

N-Frak- tionen	Sdp.	d ₂₀	n _D ²⁰	Gew. g	CO ₂	H ₂ O	C g	H g
I.	31— 85°	0.6574/15°	1.3645/15°	0.0971	0.2978	0.1424	85.50	16.30
II.	85—156°	0.6946	1.3884	0.0869	0.2691	0.1221	84.45	15.65
III.	156—200°	0.7344	1.4072	0.0791	0.2468	0.1089	84.74	15.23
IV.	200—250°	0.7766	1.4260	0.0940	0.2986	0.1284	85.13	14.58

Alle Fraktionen reagierten nicht mit Brom, Kaliumpermanganat und Nitrierungsgemisch. Die Analyse zeigt, daß in den ersten drei Fraktionen hauptsächlich Paraffin-Kohlenwasserstoffe enthalten, und nur in den über 200° siedenden Fraktionen Naphthene anwesend sind.

Somit gibt das Aluminiumchlorid bei der Äthylen-Kondenstion bedeutend weniger Naphthene, als der Katalysator Zinkchlorid.

St. Petersburg, 12. April 1913.

220. E. Votocek und J. Matějka: Synthesen von Alkoxy-malachitgrünen mittels Aryl-magnesiumhaloiden.

[Vorgetragen am 11. November 1910 in der Sitzung der böhmischen Kaiser-Franz-Josefs-Akademie für Wissenschaften zu Prag.]

(Eingegangen am 7. Mai 1913.)

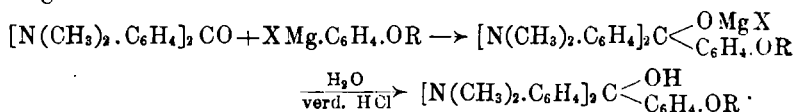
Die bei der Kondensation von Tetramethyldiamino-benzhydrol seinerzeit beobachteten Anomalien¹⁾ veranlaßten uns zu Synthesen der Alkoxy-malachitgrüne mittels Aryl-magnesiumhaloiden. Es war hier zu erwarten, daß wir zu normalen Alkoxyderivaten gelangen werden, da, wie bekannt, die Synthesen mittels Grignardschem Reagens schon in der Kälte, event. bei gelinder Temperatur stattfinden, so daß Umlagerungen nicht zu befürchten waren.

Daß sich Aryl-magnesiumhaloide zur Synthese von Triphenyl-methan-Farbstoffen verwenden lassen, ist schon durch eine Reihe von Forschern gezeigt worden, und es sind die betreffenden Synthesen größtenteils Anwendungen der Grignardschen Methode zur Darstellung tertiärer Alkohole, d. h. deren Übertragung auf kompliziertere Körper mit mehreren reaktiven Funktionen²⁾.

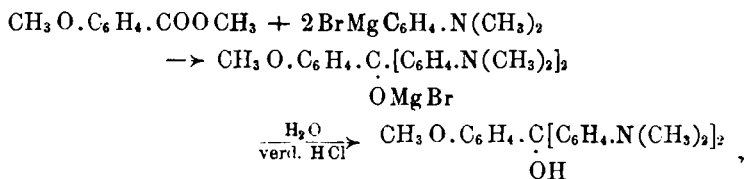
¹⁾ B. 40, 406 [1907]; 42, 1605 [1909].

²⁾ Baeyer und Villiger, B. 36, 2775 [1903]; 37, 597 [1904]; Ehrlich und Sachs, B. 36, 4296 [1903] usw.

Für unsere Zwecke gingen wir einerseits von Magnesiumderivaten kernhalogenisierter Phenoläther, $\text{RO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgX}$, aus, die wir auf Michlers Keton einwirken ließen, um durch folgende Reihe von Reaktionen zu den Alkoxy-malachitgrünen zu gelangen:



Andererseits brachten wir die Magnesiumverbindung des *p*-Brom-dimethyl-anilins mit Anissäure-methylester in Reaktion:



analog den Arbeiten von Ehrlich und Sachs¹⁾.

In der Tat erhielten wir durch die eben angeführten Reaktionen in ganz normaler Weise eine Reihe von Alkoxy-malachitgrünen.

Alle wurden zwecks Identifizierung durch Reduktion in die entsprechenden Leukobasen übergeführt und als identisch mit jenen, die seinerzeit aus Alkoxy-benzaldehyden und Dimethylanilin erhalten worden sind, befunden.

Experimenteller Teil.

Synthese des *p*-Methoxy-malachitgrüns.

Das nötige *p*-Brom-anisol stellten wir uns aus *p*-Anisidin nach der Sandmeyerschen Methode dar und zwar mit einer Ausbeute von etwa 44%. 41 g trocknen *p*-Bromanisols (Sdp. 223°), gelöst in gleichem Gewichte absoluten Äthers und 5.3 g Magnesiumspäne wurden durch Einwerfen eines Jodkryställchens in Reaktion gebracht und diese am Wasserbade zu Ende geführt.

Die Ätherlösung des so erhaltenen *p*-Anisyl-magnesiumbromids wurde portionsweise in eine Suspension von 59 g Michlers Keton in 500 ccm absolutem Äther gebracht. Unter starkem Erwärmen schied sich ein orange gefärbter, bald grün werdender Niederschlag aus. Es wurde die Mischung einige Zeit im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, der Äther abdestilliert, das zurückgebliebene Additionsprodukt mit 44.6 g konzentrierter Salzsäure unter gleich-

¹⁾ Ehrlich und Sachs, l. c.

zeitiger Zugabe von Wasser zerlegt und der gebildete Farbstoff mittels Glaubersalz ausgesalzen. Das ihm noch anhaftende Michlers Keton wurde durch Äther-Extraktion entfernt, der so gereinigte Farbstoff in alkohol-wässriger Lösung auf gewohnte Weise durch Natriumhydro-sulfit reduziert.

Dem durch Ammoniak ausgefällten Niederschlage wurde die Leukobase durch warmes Benzol entzogen und der Abdampfückstand aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Sie schmolz konstant bei 106° und war in jeder Beziehung identisch mit dem *p*-Methoxy-tetra-methyldiamino-triphenylmethan aus Anisaldehyd und Dimethylanilin.

$C_{24}H_{28}N_2O$. Ber. C 79.93, H 7.85.

Gef. » 79.81, » 7.88.

Bei einer zweiten Darstellung führten wir die Addition des Anisyl-magnesiumbromids mit einer warmen Benzollösung von Michlers Keton aus. Das Resultat war dasselbe wie oben.

Synthese des *p*-Äthoxy-malachitgrüns.

Dieselbe wurde auf ähnliche Weise bewerkstelligt, wie wir dies beim *p*-Methoxyderivat beschrieben haben. Das nötige *p*-Brom-phenetol wurde aus *p*-Phenetidin durch die Sandmeyersche Reaktion nach der Reverdin-schen Vorschrift erhalten.

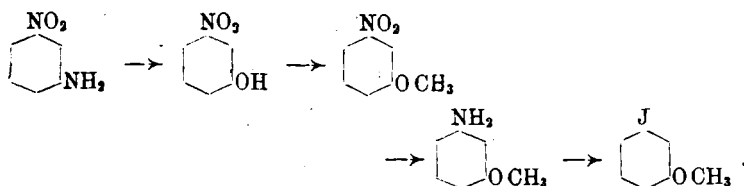
Die ätherische Lösung des *p*-Äthoxyphenyl-magnesiumbromids wurde mit warmer, benzolischer Lösung von Michlers Keton in Reaktion gebracht. Die durch Reduktion mittels Natriumhydrosulfit aus dem Farbstoff erhaltene Leukobase schmolz bei 125° und war identisch mit dem von Votoček, Jelinek und Krauz¹⁾ seinerzeit beschriebenen *p*-Äthoxy-tetramethyldiamino-triphenylmethan aus *p*-Äthoxy-benzaldehyd und Dimethylanilin.

$C_{25}H_{30}N_2O$. Ber. C 80.15, H 8.09.

Gef. » 80.26, » 8.15.

Synthese des *m*-Methoxy-malachitgrüns.

Das dazu nötige, schwer zugängliche *m*-Jod-anisol stellten wir uns aus *m*-Nitro-anilin durch folgende Reaktionen dar:



Das aus Nitranilin nach der Vorschrift von Bantlin¹⁾ erhaltene *m*-Nitro-phenol wurde mittels Dimethylsulfat auf analoge Weise methyliert,

¹⁾ B. 11, 2100 [1878].

wie dies Ullmann bei anderen Nitrophenolen beschreibt. 60 g *m*-Nitrophenol wurden mit der theoretischen Menge Natronlauge zur Trockne abgedampft und das erhaltene trockne Nitrophenolat im Ölbad bei 120° mit einem Molekül Dimethylsulfat und so viel Toluol erwärmt, daß das Gemenge breiartig war. Nachdem sich das Reaktionsgemisch entfärbte, wurde es mit überschüssiger Natronlauge erwärmt (um zurückgebliebenes Dimethylsulfat zu zerstören), abgekühlt und mit Äther ausgeschüttelt. Durch Trocknen mit wasserfreier Pottasche und Destillierung wurden 58.9 g *m*-Nitro-anisol (Sdp. 258°), also etwa 89% theoretischer Ausbeute erhalten. — Das *m*-Nitro-anisol führten wir durch Zinn und Salzsäure in *m*-Anisidin über und stellten daraus *m*-Jodanisol nach der für die Überführung von Anilin in Jodbenzol gültigen Vorschrift dar.

25.8 g *m*-Anisidin, gelöst in 53.5 g konzentrierter Salzsäure und 200 g Wasser wurden durch 14.81 g NaNO_2 diazotiert. Die Lösung des Diazoniumsalzes ließen wir in eine 50° warme Lösung von 52.4 g Kaliumjodid in 100 g Wasser einfließen, destillierten mit Wasserdampf und schüttelten das Jodanisol aus dem Destillat mit Äther aus. Wir erhielten so 35.1 g reines *m*-Jodanisol vom Schmp. 237.5°, was etwa 71.5% der Theorie entspricht.

19.4 g *m*-Jodanisol, in doppeltem Gewichte absoluten Äthers gelöst, wurden durch 2 g Magnesiumspäne und ein Blättchen Jod in die entsprechende Magnesiumverbindung übergeführt und diese in eine kochende Benzollösung von 22.3 g Michlers Keton gebracht. Daraus wurde auf gewöhnliche Weise der Farbstoff isoliert und durch Reduktion mittels Natriumhydrosulfit die ihm entsprechende Leukobase dargestellt. Diese wurde, nachdem die Verunreinigungen durch Fällen der Benzollösung mittels Petroläther beseitigt worden waren, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Sie schmolz konstant bei 123° und war identisch mit dem *m*-Methoxy-tetramethyldiaminotriphenylmethan, welches seinerzeit Nölting und Gerlinger, sowie Votoček und Krauz aus *m*-Methoxybenzaldehyd und Dimethylanilin erhielten.

Synthese des *o*-Methoxy-malachitgrüns.

Aus 19.47 g trocknen *o*-Jodanisols (Sdp. 237°) wurde auf die oben beschriebene Weise die entsprechende Magnesiumverbindung dargestellt und mit einer warmen Benzollösung von 22.3 g Michlers Keton in Reaktion gebracht. Im übrigen wurde wie oben gearbeitet und aus dem Farbstoffe durch Natriumhydrosulfit die entsprechende Leukobase dargestellt. Nachdem dieselbe von Verunreinigungen durch Fällen mit Petroläther aus Benzollösung befreit und nachher aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde, schmolz sie konstant zwischen 153—154° und zeigte auch sonst alle Eigenschaften des *o*-Methoxy-tetramethyldiamino-triphenylmethans, das seinerzeit Votoček und Krauz aus *o*-Methoxybenzaldehyd und Dimethylanilin erhielten.

Zweite Synthese des *p*-Methoxy-malachitgrüns.

Den dazu nötigen Anissäure-methylester stellten wir uns durch Methylierung von anissaurem Natron mittels Dimethylsulfat dar. 80.2 g Anissäure wurden mit einem Molekül Natronlauge und so viel Methylalkohol versetzt, bis sich in der Wärme alles löste. Das in der Kälte ausgeschiedene Natriumsalz wurde abgesaugt und mit 70 g Dimethylsulfat und etwas Methylalkohol am Wasserbade erwärmt, wobei bald alles in Lösung ging. Der Ester wurde durch Wasserzusatz abgeschieden, mit verdünnter Natronlauge gereinigt und wiederholt aus Alkohol mit Wasser gefällt. Endlich wurde er destilliert, wobei er bei 255° überging. Er schmolz bei 46°.

Das nötige Magnesiumderivat des *p*-Brom-dimethylanilins erhielten wir am besten auf folgende Weise: 4.1 g Magnesiumspäne wurden mit wenig absolutem Äther übergossen und mit 2 g trockenem Bromäthyl versetzt, um das Magnesiummetall anzugreifen. Sobald die Reaktion stürmisch wurde, setzten wir 30 g *p*-Bromdimethylanilin zu und erwärmten das Gemenge mehrere Stunden am Wasserbade.

Die erhaltene Lösung des Magnesiumderivates wurde mit einer Lösung von 12 g Anissäure-methylester in absolutem Äther gemengt, wobei ein orange gefärbter, an der Luft bald grün werdender Niederschlag entstand. Nach einiger Zeit wurde der Äther abdestilliert, flüchtige Verunreinigungen durch Wasserdampf-Destillation beseitigt und das zurückgebliebene Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Der frei gewordene Farbstoff wurde mittels Glaubersalz ausgesalzen und mit Natriumhydrosulfit reduziert. Die rohe Leukobase wurde mit Benzol ausgekocht, die Lösung abgedampft und deren Rückstand in Äther gelöst. Durch langsames Abdampfen des Äthers wurde die Leukobase krystallinisch erhalten und nachher mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolz konstant bei 106° und war in allen Punkten identisch mit *p*-Methoxytetramethyldiamino-triphenylmethan aus Anisaldehyd und Dimethylanilin.

$C_{24}H_{28}N_2O$. Ber. C 79.93, H 7.85.

Gef. • 79.77, » 7.66.

Org. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.