

### 139. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen.

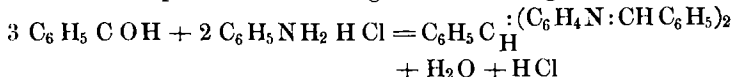
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. März.)

#### Ueber Diamidotriphenylmethan.

Die von mir vor etwa 2 Jahren angegebene Methode der Condensation von Aldehyden mit den salzsauren Salzen primärer aromatischer Basen hatte noch den Uebelstand, dass bei der Condensation nicht direkt die gewünschten neuen Basen erhalten wurden, sondern eigenthümliche Verbindungen, die aus 3 Molekülen des Aldehyds mit 2 Molekülen der angewandten Anilinbasen zusammengesetzt sind.

So entsteht das Reaktionsprodukt aus Bittermandelöl und salzsaurem Anilin hauptsächlich nach folgender Gleichung:



Wenn es nun auch keine erhebliche Schwierigkeit veranlasste, aus diesen direkten Reaktionsprodukten die gewünschten Aminbasen zu erhalten, so schien es doch wünschenswerth, die angedeuteten Zwischenverbindungen zu vermeiden, theils um den Prozess zu vereinfachen, theils um den grossen Ueberschuss an Aldehyd unnöthig zu machen.

Da die direkten Reaktionsprodukte, wie ich zeigte, beim Kochen mit Mineralsäuren 2 Moleküle Aldehyd und 1 Molekül der neuen Aminbase zerlegt werden, so war ihre Bildung nur dadurch möglich, dass die mit der Anilinbase verbundene Salzsäure beim Versuch entweicht, wie dies auch thatsächlich der Fall ist.

Ich liess daher neuerdings die Aldehyde nicht auf die salzsauren, sondern auf die schwefelsauren oder phosphorsauren Salze der aromatischen Amine einwirken.

Bei Anwendung dieser Salze verläuft nun in der That der Prozess der Condensation sehr elegant und fast ebenso glatt und leicht, wie die Reaktionen bei den tertiären aromatischen Basen; die Ausbeuten sind sehr gut und die Operationen ohne jede Schwierigkeit auszuführen.

Ich verfähre z. B. zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans in folgender Weise:

10 Theile Benzaldehyd (1 Molekül) werden mit 28 Theilen schwefelsauren Anilins (1 Molekül) und etwa 20 Theilen Chlorzink in einer Schaal unter Hinzufügung von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem homogenen Brei zerrieben<sup>1)</sup> und nun in einer

<sup>1)</sup> Anmerk. Die Masse färbt sich hierbei gelb. Worauf diese Färbung beruht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

Flasche unter Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch nur noch schwach ist. Man kocht nun mit verdünnter Schwefelsäure so lange aus, bis die letzten Spuren von Aldehyd abgetrieben sind, verdünnt dann die kalte saure Lösung stark mit Wasser, wobei sich gewöhnlich etwas Harz abscheidet und fällt das rohe Diamidotriphenylmethan mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak. Da die harzige Abscheidung meist noch etwas vom Reaktionsprodukt einschliesst, so kocht man sie nochmals mit etwas Schwefelsäure aus, versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Das rohe Diamidotriphenylmethan wird dann weiter wie früher beschrieben<sup>1)</sup> gereinigt. Die Ausbeute beträgt leicht 80 pCt. der Theorie.

#### Paranitrobenzaldehyd und Anilin.

In diesen Berichten (XIII, 669) theilten Greiff und ich eine neue Synthese des Paraleukanilins mittelst Paranitrobenzaldehyd und salzsaurem Anilin mit. Ich habe seitdem diese Reaktion weiter studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

15 Theile Paranitrobenzaldehyd und 28 Theile schwefelsaures Anilin wurden mit etwa 20 Theilen Chlorzink auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis der intensive Geruch des Aldehyds möglichst verschwunden ist. Zur Isolirung der neuen Verbindung verfährt man im Uebrigen wie bei der Darstellung des Diamidotriphenylmethans angegeben ist.

Das Reaktionsprodukt bildet citronengelbe Flocken, die sich in Säuren zu farblosen Salzen lösen. Die Verbindung ist leichtlöslich in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol und in Aether, sehr schwer in Ligröin, fast unlöslich in Wasser.

Sie schmilzt unter Wasser beim Kochen zu einer braungelben, harzigen Masse, die beim Erkalten spröde wird.

Zum Umkrystallisiren bedient man sich am Besten des Toluols. Wie fast alle Triphenylmethanderivate besitzt auch dieser Körper die Eigenschaft, sich mit Benzol und Toluol zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Wird daher die sorgfältig getrocknete Rohbase heiss in Toluol gelöst und an einem kühlen Orte stehen gelassen, so scheiden sich prächtige, gelbrothe, flächenreiche Krystalle der Toluolverbindung ab, beim langsamen Verdunsten werden oft mehrere Millimeter grosse, äusserst glänzende, granatrothe Krystalle erhalten, die sich zu einem hellgelben Pulver zerreiben lassen.

Die gepulverte Substanz verliert schon beim längeren Liegen an der Luft etwas Toluol, welches letzteres beim Schmelzen vollständig entweicht.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm 206, 149.

Bei der Analyse der etwa 2 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen gefunden:

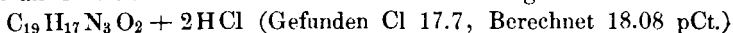
	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O_2 + C_7H_8$
C	76.1	75.9 pCt.
H	6.1	6.08 »

Seiner Bildungsweise gemäss ist der Körper als Paranitrodiamidotriphenylmethan zu bezeichnen. Beim spontanen Erhitzen auf Platinblech verpufft die Verbindung schwach unter Hinterlassen einer sehr schwer verbrennlichen Kohle.

Beim Erhitzen mit Eisenchlorür auf  $170^0$  wurde Pararosanilin gebildet. Die Salze krystallisiren meist sehr schön.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich. Von absolutem Alkohol wird es nur wenig gelöst, aus verdünntem erhält man rosettenförmige Krystallaggregate, oder auch seidglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln.

Beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei  $100^0$  verliert das Salz nicht an Gewicht. Es besitzt die Zusammensetzung



Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Abdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, sehr leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Aether löslich.

Das Platinsalz ist in Wasser leicht, in starker Salzsäure schwer löslich. Das Salz bildet nur undeutliche Krystalle.

Paraleukanilin. Bei der Reduktion des Paranitrodiamidotriphenylmethans mit Zink und Salzsäure tritt vorübergehend eine gelbrothe Farbenercheinung auf. Man reduzirt so lange, bis Alkali rein weisse Flocken abscheidet. Das so gewonnene Paraleukanilin zeigt alle Eigenschaften der früher von E. und O. Fischer (Liebig's Annalen 194, S. 268) aus Pararosanilin erhaltenen Verbindung. Aus heissem Wasser, welches vorher ausgekocht ist, scheidet sich das Paraleukanilin in schönen, irisirenden, farblosen, schmalen Blättchen ab, die sich an der Luft rosa färben. Aus absolutem Alkohol werden grosse, prachtvolle Blätter erhalten. Sehr schön krystallisirt das Paraleukanilin auch aus Benzol in farblosen, grossen Blättern.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung ungefähr bei  $148^0$  zu einer röthlichen Flüssigkeit, beim höheren Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Ausstossung eines rothen Rauchs. Der Schmelzpunkt ist wegen der eintretenden Färbung nicht genau zu bestimmen.

Das salzsaure Paraleukanilin ist in Wasser leicht löslich, in starker Salzsäure dagegen schwerlöslich. Aus heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt das Salz in kurzen, ziemlich dicken, hellglänzenden Prismen mit einem Molekül Krystallwasser. Es ist sowohl in Alkohol, wie in Aether schwerlöslich.

0.807 g Substanz verloren bei 100° im Wasserstoffstrom nach 4stündigem Trocknen 0.0356 g Wasser gleich 4.4 pCt., während sich für  $C_{19}H_{19}N_3$ ,  $3 HCl + H_2O$  4.3 pCt. berechnen.

Eine Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab 26.5 pCt. Chlor, während 26.7 von der Theorie verlangt werden. Das salzsaure Salz verliert, selbst im Wasserstoffstrom, schon nach längerem Erhitzen auf 110—115° etwas Chlorwasserstoff, bei 120 bis 125° tritt schon allmählich Fuchsinbildung ein.

#### Paranitrobenzaldehyd und Orthotoluidin.

Die Condensation dieser beiden Körper wird genau in derselben Weise ausgeführt, wie ich bei der Darstellung des Diamidotriphenylmethans angegeben habe. Die Reaktion verläuft jedoch bei Anwendung von Orthotoluidin viel rascher, als mit Anilin und ist schon nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade meist zu Ende. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der sauren Lösung mit Ammoniak als citronengelbe Flocken ab und verhält sich im Wesentlichen wie die entsprechende Verbindung aus Anilin. Jedoch schmilzt der Körper nicht so leicht unter Wasser und ist durch eine viel geringere Tendenz zu krystallisiren ausgezeichnet. Aus Benzol oder Toluol wurden nur kleine, gelbe, undeutliche Kryställchen erhalten.

Diortholeukanilin. Die Nitroleukobase aus Orthotoluidin liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure ein neues Leukanilin, welches ich als »Diortholeukanilin« bezeichnen will, weil darin zweimal der Orthotoluidinrest enthalten ist. Das Reduktionsprodukt wurde zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, welches, wie die entsprechenden salzsauren Salze der beiden anderen bekannten Leukaniline, ebenfalls in starker Salzsäure schwerlöslich ist. Dasselbe scheidet sich aus heisser verdünnter Salzsäure in kleinen Krystallen von undeutlichem Habitus aus, bei denen man jedoch unter dem Mikroskop zahlreiche Flächen beobachten kann. Durch ihre Art zu krystallisiren lassen sich die salzsauren Salze des Paraleukanilins und Diortholeukanilins unschwer von einander unterscheiden, auch ist das salzsaure Paraleukanilin in concentrirter Salzsäure schwerer löslich.

Die aus dem salzsauren Diortholeukanilin abgeschiedene Base ist in Wasser sehr schwer löslich und konnte aus diesem Lösungsmittel bisher nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Dagegen krystallisirt die Substanz leicht aus Alkohol und zwar in kleinen, farblosen, kurzen Prismen, die sich an der Luft rasch rosa färben. Aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in langen Nadeln.

Das durch Oxydation aus Diortholeukanilin entstehende Fuchsin besitzt einen mehr blauen Ton als Parafuchsin. Wenn man überhaupt

die 3 bisher erhaltenen Fuch sine bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften prüft, so ergibt sich aus dem Vergleich die beachtenswerthe Thatsache, dass durch den Eintritt von Methylgruppen in die Benzolkerne des Pararosanilins die Farbnuance successiv nach Blau hingezogen wird, allerdings bei weitem nicht in demselben Maasse, wie dies durch den Eintritt der Methylgruppen in die Amidogruppen stattfindet. Das Parafuchsin ist das am meisten gelbstichige.

Wie oben angegeben, condensirt sich das Orthotoluidin leichter und rascher mit Paranitrobenzaldehyd als Anilin. Es dürfte vielleicht in diesem Verhalten des Orthotoluidins der Grund zu suchen sein, warum beim technischen Fuchsinprocess, wobei ein Gemenge von Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin als Ausgangsmaterial verwendet wird, sich so wenig Pararosanilin zu bilden scheint. Würden nämlich von letzterem dabei erhebliche Quantitäten gebildet, so hätte man bei der von Emil Fischer und mir mit beträchtlichen Mengen Materials ausgeführten Ueberführung des gewöhnlichen technischen Fuchsin in den zugehörigen Kohlenwasserstoff ganz sicher dem leicht krystallisirenden Triphenylmethan begegnen sollen. Statt dessen wurde bekanntlich als einzig krystallisirender Kohlenwasserstoff dabei Tolyldiphenylmethan erhalten.

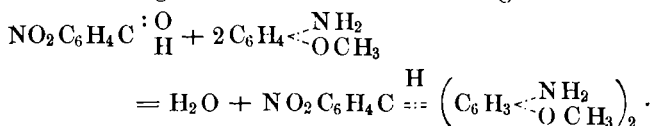
#### Paranitrobenzaldehyd und Orthoanisidin.

Die Darstellung der neuen Verbindung geschieht in derselben Weise wie die der vorhergehenden. Die durch Anskochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene dunkelgrüne Lösung scheidet beim starken Verdünnen mit Wasser gelbgrüne, harzige Flocken ab, von denen man abfiltrirt. Man fällt nun mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt die abgeschiedenen, gelben Flocken, behandelt hierauf zur Entfernung geringer Quantitäten von unverändertem Anisidin und Aldehyd mit Wasserdämpfen, löst abermals in verdünnter Schwefelsäure und fällt mit Ammoniak. Die so erhaltenen gelben Flocken verwandeln sich nach einigem Stehen in harte Körner. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, sie schmilzt beim Kochen unter Wasser zu einem rothbraunen, dicken Oel.

Man krystallisirt nun zweckmässig die getrocknete Substanz aus Benzol, woraus sich prachtvolle, goldglänzende, meist sternförmig vereinigte Nadeln mit Krystallbenzol abscheiden. Die Benzolverbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin, sie schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 107—108°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O_4 + C_6H_6$
C	70.5	70.9 pCt.
H	6.2	5.9 »

Die Verbindung bildet sich demnach nach folgender Gleichung:



Mit dieser Formel stimmt auch das Verhalten des Körpers überein.

Die Verbindung löst sich in Säuren beim Erwärmen unter Entweichen von Benzol zu farblosen Salzen. Beim Lösen in starker Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz, welches in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist, als farbloses Krystallmehl ab. Aus stark verdünnter, heisser Salzsäure erhält man dieses Salz in hübschen, büschelförmig vereinigten Nadeln. In reinem Wasser ist das Hydrochlorat leicht löslich.

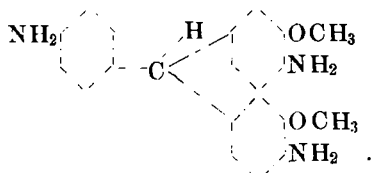
Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Nitroleukobase bei der Oxydation. Wird z. B. die alkoholische Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit Chloranil behandelt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff von nicht besonderer Schönheit. Bei vorsichtiger Reduktion in alkoholischer Lösung mit etwas Zinkstaub und Essigsäure geht die grüne Lösung in ein prachtvolles Rothviolett über, indem sich ein Salz des »Rosanidins« bildet. Bei weiterer Reduktion erhält man das »Leukanisidin«.

Letzteres wird am leichtesten aus der Nitroleukobase erhalten, wenn man ihre Lösung in verdünnter Salzsäure mit Zinkstaub so lange reducirt, bis Ammoniak einen rein weissen Niederschlag giebt. Man versetzt mit überschüssigem, concentrirten Ammoniak, wobei das Leukanisidin in krystallinischen Körnern abgeschieden wird. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab. In absolutem Alkohol löst sich die Substanz sehr leicht und scheidet sich daraus in farblosen, aus zusammengehäuften Plättchen oder Tafeln bestehenden Krystallaggregaten ab. Die Substanz färbt sich an der Luft roth. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 182—183° beobachtet. Aus Toluol erhält man kleine, derbe Prismen.

Die aus Alkohol krystallisirte Substanz wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
C	72.05	72.2 pCt.
H	6.7	6.6 »
N	12.4	12.0 »

Dem Leukanisidin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Das Leukanisidin ist von den 3 bekannten Leukanilinen durch das Verhalten des salzsauren Salzes leicht zu unterscheiden. Dasselbe ist nämlich in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung über Kalk erhielt ich farblose, sternförmig gruppirte Krystallaggregate, sehr leicht löslich in Wasser.

Das Platinsalz fällt als gelber Niederschlag beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Es löst sich ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure und wird aus der heissen, salzsauren Lösung als gelbe, krystallinische Masse erhalten. Das Platinchlorid oxydirt das Leukanisidin selbst beim längeren Kochen nur sehr wenig.

Beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 130° bildet sich salzsaures Rosanisidin. Dasselbe löst sich in Wasser und in Alkohol mit rothvioletter Farbe. Die Lösungen besitzen eine ziemlich starke, schön bläuliche Fluorescenz. Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich der Farbstoff wie Fuchsin.

Für die Farbtheorie der Triphenylmethanderivate ergibt sich hieraus das Resultat, dass die Farbnuance durch Einführung von Methoxyl in die Benzolkerne des Rosanilins mehr blau wird.

Das von A. W. Hofmann (diese Berichte XI, 1459) aus Eupittonsäure erhaltene, sechsfach methoxylirte Pararosanilin ist bekanntlich rein blau.

#### Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation wird genau in derselben Weise ausgeführt, wie vor Kurzem für die entsprechende Paraverbindung beschrieben (diese Berichte XIV, 2524).

Man kocht die Schmelze mit Wasser sorgfältig aus, später mit etwas verdünnter Salzsäure und zuletzt mit nicht zuviel stark verdünntem Alkohol. Es bleibt dann die Nitroleukobase als gelbes Pulver zurück, welches aus heissem Alkohol in schönen, goldgelben Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 155°. Dasselbe löst sich sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, nur spurenweise in Wasser und in niedrig siedendem Lignoïn. (Berechnet N 11.2, gefunden 11.05 pCt.)

Das durch Oxydation entstehende »Orthonitrobittermandelölgrün« ist auffallenderweise stark blau in der Nuance.

Bei der Reduktion der Nitroleukobase mit Zink und Salzsäure tritt vorübergehend eine gelbrothe, ziemlich intensive Farberscheinung auf, später wird die Lösung vollkommen farblos. Man fällt nun die neue Leukobase mit überschüssigem Ammoniak, trocknet und krystallisirt aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um. Es scheiden sich aus diesen Lösungsmitteln prachtvolle, farblose, sternförmig gruppirte Prismen ab. Der Schmelzpunkt wurde bei  $126^{\circ}$  gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{27}N_3$
C	79.6	80.0 pCt.
H	7.88	7.8 »

Diese neue Base ist daher ein drittes, bisher unbekanntes Tetramethyltriamidotriphenylmethan. Durch Oxydationsmittel lässt sich dasselbe von den beiden anderen Isomeren leicht unterscheiden. Bei gelinder Oxydation giebt das aus Paranitrobenzaldehyd erhaltene Tetramethyltriamidotriphenylmethan einen rothvioletten Farbstoff, das aus Metanitrobenzaldehyd einen grünen, endlich das oben beschriebene, aus Orthonitrobenzaldehyd erhaltene einen rötlichbraunen Farbstoff.

Die vorstehende Abhandlung liefert wieder einen kleinen Beitrag zur Mannigfaltigkeit der Condensationen zwischen Aldehyden und Basen. Ich habe mich dabei vorläufig auf die Hauptprodukte der Reaktionen beschränkt, während die nebenbei in geringer Menge entstehenden Körper bisher nicht weiter untersucht wurden. Mein Interesse war hauptsächlich auf die Triphenylmethan-Abkömmlinge gerichtet, obschon sich nach denselben Methoden ohne Schwierigkeit auch zahllose andere complicirte Basen synthetisch darstellen lassen.

#### 140. Karl Bedall und Otto Fischer: Notiz über $\alpha$ -Oxychinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 16. März.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> theilten wir bezüglich des  $\alpha$ -Oxychinolins mit, dass dasselbe die Hydroxylgruppe an derselben Stelle enthält, wie das Amidochinolin und Nitrochinolin von W. Königs. Wir fanden dann ferner, dass die Chinolinsulfosäure mit Cyankalium ein Cyanchinolin liefert, welches durch Verseifen eine Chinolinbenzocarbonsäure giebt, die künstlich von Skraup und Schlosser aus Metanitrobenzoesäure erhalten worden ist.

Man hätte nun den Schluss ziehen können, dass auch das  $\alpha$ -Oxychinolin sein Hydroxyl in derselben Metastellung habe, wie die er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2570.