

530. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

IV. Mittheilung.¹⁾

(Eingegangen am 13. November.)

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

Die im Folgenden beschriebenen Versuche dienen als Ergänzung des bereits früher Mitgetheilten zur genaueren Charakteristik jener Abkömmlinge des Triphenylmethans, welche das Benzotrichlorid bei seiner Wechselwirkung mit tertiären aromatischen Basen erzeugt. Ich habe seither nur in knappen Umrissen die chemische Natur der wesentlichsten hier in Betracht kommenden Verbindung skizzirt, des aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid entstehenden sogenannten Malachitgrüns, welches inzwischen das Objekt einer ausgedehnten Industrie geworden ist. Diese durch die Schönheit ihrer Verbindungen ausgezeichnete Substanz ist seither nach verschiedenen Richtungen eingehender untersucht worden, und es erscheint nunmehr geboten, diese theilweise schon vor geraumer Zeit gewonnenen Resultate im Zusammenhang darzulegen.

Das Material zu diesen wie zu den früheren Untersuchungen wurde mir von Herrn Dr. Martius in liberalster Weise zur Verfügung gestellt, dem ich hierfür zu bestem Danke verpflichtet bin.

Die Darstellung des Malachitgrüns ist bereits in der ersten Notiz über diesen Gegenstand beschrieben worden. Dem dort Gesagten sind nur wenige Bemerkungen hinzuzufügen. Nach den gewonnenen Erfahrungen lässt man am besten ein Molekül Benzotrichlorid auf zwei Moleküle des mit der Hälfte seines Gewichts Chlorzink vermischten Dimethylanilins einwirken. Behufs Mässigung der Reaktion ist es zweckmässig, das Dimethylanilin mit einem indifferenten Verdünnungsmittel wie Sand zu vermischen. Unter allen Umständen aber ist es rathsam, das Benzotrichlorid allmählig in das Gemisch von Dimethylanilin und Chlorzink einzutragen. Unter Entwicklung von Salzsäure geht die Bildung des grünen Farbstoffs vor sich und ist nach Verlauf einiger Stunden vollendet. Die an der Reaktion nicht beteiligten Substanzen werden sodann mittels Wasserdampf abgetrieben, der Farbstoff aus seiner wässrigen Lösung durch Kochsalz ausgefällt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff ist das Zinkdoppelsalz der Farbbase. Im kleinen Maassstab lässt sich die Krystallisation dieses Salzes schwer ausführen, es empfiehlt sich daher, die Base behufs weiterer Reinigung sofort mittelst Alkali oder Ammoniak abzuschneiden.

¹⁾ Vergl. diese Berichte XI, 1286; XII, 1462; XIII, 610.

Die Base $C_{23}H_{24}N_2 \cdot H_2O = C_6H_5COH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ wird durch Alkalien aus der Lösung des Zinkdoppelsalzes in Gestalt eines schwach röthlichen Niederschlages abgeschieden, der sich zusammenballt. Aether nimmt die frisch gefällte Base leicht auf und hinterlässt sie beim Verdunsten in Form eines rothbraunen, allmählig eintrocknenden Oeles, welches, wenn es noch unrein ist, keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. In diesem Zustand wurde die Base im Anfang stets erhalten, indess zeigten spätere Versuche bald, dass sie im Zustand der Reinheit fest und krystallisirt ist. Die Reinigung der Rohbase erfolgt zweckmässig durch Ueberführung in ihr oxalsaures Salz, welches sich leicht aus Wasser krystallisiren lässt. Die aus dem krystallisirten Oxalat durch Ammoniak abgeschiedene Base wird zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet. Sie krystallisirt am besten aus Benzol beim langsamen Verdunsten in farblosen würfelähnlichen Krystallen, die eine beträchtliche Grösse erreichen.

Die Analyse dieser im Vacuum getrockneten Krystalle führte zur Formel $C_{23}H_{26}N_2O$.

	Versuch		Theorie	
C	79.77 pCt.	C_{23}	276	79.76
H	8.07 -	H_{26}	26	7.51
N	7.86 -	N_2	28	8.08
O	—	O	16	4.65
			<hr/>	<hr/>
			346	100.00.

Die reine Base schmilzt bei 132° , erstarrt wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts wieder. Sie verliert bei dieser Temperatur kein Wasser, höher erhitzt erleidet sie tiefer gehende Zersetzung.

Wasser löst die Base kaum, in siedendem Wasser schmilzt sie ohne sich merklich zu lösen. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte leicht mit grüner Farbe, frisch gefällt löst sie sich leicht in Aether, in krystallisirter Form dagegen wird sie von Aether nur schwer aufgenommen. In Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie ziemlich, in Benzol und Petroleumäther in der Hitze leicht, in der Kälte weniger löslich.

Salze.

Die Base vereinigt sich mit Säuren in mehreren Verhältnissen zu Salzen. Die Salze, welche sie mit organischen Säuren eingeht, sowie ihre neutralen, mit Mineralsäuren gebildeten Salze besitzen sämmtlich eine prachtvoll grüne Farbe, ihre Lösungen färben die thierische und die gebeizte pflanzliche Faser intensiv smaragdgrün. Die meisten, wie das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Acetat sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, etwas schwerer löslich ist das Oxalat, am schwierigsten löslich das Pikrat. Neben diesen grünen Salzen bildet

die Base indess mit concentrirten Mineralsäuren noch rothgelbe saure Salze, die jedoch schon durch Wasserzusatz wieder in die normalen Salze unter Rückbildung der grünen Farbe übergeführt werden.

In der Kälte löst sich die Base in den Säuren fast farblos auf, erst beim Erwärmen tritt — eine Beobachtung, welche auch E. und O. Fischer machten — die intensive grüne Färbung ein.

Das pikrinsaure Salz $C_{23}H_{24}N_2 + C_6H_3N_3O_7$ wurde bereits in der ersten Mittheilung beschrieben, es diente zur ersten Analyse des Farbstoffs. Dasselbe ist abweichend von den übrigen Salzen in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Benzol in goldglänzenden Nadeln.

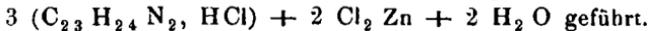
Das oxalsaure Salz $2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$ bildet glänzende grüne Prismen, in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol löslich. In der Färberei findet es vielfach Verwendung.

Die Analysen verschiedener Präparate des im Vacuum getrockneten Salzes ergaben:

	Versuch				Theorie für	
	I.	II.	III.	IV.	$2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$	
C	67.13	67.32	67.32	—	$C_{52} = 624$	67.39
H	6.32	6.17	6.06	—	$H_{54} = 54$	5.83
N	—	—	—	6.44	$N_4 = 56$	6.05
O	—	—	—	—	$O_{12} = 192$	20.73
					926	100.00.

Bei 100° erleidet das Salz theilweise Zersetzung.

Das Zinkdoppelsalz bildet dunkelgrüne glänzende Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das gewöhnliche Handelsprodukt ist nicht krystallisirt, sondern besteht aus kupferglänzenden Stücken von muscheligem Bruch. Die Analysen des krystallisirten Salzes haben zur Zusammensetzung



	Versuch			Theorie				
	I.	II.	III.					
C	58.95	59.38	58.64	C_{69}	828	59.06		
H	6.11	6.15	5.96	H_{79}	79	5.63		
N	—	—	—	6.19	N_6	84	5.99	
Cl	—	—	—	17.46	17.77	Cl_7	248.5	17.73
Zn	—	—	—	9.90	—	Zn_2	130.4	9.30
O	—	—	—	—	—	O_2	32	2.29
							1401.9	100.00

Die aus der Analyse sich ergebenden 2 Mol. Wasser können durch den Versuch direct nicht nachgewiesen werden, das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 100° kein Wasser, gegen 130° schmilzt es und beginnt sich tiefer zu zersetzen.

Wie mit Chlorzink bildet die Base auch mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches als dunkelgrüner Niederschlag aus den Lösungen der Salze durch Platinchlorid gefällt wird. Die Analysen desselben lieferten keine constanten Werthe.

Jodmethylat $C_{23}H_{24}N_2 \cdot H_2O + 2CH_3J$. Es vereinigt sich die Base des Grüns mit den Jodiden der Alkoholradicale schon bei gewöhnlicher Temperatur zu additionellen Verbindungen. So verbindet sie sich mit zwei Molekülen Jodmethyl zu einem krystallinischen Jodid. Man erhält diese Verbindung durch mehrstündiges Digeriren der methylalkoholischen Lösung der Farbbase mit der genügenden Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100^0 . Das Jodmethylat scheidet sich in rosettenartig gruppirten hellgrünen Blättchen ab, die durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt werden, in welchem die Verbindung in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist. Die Lösung hat nur eine sehr schwach grüne Farbe, die indess von der Faser nicht fixirt wird. In Alkohol ist der Körper sehr schwer löslich, ebenso in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die im Vacuum getrocknete Substanz erleidet bei 100^0 keine Gewichtsabnahme; gegen $171-172^0$ schmilzt sie unter Grünfärbung und Zersetzung.

	Versuch		Theorie für
	I.	II.	$C_{23}H_{26}O, 2CH_3J$
Jod	40.12 pCt.	40.25 pCt.	40.32 pCt.

Spaltung der Base bei hoher Temperatur.

Die Base des Malachitgrüns trägt einen bedeutenden Grad von Beständigkeit zur Schau. Es liegt in diesem Verhalten einer der Hauptvorzüge des Malachitgrüns gegenüber dem Methylgrün begründet, welches bekanntlich bereits beim Erhitzen auf 100^0 unter Abspaltung von Chlormethyl in Violett übergeht. Mit Wasser auf 200^0 erhitzt, erleidet die Base sowohl wie ihre Salze keine Veränderung. Mit concentrirter Salzsäure bei 250^0 einige Stunden digerirt, zersetzt sie sich. Aether entzieht dem mit Wasser verdünnten Product in erheblicher Menge einen aus Alkohol in grossen farblosen Blättern krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 90^0 , welchen die Analyse als Benzoyldimethylanilin $C_6H_5CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ erkennen liess. (Gef. 79.77 pCt. C, 7.34 pCt. H, 6.80 pCt. N; ber. 80.00 pCt. C, 6.66 pCt. H, 6.22 pCt. N.) Die Substanz hat keine basischen Eigenschaften. Aus der salzsauren Lösung scheiden Alkalien ein Gemenge flüssiger Basen aus, in denen Umwandlungsproducte des Dimethylanilins vorzuliegen scheinen.

Sulfosäure.

Die Base des Grüns bildet beim Behandeln mit concentrirter, besser rauchender Schwefelsäure, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Sulfosäuren, von denen die Monosulfosäure durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und gut charakterisirt ist, während die nebenbei entstehenden an Sulfogruppen reicheren und weit leichter löslichen Sulfosäuren seither nicht im reinen Zustande isolirt werden konnten.

Behufs Darstellung der Sulfosäure wird die Farbbase in einen Ueberschuss concentrirter oder rauchender Schwefelsäure eingetragen und gelinde erwärmt. Die gelbbraune dickflüssige Masse wird sodann in einen Ueberschuss von Wasser eingetragen, mit Natriumcarbonat neutralisirt und etwas eingedampft. Das Natriumsalz der Monosulfosäure scheidet sich beim Erkalten aus und wird aus Wasser mehrfach umkrystallisirt. Die Natriumsalze der andern Sulfosäuren bleiben in der Mutterlauge, da sie in Wasser leichter löslich sind. — Das Natriumsalz der Monosulfosäure bildet silberglänzende fast farblose Blättchen, ist leicht löslich in heissem, schwieriger in kaltem Wasser. An der Luft färbt sich das Salz bald grün. Die blaugrüne Lösung des Salzes wird durch Zusatz einer verdünnten Mineralsäure rein grün und färbt dann die Faser intensiv grün.

Die freie Sulfosäure krystallisirt in grünen Nadeln von rothbraunem Reflex und ist in heissem Wasser sehr leicht mit grüner Farbe, in kaltem weniger löslich.

Zur Analyse wurden das Magnesiumsalz und Calciumsalz verwendet, die durch Umsetzung aus dem Natriumsalz mittelst Magnesiumsulfat resp. Chlorcalcium dargestellt werden.

Das Magnesiumsalz, $(C_{23}H_{23}N_2 \cdot SO_3)_2 Mg + 4H_2O$, bildet concentrisch gruppirte farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Der Luft dargeboten färbt es sich bald grün, bei 100° getrocknet nimmt es eine dunkelgrüne Farbe mit Kupferglanz an. Das im Vacuum getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Versuch						Theorie		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
C	60.72	—	—	—	—	—	C_{46}	552	60.66
H	6.58	—	—	—	—	—	H_{54}	54	5.93
N	—	6.33	—	—	—	—	N_4	56	6.15
S	—	—	6.96	—	—	—	S_2	64	7.03
Mg	—	—	—	2.66	2.88	2.79	Mg	24	2.64
O	—	—	—	—	—	—	O_{10}	160	17.59
								910	100.00

(Die Schwefelbestimmung wurde durch Glühen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat ausgeführt.)

Das vacuumtrockene Salz behält bei 100° das gleiche Gewicht, auf 180° erhitzt verliert es zwei Moleküle Wasser.

	Versuch		Theorie
H ₂ O	3.74	3.78 pCt.	3.95 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_{23}H_{23}N_2SO_3)_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich beim Vermischen der heissen Lösung des Natriumsalzes mit einer Chlorcalciumlösung in nahezu farblosen Nadeln aus. Das vacuumtrockene Salz verliert bei 100° kein Wasser, nimmt dabei indess wie das Magnesiumsalz dunkelgrüne Farbe an.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Versuch				Theorie	
	I.	II.	III.			
C	60.49	—	—	C ₄₆	552	60.79
H	6.01	—	—	H ₅₂	52	5.73
N	—	—	—	N ₄	56	6.17
S	—	—	—	S ₂	64	7.05
Ca	—	4.26	4.26	Ca	40	4.40
O	—	—	—	O ₉	144	15.86
					908	100.00.

Bei 180° verliert das Salz drei Mol. Wasser:

Versuch	Theorie
5.55 pCt. H ₂ O	5.94 pCt.

Die übrigen Salze der Monosulfosäure sind meist schwer löslich.

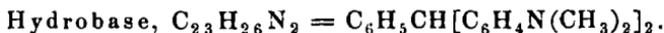
In der Lösung des Natriumsalzes erzeugt:

Chlorbaryum einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag, Kupfersulfat eine dunkelgrüne Fällung.

Nitroprodukt.

Wie durch Schwefelsäure wird die Grünbase auch durch concentrirte Salpetersäure energisch afficirt. Trägt man in die Lösung der Base in Eisessig allmählig rauchende Salpetersäure ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit, die grüne Färbung verschwindet. Beim nachherigen Zusatz einer reichlichen Menge Wasser scheidet sich ein schwach gelb gefärbter amorpher Körper ab, der den Charakter einer Nitroverbindung besitzt. In ihm sind die wesentlichsten Eigenschaften der ursprünglichen Base nicht mehr zu erkennen. Der Farbstoffcharakter der Base ist verschwunden, auch besitzt der Körper nicht mehr basische Natur, sondern ist indifferent gegen Säuren sowohl wie Basen. Er ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, und konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Einige Analysen des Rohprodukts deuten darauf hin, dass sechs Nitrogruppen dem Molekül der Farbbase einverleibt worden sind.

Chlor und Brom greifen die Base ebenfalls energisch an, wirken indess tiefer zersetzend und scheinen keine definirbaren Substitutionsprodukte zu liefern.



Das Verhalten der Farbbase gegenüber Reduktionsmitteln, wie Zink und Salzsäure wurde bereits in der ersten Abhandlung beschrieben. Die hierbei entstehende farblose Base, deren Schmelzpunkt im reinen Zustand nach meinen Beobachtungen bei 101° C. liegt, erwies sich als identisch mit der von O. Fischer durch Einwirkung von Bittermandelöl einerseits, Benzalchlorid andererseits auf Dimethylanilin und Chlorzink erhaltenen Base $C_{23}H_{26}N_2$.

Es ist demnach unter dem Einfluss des reducirenden Agens ein Uebergang der Base $C_{23}H_{26}N_2O$ in die Base $C_{23}H_{26}N_2$ unter Eliminirung eines Sauerstoffatoms bewirkt worden, es hat sich die analoge Umwandlung wie beim Uebergang des Rosanilins $C_{20}H_{21}N_3O$ in Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$ vollzogen. Durch Oxydation erfolgt umgekehrt wieder der Uebergang der Hydrobase in die Farbbase.

Die anfangs bestrittene Identität der von mir erhaltenen Leukobase mit der Base aus Bittermandelöl ist bekanntlich durch spätere Versuche mit zweifelloser Sicherheit bestätigt worden¹⁾. Da die Bittermandelölbasis von ihrem Entdecker jedenfalls eingehend untersucht worden ist²⁾, so habe ich die von mir durch Reduktion dargestellte Base nur insoweit charakterisirt, als es zum Nachweis der Identität mit jener erforderlich schien.

Neben dem bereits beschriebenen Platinsalz, $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl + PtCl_4$, habe ich noch das Jodmethylat, $C_{23}H_{26}N_2 + 2CH_3J$ dargestellt, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften ich ebenfalls in Uebereinstimmung mit den Angaben von O. Fischer über das Jodmethylat der Bittermandelölbasis fand. Ich erhielt es durch mehrstündige Digestion der in Methylalkohol gelösten Leukobase mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100° . Aus Wasser krystallisirt es in farblosen meist sechsseitigen Tafeln. Die Substanz schmilzt nach meinen Beobachtungen unter Abspaltung von Jodmethyl bei 231° , beginnt indess schon einige Grade vorher zu erweichen.

Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

		Theorie für $C_{23}H_{32}N_2J_2$
Jod	41.30	41.78 pCt.

1) Vergl. diese Berichte XI, 2274; X, 799.

2) Vergl. diese Berichte XII, 1685.

Einwirkung des Benzotrichlorids auf andere aromatische
tertiäre Basen.

Von Wichtigkeit für die Erkenntniss des Wesens der Grünbildung erschien a priori die Prüfung des Verhaltens anderer tertiärer Basen gegenüber Benzotrichlorid. Es ergab sich, dass letzteres ebenfalls die Bildung grüner Farbstoffe bewirkt bei folgenden Basen:

Methyldiphenylamin $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$,

Diäthylanilin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_5$,

Diamylanilin $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NC}_6\text{H}_5$.

Aus dieser Thatsache ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die chemische Natur der mit dem Stickstoff des Anilins noch verbundenen Radicale für die Entstehung des grünen Farbstoffs ohne principielle Bedeutung ist, dass nur die Nüance des Farbstoffs durch sie bedingt wird.

Von tiefgreifendem Einfluss auf das Verhalten der tertiären Basen gegenüber Benzotrichlorid ist dagegen der Eintritt von Alkoholradicalen in den Kern des Anilins. So verhalten sich die drei Dimethyltoluidine wesentlich verschieden vom Dimethylanilin.

Weder Dimethylparatoluidin, noch Dimethylorthotoluidin, noch Dimethylmetatoluidin, von dem mir nur eine kleine Quantität zu Gebote stand, liefern beim Behandeln mit Benzotrichlorid und Chlorzink einen grünen Farbstoff.

Es wird demnach die Farbstoffbildung verhindert, wenn die Wasserstoffatome des Dimethylanilins theilweise bereits substituirt, also dem Eingriff des Benzotrichlorids entzogen sind.

Andere, nicht zur Benzolreihe gehörige, tertiäre Basen scheinen sich gegenüber Benzotrichlorid ebenfalls wesentlich verschieden vom Dimethylanilin zu verhalten. So geben weder α - noch β -Dimethylnaphthylamin einen grünen Farbstoff.