

dem von Goldschmidt und Zanoli entdeckten sehr beständigen Carbanilidofurfur-*anti*-alldoxim vom Schmp. 136° entsprechen. Durch Zersetzen der Phenylisocyanatverbindungen mit Natronlauge in der von diesen Verfassern angegebenen Weise konnte auch immer nur das bei 110° schmelzende *syn*-Oxim rein zurückerhalten werden.

Auch diese Versuche, das *anti*-Oxim zu erhalten, waren also erfolglos und zwar offenbar deshalb, weil die Phenylisocyanatverbindung desselben im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Furoloximen die weniger beständige ist. Ähnliche Beobachtungen machten Goldschmidt und Zanoli an den Tolyisocyanatverbindungen der Furoloxime, von denen sie ebenfalls keine *anti*-Verbindung darstellen konnten: sogar aus reinem Furfur-*anti*-alldoxim entstand die *syn*-Form des Tolyisocyanatadditionsproduktes.

Es scheint demnach so, als ob jede Einführung einer Methylgruppe, gleichgültig ob in den Furolo- oder in den Benzolkern, das Verhältnis der Beständigkeit der beiden Isomeren umkehrt, und zwar insofern, als die *anti*-Verbindung bedeutend zersetzlicher wird, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, die *syn*-Verbindung dagegen durch die Methylgruppe in ihrem Verhalten kaum beeinflußt wird.

Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat. (Abt. d. phil. Fak.).

---

**62. Emil Votoček und J. Jelinek:**  
**Über Hydroxylderivate des Malachitgrüns.**

(Eingegangen am 9. Januar 1907.)

Unter diesem Titel haben wir im Jahre 1901 die Ergebnisse unserer Untersuchungen über den Einfluß von Hydroxyl bzw. Alkoxylgruppen auf die Nuance des Malachitgrüns der Kgl. böhmischen Gesellschaft für Wissenschaften zu Prag vorgelegt und in den Sitzungsberichten der genannten Gesellschaft veröffentlicht. Ein Referat über diese Arbeit ist damals in der »Chemiker-Zeitung« (Jahrgang 1901, II. Teil) erschienen. Deren Veröffentlichung in extenso in einer zugänglicheren Zeitschrift hat sich leider dadurch verzögert, daß wir unsere Arbeit noch in mehreren Punkten zu ergänzen beabsichtigten, diese Absicht jedoch durch die Beschäftigung der beiden von uns auf anderen Gebieten wegen Mangel an Zeit sich nicht ausführen ließ. Inzwischen ist jedoch, und zwar in der Julinummer dieser Berichte, eine Arbeit meines hochgeschätzten Lehrers des Hrn. Direktor Dr. E. Noelting mit Hrn. P. Gerlinger über einen ähnlichen Gegenstand erschienen, in welcher unsere Untersuchung durch Versehen

nicht erwähnt ist. Deshalb sei uns erlaubt, die wesentlichen Teile unserer damaligen Publikation, nämlich die Beschreibung der von uns dargestellten und analysierten Verbindungen hier folgen lassen.

Wir kondensierten einerseits alkylierte Oxyaldehyde mit Dimethylanilin, andererseits Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Phenolen resp. Phenoläthern.

#### Anisaldehyd und Dimethylanilin.

8 g Anisaldehyd, 14 g Dimethylanilin und 15 g geschmolzenes Chlorzink wurden unter Umrühren während 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der Reaktionsmasse wurde das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampfdestillation entfernt, die zurückgebliebene rohe Leukobase in verdünnte Salzsäure gelöst und mit etwas Zinkstaub entfärbt. Die farblose Lösung wurde neutralisiert und die abgeschiedene Leukobase mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische (mit wasserfreier Pottasche getrocknete) Lösung lieferte bei langsamem freiwilligem Verdunsten (in einem Kolben) farblose Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisiert, konstant bei 106° schmolzen.

$C_{24}H_{28}N_2O$ . Ber. N 7.74. Gef. N 8.13.

Die reine Leukobase bestand aus mikroskopischen prismatischen Kryställchen (aus Äther). Sie war in heißem Alkohol leicht löslich. Äther, Benzol, Toluol lösten sie schon in der Kälte gut. Das in ätherischer Lösung dargestellte Pikrat war in kaltem 90-prozentigem Alkohol, Benzol und Toluol schwer löslich.

Die Oxydation der Leukobase mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung lieferte eine grüne (in durchfallendem Lichte rote) Lösung, welche tannierte Baumwolle grün färbte. Eine Lösung von denselben Färbeeigenschaften wurde mit  $PbO_2$  in Gegenwart von verdünnter Essigsäure erhalten. Gegen Alkalien waren die Färbungen beständig.

#### *p*-Äthoxy-benzaldehyd und Dimethylanilin.

Der nötige Aldehyd wurde durch Äthylirung von *p*-Oxybenzaldehyd mit Äthyljodid dargestellt. 5 g *p*-Äthoxybenzaldehyd, 10 g Dimethylanilin und 9 g wasserfreies Chlorzink wurden auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, kondensiert. Es wurde eine konstant bei 125° schmelzende Leukobase erhalten.

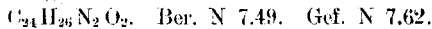
$C_{25}H_{30}N_2O$ . Ber. N 7.62. Gef. N 7.66.

Die reine Verbindung bildet glänzende farblose Nadeln (aus Alkohol). Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, in Benzol schwer in der Kälte, schwer in Ligroin. Ihr Pikrat ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich.

Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung oder Bleisuperoxyd in Gegenwart von verdünnter Essigsäure führen die Base in eine grüne (in durchfallendem Lichte rote) Lösung über, welche tannierte Baumwolle grün anfärbt. Durch Alkalien wird die Färbung nicht geändert.

#### Piperonal und Dimethylanilin.

12 g Piperonal wurden mit 19 g Dimethylanilin und 22 g Chlorzink 7 Stunden im Wasserbade erhitzt, wobei die Masse öfters durchgerührt wurde. Auf gewohnte Weise wurde durch langsames Abdunsten aus Äther die Leukobase als schwach rosa gefärbte Nadeln gewonnen. Dieselbe wurde durch Waschen mit Ligroin gereinigt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der konstante Schmelzpunkt lag bei 109—110°.

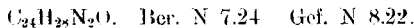


Die weiße Leukobase bildet mikroskopische Nadeln und löst sich gut in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Benzol, schwer in Ligroin. Sie liefert ein in kaltem Alkohol und Benzol schwer lösliches Pikrat.

Bei der Oxydation mit Chloranil oder  $PbO_2$  wurde eine blaugrüne (in durchfallendem Lichte kirschrote) Lösung erhalten, welche tannierte Baumwolle grünblau anfärbte. Alkalien änderten die Färbung erst nach längerem Einwirken.

#### Tetramethyldiamido-benzhydrol und Anisol.

15 g Hydrol wurden mit 7 g Anisol und 150 g konzentrierter Salzsäure im Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolreaktion erhitzt. Sodann wurde die saure Flüssigkeit neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit wasserfreier Pottasche getrocknete Lösung gab durch langsames Verdunsten nur wenig Krystalle; als jedoch der sirupöse Rückstand in Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt wurde, lieferte er einen dicken Krystallbrei. Die Krystalle wurden durch Lösen in Benzol und Fällern mit Ligroin gereinigt. Sie waren nach dieser Behandlung farblos geworden und zeigten einen konstanten Schmp. 155°.



Die reine Leukobase löste sich leicht in heißem Alkohol, in kaltem Benzol, schwer in Ligroin. Die Oxydation mit Chloranil gab eine wenig intensiv blaue Lösung, welche tannierte Baumwolle blaugrün anfärbte. Diese Färbung ging durch Alkalien in ein Violett über.

Das Produkt ist verschieden von jenem aus Anisaldehyd und Dimethylanilin.

## Hydrol und Phenetol.

15 g Hydrol, 6,5 g Phenetol und 150 g konzentrierte Salzsäure wurden 8½ Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde nachher auf gewöhnliche Weise verarbeitet. Die erhaltene Leukobase schmolz bei 165° und gab bei der Oxydation mit Chloranil eine blaue, tannierte Baumwolle schmutziggelb (mit grünem Stiche) anfärbende Lösung. Alkalien bewirken, gerade so wie bei dem Anisolderivate, einen Farbensschlag ins Violette.

Das Produkt ist verschieden von jenem aus *p*-Äthoxybenzaldehyd und Dimethylanilin.

## Hydrol und Guajacol.

15 g Hydrol, 8 g reines kristallisiertes Guajacol und 150 g konzentrierte Salzsäure wurden auf gewöhnliche Art verarbeitet. Aus Äther wurde die Leukobase in schwach rosa gefärbten Kristallen erhalten, welche aus Benzol-Ligroin umkristallisiert, den konstanten Schmp. 134—135° zeigten.

Ber. N 7.46. Gef. N 7.70.

Mit Chloranil oxydiert, gab die Leukobase eine blaugrüne Lösung, welche tannierte Baumwolle blau (mit Grünstich) anfärbte.

Die Leukobase ist identisch mit jener, welche Fischer seinerzeit aus Vanillin und Dimethylanilin dargestellt hat.

Hydrol und  $\beta$ -Naphthol.

20 g Hydrol, 14,5 g  $\beta$ -Naphthol und 200 g konzentrierte Salzsäure wurden 4 Stunden im Wasserbade erhitzt und auf gewöhnliche Weise verarbeitet. Die Leukobase konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Die Rohbase gab, mit Chloranil oxydiert, eine rein blaue Lösung, welche tannierte Baumwolle blau anfärbte.

Es gelang, die Rohbase (mittels Essigsäureanhydrid) in ein kristallinisches Acetylderivat überzuführen. Das letztere schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 136°.

$C_{20}H_{20}N_2O_2$ . Ber. N 6.39. Gef. N 6.48.

Mit Chloranil oxydiert, lieferte die Base eine grüne Lösung, welche tannierte Baumwolle grün (mit schwachem Stich ins Blaue) anfärbte.

Wir haben ferner Protocatechualdehyd,  $\beta$ -Resorcylaldehyd und  $\beta$ -Naphtholaldehyd mit Dimethylanilin zu kondensieren versucht; die Kondensation mittels Zinkchlorid scheint jedoch abnormal zu verlaufen und lieferte uns so schlechte Ausbeuten, daß wir die betreffenden Leukobasen noch nicht analysieren konnten. — Aus Gentisinlaldehyd und Dimethylanilin erhielten wir eine kristallisierte Leukobase, die merkwürdigerweise nicht identisch ist mit dem Produkt, welche der

Erste von uns seinerzeit aus Hydrol und Hydrochinon erhielt. Wir hoffen, diese Reaktionen eingehender zu verfolgen. Zum Schlusse sei noch folgendes erwähnt: Als wir versuchten, aus Michlerschem Keton mit Phenylmercaptan und Phosphoroxychlorid ein Sulfhydrylderivat des Malachitgrüns darzustellen, erhielten wir anstatt des gewünschten Triphenylmethanfarbstoffes nach dem Verdünnen und Stehenlassen des Reaktionsproduktes eine krystallisierte Verbindung von folgenden Eigenschaften: In Wasser war dieselbe unlöslich, in Alkohol löste sie sich mit schwach bläulicher Farbe. Mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung behandelt, gibt die Verbindung keinen Farbstoff. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird kein Hydrol gebildet. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz und verbrennt ohne Rückstand. Sie enthält Schwefel (gefunden nach Messinger 5.2 pCt. Schwefel). Mit Salzsäure gekocht, spaltet die Verbindung kein Phenylmercaptan ab.

Auch diese Verbindung soll noch untersucht werden.

Chem. Laboratorium der K. K. böhm. techn. Hochschule Prag.

### 63. Emil Votoček und Viktor Veselý: Über den quantitativen Nachweis von lose gebundenen Methylenruppen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 9. Januar 1906.)

Es wurde bereits vor Jahren<sup>2)</sup> beobachtet, daß sich das Carbazol, in heißem Eisessig gelöst, bei Gegenwart von etwas Salzsäure oder konzentrierter Schwefelsäure mit Formaldehyd äußerst leicht zu einem weißen, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Produkte kondensiert. Bei näherem Studium dieser Reaktion hat es sich gezeigt, daß auch gewisse andere Methylenverbindungen sich ähnlich wie Formaldehyd verhalten können, die ihre Methylengruppe unter den erwähnten Bedingungen abspalten, und daß man infolge dessen diese Reaktion zum Nachweis solcher Verbindungen anwenden kann.

Tollens, Weber und Clowes<sup>3)</sup> hatten früher gezeigt, daß sich Methylenverbindungen der Zuckerreihe mit Phloroglucin in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung zu einem unlöslichen Phloroglucid kon-

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde am 7. Juli 1905 der kgl. böhmischen Gesellschaft für Wissenschaften vorgelegt.

<sup>2)</sup> E. Votoček, Rozpravy české akademie (Berichte der böhmischen Akademie für Wissenschaften) **22**, J. 1896.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **299**, 318; diese Berichte **32**, 2841 [1899].