiger Ausdruck hingestellten Constitutionsformel beizubringen, möchte indess darauf hinweisen, dass die von mir angenommene Bindung zwischen zwei Methylresten, von denen der eine an eine Phenylgruppe, der andere an Stickstoff gebunden ist, nicht ganz ohne Analogie dasteht. Bekanntlich nimmt man auf Grund der Baeyer'schen Arbeiten eine ähnliche Bindung in der Indigogruppe an. Aehnliche Bindungen unter Salzsäureabspaltung hat ferner Wallach ¹⁾ bei den Produkten der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Acetanilid beobachtet.

Ich verkenne nicht, dass die von den HH. Fischer aufgestellte Formel eine willkommene Erweiterung ihrer Ansichten über die Constitution der Rosanilingruppe bilden würde, für deren Beurtheilung sie höchst schätzbare neue Gesichtspunkte eröffnet haben. Indess sprechen die Thatsachen gegen die Ausdehnung dieser Ansichten auf das Malachitgrün aus Benzotrichlorid. Vielmehr führen die wiederholten Beobachtungen entschieden zu dem Resultat: 1) dass die Zusammensetzung des Malachitgrüns $C_{23}H_{24}N_2$ ist, 2) dass dessen Reductionsprodukt $C_{23}H_{26}N_2$ mit der aus Bittermandelöl entstehenden Base identisch, 3) dass sich durch Oxydation dieser Base in Folge tiefer gehender Zersetzung grün gefärbte Produkte bilden, deren Identität mit Malachitgrün indess nicht erwiesen ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. Bd. 184, S. 97.