

### 51. Hugo Weil: Die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe. I.

[Mittheilung aus dem Lab. d. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt von Hrn. E. Täuber.)

Seit den klassischen Untersuchungen von E. und O. Fischer: »Ueber Triphenylmethan und Rosanilin«<sup>1)</sup> ist man dazu gekommen, die Rosanilin- und analoge Farbbasen als Carbinole zu betrachten. Die Beweisführung für diese Annahme ist nicht unanfechtbar, denn wenn es auch gelungen ist, Trinitrotriphenylcarbinol in Fuchsin und Rosanilin<sup>2)</sup> und letzteres rückläufig in Triphenylcarbinol<sup>3)</sup> überzuführen, so führen doch beide Wege über die Salze des Rosanilins, also über Körper, welche die sauerstoffhaltige Gruppe, deren Stellung bewiesen werden soll, überhaupt nicht mehr enthalten.

Es sei ferner noch bemerkt, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, Kalium-Natriumlegirung<sup>4)</sup> auf Rosanilin in siedender Toluollösung zur Einwirkung zu bringen<sup>5)</sup>, während Triphenylcarbinol dabei angegriffen wird.

Nun hat die Betrachtung der Rosanilinbasen als Carbinole bis jetzt die Reactionen derselben ausreichend erklärt; es lässt sich indessen nicht verkennen, dass die Carbinolformel einer Eigenschaft dieser Substanzen keine Rechnung trägt, einer Eigenschaft, die zu auffällig ist, um nicht Zweifel an der Richtigkeit der Carbinolformel aufkommen zu lassen und neue Speculationen über die Constitution dieser Verbindungen anzuregen. Es ist dies die stark basische Natur der sogen. Carbinole im Vergleich zu den entsprechenden Leukobasen. Treiben ja nicht nur die Rosaniline, sondern auch die alkylirten Farbbasen der Triphenylmethanreihe (z. B. Malachitgrünbase und Violetbase) das Ammoniak aus der wässrigen Lösung seiner Salze in der Hitze aus und alle diese Basen bilden mit 1 Mol. Mineralsäure beständige Salze, die durch Wasser nicht oder höchstens spurweise dissociirt werden<sup>6)</sup>, während die alkylirten Leukobasen, z. B. das Leukomalachitgrün, sich erst in ca.  $2\frac{1}{2}$ —3 Mol. Mineralsäure klar auflöst und selbst hierbei tritt bei starker Verdünnung noch eine bemerkliche Trübung ein.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 194, 242.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 274.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2225.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 826.

<sup>5)</sup> Kocht man Rosanilin mit wenig Toluol aus und filtrirt, so bemerkt man im Filtrat beim längeren Erhitzen mit Kalium-Natrium die spurweise Ausscheidung bräunlicher Flocken, die weiteren Auszüge zeigen dies Verhalten nicht mehr; vielleicht ist dem Rosanilin eine geringe Menge wahren Carbinols beigemischt.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 1788.

Es würde unseren durch zahlreiche Erfahrungen begründeten Anschauungen über die elektronegative Natur der Carbinolgruppe widersprechen, wenn man annehmen würde, dass der Ersatz des an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffs durch Hydroxyl in diesem einzigen Falle eine Erhöhung des basischen Charakters hervorbringen sollte.

Diese Thatsachen würden eher eine Erklärung finden, wenn man den Farbbasen eine ähnliche Constitution zuweist, wie den gefärbten Salzen derselben, nämlich die einer Ammoniumbase, z. B.



Eine derartige Farbbase liegt z. B. in der Methylenblaubase <sup>1)</sup> (ähnliche in den Saffraninen) vor und einige meiner neueren Versuche, deren ausführliche Mittheilung bald erfolgen wird, deuten darauf hin, dass dieselben auch in der Rosanilinreihe z. Th. existenzfähig sind, allein trotzdem betrachte ich diese Formel für die gewöhnlichen Farbbasen als ausgeschlossen, ganz besonders wegen ihrer grossen Beständigkeit gegen kochende wässrige und alkalische Flüssigkeiten <sup>2)</sup>.

Durch diese Formulierung würde ferner der so frappante Unterschied zwischen den farblosen Basen und der hervorragenden Farbstoffnatur der Salze (der ja beim Methylenblau und den Saffraninen thatsächlich nicht vorhanden ist) keinen Ausdruck finden.

Durch die Ammoniumhydroxydformel würde ferner die Thatsache <sup>3)</sup> unerklärt bleiben, dass eine grosse Zahl von Rosanilinbasen sich in kalten verdünnten Säuren zunächst farblos lösen und erst beim Erwärmen u. s. w. in Farbbase übergehen. Geht man von der Annahme aus, dass der auffallend stark basische Charakter der sogenannten Carbinole durch die Ammoniumhydroxydgruppe bedingt wird, so würde daraus folgen, dass bei Einwirkung von Säuren in erster Linie die stark basische Gruppe gesättigt wird; dabei könnte aber nur eine Art von Salzen, das sind die Farbstoffe, entstehen



Die Annahme, dass trotz der Gegenwart der Ammoniumhydroxydgruppe durch die Säure zuerst eine Sprengung der Chinonbindung unter Anlagerung von Salzsäure stattfindet, würde in hohem Grade gezwungen erscheinen.

Gegen die Ammoniumhydroxydformel sprechen ferner die in Nachfolgendem unter 2. und 3. angeführten Reactionen.

Weit besser werden alle diese Thatsachen durch eine andere Formulierung interpretirt, welche gewissermaassen eine Vereinigung der Carbinol- mit der Ammoniumhydroxydformel darstellt, indem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 230, 144.

<sup>2)</sup> vergl. Methylenblaubase loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 12, 2348.



Rosanilin und nicht auf dessen Benzoat studiren, angezeigt wäre, in einer indifferenten Atmosphäre zu arbeiten. Weit bequemer und sicherer erscheint es aber, für die beabsichtigte Bildung einer Benzylidenverbindung einen Aldehyd zu verwenden, der an der Luft sich nicht so leicht oxydirt. Dazu erscheinen vor allem die nitrirten Benzaldehyde geeignet und insbesondere der *p*-Nitrobenzaldehyd, da dessen Benzylidenverbindungen die grösste Krystallisationsfähigkeit zeigen.

2 g Rosanilin wurden 30 ccm Alkohol suspendirt, 3.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd zugegeben und 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten haben sich die Wände des Kolbens mit einer braunrothen Kruste überzogen, welche durch Lösen in Chloroform oder Benzol und fractionirtes Fällen mit Alkohol [unter Verwerfung der zuerst ausfallenden schmierigen Antheile zuletzt in rein eigelben Kryställchen erhalten wurde.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{27}O_5N_5$  (Dinitrodibenzylidenrosanilin).

Procente: C 69.7, H 4.6.

Ber. für  $C_{41}H_{30}O_7N_6$  (Trinitrotribenzylidenrosanilin).

Procente: C 68.5, H 4.2.

Gef. » » 69.3, 69.7, » 4.7, 5.0.

Es zeigt sich somit, dass nur zwei Nitrobenzaldehydreste sich mit den Amidogruppen vereinigt hatten.

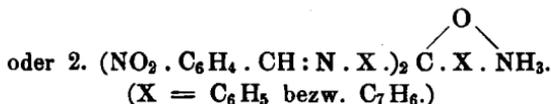
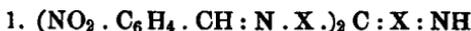
Sollte nach dem Kochen des Rosanilins mit dem Aldehyd keine genügende Ausscheidung erfolgen, so kann man in Wasser eingiessen und nach einiger Zeit die wässrige Flüssigkeit von der am Boden sitzenden Schmiere abgiessen. Man kocht diese mehrmals mit etwas essigsäurehaltigem Wasser aus, wobei sie krystallinisch wird, und behandelt dann wie vorhin angegeben.

Die neue Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol, woraus sie beim Erkalten in gelben Kryställchen anschießt; die Löslichkeit in Alkohol ist sehr gering. Der Schmelzpunkt liegt bei  $235^{\circ}$ , jedoch findet schon bei  $225^{\circ}$  geringes Sintern statt. Durch überschüssige verdünnte Mineralsäuren wird die Substanz schon in der Kälte in die Componenten gespalten, ebenso aber etwas langsamer durch Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure scheint sie sich unzersetzt zu lösen, weil die tief orangegefärbte Lösung sich sehr merklich von der des reinen Rosanilins unterscheidet.

#### b) Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf essigsäures Rosanilin.

Obgleich das Studium der oben bezeichneten Reaction nicht direct in den Rahmen dieser Arbeit gehört, so war es doch von Interesse, einen Vergleich der so entstehenden Producte mit dem vorher be-

schriebenen zu gewinnen. Da ein essigsaurer<sup>s</sup> Salz des letzteren nicht beständig erschien, so konnte entweder die gleiche Substanz oder eine solche minus 1 Mol. Wasser erwartet werden, also entweder



In Wirklichkeit war die hierbei entstehende Verbindung von der vorigen kaum zu unterscheiden, nur der Schmelzpunkt war um 5° nach oben verschoben (240°), was aber daher kommen kann, dass die Substanz von Anfang an viel reiner ist und daher wahrscheinlich im Zustand grösserer Reinheit vorlag. Es hat sich also im Wesentlichen ein Product der Formel 2 gebildet, doch lässt der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt darauf schliessen, dass vielleicht ein Körper der Formel 1 beigemischt war.

Analyse: Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (1).

Procente: C 72.0, H 4.4.

Ber. für C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (2).

Procente: C 69.7, H 4.6.

Gef. » » 70.1, » 5.0.

Auffallend ist die sehr rasche und quantitative Bildung der Substanz bei diesem Process im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen.

Kocht man eine Lösung von 2 g Rosanilin mit 0.5 g Eisessig in 40 ccm Alkohol mit 3.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd ganz kurze Zeit, so erfolgt schon eine so bedeutende krystallinische Ausscheidung, dass man wegen des heftigen Stossens den Process unterbrechen muss. Die so erhaltene schmutzig-gelbe Abscheidung wog lufttrocken 4 g, nach mehrstündigem Kochen des Filtrates hatten sich noch 0.6 g rein gelber Substanz ausgeschieden.

### c) Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Hydrocyanrosanilin.

Wenn beim Rosanilin unter den angegebenen Bedingungen die Bildung einer Tribenzylidenverbindung durch die constitutionelle Verschiedenheit einer Amidogruppe bedingt wird, so müsste dieser Unterschied beim Hydrocyanrosanilin verschwinden, da hier die Cyanogruppe, wie nachgewiesen, an den Kohlenstoff gebunden ist<sup>1)</sup>. Der Versuch zeigt, dass dies im überwiegenden Maasse der Fall ist. 3 g Hydrocyanrosanilin wurden in alkoholischer Lösung mit 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2222.

sich die Benzylidenverbindung schon in der Wärme als Schmiere ausscheidet, die beim Uebergiessen mit reinem Alkohol sofort fest wird; sie wurde zur Entfernung allenfallsiger Verunreinigungen zuerst mit etwas Alkohol ausgekocht, dann in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und diese Procedur wiederholt; die sich anfangs immer ölig ausscheidende Substanz wird dann sehr rasch fest und zerfällt oft von selbst zu einem gelben krystallinischen Pulver. Schmp. 144—145°.

Analyse: Ber. für  $C_{35}H_{28}N_6O_4$  (Dinitrodibenzylidenverbindung).

Procente: C 70.7, H 4.4.

Ber. für  $C_{42}H_{29}N_7O_6$  (Trinitrobenzylidenverbindung).

Procente: C 69.3, H 4.0.

Gef. » » 69.7, » 4.4.

Wenn es nun auch wahrscheinlich ist, dass die Entstehung einer Dibenzylidenverbindung beim Rosanilin und die einer Tribenzylidenverbindung beim Hydrocyanrosanilin von einer verschiedenen Constitution des Rosanilins und des Hydrocyanrosanilins herrührt, so kann dieses Verhalten doch für sich allein schon wegen der verhältnissmässig nicht sehr differirenden procentischen Zusammensetzung nicht als ein vollgültiger Beweis angesehen werden.

Ich betrachte es übrigens keineswegs als ausgeschlossen, Tribenzylidenverbindungen des Rosanilins darzustellen, lässt sich doch auch in den Rosanilinsalzen die dritte chinonartig gebundene Amidogruppe gleich den beiden anderen diazotiren.

## II.

Mit grosser Leichtigkeit lässt es sich zeigen, dass der Sauerstoff der Farbbasen sich nicht wie ein Hydroxylsauerstoff verhält, sondern in einer Weise reagirt, die völlig der Eingangs angeführten Formel entspricht. Ein derartiges brückenförmig gebundenes Sauerstoffatom muss ja auch in manchen anderen Verbindungen, wie z. B. im Aethylenoxyd und im Epichlorhydrin angenommen werden; in dieser Bindungsform zeigt der Sauerstoff einen sehr labilen Charakter und die Substanzen reagieren infolgedessen ähnlich den Aldehyden mit Bisulfit, Blausäure und Ammoniak.

Es lässt sich nicht verkennen, dass z. B. das Verhalten des Rosanilins zur Blausäure sowie die bekannte Bildung eines Aethers beim Erhitzen der Malachitgrünbase mit Aethylalkohol<sup>1)</sup> sich ohne Weiteres in diese Gruppe von Reactionen einreihen lässt, die durch weitere Beispiele<sup>2)</sup> vervollständigt werden kann.

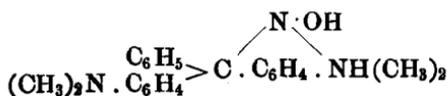
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 132.

<sup>2)</sup> Triphenylcarbinol zeigt die in Folgendem erwähnten Reactionen nicht; dadurch ist der allenfallsige Einwand widerlegt, dass durch die Anhäufung der Phenylgruppen das Hydroxyl in der zu beschreibenden Weise reactionsfähig geworden sei.

Zur Ausführung dieser Versuche erschien mir die Malachitgrünbase am meisten geeignet, weil sie leicht als eine einheitliche Verbindung erhalten werden kann und eine Reactionsfähigkeit der Amidogruppen durch die vollständige Alkylierung derselben ausgeschlossen ist.

a) Einwirkung von Hydroxylamin auf Malachitgrünbase.

3 g Grünbase wurden in Alkohol gelöst und mit einer durch doppeltkohlensaures Natron alkalisch gemachten conc. wässrigen Lösung von 1.0 g salzsaurem Hydroxylamin vereinigt. Nach kurzem Kochen scheidet sich ein farbloses, sandiges Krystallpulver ab, welches ein Oxim der Malachitgrünbase von der Zusammensetzung



darstellt. Der Körper lässt sich durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Alkohol leicht in reinem krystallisirtem Zustande erhalten und giebt dann bei der Analyse folgende Zahl:

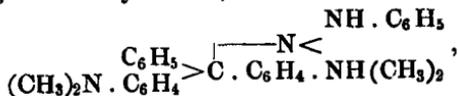
Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (Oxim)	für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (Malachitgrünbase)	Gefunden
N 11.6	8.1	11.4

In reinem Alkohol löst sich die Substanz im Gegensatz zur Grünbase nur sehr schwer auf; durch verdünnte Essigsäure wird sie allmählich unter Grünfärbung und Abspaltung von Hydroxylamin in Lösung gebracht. Verdünnte Mineralsäuren bewirken diese Spaltung sehr rasch. Das Oxim schmilzt bei  $168^\circ$  unter heftiger Zersetzung nachdem es kurz vorher schon etwas zusammensintert.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malachitgrünbase.

In ganz gleicher Weise wie beim Hydroxylamin vollzieht sich auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Grünbase, wenn man eine alkoholische Lösung von 3 g der letzteren mit 1.5 g Phenylhydrazin kurze Zeit kocht.

Es erfolgt die Ausscheidung eines sehr hübsch krystallisirten, schwach gelb gefärbten Hydrazons,



das wie das Oxim gereinigt wurde und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie dieses zeigt; es scheint jedoch gegen verdünnte Essigsäure selbst beim Erwärmen recht beständig zu sein, wird aber von verdünnten Mineralsäuren schon in der Kälte unter Abspaltung von Hydrazin zerlegt. Schmp.  $167^\circ$  unter heftiger Zersetzung.

Die Bestimmung des Stickstoffs ergab:

Ber. für $C_{29}H_{32}N_4$ (Hydrazon)	für $C_{23}H_{26}N_3O$ (Malachitgrünbase)	Gefunden
N 12.8	8.1	12.9

c) Verhalten des Phenylhydrazins gegen andere Farbbasen der Triphenylmethanreihe.

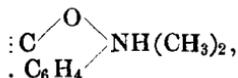
Das Verhalten des Phenylhydrazins gegen einige andere Farbbasen wurde bisher nur qualitativ untersucht und behalte ich mir eine ausführlichere Beschreibung der entstehenden Derivate für eine spätere Publication vor.

In allen nachfolgend angeführten Fällen wurden die Hydrazone durch Kochen der alkoholischen Lösung der Componenten erhalten.

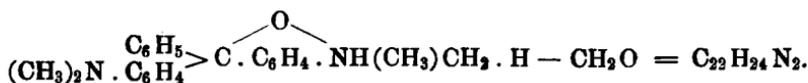
Das Hydrazon des Violets besitzt ähnliche Eigenschaften wie das des Malachitgrüns und scheidet sich in krystallisirter Form ab. Sehr leicht löslich in Alkohol ist das Hydrazon des Rosanilins; es wird durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser krystallinisch gefällt und durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Es löst sich in verdünnter Essigsäure mit schwach rothbrauner Farbe und ist auch in der Hitze beständig gegen diese Säure, da hierbei nicht die Farbe des Fuchsins auftritt. Verdünnte Mineralsäuren bewirken auch hier schon in der Kälte die bekannte Spaltung.

### III.

Die nachstehend beschriebene Spaltung der Malachitgrünbase betrachte ich als eine wichtige und beweiskräftige Stütze für die von mir aufgestellte Formel der Farbbasen. Diese Reaction wurde auf Grund der folgenden Ueberlegung ausgeführt: Das Tetramethylammoniumhydroxyd erfährt in der Hitze eine Zerlegung in Methylalkohol und Trimethylamin; nach den Eingangs erwähnten Anschauungen liegt nun z. B. in der Malachitgrünbase ebenfalls eine Art methylirten quaternären Ammoniumhydroxyds vor,



mit dem Hauptunterschiede, dass hier kein freies Hydroxyl mehr vorhanden ist. Die Abspaltung eines Methyls mit dem Sauerstoff der Ammoniumgruppe wäre ein der Spaltung des Tetramethylammoniumhydroxyd völlig analoger Vorgang, nur könnte hier infolge der fehlenden Hydroxylgruppe kein Methylalkohol abgespalten werden, sondern es müsste Formaldehyd entstehen; die zurückbleibende Substanz müsste dann die Zusammensetzung einer trimethylirten Leukobase besitzen oder mit dieser identisch sein.



Der Versuch hat diesen Erwartungen fast völlig entsprochen; ich gebrauche nur deshalb die Einschränkung fast völlig, weil es mir bis jetzt nicht möglich war, für die zurückbleibende Leukobase genau stimmende Zahlen zu erhalten, was in Anbetracht der schwierigen Reinigung dieser Substanz zu verstehen ist und weiteren Versuchen vorbehalten bleiben soll. Die Zahlen sind indessen genügend angenähert und die entstehende Base für die augenblicklich zu beweisenden Verhältnisse genügend charakterisirt.

Erhitzt man Malachitgrünbase (ebenso Violetbase), die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt worden war, auf 200°, so tritt eine Gasentwicklung auf und die Masse riecht betäubend nach Formaldehyd. Erhitzt man lange genug auf 200° oder besser noch auf 250°, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich in Eisessig völlig farblos löst und nach dem Verdünnen mit Alkohol durch Chloranil nach Art der Leukobasen rasch und intensiv gefärbt wird.

Ausserordentlich einfach gestaltet sich nun der Nachweis des Formaldehyds; man braucht nur bei der Zersetzung etwas Wasser vorzulegen und dann mit diesem das Gefäss, in dem die Zersetzung vorgenommen wurde, nach dem Erkalten einige Zeit kräftig durchzuschütteln. Man erhält so eine verdünnte Formaldehydlösung, die sich beim Versetzen mit wässriger Anilinlösung sofort trübt. Sollte die Ausscheidung nicht von selbst erstarren, so geschieht dies nach vorsichtigem Zusatz von etwas Essigsäure. Schliesslich wurde der Niederschlag mit etwas Alkohol verrieben und so ein farbloses Pulver erhalten, welches mit einem in gleicher Weise aus Formaldehyd und Anilin hergestellten Präparat verglichen wurde. Beide Proben schmolzen gleichzeitig in der für das Formylenanilin charakteristischen Weise zum Theil<sup>1)</sup> bei 135—136° und wurden gegen 200° vollkommen flüssig.

Grössere Schwierigkeiten bot die Reindarstellung der zurückbleibenden Base; erhitzt man nämlich so lange und so hoch, bis sich eine Probe der Schmelze in Eisessig völlig farblos löst, so leidet dadurch die Reinheit der entstehenden Substanz beträchtlich; es ist daher zweckmässiger, nur einige Zeit (1/2 Stunde) auf 200° zu erhitzen, so dass die Eisessiglösung noch grün gefärbt erscheint.

So leicht es nun auch ist, dieses zweite Hauptproduct der Reaction im Zustande angenäherter Reinheit in beliebiger Menge zu erhalten, so schwierig gelingt es, dasselbe im krystallisirten Zustande herzustellen. Nach zahllosen Versuchen führte folgendes Verfahren zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3309.

Ziel: Die in reinem Alkohol sehr schwer lösliche Schmelze löst sich darin leicht nach Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure; aus dieser Lösung fällt alkoholisches Ammoniak die Base als farblosen Niederschlag. Derselbe wird in Benzol gelöst und nun mit hochsiedendem Ligoïn so lange fractionirt gefällt als sich noch grüne Flöckchen ausscheiden; die Flüssigkeit darf dann nicht mehr grünlich, sondern nur schwach bräunlich gefärbt erscheinen. Fällt man nun weiter mit niedrig siedendem Ligoïn, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Reiben der Gefässwände an den berührten Stellen sofort krystallinisch und im Uebrigen als schwach bräunliches Pulver ansetzt. Dasselbe wurde dann noch mit warmem Alkohol angerieben.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{26}ON_2$  (Malachitgrünbase).

Procente: C 79.8, H 7.5.

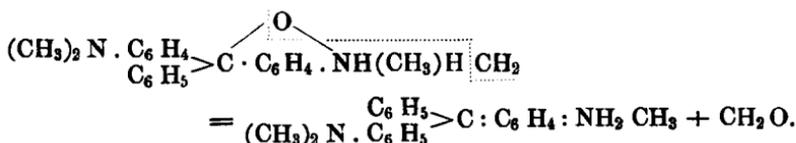
Ber. für  $C_{23}H_{24}N_2$  (Trimethyleukobase).

Procente: C 83.5, H 7.6.

Gef. » » 82.7, » 7.4.

Trotzdem die Substanz anscheinend die Zusammensetzung der trimethylirten Leukobase hat, zweifle ich doch, ob sie mit dieser identisch ist<sup>1)</sup>. Es ist mir nämlich bis jetzt nicht gelungen den Körper so zu erhalten, dass er sich in Eisessig ganz farblos löst, sondern die Lösung ist immer deutlich grün gefärbt; verdünnt man dann mit Alkohol oder Wasser, so wird die Farbe recht dünn, um dann in der alkoholischen Lösung beim Erwärmen mit Chloranil und noch mehr beim vorsichtigen Behandeln der wässrigen essigsäuren Lösung mit Bleisuperoxyd kräftig und intensiv hervorzutreten.

Es ist ja nicht ausgeschlossen, dass bei der Spaltung der Grünbase eine Substanz von folgender Constitution entsteht:



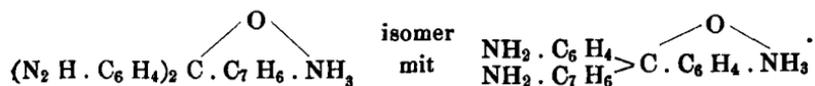
Eine solche mit der Leukobase isomere Substanz könnte in Folge der chinoiden Bindung des Stickstoffs und der Anwesenheit einer zweiten basischen Gruppe noch schwache Farbstoffeigenschaften besitzen, würde jedoch durch Oxydationsmittel in den eigentlichen Farbstoff übergehen. Ich werde diese Frage später zu entscheiden versuchen, so viel steht aber heute schon fest, dass die Abspaltung eines Methyls mit dem Sauerstoff des Moleküls als Formylaldehyd unter Hinterlassung einer sich wie Leukobase verhaltenden Substanz durch keine andere der noch in

<sup>1)</sup> Bezüglich des Trimethyleukomalachitgrüns vergl. Noeltig, Chem. Ztg. 1892, 1377. Nähere Angaben waren nicht aufzufinden.

die Discussion gezogenen Formeln in gleich einfacher Weise erklärt wird.

Ich füge noch an, dass die so erhaltene Base sich leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Anilin, schwer in Alkohol und Ligroin löst. Sie schmilzt bei 155—156°.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass die neuen Formeln manche eigenthümliche Beobachtungen zu erklären im Stande sind bezw. solche voraussehen lassen und ich möchte z. B. darauf aufmerksam machen, dass nach den neuen Formeln die Existenz isomerer Rosanilinbasen u. s. w. möglich erscheint.



Es ist dies eine Voraussetzung, die mit den Erfahrungen, welche man meines Wissens bei der Darstellung synthetischer Rosaniline gemacht hat, in völliger Uebereinstimmung steht<sup>1)</sup>.

Es ist mir wohl bewusst, dass die vorliegende Arbeit noch manche Lücke aufweist und ich werde mich bemühen, dieselben mit der Zeit auszufüllen. Aus diesem Grunde möchte ich die HH. Fachgenossen ersuchen, mir die Bearbeitung dieser Frage für einige Zeit zu überlassen.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. sage ich für die freundliche Ueberlassung von Material meinen besten Dank.

## 52. Eduard Buchner: Ueber Quecksilberdiazooessigester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Gelatine und nachfolgende Diazotirung haben Th. Curtius und ich<sup>2)</sup> eine Diazoverbindung der Fettreihe erhalten, welche auf Grund ihres Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes als Diazooxyacrylester betrachtet wurde. Die weitere Untersuchung des fraglichen Körpers fiel mir zu und ergab, dass derselbe nicht einheitlicher Natur war, sondern höchst wahrscheinlich aus einem durch Fractioniren untrennbaren Gemenge von Diazooessigester und Chlorpropionsäureester bestand. Neben anderen Versuchen hatte zu diesem Ergebniss das Verhalten der Substanz gegen Quecksilberoxyd geführt. Auf einen Diazooxyacrylsäureester hätte das Oxydationsmittel, wenn überhaupt,

<sup>1)</sup> Vergl. Nietzki, Chemie der organ. Farbst. 1894, S. 128.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 850.