

Die Untersuchung wird in grösserem Maasstabe fortgesetzt; ich hoffe, bald Näheres über die günstigsten Bedingungen der Spaltung und über die Eigenschaften der activen Säuren mittheilen zu können. Wie oben angedeutet, werde ich die Möglichkeit, aus den activen Brompropionsäuren andere active Körper zu gewinnen, speciell berücksichtigen.

Lund, Universitätslaboratorium, November 1900.

#### 554. Otto Fischer: Notiz über die Aetherificirung von Triphenylcarbinolen durch Alkohole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

Vor etwa 20 Jahren (Ann. d. Chem. 206, 132) habe ich [die Beobachtung gemacht, dass die Farbbase des Bittermandelölgrüns ausserordentlich leicht ätherificirt wird, so durch Kochen mit Alkohol, ja sogar durch längeres Stehenlassen der alkoholischen Lösung.

Da eine derartige leichte Aetherbildung bei Carbinolgruppen nicht gerade häufig beobachtet wurde, so habe ich neuerdings mit Hrn. Dr. W. Reess einige Versuche darüber angestellt, ob auch andere Alkohole ähnlich wirken, und ferner, ob auch andere Triphenylcarbinolbasen, wie Rosanilin, Methylvioletbase etc., sich ebenso verhalten.

#### Aetherificirung der Malachitgrünbase.

Methyläther,  $C_2H_5ON_2O$ .

Die Base wurde in kochendem Holzgeist gelöst und die concentrirte Lösung stehen gelassen. Der Aether schied sich in weissen, sich leicht grün färbenden Blättchen ab, die, mehrere Male aus Holzgeist umkrystallisirt, bei 150—151° schmolzen. Will man die Substanz farblos erhalten, so muss man sie rasch absaugen, mit Holzgeist nachwaschen und sofort über Aetzkali evacuiren. Einmal trocken, hält sich der Körper auch an der Luft längere Zeit unverändert. Eisessig oder andere Säuren spalten die Methoxylgruppe sofort ab unter Bildung der Malachitgrünsalze.

Der Methyläther löst sich sehr leicht in Benzol, schwerer in Ligroin und in Aether.

Ber. N 7.7. Gef. N 7.9.

Der schon beschriebene Aethyläther wird immer erhalten, wenn man die Base mit überschüssigem Aethylalkohol auf Temperaturen von 80—170° erhitzt, am besten unter Druck bei 110—120°.

Er bildet, wie hier ergänzend bemerkt sei, concentrisch gruppirte farblose Blättchen, oder auch warzenartige Krystalle vom Schmp. 162°.

Benzyläther. Um zu sehen, ob auch grössere Radicale an die Hydroxylgruppe der Base treten können, wurde ein Theil der Letzteren mit 3—4 Theilen Benzylalkohol im Oelbade erhitzt. Erst zwischen 140—150° trat Wasserabspaltung ein, die bei einstündigem Erhitzen auf etwa 170° beendigt war. Es wurde nun gekühlt, dann etwas Holzgeist zugesetzt und die Masse mit dem Glasstab gerieben. Sie erstarrt dann alsbald zu weissen krystallinischen Flocken. Man wäscht die Masse mit Holzgeist, filtrirt von der grün gefärbten Lösung ab und krystallisirt zweckmässig aus Benzol-Holzgeist (säurefreiem) um. So wurden schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen erhalten, die rasch über gepulvertem Aetzkali im Vacuum getrocknet wurden. Trocken halten sich die Krystalle in säurefreier Luft lange ganz weiss, während sie von Säure sofort grün gefärbt werden. Die Substanz erweicht bei 195° und schmilzt vollkommen bei 198°. Sehr rasch gewinnt man sie, wenn man die Carbinolbase mit überschüssigem Benzylalkohol einige Minuten kocht, bis die Masse schmutziggelblich wird. Man muss dann mit dem Kochen aufhören, da sonst weitere Einwirkung unter Blaufärbung eintritt, wobei complicirtere Processe stattfinden.

$C_{30}H_{32}N_2O$ . Ber. C 82.57, H 7.34, N 6.4.  
Gef. » 82.18, 82.13, » 7.60, 7.10, » 6.6.

Um festzustellen, ob beim Behandeln mit Säuren wieder Benzylalkohol abgespalten wird, wurde der obige Benzyläther mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und Wasserdampf durchgeleitet. Dabei ging eine milchige Flüssigkeit über, welche ausgeäthert wurde.

Das nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende Oel war Benzylalkohol, was durch Ueberführung desselben in Benzaldehyd nachgewiesen wurde. Die zurückbleibende, schwefelsaure Lösung enthielt das Sulfat der Malachitgrünbase. Dies wurde dadurch constatirt, dass nach Reduction mit Zinkstaub und Extraction der alkalisch gemachten Flüssigkeit Benzol das charakteristische Leuko-product des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan) extrahirte.