

Hexanitrophtalein des Dimethylanilins.

Trägt man das salzsaure Phtalein in rauchende Salpetersäure ein, so wird dasselbe unter starker Erwärmung mit rothbrauner Farbe gelöst. Man digerirt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und giesst die Lösung in Wasser, wobei sich der Nitrokörper in gelben Flocken abscheidet.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform, leichter in Eisessig, sehr leicht in Aceton. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ist er leicht löslich mit rothbrauner Farbe, giebt im unreinen Zustande mit Ammoniak übergossen eine rothe Färbung und wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält den Nitrokörper aus diesem Lösungsmittel in kleinen, durchsichtig hellgelben Kryställchen, die bei $190-193^{\circ}$ schmelzen, beim raschen Erhitzen verpuffen und bei der Analyse Zahlen gaben, die zur Formel $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$ führen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	44.5 pCt.	44.8 pCt.
H	2.9 -	2.8 -
N	17.6 -	17.4 -

Der Körper ist demnach Hexanitrophtalein des Dimethylanilins.

Mit Brom gelang es mir nicht aus dem Phtalein ein krystallisirendes Derivat zu erhalten. Von Brom wird das Phtalein sehr heftig angegriffen unter Verschmierung. Mit der 20fachen Menge Eisessig verdünnt ist die Reaction zwar nicht so heftig und gelingt es daraus mit verdünnter Natronlauge einen schmutzig weissen Körper zu erhalten, der jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und sich auch bei der Analyse nicht als ein homogenes Produkt erwies.

Nachdem durch diese Versuche das allgemeine Verhalten des Phtaleins von Dimethylanilin festgestellt ist, beabsichtige ich demnächst das Studium der Phtaleine von anderen tertiären Basen, namentlich der methylirten und aethylirten Toluidine, sowie des methylirten Metaphenylendiamins zu untersuchen.

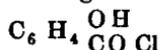
246. Otto Fischer: Ueber das Salicein des Methylanilins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Seit der Entdeckung der Phtaleine von tertiären, aromatischen Basen war zu erwarten, dass auch andere dem Phtalylchlorid ähnlich constituirte Säurechloride mit Dimethylanilin unter Bildung von Farbstoffen reagiren. In der That ist letzteres der Fall, wenn man sich des Chlorides der Salicylsäure bedient, welches ja wie das Phtalyl-

chlorid durch Vertretung zweier benachbarter Wasserstoffatome im Benzol entstanden ist und daher auch ein ähnliches Verhalten dem Dimethylanilin gegenüber zeigt. Man erhält dieses Chlorid



(vgl. Kekulé, Annal. d. Chem. u. Pharm. CXVII, p. 145) bekanntlich, wenn man Salicylsäure mit PCl_5 behandelt und, ohne das Produkt zu destilliren, das Phosphoroxchlorid durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 180° entfernt.

Erwärmt man ein Gemisch von Dimethylanilin und Salicylsäurechlorid in einer geräumigen Porzellanschale, so zeigt sich alsbald der Beginn der Reaction durch Bildung einer gelbgrünen Farbe, die später immer mehr blaugrün wird. Man unterstützt zweckmässig die Reaction durch minimale Quantitäten von Zinkstaub und erwärmt sehr vorsichtig bis eine lebhafte Reaction eingetreten ist, durch welche ein gelindes Aufschäumen unter Salzsäureentweichen bewirkt wird. Durch Umrühren mit einem Glasstab verhindert man hierbei Verluste. Die erkaltete Masse ist von halbfester Beschaffenheit und tiefgrüner Farbe. Man kocht nun zur Entfernung unangegriffenen Salicylsäurechlorides und Methylanilins mehrere Male mit Wasser aus, wobei gleichzeitig gelbe Schmierer entfernt werden, bis die Masse beim Erkalten zu einem festen, spröden Harze erstarrt.

Zur Reinigung löst man den Körper in einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Salzsäure, worin er sich leicht mit gelbrother Farbe löst und tropft die filtrirte Lösung in einen grossen Ueberschuss von Wasser, wobei sich der Farbstoff in dunkelgrünen Flocken wieder abscheidet, während die letzten Spuren von noch anhaftendem Dimethylanilin in Lösung bleiben. Der gut ausgewaschene Körper wird alsdann nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und vermitelt Aether wieder ausgefällt. Der Farbstoff ist dann zur Analyse rein und wurde daher, da er nicht krystallisiren wollte, nach dem Trocknen bei 110° wiederholt analysirt, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

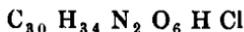
	I.	II.	III.	IV.
C	65.05 pCt.	64.8 pCt.	64.6 pCt.	64.7 pCt.
H	6.0 -	6.1 -	5.8 -	5.6 -
N	4.7 -	4.8 -	—	—
Cl	6.0 -	5.8 -	—	—

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{ClO}_6$, welche verlangt $\text{C} = 65.1$ pCt., $\text{H} = 5.9$ pCt., $\text{Cl} = 6.4$ pCt., $\text{N} = 5.06$ pCt. Fast ebenso gut mit Ausnahme geringer Differenzen im Wasserstoff stimmt jedoch auch die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{ClO}_6$, welche 2H mehr enthält und $\text{C} = 64.9$ pCt., $\text{H} = 6.3$ pCt., $\text{Cl} = 6.4$ pCt., $\text{N} = 5.05$ pCt. verlangt. Der Farbstoff ist fast unlöslich in Wasser

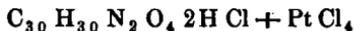
und Aether, leichter in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Chloroform mit schön blaugrüner Farbe. Er ist ein schöner Farbstoff, färbt Seide dem Methylgrün sehr ähnlich und übertrifft das Phtaleïn des Methylanilins bei weitem an tinctorialem Effect. Das Saliceïn des Dimethylanilins ist gleichzeitig Basis und Phenol, löst sich daher auch leicht in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe, die jedoch beim längeren Stehen schmutzig wird; in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure löst sich das Saliceïn mit gelbrother Farbe.

Platinsalz. Trägt man alkoholisches PtCl_4 in einen Ueberschuss von in Alkohol gelösten Saliceïn, so entsteht ein Platindoppelsalz in Form eines blaugrünen Niederschlages. Mit Alkohol, später mit Aether gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurden folgende Zahlen erhalten: 1) $\text{Pt} = 14.7$ pCt., 2) $\text{Pt} = 14.8$ pCt., 3) $\text{C} = 52.05$ pCt., 4) $\text{H} = 4.4$ pCt., so dass dem Platinsalz die Formel $2(\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{HCl}) + \text{PtCl}_4$, welche verlangt $\text{Pt} = 14.3$ pCt., $\text{C} = 52.3$ pCt. $\text{H} = 4.5$ pCt., zukommt.

Der Analyse dieses Platinsalzes gemäss ist man genöthigt, sowohl in dem oben beschriebenen salzsauren Salze, wie in dem später beschriebenen essigsäuren 2 Mol. Krystallwasser anzunehmen, so dass dem salzsauren Salz die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Dieses Krystallwasser lässt sich beim Trocknen bei 110° nicht entfernen. Höher zu trocken schien nicht ratsam, da dabei Verschmierung eintritt. Wollte man jedoch annehmen, das salzsaure und essigsäure Salz enthielte kein Krystallwasser und sei nach der Formel



zusammengesetzt, so hätte das Platinsalz nur $\text{Pt} = 13.6$ pCt., $\text{C} = 49.7$ pCt., $\text{H} = 4.8$ pCt. enthalten müssen. Ein anders zusammengesetztes Platinsalz erhält man, wenn man die alkoholische, mit Salzsäure angesäuerte Lösung in einen grossen Ueberschuss von Platinchlorid einträgt. Es entsteht hierbei ein dunkelgelbgrüner Niederschlag, der 20 pCt. Pt enthielt, welcher Gehalt annähernd zu der Formel



stimmt, welche verlangt $\text{Pt} = 22$ pCt.

Essigsäures Salz. Zur Darstellung dieses Salzes löst man das salzsaure in sehr verdünnter Kalilauge und fällt die möglichst rasch filtrirte Lösung sogleich mit Essigsäure. Es scheidet sich dann das essigsäure Salz in blaugrünen Flocken ab, die man wie das salzsaure Salz durch Lösen in Chloroform und Füllen mit Aether reinigt. Das essigsäure Salz ist im trockenen Zustande von hellblaugrüner Farbe, auch seine Lösungen sind mehr blau, als die des salzsauren Salzes. Beim raschen Verdunsten der Chloroformlösung wurden kleine, büschelförmig vereinigte Nadeln von diesem Salze erhalten, welche jedoch von der Lösung getrennt, an d. Luft rasch verharzen. Aus diesem

Grunde gelang es mir nicht grössere Mengen im krystallisirtem Zustande zu erhalten.

	Berechnet		Berechnet
	für $C_{30}H_{28}N_2O_4 + C_2H_4O_2$.		für $C_{30}H_{30}N_2O_4 + C_2H_4O_2$.
C	66.6		66.4
H	6.2		6.5
		Gefunden.	
	C	66.6	
	H	6.0	

Die übrigen Salze des Salicëins erhält man in ähnlicher Weise, wie das essigsäure; das schwefelsäure ist gelbgrün, ebenso das salpetersäure, das oxalsäure wieder blaugrün etc.

Gegen Zinkstaub und Eisessig verhält sich das Salicëin dem entsprechenden Phtalëin ähnlich. Fügt man zur alkoholischen Lösung desselben Zinkstaub in etwas Eisessig, so tritt rasch Reduction unter Entfärbung ein. Diese Reaction wurde jedoch vorläufig noch nicht untersucht.

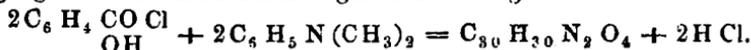
Beim Schmelzen mit Kali wird das Salicëin leichter angegriffen als das Phtalëin und glatt in seine Componenten zerlegt. Salicylsäure wird hierbei in so reichlicher Menge regenerirt, dass aus 2 Gr. des salzsauren Salzes soviel Salicylsäure in reinem Zustande erhalten wurde, dass eine Analyse davon bewerkstelligt werden konnte (gefunden 60.9; H = 4.39; berechnet C = 60.9; H = 4.3 pCt.).

Mit Brom in Eisessiglösung behandelt, giebt das Salicëin ein farbloses Bromderivat, mit rauchender Salpetersäure eine gelbe Nitroverbindung, mit Essigsäureanhydrid ein hellgelbes Acetylderivat.

Was nun die Constitution des Salicëins anbelangt, so reicht das vorhandene Material noch nicht aus, um endgültig darüber entscheiden zu können. Die Analysen stimmen am besten zur Formel



wobei man bei der Reaction zwischen Salicylchlorid und Dimethylanilin ein Austreten zweier Atome H annehmen müsste. Bedenkt man jedoch die geringe Differenz, welche bei dem hohen Molekulargewichte $2H$ ausmachen, so dürfte es am Ende wahrscheinlicher sein, dass dem Körper die Formel $C_{30}H_{30}N_2O_4$ zukommt. Der Vorgang liess sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:



Möglich ist jedoch auch, dass der Vorgang noch complicirter ist und müssen weitere Versuche abgewartet werden. Das Salicylchlorid giebt auch mit Diäthylanilin und Methyl-diphenylamin schön grüne Farbstoffe.