

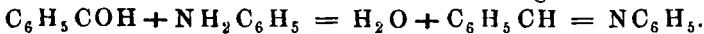
Rübensaft löslich, andere aufquellbar sind, so wäre das Vorhandensein von Vanillin auch in jenen Fällen erklärlich, wo der Kalk nicht direkt mit dem Zellgewebe als solchen in Berührung kommt, wie dies z. B. bei der Macerations- und Diffusionsarbeit der Fall ist. Selbstverständlich muss es weiteren, genaueren Untersuchungen vorbehalten bleiben, diese Ansicht, für die sehr Vieles spricht ¹⁾, zu bestätigen oder zu widerlegen.

172. Otto Fischer: Ueber Diamidotriphenylmethan.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor einigen Monaten ²⁾ habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung gemacht über eine durch Einwirkung von Benzaldehyd auf salzsaures Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entstehende Base, die, ihrem Verhalten gemäss, als Diamidotriphenylmethan bezeichnet wurde.

Nach den Untersuchungen von Gerhardt und Laurent ³⁾ wirkt bekanntlich Bittermandelöl auf Anilin leicht in folgender Weise ein:



Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass die Wasserstoffatome der freien Amidogruppe des Anilins eine grössere Neigung besitzen mit dem Aldehydsauerstoff in Reaktion zu treten, als die des Benzolkernes.

Wie nun aus der Synthese des Diamidotriphenylmethans hervorgeht, wird jedoch schon durch blosse Anlagerung von Mineralsäuren an die Amidogruppe des Anilins deren Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber erschwert, so dass nun in ähnlicher Weise wie bei den tertiären, aromatischen Basen unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel die Aldehydgruppe mit dem Benzolkern in Wechselwirkung tritt.

Die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand, der nach manchen Seiten hin nicht ohne Interesse sein dürfte, hat nicht nur zur Ausbildung einer ergiebigen Darstellungsweise des Diamidotriphenylmethans geführt, sondern mir auch die Ueberzeugung verschafft, dass die angedeutete Reaktion einer grossen Ausdehnung fähig ist, ja es hat den Anschein, dass alle die Methoden, die zu Condensationsprodukten tertiärer, aromatischer Basen geführt haben, fast ebenso leicht auch bei primären Basen anwendbar sind, wenn man letztere

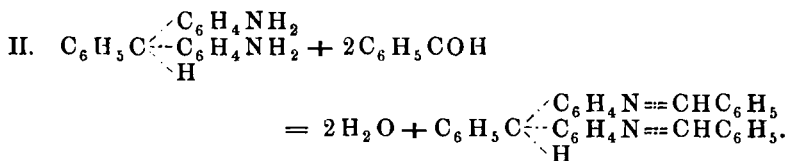
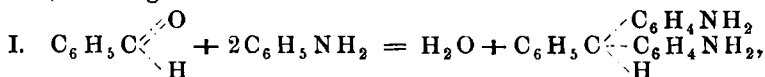
¹⁾ So z. B. das Vorkommen von Vanillin in den alkalischen Laugen, die von der Behandlung des für die Zwecke der Papierfabrikation zerkleinerten Holzes herühren.

²⁾ Diese Berichte XII, 1693.

³⁾ Liebig's Annal. 76, 302.

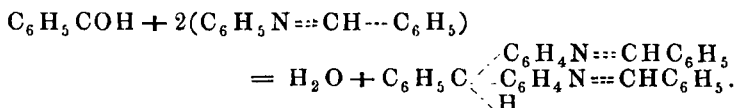
in Form von geeigneten Salzen verwendet. Es sind in dieser Richtung bereits eine Reihe von Versuchen im Gange, so z. B. die Einwirkung von Methylal oder Methylenjodid, von aromatischen Alkoholen, Oxyaldehyden und Säurechloriden auf Anilinsalze bei Gegenwart von Chlorzink.

Diamidotriphenylmethan. Bei meinen ersten Versuchen über die Einwirkung von Benzaldehyd auf salzsaures Anilin und Chlorzink, erhielt ich nur eine geringe Ausbeute an Diamidotriphenylmethan, indem fast die ganze Menge der angewandten Materialien in eine indifferente, harzig aussehende Masse übergegangen war, die sich in der Kälte in Säuren nicht löste. Bei näherer Untersuchung hat sich nun ergeben, dass gerade in dieser Masse die Hauptmenge der gesuchten Base enthalten ist. Wird nämlich eine Probe derselben mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entwickelt sich sofort Benzaldehyd, die Substanz geht in Lösung und wenn die Aldehydentwicklung aufgehört hat, bleibt jetzt beim Erkalten die schwefelsaure Lösung klar und scheidet auf Zusatz von Ammoniak Diamidotriphenylmethan in weissen Flocken ab. Der Gedanke lag nahe, dass das Diamidotriphenylmethan in dieser Masse in Form der oben erwähnten Gerhardt-Laurent'schen Verbindung enthalten sei, indem bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf salzsaures Anilin zuerst Diamidotriphenylmethan entsteht, dieses letztere jedoch, weil weniger basisch wie Anilin, nun mit überschüssigem Benzaldehyd weiter in Reaktion tritt, wie folgende Formeln andeuten sollen:



Letztere Verbindung würde dann in normaler Weise beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und schwefelsaures Diamidotriphenylmethan zerfallen.

Man könnte sich jedoch den Process auch in der Weise denken, dass zuerst der Gerhardt-Laurent'sche Körper entsteht und dann Bittermandelöl auf diesen weiter einwirkt:



Ich halte letztere Auffassung zwar nicht für ausgeschlossen; jedoch scheint mir dieselbe wenig wahrscheinlich zu sein, denn, während

die Condensation des Aldehyds mit salzsaurem Anilin bereits bei Wasserbadtemperatur vor sich geht, wirkt der Aldehyd auf die Gerhardt-Laurent'sche Verbindung bei Gegenwart von Chlorzink noch nicht bei 120° ein.

Ich habe die Verbindung des Diamidotriphenylmethans mit Benzaldehyd zwar bisher noch nicht analysirt, dieselbe krystallisirt nur schwierig und hält hartnäckig Zink zurück, dagegen habe ich mich leicht überzeugen können, dass die Aminbase sehr leicht auf Benzaldehyd weiter einwirkt. Lässt man 2 Moleküle des Aldehyds auf 1 Molekül Diamidotriphenylmethan bei 100° einwirken, so entweicht Wasser; die resultirende Masse löst sich nicht in kalten Säuren, sie zeigt in jeder Beziehung dieselben Eigenschaften, wie die direkt bei der Einwirkung des Aldehyds auf salzsaures Anilin erhaltene Verbindung. Ausserdem konnte ich constatiren, dass Letztere beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, fast genau soviel Benzaldehyd und Base liefert, als sich für den Zerfall der Verbindung berechnet.

Nach der Erkenntniss dieser Thatsachen ergab sich dann auch leicht eine bessere Methode zur Darstellung der Base. Wenn man nämlich auf 2 Moleküle salzsaures Anilin 1 Molekül Benzaldehyd gimmt, so muss ein Theil des Anilins der Reaktion entgehen. Wenn man dagegen nach folgender Vorschrift verfährt, ist die Ausbeute nicht nur sehr günstig und entstehen Nebenprodukte nur in untergeordneter Menge, sondern es lassen sich auch die nicht verbrauchten Materialien leicht wiedergewinnen.

Man reibt salzsaures Anilin (2 Moleküle) mit etwa der gleichen Menge Chlorzink sorgfältig zusammen, trägt dann nach und nach unter stetem Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade 3 Moleküle Benzaldehyd ein. Man erwärmt so einige Stunden auf dem Wasserbade, fügt dann etwas Wasser zu, besonders wenn die Masse zusammenballt und erhitzt schliesslich die nicht zu dicke, möglichst homogene Masse im Oelbade noch 15—20 Stunden auf 110—120°.

Man destillirt dann direkt mit verdünnter Schwefelsäure, bis kein Benzaldehyd mehr entweicht, versetzt mit starker Natronlauge im Ueberschusse, um die Base zu fällen und Chlorzink in Lösung zu bringen und destillirt abermals mit Wasserdampf, um etwa noch vorhandenes Anilin zu entfernen. Man erhält so leicht 80 pCt. der auf die Quantität des angewandten Anilins berechneten theoretischen Menge an rohem Diamidotriphenylmethan.

Zur Reinigung löst man dasselbe abermals in verdünnter Schwefelsäure und versetzt nun mit einer beträchtlichen Menge Wasser, filtrirt von dabei ausgeschiedenen, harzigen Produkten ab und fällt mit Ammoniak. Man erhält so farblose Flocken, die bei längerem Stehen allmählig hart und krystallinisch werden. Man trocknet auf dem Wasserbade sorgfältig und krystallisirt aus Benzol, mit dem das Di-

amidotriphenylmethan eine ziemlich schwerlösliche Verbindung eingeht. Der Benzolverbindung, welche in farblosen, glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten anschießt, kommt die Formel $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$ zu. (Gef. C 85.02; H 6.8; Ber. C 85.2; H 6.8.)

Beim Erhitzen schmilzt sie bei etwa 106° , wobei jedoch bereits etwas Benzol entweicht; vollständig lässt sich letzteres durch Erhitzen auf 110° , oder durch Kochen mit Säuren austreiben. Die Benzolverbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin.

Die durch die Benzolverbindung gereinigte und zur Entfernung des Benzols längere Zeit auf 110° erhitze, durchsichtige Masse krystallisiert man nun zweckmässig aus wasserfreiem Aether um. Man erhält daraus vollständig farblose, kugelige Aggregate des Diamidotriphenylmethans, welche constant bei 139° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$
C	82.9 pCt.	83.2 pCt.
H	6.6	6.5 -
N	10.3 -	10.2 -

Die Base ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroin. Ihr schwefelsaures Salz fällt aus, wenn man die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es ist in absolutem Alkohol schwer löslich, und wird aus warmen, verdünnten Alkohol in farblosen Nadeln erhalten.

Versetzt man die Lösung der Base in Mineralsäuren mit essigsaurem Natron, so wird die Base theilweise wieder gefällt.

Das Platinsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Es wurde aus alkoholischer Lösung mit Aether als fleischfarbige Flocken abgeschieden, die bei 100° getrocknet den richtigen Platingehalt gaben. (Gefunden Pt 28.5 pCt., berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$, Pt 28.7 pC.)

Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol erhält man, wie schon in der ersten Notiz erwähnt, ein Jodmethylat, welches identisch ist mit dem Jodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass die relative Stellung der Amidogruppen zum Methan bei den Condensationsprodukten primärer Basen dieselbe ist, wie bei denen der tertiären.

Um schliesslich auch den leisesten Zweifel, dass die Base wirklich ein Triphenylmethanderivat ist, zu beseitigen, wurde die Base nach der Vorschrift für die Umwandlung des Paraleukanilins (E. und O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 194, 270) in Triphenylmethan, ebenfalls in letzteren Kohlenwasserstoff umgewandelt. Das erhaltene Triphenylmethan wurde durch Schmelzpunkt, Umwandlung in Carbinol, sowie durch die Rosanilinprobe identificirt.

Das Diamidotriphenylmethan zeigt gegen salpetrige Säure das normale Verhalten einer primären Base. Sättigt man ein Salz des-

selben mit salpetriger Säure und kocht mit Wasser auf, so geht die gebildete Diazoverbindung unter Stickgasentwicklung in ein Phenol, wahrscheinlich Dioxytriphenylmethan über. Die schwefelsaure Diazoverbindung wird durch Alkohol als grünliche, harzige Masse abgetrennt, die beim Erhitzen schwach verpufft.

Den aus der Base durch Oxydation entstehenden Farbstoff, der etwas blauer ist als Methylviolett, habe ich bisher noch nicht krystallisiert erhalten.

Vor etwa 2 Jahren hat Bötttinger¹⁾ aus Benzalchlorid und Anilin eine Base $C_{19}H_{18}N_2$ erhalten, die er als Diamidotriphenylmethan auffasst, ohne jedoch den sicheren Nachweis hierfür gebracht zu haben. Ich habe die Bötttinger'sche Base nach dessen Vorschrift dargestellt und in jeder Beziehung mit meinem Körper identisch gefunden. Bötttinger hat jedoch die freie Base nicht ganz rein erhalten, da er den Schmelzpunkt um 75° angiebt, während das aus Aether krystallisierte Diamidotriphenylmethan bei 139° schmilzt, dagegen sind die Angaben von Bötttinger über die Benzolverbindung (Schmelzp. nach Bötttinger $104-105^\circ$, während ich 106° fand) mit meinen Beobachtungen in Uebereinstimmung. Nach der Vorschrift von Bötttinger ist es auch schwierig, reine Base zu erhalten, da eine beträchtliche Menge dunkelgefärbter Nebenprodukte entsteht.

Die Bildungsweise des Diamidotriphenylmethans aus Benzalchlorid und Anilin dürfte eine analoge sein, wie die aus Benzaldehyd, indem sich durch Einwirkung des Chlorids auf Anilin salzsaures Anilin bildet, welches dann mit dem überschüssigen Benzalchlorid, wie mit Bittermandelöl reagiert. In der That erhält man das Diamidotriphenylmethan leichter, wenn man Benzalchlorid auf salzsaures Anilin und Chlorzink bei Wasserbadtemperatur einwirken lässt und mit dem Reaktionsprodukt in derselben Weise verfährt, wie bei der Darstellung aus Benzaldehyd.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

173. Otto Fischer und Philipp Greiff: Neue Synthese des Leukanilins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In der ersten Notiz über die Einwirkung von Bittermandelöl auf salzsaures Anilin hat der eine von uns bereits angedeutet, dass es vielleicht gelingen werde, aus einem der drei Nitrobenzaldehyde zu einer neuen Synthese des Leukanilins zu gelangen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 276 und 840; XII, 975.