

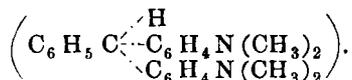
238. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus d. chem. Institut der Akademie der Wissenschaft. in München.]
(Eingegangen am 1. Mai.)

Den von mir bereits publicirten Mittheilungen über diesen Gegenstand mögen sich folgende Notizen noch anreihen. Ich bezwecke damit, dass mir die ungestörte Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes noch einige Zeit überlassen bleibt. Eine ausführliche Behandlung der wichtigsten von mir erhaltenen Resultate soll demnächst an anderer Stelle publicirt werden.

I. Bittermandelöl und Dimethylanilin.

Es wurde bereits (diese Berichte X, 1624) mitgetheilt, dass dem aus Bittermandelöl und Dimethylanilin entstehenden Körper die Formel $C_{23}H_{26}N_2$ zukommt. Seiner Bildungsweise gemäss ist er als Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu betrachten



Die nahe Beziehung dieser Formel zu der des Leukanilins, welches von Emil Fischer und mir bekanntlich als Triamidotriphenylmethan erkannt wurde, liegt auf der Hand. Beide Körper sind Amidoderivate des Kohlenwasserstoffes. Wenn es daher noch gelingen würde, beim Tetramethyldiamidotriphenylmethan in den dritten vom Aldehyd herstammenden Benzolkern eine Amidogruppe einzuführen, so würde man ein tetramethylirtes Leukanilin haben. Bei der Nitrirung dieses Körpers wird jedoch kein Mononitroprodukt gebildet, sondern stets mehrfach nitrirte, woyon das Hexanitroprodukt am Leichtesten zu erhalten ist. Dasselbe bildet prachtvolle, goldgelbe Nadelchen, die bei 200° schmelzen.

Bei der Reduction dieses Nitrokörpers wurden stets dunkelgefärbte, stark basische Amidoprodukte erhalten, jedoch wenig einladend zu näherer Untersuchung.

Ich werde daher demnächst versuchen, ob es nicht möglich ist, vom Nitrobenzaldehyd oder Nitrobenzalchlorid ausgehend zum tetramethylirten Leukanilin zu gelangen. Benzalchlorid verhält sich tertiären Basen gegenüber dem Benzaldehyd, wie zu erwarten, völlig analog. Man erhält daraus mit Dimethylanilin ebenfalls Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Jedoch ist die Ausbeute daran nicht so günstig, wie aus Benzaldehyd, indem sich nebenbei eine Menge grüner Körper bildet.

Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist, wie ebenfalls bereits mitgetheilt, dadurch ausgezeichnet, dass namentlich die alkoholischen

Lösungen seiner Salze sich zu schönen, blaugrünen Farbstoffen oxydiren. Diese grünen Farbstoffe, welche Seide und Wolle prachtvoll anfärben, werden noch leichter erhalten, wenn man sich gewisser Oxydationsmittel, wie Braunstein, übermangansaures Kali, chromsaures Kali etc. bedient. Die Farbstoffbildung bei diesen Körpern ist offenbar eine analoge, wie beim Uebergang des Leukanilins in Rosanilin, steht daher im engen Zusammenhang mit der Frage nach der Constitution des Rosanilins.

II. Furfurol und Dimethylanilin.

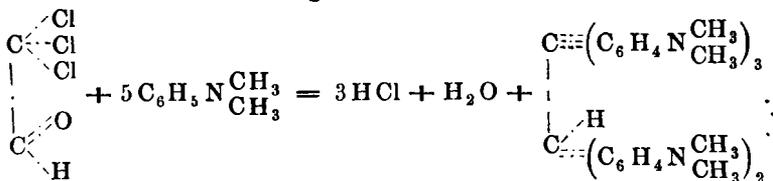
Auch über diesen Gegenstand ist schon kurz berichtet. Die entstehende Basis ist dem aus Benzaldehyd und Dimethylanilin gebildeten Körper völlig analog.

Die Analysen haben unzweifelhaft zur Formel $C_{21}H_{24}N_2O$ geführt. Diese zweisäurige Basis krystallisirt in fast farblosen Nadeln, die in nicht ganz reinem Zustande einen geblichrothen Stich besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 83° .

III. Chloral und Dimethylanilin.

Von den Aldehyden der Fettreihe habe ich bis dato nur die Einwirkung von Chloral studirt. Bei Anwendung dieses gechlorten Aldehyds tritt nicht nur der Aldehydsauerstoff in Reaction, sondern gleichzeitig die Chloratome. Es entstehen daher mehrere Produkte gleichzeitig, von welchen ich indess nur das Endprodukt der Reaction isolirt und im krystallisirten Zustand erhalten habe. Als Condensationsmittel diente auch in diesem Falle Chlorzink.

Der Analyse gemäss kommt dem so erhaltenen chlorfreien Körper die Formel $C_{42}H_{51}N_5 + H_2O$ zu. Er krystallisirt in farblosen Nadeln, denen jedoch häufig ein gelber Farbstoff hartnäckig anhftet. Die Reaction verläuft in folgender Weise:



Der Körper muss daher als ein substituirtes Pentaphenyläthan betrachtet werden. Die Ausbeute ist wegen der gleichzeitigen Mengen schmieriger Produkte nicht besonders günstig. Sie beträgt etwa 5—8 pCt. des angewandten Chlorals.

Bei der Oxydation entsteht aus diesem Körper ein blauer Farbstoff.

IV. Benzhydrol und Dimethylanilin.

Sowie die Aldehyde sind auch die aromatischen Alkohole im Stande mit tertiären Basen Condensationsprodukte zu bilden.

Behandelt man ein Gemenge von Benzhydrol und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid in derselben Weise wie Hemilian bei der Synthese des Triphenylmethans verfahren ist (diese Berichte VII, 1203), so gelingt es leicht, beinahe quantitativ das erwartete Dimethylamidotriphenylmethan zu erhalten.

Das Letztere besitzt schwach basische Eigenschaften, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 132—133° schmelzen. Das Dimethylamidotriphenylmethan giebt im reinen Zustande mit Oxydationsmitteln behandelt keine färbenden Körper, wohl aber bilden sich bei seiner Darstellung in geringer Quantität Nebenprodukte, die bei der Oxydation violette Farbstoffe zu bilden im Stande sind.

Für die Theorie ergibt sich daraus der Schluss, dass die Amidoderivate des Triphenylmethans erst dann im Stande sind Farbstoffe zu bilden, wenn in zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe substituierend eingetreten ist.

V. Säurechloride und tertiäre Basen.

Die Chloride der Phtalsäure und Salicylsäure sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erwärmen mit Dimethylanilin direct grüne Farbstoffe liefern, wie bereits vor längerer Zeit (diese Berichte IX, 1753 und X, 954) mitgetheilt. Während die Constitution des aus Phtalsäure entstehenden Productes völlig klar ist, bin ich der Frage nach der Constitution des Saliceins noch nicht näher gerückt. Ich will jedoch hierbei bemerken, dass sich die Farbstoffbildung nicht nur auf diese beiden Chloride erstreckt, sondern, dass wie es scheint, alle aromatischen Säurechloride mit tertiären Basen unter Farbstoffbildung in Wechselwirkung treten. Erwärmt man z. B. Benzoylchlorid mit Dimethylanilin, so entsteht der bereits von Michler und Dupertuis (diese Berichte IX, 1901) beschriebene, bei 55° schmelzende farblose Körper. Wenn man jedoch zu dem Gemenge von Chlorbenzoyl und Dimethylanilin Clorzink zusetzt, so entsteht schon beim schwachen Erwärmen ein prachtvoll grüner Farbstoff. Ueberhaupt ist die Bildung namentlich grüner Farbstoffe der verschiedensten Nüancen bei derartigen, den Phenolcondensationen völlig analogen Processen, eine Reaction, die ebenso charakteristisch, wie allgemein ist. Ueber die Theorie bei diesen Vorgängen hoffe ich bald weitere Mittheilungen machen zu können.

239. C. Liebermann u. O. Hörmann: Ueber das Glykosid der Gelbbeeren und den Rhamnodulcit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Zur Klärung der über die Farbstoffe der Gelbbeeren und des Quercitrons vorhandenen Widersprüche haben wir eine neue, andern Orts gelegentlich ausführlicher mitzutheilende, Bearbeitung des Gegen-