

722. Paul Ehrlich und Franz Sachs: Die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Brommagnesiumdimethylanilin als Vorlesungsversuch.

Aus dem kgl. Institut für experimentelle Therapie, Frankfurt a. M., und dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. von Hrn. F. Sachs am 13. Juli 1903, eingeg. am 10. December 1903.)

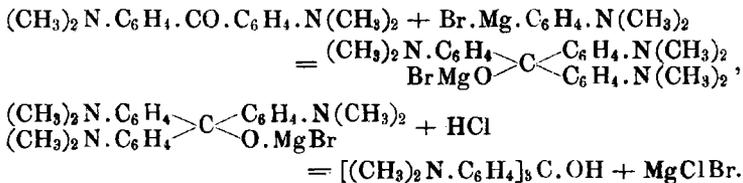
Bekanntlich lagern sich die von Grignard aufgefundenen, magnesiumorganischen Verbindung vom Typus $R.Mg.Hal.$ an Ketone $R'.CO.R''$ unter Bildung von Verbindungen $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} R'' \\ O.Mg.Hal. \end{matrix}$ an, die bei der Zersetzung mit Säuren tertiäre Alkohole $(R)(R')(R'')C.OH$ liefern. So entsteht z. B. aus Aceton und Methylmagnesiumjodid Trimethylcarbinol, aus Benzophenon und Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol. Wenn man nun an Stelle des Phenylrestes im letzteren Falle durch salzbildende Gruppen substituirte Phenylreste anwendet, so muss man zu Farbstoffen der Triphenylmethanreihe gelangen. Man hat auch auf diesem Wege bereits mehrfach, z. B. aus Methyläthern des Oxybenzophenons einerseits und der Magnesiumverbindung aus *p*-Bromanisol andererseits, Producte erhalten, die nach der Verseifung Oxytriphenylcarbinole lieferten. Dagegen sind Farbstoffe der Fuchsinreihe bisher nur auf einem der beiden möglichen Wege dargestellt worden, nämlich von A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁾. Sie erhielten, wie in einer einige Wochen nach diesem Vortrage publicirten Arbeit angegeben wird, z. B. aus Di-*o*-aminobenzophenon nach der Grignard'schen Methode *o*-Malachitgrün. Dagegen sind aus Benzophenon einerseits und Derivaten halogenirter Amine andererseits solche Farbstoffe noch nicht beschrieben worden. Dies lag daran, dass es bisher noch nicht gelungen war, Halogenderivate von Aminen zur Reaction mit Magnesium zu bringen. Auch in der eben citirten Arbeit von Baeyer und Villiger findet sich die Bemerkung, dass nicht ein einziges gebromtes oder gejodetes Anilin oder Dimethylanilin zur Reaction auf Magnesium gebracht werden konnte.

Es ist uns jetzt nach einigen Schwierigkeiten doch gelungen, diese Reaction, wenigstens im Falle des Bromdimethylanilins, mittels eines Kunstgriffes zu verwirklichen. Wenn man Bromdimethylanilin nach der von Grignard angegebenen Vorschrift in absolutem Aether auflöst und Magnesium-Band oder -Pulver hinzugeibt, so erreicht man in der That auch bei tagelangem Erhitzen selbst nach Zusatz von Jod keine Reaction.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2775 [1903].

Wir fanden nun, dass es trotzdem gelingt, das Bromdimethylanilin zur Reaction zu bringen, wenn man wie folgt verfährt: Man überschichtet Magnesiumpulver mit absolutem Aether und giebt Aethylbromid hinzu; nach einigen Minuten ist, wie gewöhnlich, lebhaftere Reaction eingetreten. Nachdem man die Reaction durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser etwas gemässigt hat, giesst man die Hauptmenge der Flüssigkeit vom Magnesium ab, dass nun in einer bedeutend activeren Form, wohl durch die oberflächliche Anätzung, vorhanden ist. Giebt man nun eine ätherische Lösung von Bromdimethylanilin hinzu und erwärmt gelinde, so erhält man, allerdings nicht in quantitativer Ausbeute, Brommagnesiumdimethylanilin.

Die so gewonnene Lösung von Dimethylaminophenylmagnesiumbromid, die allerdings auch etwas Aethylmagnesiumbromid enthält, eignet sich ausgezeichnet zur Demonstration der Constitution und Genese der Triphenylmethanfarbstoffe. So erhält man, wenn man sie mit einer ätherischen Lösung von Michler'schem Keton zusammenbringt, sofort einen gelbbraunen Niederschlag, der sich ebenso wie die darüber befindliche Lösung an der Luft sehr schnell färbt, und zwar über schmutzgrüth, grünlich und dann fast rein blau. Beim Ansäuern mit Essigsäure erhält man Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, das mit dem altbekannten Methylviolet völlig identisch ist und nach folgender Gleichung entstanden ist:



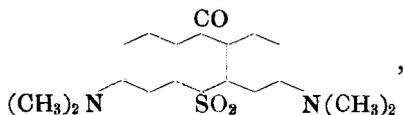
Ebenso kann man mit Benzophenon das in essigsaurer Lösung orangerothe Dimethylamidotriphenylcarbinol erhalten, welches ja sonst nur schwer zugänglich ist. Endlich erhält man aus 2 Mol. Dimethylaminophenylmagnesiumbromid und 1 Mol. aromatischer Säureester, wie Benzoëssäureester und Naphtoëssäureester, Malachitgrün oder dessen Homologe.

Diese drei Experimente eignen sich sehr schön, durch in wenigen Minuten nebeneinander auszuführende Vorlesungsversuche zu zeigen, wie das farblose Triphenylcarbinol, das man ev. auch aus Benzophenon und Phenylmagnesiumbromid darstellen kann, durch die Einführung einer Dimethylaminogruppe in ein orangefarbenes, nicht den Charakter eines Farbstoffes besitzendes Derivat übergeht, bei Einführung der zweiten Dimethylaminogruppe das grüne Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol giebt und endlich bei Einführung der

dritten $N(CH_3)_2$ -Gruppe in das Methylviolet übergeht, von denen die beiden letzten ja echte Farbstoffe sind.

Mittels des Dimethylaminophenylmagnesiumbromids lassen sich auch noch eine Reihe anderer Farbensynthesen anstellen. So erhält man beim Zusammengiessen mit Dimethylaminobenzaldehyd und Ansäuern mit Essigsäure das in essigsaurer Lösung tiefblaue Hydrol des Michler'schen Ketons, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$; mit Cocaïn bildet sich unter diesen Bedingungen eine grüne Lösung, deren Farbe offenbar auf der Bildung von Malachitgrün aus der abgespaltenen Benzoylgruppe beruht u. s. w.

Es war nun interessant, verschiedene Derivate des Benzophenons auf ihre Additionsfähigkeit zu prüfen. Merkwürdigerweise scheinen diejenigen Derivate des Benzophenons, bei denen die Ketogruppe Theil eines Ringes ist, wie Xanthon, Fluorenon, Acridon, entweder garnicht oder nur sehr schwach mit Dimethylaminophenylmagnesiumbromid zu reagiren. Während man zum Beispiel aus dem von dem Einen von uns¹⁾ beschriebenen Sulfon des Michlet'schen Ketons,



und Phenylmagnesiumbromid einen schön grünen Farbstoff, offenbar ein Sulfon des Malachitgrüns, erhält, der sich vom Malachitgrün durch ein etwas geringeres Färbevermögen unterscheidet, lässt sich aus dem gleichen Keton und der Magnesiumverbindung aus Bromdimethylanilin ein Sulfon des Methylviolets nur bedeutend schwieriger gewinnen. Interessant ist hierbei, dass der Eintritt der SO_2 -Gruppe keinen wesentlichen Einfluss auf die Farbnuance hat, während ja der Schwefel, sobald er nicht oxydirt ist, als Ringglied eine vollkommene Aenderung des Farbcharakters bewirkt.

Eine technische Bedeutung wird diese Bildung der Triphenylmethanfarbstoffe natürlich nicht haben, vor allem, weil man dazu absoluten Aether braucht und die Reaction bisher noch nicht quantitativ gestaltet werden konnte. Doch wird sie sich zur Darstellung mancher Verbindungen im Laboratorium vielleicht verwenden lassen, insbesondere zur Gewinnung von Combinationen, die auf anderem Wege schwer zu erhalten sind. Auch wird man schnell sich über die Farbnuance der entstehenden Producte orientiren können, da die Verunreinigung durch nebenher entstehende Aethylverbindung (von dem zugesetzten Aethylbromid herrührend) als nicht färbend keinen Ein-

¹⁾ Diese Berichte 33, 965 [1900].

fluss haben kann. Wir beabsichtigen, die Reaction in der angedeuteten Richtung hin zu verfolgen und auch andere halogenisirte Stickstoffverbindungen in Bezug auf ihre Reactionsfähigkeit gegen Magnesium zu untersuchen, z. B. Bromazobenzol, bromirte Pyridine, Chinoline u. s. w.

723. Clemens Winkler:

Bemerkungen zur »Fünften Mittheilung der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte«.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Die Commission für die Festsetzung der Atomgewichte (Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald) hat ihre letzte Veröffentlichung¹⁾, abweichend von früher, nicht als »Bericht«, sondern als »Mittheilung« bezeichnet, woraus man schliessen muss, dass sie die eigentliche Berichterstattung fortan der inmittels gewählten »engeren internationalen Atomgewichts-Commission« zu überlassen gedenkt, obwohl diese nach W. Ostwald²⁾ nur ihren Arbeitsausschuss bildet.

In jener Mittheilung wendet sich die erstgenannte Commission gegen eine von mir³⁾ herrührende Besprechung ihrer Behandlung der Atomgewichtsfrage, welche ihrer Ansicht nach theils schwere Vorwürfe gegen sie, theils irrende Behauptungen enthalten soll.

Ich hätte nicht geglaubt, dass man aus meinen durchaus sachlich und maassvoll gehaltenen Ausführungen schwere Vorwürfe gegen die Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft ableiten könnte, bin aber auch nicht im Stande, Letzterer Unfehlbarkeit zuzugestehen. Sie hat ihre Thätigkeit eben gleich mit einem Missgriff begonnen, indem sie die ihr gestellte Aufgabe willkürlich abänderte und ein derselben ursprünglich fremdes Moment, die Aenderung der Atomgewichtsbasis, hineintrag. Sicherlich würde sie unlieb- same Weiterungen vermieden und den Interessen der Chemiker besser gedient haben, wenn sie sich streng an die ihr vorgelegte Frage gehalten hätte. So sind seit der Einbringung dieser Frage volle sechs Jahre verflossen, es sind Meinungsverschiedenheiten wachgerufen worden, an welche man vorher, wenigstens im Kreise der Chemiker, kaum gedacht hatte, und nicht Wenige haben sich der von der Atomgewichts-Commission getroffenen Entscheidung gegen bessere Ueberzeugung nur deshalb gefügt, weil im anderen Falle ihrer Thätigkeit,

¹⁾ Diese Berichte 36, 3759 [1903].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 5, 637.

³⁾ Chemiker-Zeitung 1903, 918.