

trirter Salzsäure gefällt. Durch Oxydation der Leukobase mit HgCl_2 oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wurde Fuchsin erhalten.

An diese neue Synthese des Leukanilins wollen wir einige Beobachtungen anknüpfen über die Oxydation von Leukobasen mit Chloranil, weil sich dieselben namentlich auch zu Vorlesungsversuchen eignen. Löst man frisch bereitetes Leukanilin in heissem Alkohol und gießt dann eine heisse, nicht zu concentrirte Lösung von Chloranil in Alkohol hinzu, so nimmt die Lösung sofort die prächtige Farbe der Rosanilinsalze an. Ebenso wird Tetramethyldiamidotriphenylmethan in alkoholischer Lösung momentan und glatt in Bittermandelölgrün übergeführt. Analog verhalten sich andere Leukobasen wie z. B. Hexamethylparaleukanilin. Es entstehen hierbei, analog den Pikraten, Doppelsalze der Farbstoffe mit Tetrachlorhydrochinon, vielleicht auch mit Chloranil. Diese Doppelsalze sind fast alle in Wasser schwerlöslich. Näheres hierüber behalten wir uns vor.

174. Otto Fischer und Joseph Ziegler: Ueber ein zweites Triamidotriphenylmethan (Pseudoleukanilin).

[Aus dem chem. Labor. d. Akad. der Wissenschaft zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nach den in vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Versuchen war aus Metanitrobenzaldehyd und salzsaurem Anilin ein isomeres Leukanilin zu erwarten. Wir haben diesen Körper dargestellt und wollen ihn Pseudoleukanilin nennen, weil er dem Leukanilin nahe steht, und sich nur durch die abweichende Stellung einer der 3 Amidogruppen von letzterem unterscheidet.

Zur Darstellung wurde der Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink bei 100° etwa 20 Stunden digerirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten von harzigen Produkten abfiltrirt. Die Lösung wurde mit Alkali stark übersättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wurden die Basen mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. Nach dem Versetzen mit Alkali treibt man überschüssiges Anilin durch Destillation ab. Es wurden so kugelige, feste, dunkelbraungefärbte Aggregate erhalten. Zur Reinigung behandelt man hierauf in schwefelsaurer Lösung mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und krystallisirt den so in rein gelben Flocken erhaltenen Körper nach dem Trocknen aus Benzol. Es scheidet sich alsbald die schwerlösliche Benzolverbindung in prachtvollen, rein citronengelben, meist concentrisch gruppirten Krystallen ab, die bei 81° schmelzen.

Die Verbindung ist nahezu unlöslich in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroin.

Die im Vacuum getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{17}N_3O_2 + C_6H_6$
C	75.43 pCt.	75.5 pCt.
H	6.04 -	5.08 -
N	10.7 -	10.58 -

Die freie Nitrobase wird erhalten, wenn man, nach dem Austreiben des Benzols durch Erhitzen bei 110—120°, nun aus wasserfreiem Aether unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisirt. Man erhält so schöne, lichtgelb gefärbte Krystalldrusen, die bei 136° schmelzen.

Die Substanz bei 100° getrocknet ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	71.8 pCt.	71.47 pCt.
H	5.5 -	5.03 -

Jodmethylat. Wird das Nitrodiamidotriphenylmethan mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol auf 110—115° mehrere Stunden erhitzt, so verwandelt es sich in ein Jodmethylat, welches man nach dem Abdestilliren des Holzgeistes mit Wasser aufnimmt, von wenig Harz abfiltrirt und mit Thierkohle entfärbt. Die concentrirte, wässrige Lösung scheidet eine feste, schwachgelbgefärbte Masse aus, die man zuletzt aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so concentrisch gruppirte, glänzende Nadeln, die bei 225° unter gleichzeitiger Zersetzung und Grünfärbung schmelzen.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wurden 38.37 pCt. Jod erhalten, während sich für $C_{23}H_{25}N_3O_2, 2CH_3J$ an Jod 38.54 pCt. berechnen. Bei 100° getrocknet, scheint die Substanz bereits etwas Jodmethyl zu verlieren, da bei einer mehrere Stunden bei 100° getrockneten Probe nur 36.8 pCt. Jod erhalten wurden.

Erhitzt man das Jodmethylat längere Zeit auf 200°, so entweicht alles Jodmethyl. Das zurückbleibende Produkt giebt nun bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil einen prachtvoll grünen Farbstoff, der offenbar Metanitrobittermandelölgrün ist (Vergl. E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 802).

In der That ist das beschriebene Jodmethylat identisch mit dem Jodmethylat des sog. Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, welches wir in derselben Weise dargestellt und gereinigt haben, wie die entsprechende Verbindung des Metanitrodiamidotriphenylmethans. Beide krystallisiren in identischen Krystallformen und schmelzen bei 225° unter Grünfärbung. Das Jodmethylat aus der tetramethylirten Base gab ausserdem denselben Jodgehalt (Gef. 38.31 pCt. J).

Pseudoleukanilin. Wird die beschriebene Nitrobase mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure reducirt, die filtrirte Lösung mit starkem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so fallen weisse Flocken einer Base aus, die man durch Pressen trocknet. Zur Reinigung wurde

aus Benzol umkrystallisirt, woraus prachttvolle, weisse Nadeln der Benzolverbindung erhalten wurden, die bei 145° unter vorherigem Erweichen schmelzen.

Im Vacuum getrocknet, wurden Zahlen erhalten, die gut zur Formel $C_{19}H_{19}N_3 + C_6H_6$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	81.67 pCt.	81.74 pCt.
H	6.81 -	6.81 -
N	11.26 -	11.44 -

Das Pseudoleukanilin wird aus der Benzolverbindung durch Kochen der schwefelsauren Lösung bis zum Aufhören der Benzolentwicklung und Fällen mit Ammon erhalten. Die getrocknete Substanz wird dann aus wasserfreiem Aether, worin sie ziemlich schwer löslich ist, unter Zusatz von wenig Ligroin krystallisirt. Man erhält in dieser Weise linsengrosse, diamantglänzende, vollständig farblose Rosetten.

Die Krystalle scheinen leicht Aether (vielleicht als Krystalläther) zurückzubehalten. Trocknet man nämlich bei 100° , so tritt ein plötzliches Aufblähen der Substanz ein, die bald darauf wieder zu einem feinen Pulver zerfällt. Der Schmelzpunkt liegt dann scharf bei 150° .

Das Pseudoleukanilin löst sich schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol.

Eine Stickstoffbestimmung, die hierbei entscheidet, gab 14.51 pCt. N, während sich 14.53 pCt. berechnen.

Jodmethylat. Durch Behandeln mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol bei 115° wird ein Jodmethylat erhalten, welches ein neunfachmethylirtes Triamidotriphenylmethan sein müsste. Dasselbe ist jedoch nur sehr schwierig krystallisirt zu erhalten. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Durch Behandeln mit Alkohol bemerkt man anfangs die Bildung perlmutterglänzender Blättchen; es gelang jedoch keinesweg den Körper vollständig krystallisirt zu erhalten. Wird das Jodmethylat längere Zeit auf 200° erhitzt, so entweicht Jodmethyl, man erhält nun eine Base, die bei der Oxydation einen schönen, dunkelgrünen Farbstoff liefert. Genau so verhält sich auch das von E. und O. Fischer beschriebene¹⁾ Jodmethylat des Tetramethyltriamidotriphenylmethans.

Platinsalz des Pseudoleukanilins. Dieses Salz wird als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der Base in Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, noch schwerer in Aether. Es wurde daher zur Entfernung der Mutterlauge mit Alkohol-Aether ausgewaschen. Bei 100° getrocknet, ergab sich ein Platingehalt von 31.91 pCt.,

¹⁾ Diese Berichte XII, 803.

während für $2(C_{19}H_{19}N_3, 3HCl) + 3PtCl_4$ sich 31.92 pCt. Platin berechnen.

Wird das beschriebene Metanitrodiamidotriphenylmethan oxydirt z. B. durch Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150^0 , so erhält man eine metallglänzende Schmelze, die zwei Farbstoffe enthält, welche sich durch Wasser annähernd trennen lassen. Wasser löst nämlich aus der Schmelze einen violetten Farbstoff und lässt als Hauptprodukt einen grünen zurück.

Wird dagegen Pseudoleukanilin in analoger Weise oxydirt, so erhält man einen reinvioletten Farbstoff, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Hierdurch lässt sich das Pseudoleukanilin leicht vom Paraleukanilin unterscheiden.

Da durch Methylierung des Pseudoleukanilins und nachherige Oxydation, wie oben erwähnt, ein rein grüner Farbstoff entsteht, so findet also auch hier durch Methylieren bei der Farbstoffbildung derselbe Uebergang von Violett in Grün statt, wie beim Diamidotriphenylmethan bei dessen Uebergang in Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

175. Otto Fischer und Ludwig Roser: Ueber Amidotriphenylmethan.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Eine als Dimethylamidotriphenylmethan bezeichnete Verbindung hat der Eine von uns vor einiger Zeit kurz beschrieben ¹⁾. Wir versuchten daraus das noch unbekannte Monamidotriphenylmethan durch Eliminirung der Methylgruppen zu erhalten. Der Versuch, dies durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure zu erreichen, gelang nicht; ein Theil der Base blieb unangegriffen, selbst bei 220^0 , ein anderer verschmierte. Etwas besser wirkte rauchende Jodwasserstoffsäure bei 180^0 , indem kleine Mengen einer Basis erhalten wurden, die in ihren qualitativen Eigenschaften mit dem in anderer Weise erhaltenen Amidotriphenylmethan übereinstimmten.

Viel bequemer stellt man diese letztere Base direkt dar. Benzhydrol wird mit salzsaurem Anilin längere Zeit (15—20 Stunden) bei etwa 150^0 mit Chlorzink digerirt. Das Produkt wird mit Wasser behandelt, um Chlorzink zu entfernen, darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dem festen Rückstande mit Aether das überschüssige Benzhydrol und geringe Mengen von Nebenprodukten ent-

¹⁾ Diese Berichte XI, 951.