

damit wäre ein Hilfsmittel zur Bestimmung hoher Temperaturen gewonnen. Man hat einfach

$$s = \frac{1}{9 \beta_{40} \text{ a. c.}} + \sigma.$$

Z. B. ergibt sich dann unter Zugrundelegung der Schmelzpunktzahlen von Deville für Silber und Gold

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ag	916 <sup>0</sup>	1870 <sup>0</sup>
Au	1037 <sup>0</sup>	2240 <sup>0</sup> ,

welche letzteren Zahlen sich nicht allzu weit von der Wahrheit entfernen dürften.

Wir sind uns vollkommen bewusst mit unseren Darlegungen den strengen Beweis für die allgemeine Giltigkeit unseres Gesetzes wegen der beschränkten Anzahl der Beispiele nicht erbracht zu haben, glauben aber dem gegenüber nochmals betonen zu müssen, dass wir zu den Resultaten an der Hand einer rationellen Anschauung gelangten.

Berlin, im April 1879.

210. Emil Fischer und Otto Fischer: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. O. Doebner „Zur Kenntniss des Malachitgrüns“<sup>1)</sup>.  
(Eingegangen am 1. Mai.)

In unserer Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin haben wir beiläufig auch unsere Ansicht über einen von O. Fischer entdeckten grünen Farbstoff entwickelt, welcher durch Oxydation der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltenen Leukobase  $C_{23}H_{26}N_2$  entsteht und den wir für identisch mit dem später von O. Doebner aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin erhaltenen sog. Malachitgrün hielten.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubten wir etwas später<sup>2)</sup> in einer neuen Bildungsweise des Methylviolett aus einer farblosen als Hexamethylparaleukanilin betrachteten Base gefunden zu haben, weil die Farbstoffbildung in diesem letzteren Falle der Oxydation der ersten Base anscheinend ganz analog verlief.

Unsere rein sachliche Erörterung dieser Frage ist vor Kurzem von Hrn. Doebner einer in ihrem persönlichen Theile ganz ungerichtfertigten Kritik unterzogen worden, welche uns zu einer nochmaligen ausführlicheren Discussion desselben Gegenstandes nöthigt.

Es scheint uns dabei zweckmässig, zwei wesentlich von einander verschiedene Fragen getrennt zu erörtern. Die erste derselben ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2274.

<sup>2)</sup> Ebendasselbat XI, 2095.

eine persönliche und hat die Priorität der Entdeckung des sog. Malachitgrüns zum Gegenstande; die zweite betrifft die Constitution dieses Farbstoffs und wird erst in der nachfolgenden, sachlichen Notiz besprochen werden.

Was den ersten Punkt angeht, so citirt Hr. Doebner den darauf bezüglichen, von ihm beanstandeten Passus unserer Abhandlung theilweise wörtlich und knüpft daran folgende Bemerkung:

„Diese Darstellung ist in der That geeignet, bei jedem in der betreffenden Literatur 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 That-sachen wären. In Wirklichkeit verhält sich indess, wie man sich bei einer genauen Durchsicht der Literatur überzeugen kann, die Sache anders.

Hr. O. Fischer hat allerdings beobachtet, dass die durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin dargestellte Base bei der Oxydation eine grüne Farbenreaction giebt, und später wurde von den HH. E. und O. Fischer das gleichzeitige Auftreten von Ameisenaldehyd 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 Benzotrichlorid 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 Benzotrichlorid auf Dimethylanilin dargestellten Farbstoff, der allerdings Handelsprodukt ist, meinen, nicht aber jenes Oxydationsprodukt der Base aus Bittermandelöl.“

Zum Beweise, wie wenig diese Darstellung dem wirklichen Sachverhalt entspricht, genügt es zum Theil schon, einen Satz aus unserer ersten Abhandlung <sup>1)</sup> hier nochmals anzuführen, welcher sich unmittelbar an den obigen Passus anschliesst, aber trotzdem von Hrn. Doebner vollständig ignorirt wird. Derselbe lautet: „Was die von unseren Resultaten abweichenden Beobachtungen Doebner's betrifft, so wäre es immerhin möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass dieselben auf einer Verschiedenheit des aus Benzotrichlorid gewonnenen Malachitgrüns, welches wir nicht untersucht haben, von

<sup>1)</sup> Liebig's Annal. 194, 298.

dem aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan entstehenden Farbstoff beruhen.“

Mit diesen Worten ist im Zusammenhang mit der vorübergehenden Auseinandersetzung nach unserer Ansicht klar und unzweideutig gesagt, dass wir damals aus der Leukobase ein als chemisches Individuum definirtes Produkt gewonnen haben müssen, dass diese Verbindung bei der Reduction eine bei  $102^{\circ}$  schmelzende Leukobase liefert, und dass wir endlich unter dem als Handelsprodukt bekannten Farbstoff nur diesen Körper, nicht aber das aus Benzotrichlorid entstehende Malachitgrün meinen konnten.

Um weiteren derartigen Irrthümern vorzubeugen, scheint es uns zweckmässig, dem aus Bittermandelöl hergestellten Farbstoff einen besonderen Namen „Bittermandelölgrün“ beizulegen, um damit die Verschiedenheit des Ursprungs, nicht aber zugleich eine wirkliche Verschiedenheit von dem Doebner'schen Malachitgrün zu bezeichnen.

Die Identität beider Farbstoffe ist uns seit dem Erscheinen der ersten Abhandlung des Hrn. Doebner kaum zweifelhaft gewesen, da die Eigenschaften des Bittermandelgrüns vollständig mit der dort gegebenen Beschreibung des Malachitgrüns übereinstimmten und die Analogie der verschiedenen Darstellungsmethoden beider Produkte ungenutzungen zu derselben Ansicht führte.

Trotzdem haben wir diese Identität selbst dann nur als wahrscheinlich hingestellt, nachdem es uns gelungen war, durch Reduction des Bittermandelölgrüns eine Leukobase zu gewinnen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften, Krystallform und Schmelzpunkt ( $102^{\circ}$ ) mit der von Hrn. Doebner aus Malachitgrün erhaltenen Leukobase grosse Aehnlichkeit zeigte. In der späteren Abhandlung giebt Hr. Doebner den früher bei  $97-98^{\circ}$  gefundenen Schmelzpunkt seiner Leukobase ebenfalls bei  $101^{\circ}$  und trotz dieser übereinstimmenden Resultate behauptet er gleichzeitig, dass keinerlei Versuche vorlägen, durch welche die Voraussetzung von der Identität des Malachit- und Bittermandelölgrüns begründet wäre.

Zu dieser Behauptung und der erwähnten auffallend irrthümlichen Auffassung unserer Darstellung gelangte Hr. Doebner zum Theil offenbar durch seine eigenen Versuche über die Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Er findet, dass dieser Process ein keineswegs glatter sei, dass dabei ähnlich wie bei der Oxydation des Leukanilins eine Reihe verschiedener, unbeständiger Produkte gebildet werden und dass hier von der Entstehung eines „Farbstoffs von bestimmter Constitution“ kaum die Rede sein könne.

Wir müssen diese Beobachtungen jedoch als sehr oberflächliche bezeichnen.

Die Farbstoffbildung gelingt unter den von uns früher angegebenen Bedingungen bei der Oxydation der Leukobase in verdünnter,

schwach schwefelsauren Lösung mit Braunstein bei einiger Uebung sehr leicht und wir haben nicht allein selbst wiederholt kleinere Mengen des Farbstoffs in dieser Weise dargestellt und isolirt, sondern auch seit längerer Zeit die Gewissheit erlangt, dass ein ähnliches Verfahren für die fabrikmässige Herstellung des Produkts dient.

In engem Zusammenhang mit dieser Frage nach der Existenz des Bittermandelölgrüns steht der zweite, von Hrn. Doebner gegen uns indirect erhobene Vorwurf, dass wir, ohne je einen wirklichen Farbstoff unter Händen gehabt zu haben, in der oben citirten Abhandlung durch theoretische Speculationen über ein nicht „greifbares“ Produkt ihm die wissenschaftliche Entdeckung und Bearbeitung eines technisch wichtigen Farbstoffs hätten streitig machen wollen. Zur weiteren Wiederlegung dieser Beschuldigung wird es genügen, die von Hrn. Doebner selbst gegebene geschichtliche Darstellung durch einige wesentliche Zusätze zu vervollständigen.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über das Phtaleïn und Saliceïn des Dimethylanilins, welche die ersten aus dieser Base direct darstellbaren grünen Farbstoffe waren, hat der Eine <sup>1)</sup> von uns im Juli 1877 die Beobachtung gemacht, dass aus Bittermandelöl und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink eine farblose Base von der Formel  $C_{23}H_{26}N_2$  entsteht, deren „Salze sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schön blaugrünen Farbstoffen oxydiren“.

Für eine erfolgreiche technische Verwerthung dieser Produkte, welche alle Eigenschaften eines guten, auf der Faser fixirbaren Farbstoffs besaßen, schien bei dem damaligen hohen Preise des Bittermandelöls wenig Aussicht vorhanden zu sein. Die wissenschaftliche Untersuchung derselben erlitt durch die gemeinschaftliche Rosanilin-arbeit eine längere Unterbrechung.

Im December desselben Jahres fanden wir, dass das Rosanilin und die ihm verwandten Farbstoffe Derivate des Triphenylmethans seien. Es gehörte nicht viel Combinationsgabe dazu, um den Zusammenhang jener grünen Farbstoffe mit dem Rosanilin zu erkennen und wir haben desshalb bald nachher gemeinschaftlich die Untersuchung derselben wieder aufgenommen. Eine darauf bezügliche Bemerkung findet sich in der Notiz von O. Fischer <sup>2)</sup> „Ueber Condensationsprodukte tertiärer, aromatischer Basen“ vom 1. Mai 1878, wo ausdrücklich die färbenden Eigenschaften dieser Produkte, welche nur als verschiedene Salze derselben Farbbase betrachtet werden konnten, nochmals erwähnt werden und auf ihre Beziehungen zum Rosanilin in unzweideutiger Weise hingewiesen wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1625.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 950.

Unmittelbar nachher <sup>1)</sup> gelangten wir durch die entscheidenden Versuche über die Constitution des Rosanilins zu der auch später von uns vertretenen Ansicht über die Natur des Bittermandelölgrüns.

Inzwischen war am 29. März die Patentanmeldung über das Doebner'sche Verfahren zur Herstellung des Malachitgrüns erfolgt. Dieselbe kam viel später zu unserer Kenntniss und enthielt Nichts, was unsere Versuche und Ansichten über das Bittermandelölgrün irgendwie beeinflussen konnte.

Erst nach dem Erscheinen der vorher erwähnten Notizen über das Bittermandelölgrün erfolgte dann die erste wissenschaftliche Publication des Hrn. Döebner <sup>2)</sup> über das Malachitgrün, in welcher derselbe allerdings die erste Analyse des Produktes mittheilte und sein Verhalten gegen reducirende Agentien beschrieb. Schon in dieser Abhandlung bemüht sich Hr. Doebner, die Existenz des Bittermandelölgrüns möglichst in Zweifel zu ziehen; er spricht nur von grünen Produkten und ignoriert unsere Aeusserungen über den Zusammenhang dieses Farbstoffs mit der Rosanilingruppe vollständig. Wenn wir nun in unserer späteren Abhandlung, nachdem wir mit dem Bittermandelölgrün die für das Malachitgrün beschriebene Reduction zur Leukobase ausgeführt hatten, uns für die Identität beider Produkte erklärten und gleichzeitig die Ignorirung unserer früheren Aeusserungen über die Natur des Bittermandelölgrüns und seine Beziehungen zum Rosanilin nur als eine Bezweiflung unserer Ansichten bezeichneten, so kann Hr. Doebner daraus doch unmöglich das Recht herleiten, unsere Darstellung für eine Entstellung der Thatsachen zu erklären.

Ebenso verhält es sich mit unserer Bemerkung über die fabrikmässige Herstellung des Bittermandelölgrüns. Wir haben damit Hrn. Doebner nicht das Verdienst streitig machen wollen, durch seine Entdeckung die erste Anregung zur industriellen Verwerthung dieses Farbstoffs gegeben zu haben. Da jedoch sein Verfahren durch Patent geschützt war, so durfte es nicht Wunder nehmen, dass sich das Interesse der Farbenchemiker sofort in erhöhtem Maasse der älteren, publicirten Methode zuwandte. Die Schwierigkeiten der fabrikmässigen Gewinnung von Bittermandelöl waren viel geringer, als man Anfangs geglaubt; die Condensation desselben mit Dimethylanilin verläuft sehr glatt <sup>3)</sup> und die spätere Oxydation der Leukobase liefert eine befriedigende Ausbeute an Farbstoff. Kurz, die Bemühungen der Techniker waren bald so erfolgreich, dass wir bereits Anfangs September vorigen Jahres von einer Farbenfabrik grössere Mengen des Bittermandelölgrüns als Chlorzinkdoppelsalz beziehen konnten. Wir waren also wohl:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1081

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XI, 1236.

<sup>3)</sup> Die frühere Vorschrift zur Darstellung des Tetramethyltriamidotriphenylmethans ist dahin zu modificiren, dass man besser die Masse sofort auf 100° erwärmt.

berechtigt, in unserer späteren Abhandlung von einer industriellen Herstellung dieses Farbstoffs zu reden.

Wir können dieser Bemerkung jetzt die uns von der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik zugegangene freundliche Mittheilung beifügen, dass die ersten Versuche zur Verwerthung des Bittermandelölgrüns im März vorigen Jahres, also noch vor der Patentanmeldung über das Malachitgrün dort angestellt wurden, dass die technische Darstellungsmethode des Produktes bereits Ende April festgestellt war und dass der als „Victoriagrün“ von dieser Fabrik in den Handel gebrachte Farbstoff ausschliesslich nach dem Bittermandelölverfahren gewonnen wird.

## 211. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber Farbstoffe der Rosanilingruppe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 1. Mai.)

### Bittermandelölgrün.

Die Oxydation der aus Bittermandelöl gewonnenen Leukobase gelingt nach unseren Versuchen leicht, wenn man die verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung derselben mit feinvertheiltem Braunstein oder Manganoxyd in der Kälte behandelt. Ein grösserer Ueberschuss von Säure und Oxydationsmittel ist dabei zu vermeiden, weil der gebildete Farbstoff alsdann weitere Veränderungen erleidet. Aus der tiefgrünen, vom Braunstein getrennten Lösung kann man bei kleineren Operationen den Farbstoff nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak fällen und mit Aether extrahiren. Zur Reinigung der Base eignet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche, krystallisirende Chlorzinkdoppelsalz. Dasselbe bildet im reinen Zustande prachtvoll glänzende, grüne Blättchen. Aus demselben wird die freie Base durch Zersetzen mit Ammoniak in fast farblosen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in farblosen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen krystallisiren.

Von den Salzen derselben haben wir nachträglich noch das Pikrat analysirt. Die gefundenen Werthe kommen den von Doebner für das Pikrat des Malachitgrüns gegebenen Zahlen sehr nahe

	Gefunden	Doebner findet	
C	62.04	62.23	62.55
H	5.05	5.07	5.32.

Das Salz krystallisirt aus heissem Benzol ebenso wie die entsprechende Verbindung des Malachitgrüns in goldglänzenden Nadeln.

Dieselbe Uebereinstimmung beobachtet man bei den übrigen Salzen beider Basen. In den färbenden Eigenschaften derselben ist