

Sublimation und Zersetzung unter Abgabe von Joddämpfen ein. Das Trijodresorcin ist in Wasser vollkommen unlöslich. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether mit tiefrother Farbe und krystallisirt daraus in langen schwach rosenrothen Nadeln. In kaltem Eisessig ist es ziemlich löslich, ebenfalls mit rother Farbe. In Alkalien, alkalischen Carbonaten und Anilin ist es leicht löslich mit brauner Farbe, und erleidet Zersetzung. Salzsäure hat gar keine Einwirkung; Schwefelsäure greift es in der Kälte nicht an; in der Wärme wird es verkohlt. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Wärme langsam auf.

Bemerkenswerth aber ist die Verwandlung, die beim Kochen des Trijodresorcins mit Salpetersäure eintritt. Joddämpfe werden reichlich abgegeben, und beim Eindampfen der Lösung erhält man die gelben Krystalle der Styphninsäure $C_6H(NO_2)_3(HO)_2$ S. P. 173⁰⁵. Bei den Benzolhalogenen sind unseres Wissens bis jetzt nur wenige Fälle einer derartigen Umsetzung bekannt.

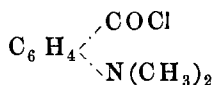
Ein Versuch um die Pyrogallussäure $C_6H_3(OH)_3$ ebenfalls vermittelst Chlorjod zu jodiren gab keine Resultate.

474. Otto Fischer: Ueber die Phtaléine von tertiären aromatischen Basen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 29. November.)

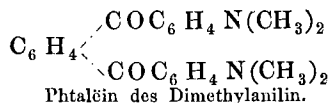
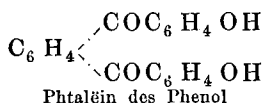
Michler¹⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass man in Dimethylanilin die Gruppe $COCl$ mit Leichtigkeit einführen kann unter Bildung des Körpers



Das Dimethylanilin verhält sich also bei dieser Reaction wie Phenol bei der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure und der Reimer'schen Bildungsweise des Salicylaldehyds. Sowie bei diesen Reactionen die in das Phenol eintretenden Gruppen CO_2 und COH mit ihrem C in den Kohlenstoff des Benzolkernes eingreifen, so geschieht dasselbe bei der Michler'schen Synthese in Bezug auf Dimethylanilin.

Zweck vorliegender Arbeit ist es nun zu zeigen, dass die Uebereinstimmung im Verhalten zwischen Dimethylanilin und Phenol noch weiter geht, indem sich das Dimethylanilin auch in Bezug auf die von Baeyer entdeckte Phtaléinreaction genau wie Phenol verhält:

¹⁾ Diese Berichte IX. S. 400 u. 716.



Das Phtalëin des Dimethylanilin wird erhalten durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid und Chlorzink, auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Phtalsäureanhydrid. Besser jedoch bedient man sich zur Darstellung desselben des Chlorides der Phtalsäure.

Bringt man zu Dimethylanilin das Chlorid der Phtalsäure, so erwärmt sich das Gemisch lebhaft und färbt sich dunkelbraun. Setzt man die Erwärmung noch eine kurze Zeit fort, so geht die Farbe des Gemisches sehr bald in gelbgrün über, und es tritt nach einigen Minuten ein heftiges Aufschäumen ein, während sich die verdickte Masse schön dunkelgrün färbt. Kleine Mengen von Zinkstaub erleichtern die Reaction. Sobald ein solches Aufschäumen eingetreten ist, giesst man Wasser zu, um tiefer gehende Einwirkung zu verhindern, die bei zu starkem Erhitzen die Farbe von grün in violett umschlagen lässt. Verjagt man nun das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdämpfen, so bleibt nach dem vollständigen Entfernen desselben eine halb feste Masse zurück, welche beim Erkalten zu einem spröden Harz mit röthlichem Oberflächenschimmer erstarrt und sich zu einem tiefgrünen Pulver zerreiben lässt.

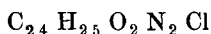
Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Essigsäure mit schön grüner Farbe, schwer in Wasser ebenfalls mit grüner Farbe, ist dagegen in Aether so gut wie unlöslich und besitzt alle Eigenschaften eines Farbstoffes.

Zur Reinigung kocht man das Rohprodukt mehrere Male mit Aether aus, löst in wenig Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser. Der Farbstoff fällt aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, den man durch Umkrystallisiren aus Chloroform zur Analyse rein erhält.

Der Körper krystallisirt aus Chloroform, sowie aus Alkohol in kleinen Nadeln von grünlich gelbem Glanz und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

| | |
|----|------------|
| C | 70.56 pCt. |
| H | 6.1 - |
| N | 6.9 - |
| Cl | 8.5. |

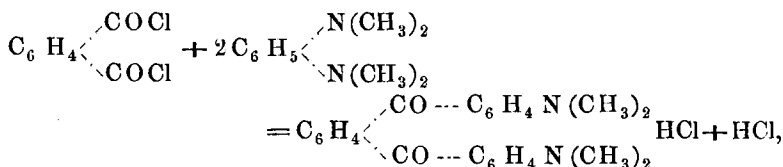
Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste Formel:



welche verlangt:

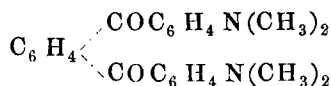
| | | |
|----------|------------|----|
| C_{24} | 70.50 pCt. | C |
| H_{25} | 6.1 - | H |
| O_2 | 7.9 - | O |
| N_2 | 6.8 - | N |
| Cl | 8.7 - | Cl |
| | 100.0. | |

Hieraus lässt sich die Bildung des grünen Körpers in folgender Weise veranschaulichen:



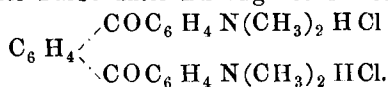
wobei die überschüssige HCl entweicht oder bei Anwendung von Zinkstaub, durch das Zn entfernt wird.

Der Körper ist also das salzsaure Salz einer Base



das Phthalöin vom Dimethylanilin; welche Basis man aus dem salzsauren Salz durch Behandeln mit Alkalien in grünlich weissen, beim Filtriren farblos werdenden Körnern erhält, die sich aber beim Trocknen stets wieder grün färben. Die Basis wurde bisher noch nicht analysirt, dagegen ergibt sich ihre Formel mit Gewissheit aus der Analyse einer Reihe ihrer Salze.

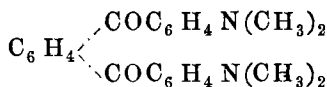
Versetzt man den grünen Körper mit conc. HCl so löst er sich darin mit gelbrother Farbe unter Bildung des Salzes



Man erhält letzteres Salz rein, indem man in die sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung der Basis trockne HCl einleitet, als gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, der äusserst hygroskopisch ist.

| Berechnet für $C_{24} H_{26} N_2 Cl_2 O_2$. | | Gefunden, | |
|--|-------------|-----------|-----------|
| C_{24} | 64.7 pCt. C | C | 64.9 pCt. |
| H_{26} | 5.8 - H | H | 5.8 - |
| N_2 | 6.3 - N | N | 6.1 - |
| Cl_2 | 15.9 - Cl | Cl | 15.8 - |
| O_2 | 7.2 - O | | |
| | 100.0 | | |

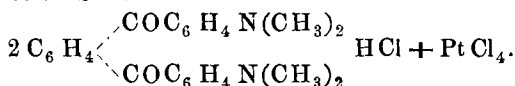
Man sieht, aus der Zusammensetzung der beiden HCl-Salze, dass die Basis



im Stande ist zwei Reihen von Salzen zu bilden, so wie dies ja auch beim Rosanilin bekannt ist. Das gelbrothe Salz ist jedoch bei weitem nicht so beständig als das grüne und verliert schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade HCl um in das grüne überzugehen.

Diesen beiden salzsauren Salzen entsprechen denn auch die übrigen Salze.

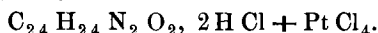
1) Grünes Pt-Salz.



Man erhält dieses Salz als blaugrünen, krystallinischen Niederschlag, wenn man alkoholische PtCl₄ Lösung in eine alkoholische Lösung des grünen Salzes einträgt. Der Körper lässt sich mit Alkohol und Aether auswaschen, löst sich aber leicht in Wasser.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|----|------------|------------|
| Pt | 17.08 pCt. | 17.08 pCt. |
| C | 49.8 - | 49.6 - |
| H | 4.3 - | 4.4 - |
| N | 4.8 - | 5.0 - |
| Cl | 18.3 - | 18.5 - |

2) Gelbrothes Pt-Salz

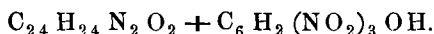


Man erhält dieses Salz als gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, wenn man die Lösung des Farbstoffes in conc. HCl in alkoholisches PtCl₄ einträgt. Auch dieses Salz ist in Wasser leicht, in Aether sowie Alkohol schwer löslich.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|-----------------|-------------|-----------|
| C ₂₄ | 36.7 pCt. C | 36.7 pCt. |
| H ₂₆ | 3.3 - H | 3.5 - |
| N ₂ | 3.5 - N | 3.7 - |
| O ₂ | 4.1 - O | — |
| Cl ₆ | 27.2 - C | 27.05 - |
| Pt | 25.1 - Pt | 25.0. |

Ebenso existiren 2 Pikrate:

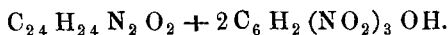
1) Grünes Pikrat:



Trägt man in die alkoholische Lösung des HCl-Salzes eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag von obiger Zusammensetzung.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 59.9 pCt. | 59.7 pCt. |
| H | 4.5 - | 4.4 - |

2) Gelbes Pikrat:



Wenn man die Lösung des gelbrothen Salzes

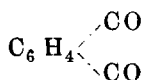


in wässrige Pikrinsäure einträgt, so wird ein dunkelgelber Niederschlag abgeschieden, der nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, folgende Zahlen gab:

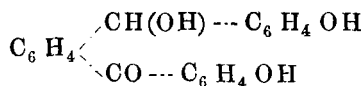
| Gefunden. | Berechnet. |
|--------------|------------|
| 52.04 pCt. C | 52.05 pCt. |
| 3.9 - H | 3.6 - |

In ähnlicher Weise kann man auch die anderen Salze der Basis darstellen, die zum Theil auch gut krystallisiren.

Da das Phtalëin des Dimethylanilin wie das Phenolphthalëin den Phtalsäurerest

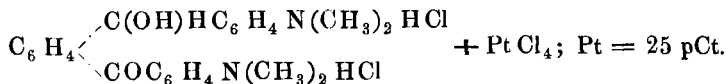


enthält, so war zu erwarten, dass sich in Bezug auf diesen Rest ein übereinstimmendes Verhalten beider Körper zeige. In der That ist dies der Fall. Sowie das Phenolphthalëin leicht 2H aufnimmt und den Körper



bildet, findet auch beim Phtalëin des Dimethylanilin dieses statt. Reducirt man die saure Lösung von Letzterem mit Zink-Staub, so tritt bald Entfärbung ein. Natronlauge scheidet eine farblose Basis ab, deren Salze anfangs farblos sind, sich jedoch leicht wieder zu grünen Salzen oxydiren.

Die reducirt Basis bildet ein hellgelbes Pikrat. Ihre Lösung in HCl bildet mit $PtCl_4$ einen fast farblosen Niederschlag der 24.9 pCt. Pt enthält während sich für



berechnet.

Mit diesen Reactionen bin ich zur Zeit beschäftigt und will nur noch bemerken, dass auch andere tertiäre aromatische Basen in gleicher Weise wie Dimethylanilin auf Phtalsäure reagiren. So giebt z. B. das Methylphenylamin ebenfalls einen grünen Farbstoff. Auch gedenke ich die Einwirkung von Phtalylchlorid auf andere Körper zu studiren, wie Azobenzol, Benzonitril etc. Es reagirt mit allen diesen Körpern äusserst heftig unter Bildung von zum Theil gut krystallisirenden Verbindungen.