

kommt aber dem Aldehyd der Brenzschleimsäure, dem Furfurol zu, welches auch alle Eigenschaften des aus Fuselöl erhaltenen Körpers theilt.

Die Eigenschaft des Furfurols, mit Basen der aromatischen Reihe prachtvoll rothgefärbte, leider unbeständige Verbindungen zu geben, ist längst bekannt und auf das Ausführlichste, besonders von J. Stenhouse¹⁾ und Schiff²⁾, studirt worden. Der von Stenhouse untersuchte rothe Farbstoff, welcher sich bei der von Jorissen angewandten Reaktion bildet, ist das Chlorhydrat des Furfuranilins und besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_2N_2Cl$, welcher Formel ein Chlorgehalt von 11.14 pCt. zukommt. Zur Controle stellte ich mir mittelst der aus Fuselöl gewonnenen Substanz etwas von dem Farbstoff dar und fand ebenfalls einen Chlorgehalt von 11.1 pCt.

Ferner zeigte die mit Fuselöl erhaltene Rothfärbung dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum, wie es dem aus reinem Furfurol hergestellten Farbstoff eigenthümlich ist.

Ueber die Identität des aus Fuselöl gewonnenen Aldehyds mit Furfurol kann daher kein Zweifel sein, und die von Jorissen vorgeschlagene Methode ist insofern unbrauchbar, als die von ihm beschriebene Erscheinung eben nicht von Amylalkohol oder dessen Homologen, sondern von dem im Fuselöl als Verunreinigung enthaltenen Furfurol herrührt.

Mit eingehenderen Untersuchungen über das eventuelle Auftreten von Furfurol bei der alkoholischen Gärung, sowie über das Vorkommen desselben in gegohrenen Getränken resp. anderen bei der Gärung erhaltenen Produkten bin ich zur Zeit noch beschäftigt, und denke ich die Resultate derselben demnächst mitzutheilen.

52. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit aromatischen Basen.

V. Mittheilung³⁾.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVII; vorgetr. vom Verfasser in der Sitzung vom 28. November 1881.)

Die Ergebnisse der früher von mir mitgetheilten Untersuchungen über die Wirkungsweise des Benzotrichlorids auf Phenole und tertiäre aromatische Basen boten naturgemäss Veranlassung, auch primäre und secundäre aromatische Basen auf ihr Verhalten gegenüber diesem Körper zu prüfen. Es galt namentlich, die Frage experimentell zu

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 197.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 355; diese Berichte XI, 832, 1694, 1840.

³⁾ Vergl. diese Berichte XI, 1236; XII, 1462; XIII, 610, 2222.

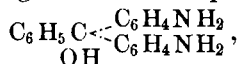
entscheiden, ob primäre und secundäre aromatische Basen in gleicher Weise wie die tertiären mit Benzotrichlorid zu Derivaten des Triphenylcarbinols sich verbinden. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche, deren Object in erster Linie das Anilin sein musste, haben über diese Frage unzweideutig Aufschluss gegeben.

Einwirkung des Benzotrichlorids auf Anilin.

Benzotrichlorid reagirt auf Anilin stets in der Art, dass ein Molekül mit zwei Molekülen Anilin unter Salzsäureaustritt in Wechselwirkung tritt. Indess sind die Produkte der Reaction je nach den gegebenen Versuchsbedingungen ganz verschiedene, da entweder das Benzotrichlorid in den Ammoniakrest eingreift unter Bildung von

Benzenyldiphenylamidin, $C_6H_5C \begin{matrix} \nearrow N C_6H_5 \\ \searrow NH C_6H_5 \end{matrix}$, oder in den Benzolkern

des Anilins unter Bildung von Diamidotriphenylcarbinol,



resp. des entsprechenden Chlorhydrats.

Benzenyldiphenylamidin.

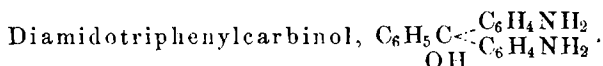
Die Entstehung des Benzenyldiphenylamidins beim Erwärmen des Benzotrichlorids mit Anilin ist bereits von Limpricht¹⁾ beobachtet worden, dessen Angaben ich durch meine Versuche durchaus bestätigt fand. Benzotrichlorid (ein Molekül) und Anilin (zwei Moleküle) wirken ausserordentlich energisch bereits beim gelinden Erwärmen auf einander ein, indem die Mischung zum Chlorhydrat der genannten Base erstarrt. Dieselbe Base resultirt auch bei Anwendung des Anilinchlorzinkdoppelsalzes. Auch wenn Anilin in Eisessig gelöst bei Gegenwart von Chlorzink mit Benzotrichlorid gelinde erwärmt wird, bildet sich unter äusserst heftiger spontaner Reaction, deren Beginn durch eine Gelbfärbung der Lösung sich kundgiebt, dieselbe Base.

Die Benzenylbase wird aus dem Reaktionsprodukt des Benzotrichlorids mit Anilin durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Fällen mittelst eines Alkalis gewonnen. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Ihr Platin-salz, $2(C_{19}H_{16}N_2, HCl) + PtCl_4$, welches bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats sich abscheidet, krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelben, kleinen Nadeln (gefunden 20.31 pCt. Platin; berechnet 20.64 pCt.). Das Pikrat der Base, $C_{19}H_{16}N_2 + C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Vermischen der alko-

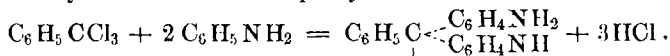
¹⁾ Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 135, 82.

holischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung in gelben Nadeln ab (gefunden C = 59.47 pCt., H = 3.95 pCt.; berechnet C = 59.88 pCt., H = 3.79 pCt.).

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° wird das Benzenyldiphenylamidin zerlegt in Benzoësäure und Anilin. Wallach¹⁾ hat bereits auf die Identität des aus Benzotrichlorid entstehenden Benzenyldiphenylamidins mit derjenigen Base hingewiesen, welche Gerhardt²⁾ auffand, indem er das Produkt der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Benzanilid mit Anilin behandelte, und welche später von A. W. Hofmann³⁾ aus einem Gemisch von Benzanilid, Anilinchlorhydrat und Phosphorchlorür durch Erwärmen dargestellt wurde.



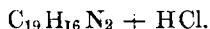
Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Anilin, wenn der Versuch derartig geleitet wird, dass das Benzotrichlorid nicht auf den Ammoniakrest, sondern auf den Kern des Anilins reagirt; es bildet sich dann als Hauptprodukt das Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols nach der Gleichung



Die beste Ausbeute liefert eine Methode, welche dem Coupier'schen Process der Fuchsin Darstellung ähnlich ist.

Anilinchlorhydrat (40 Theile), Nitrobenzol (45 Theile), Benzotrichlorid (40 Theile) und Eisenfeile (5 Theile) werden am aufsteigenden Kühler drei bis vier Stunden einer Temperatur von 180° ausgesetzt. Unter continuirlicher Chlorwasserstoffentwicklung bildet sich ein blauvioletter Farbstoff. Zur Isolirung desselben wird die tiefgefärbte Masse in heisses Wasser gegossen und durch einen lebhaften Wasserdampfstrom das unveränderte Nitrobenzol entfernt. Die violette Lösung wird nach Zusatz von etwas Salzsäure filtrirt, der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Aus der vereinigten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das

Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols in kleinen, dunkelblauen Krystallen aus, welches durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser gereinigt wird; die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zur Formel:



¹⁾ Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 84.

²⁾ Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 108, 217.

³⁾ A. W. Hofmann, Berl. Akad. Ber. 1865, 649. — Zeitschr. f. Chem. 1866, 165.

	Gefunden		Berechnet	
C	73.97	C ₁₉	228	73.90 pCt.
H	6.06	H ₁₇	17	5.51 »
N	—	N	28	9.08 »
Cl	—	Cl	35.5	11.51 »
			308.5	100.00 pCt.

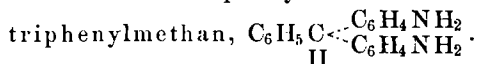
Das Chlorhydrat löst sich ziemlich in kaltem, weit leichter in siedendem Wasser mit rothvioletter Farbe, die beim Erhitzen der Lösung zum Sieden erst in ihrer ganzen Intensität hervortritt. Ein Theil des Salzes wird dabei stets in die freie Base und Salzsäure zersetzt, welche erstere sich im geschmolzenen Zustand ausscheidet und erst durch Ansäuern in Lösung gebracht wird. Alkohol, sowie Eisessig lösen das Chlorhydrat leicht mit violetter Farbe. Wolle und Seide werden durch die Lösungen des Chlorhydrats und anderer Salze der Base blauviolett, indess nicht sehr ausgiebig gefärbt.

Das *Diamidotriphenylcarbinol* selbst wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Alkalien als bläulicher, flockiger Niederschlag gefällt. In der Wärme durch Alkali gefällt, wird die Base fein krystallinisch. Aether nimmt die frisch gefällte Base auf und hinterlässt sie als ein allmählich erstarrendes Oel. In heissem Alkohol löst sie sich mit violetter Farbe und scheidet sich nach dem Erkalten in kleinen, undeutlichen, schwach gelb gefärbten Krystallen ab. Sie besitzt, bei 100° getrocknet, der Analyse zufolge die Zusammensetzung C₁₉H₁₈N₂O.

	Gefunden		Berechnet	
C	78.82	C ₁₉	228	78.62 pCt.
H	5.95	H ₁₈	18	6.21 »
N	—	N ₂	28	— »
O	—	O	16	— »
			290	

Die Base schmilzt schon unter 100° zu einem blauvioletten Oel, welches beim Erkalten erstarrt; sie kann, analog dem Rosanilin, bis gegen 130° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren; bei höherer Temperatur erleidet sie tiefere Zersetzung. In siedendem Wasser schmilzt die Base, ohne sich zu lösen, dagegen ist sie leicht löslich in Alkohol und Benzol. Verdünnte Säuren, wie Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure lösen sie in der Kälte mit blass violetter, in der Hitze mit intensiv roth violetter Farbe auf, überschüssige concentrirte Mineralsäuren entfärben die Lösung. Die basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt, da die Salze schon beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt werden.

Reduktion des Diamidotriphenylcarbinols zu Diamido-

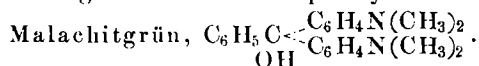


Die violette Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wird beim Kochen mit Zinkstaub bald entfärbt. Die vom Zink abfiltrirte Lösung wird mit Natronlauge übersättigt, wodurch das Zinkoxyd in Lösung geht, während die Leukobase als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Aether nimmt dieselbe leicht auf und hinterlässt sie als allmählich erstarrendes Oel. Zur Reinigung wurde sie aus Benzol umkrystallisirt, sie bildet dann kompakte, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 105—106°, welche auf 120° erhitzt Benzol verlieren und dann den Schmelzpunkt 139° zeigen. Sowohl aus Aether als auch aus Alkohol wurde die Base in concentrisch gruppirten Krystallen erhalten. Die Analyse der Base ergab Zahlen, welche der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ entsprechen.

	Gefunden		Berechnet	
C	83.02	C_{19}	228	83.21 pCt.
H	6.41	H_{18}	18	6.57 »
N	—	N_2	28	10.22 »
			274	100.00 pCt.

Diesen Eigenschaften zufolge erweist sich die Base als identisch mit dem Diamidotriphenylmethan, welches zuerst im unreinen Zustande von C. Böttinger¹⁾ durch Einwirkung des Benzalchlorids auf Anilin bei Gegenwart von Zinkstaub erhalten wurde, und welches später O. Fischer²⁾ aus Anilinchlorhydrat, Benzaldehyd und Chlorzink darstellte und eingehender beschrieb. Böttinger sowohl als Fischer beobachteten bereits, dass die Salze der Base durch Oxydation mit gewissen Oxydationsmitteln in einen violetten Farbstoff übergehen, der offenbar mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Umwandlung des Diamidotriphenylcarbinols in



Erhitzt man die methylalkoholische Lösung des Diamidotriphenylcarbinols mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 120°, so geht die violette Farbe der Lösung in die charakteristische Nuance des Malachitgrüns über. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols hinterbleibt das Jodmethylat des Malachitgrüns, welches aus heissem Wasser krystallisirt und alle Eigenschaften dieses Körpers³⁾ besitzt und dessen Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{J}$ ergab.

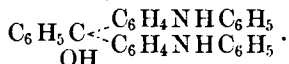
¹⁾ C. Böttinger, diese Berichte XI, 276 u. 840; XII, 975; XIII, 958.

²⁾ O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 147.

³⁾ Diese Berichte XIII, 2225.

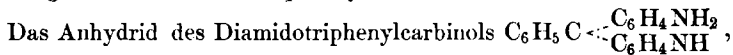
Wie Jodmethyl reagiren auch andere Alkyljodide, z. B. Jodäthyl, Jodamyl auf Diamidotriphenylcarbinol, indem sie die entsprechenden grünen Farbstoffe liefern, welche sich auch aus Diäthylanilin, Diamylanilin u. s. w. bei Behandlung mit Benzotrichlorid und Chlorzink bilden.

Erhitzt man Diamidotriphenylcarbinol mit Anilinchlorhydrat auf 180—200°, so bildet sich ein blaugrüner, durch seine Eigenschaften wenig ausgezeichneter Farbstoff, offenbar von der Zusammensetzung



Derselbe steht zum Diamidotriphenylcarbinol in derselben genetischen Beziehung wie das Anilinblau, das Triphenylrosanilin zum Triamidotriphenylcarbinol, dem Rosanilin. — Ein jedenfalls mit dem erwähnten identischer, blaugrüner Farbstoff wird durch Einwirkung von Benzotrichlorid und Chlormetallen auf Diphenylamin erhalten. Auch andere secundäre Basen, wie Monomethylanilin liefern mit Benzotrichlorid blaugüne Farbstoffe, die noch nicht näher untersucht sind, aber an technischem Werth weit hinter den aus tertiären Basen gebildeten zurückstehen.

Bildung des Diamidotriphenylcarbinols aus Benzoanilin.



dessen Existenz man in den Salzen der Base anzunehmen berechtigt

ist, besitzt mit dem Benzenyldiphenylamidin $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ die

selbe empirische Zusammensetzung, aber eine durchaus verschiedene Constitution, welche die Verschiedenheit der Eigenschaften der beiden isomeren Basen begründet. Die im Vorhergehenden dargelegten Versuche zeigen, dass es lediglich von den Bedingungen, unter denen das Benzotrichlorid auf Anilin wirkt, abhängt, ob nach der von Limpricht bereits kennen gelehrten Reaktion Benzenyldiphenylamidin, oder aber Diamidotriphenylcarbinol entsteht. Wenn man demnach die beschriebenen Bildungsweisen der beiden Basen in Parallele setzen darf, so scheint es nicht ohne Interesse, auf eine zweite Bildungsweise des Diamidotriphenylcarbinols hinzuweisen, welche der von Gerhardt aufgefundenen Bildung des Benzenyldiphenylamidins aus Benzanilidchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$ und Anilin entspricht. Ich habe

vor kurzem eine dem Benzanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ isomere Base, das Benzoanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ beschrieben, welche aus Phtalanil mittelst Benzoylchlorids gewonnen wird. Diese Base lässt sich nach vorliegenden Versuchen durch Behandlung mit Phosphorchlorid

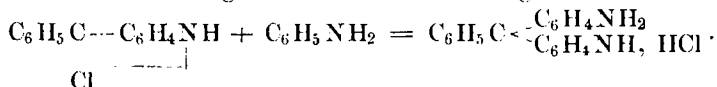
und Anilin in ähnlicher Weise in Diamidotriphenylcarbinol überführen, wie das Benzanilid in Benzenyldiphenylamidin.

Erwärmt man Benzoanilin mit Phosphorchlorid (gleiche Moleküle) kurze Zeit am aufsteigenden Kühler, so erhält man eine klare, zähe

Flüssigkeit, welche offenbar das Chlorid $C_6H_5-C---C_6H_4NH$ dar-

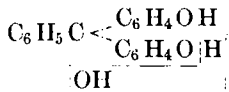


stellt und von dem entstandenen Phosphoroxychlorid durch Abdessilliren des letzteren getrennt wird. Versetzt man das Chlorid mit Anilin und concentrirter Schwefelsäure, so erfolgt eine energische Reaction und man erhält durch gelindes Erwärmen eine Schmelze, welche sich in heissem Wasser mit derselben rothvioletten Farbe löst, welche der Lösung der Salze des Diamidotriphenylcarbinols eigenthümlich ist. Beim Eindampfen scheidet sich der Farbstoff aus; wenn derselbe auch noch nicht analysirt wurde, so lässt doch sein ganzes Verhalten über die Identität mit Diamidotriphenylcarbinol keinen Zweifel. Seine Bildung wird durch die Gleichung erläutert:

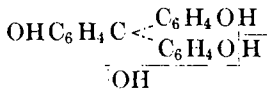


Da das Benzoanilin der Parareihe angehört, so folgt aus dieser Bildung des Diamidotriphenylcarbinols, dass mindestens die eine Amidogruppe desselben zum Methankohlenstoff in der Parastellung sich befindet. Da ferner nach O. Fischer¹⁾ das Diamidotriphenylmethan mittelst salpetriger Säure in das von mir aus Benzotrichlorid und Phenol erhaltene Dioxytriphenylmethan übergeht, in welchem die Parastellung beider Hydroxylgruppen sehr wahrscheinlich ist²⁾, so ist wohl die Folgerung begründet, dass der Eingriff des Benzotrichlorids bei beiden Anilinmolekülen in der Parastellung erfolgt.

Das Diamidotriphenylcarbinol ist, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, die Muttersubstanz, von welcher die grünen Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei Stickstoffatomen in derselben Weise sich ableiten wie das Methylviolett vom Rosanilin. Nachdem ich früher bereits das dem Aurin entsprechende Dioxytriphenylcarbinol (Benzaurin) beschrieben habe, so ist hiermit die Gruppe von Disubstitutionsderivaten des Triphenylcarbinols in gleicher Weise vervollständigt wie diejenige der Trisubstitutionsderivate.



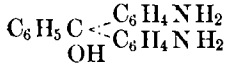
Dioxytriphenylcarbinol (Benzaurin)



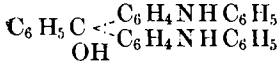
Trioxytriphenylcarbinol (Aurin)

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 206, S. 153.

2) Diese Berichte XII, 1466.

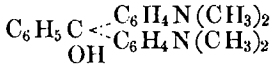


Diamidotriphenylcarbinol

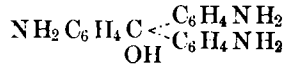


blaugrün,

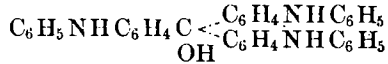
(noch nicht näher untersucht)



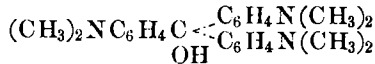
Malachitgrün



Triamidotriphenylcarbinol (Rosanilin)



(Anilinblau)



Methylviolett.

Sehr merkwürdig ist der Einfluss, welchen bei diesen durchaus analog construirten beiden Gruppen der Eintritt einer Hydroxylgruppe sowie einer Amidogruppe respective einer alkylirten Amidogruppe auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindung ausübt. Die Eigenschaft zu färben, ist bei dem Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinol, deren Salze violett sind, nur sehr wenig ausgeprägt, während die rothen Salze des Trioxy- und Triamidotriphenylcarbinols ausgesprochene Farbstoffe sind.

Die Verwandtschaft zur Faser kommt in hohem Grade dagegen den Tetraalkylderivaten des Diamidotriphenylcarbinols zu, deren Salze grüne Farbstoffe sind, während die Alkylderivate des Triamidotriphenylcarbinols blaue, respective violette Farbstoffe darstellen.

Die Theorie deutet die in der aromatischen Reihe zur Einführung von Hydroxyl- und Amidogruppen allgemein angewandten Methoden an, nach welchen man aus der Gruppe des Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinols in die Gruppe des Trioxy- und Triamidotriphenylcarbinols wird gelangen können.