

Schmelze in Wasser oder Salzsäure, um das ursprüngliche Pulver in blendend weisser Farbe anscheinend quantitativ zurückzuerhalten.

Auch nach anhaltendem Digeriren dieses Körpers mit fluorwasserstoffsauerm Fluorkalium nebst Fluorwasserstoffsäure vermochte ich keine lösliche Doppelverbindung darzustellen; es schien sich nur ein geringer Theil unter Vergrösserung seines Volums zu einem unlöslichen undeutlich mikroskopisch krystallinischen Pulver umzuwandeln; aus diesem Gemenge liess sich selbst nach langem Erwärmen mit viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure Nichts in Lösung bringen. — Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Wasser und Umschmelzen mit So \ddot{d} a, wie oben angegeben, konnte ich wiederum die angewandte Substanz zurückgewinnen.

Die Phosphorsalzperle wird durch diesen Körper weder gefärbt noch getrübt, sondern bleibt in der Hitze wie in der Kälte klar und farblos.

St. Petersburg, im Mai 1883. Laboratorium der Kaiserlichen Ingenieur-Akademie.

257. E. Renouf: Ueber einige Derivate des Triphenylmethans.
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Paraleukanilin und Leukanilin.

Durch die von Otto Fischer (diese Berichte XV, 676) mitgetheilte Darstellungsweise des Paraleukanilins ist diese wichtige Verbindung leicht zugänglich geworden. Von dieser Leukoverbindung sowie auch vom gewöhnlichen Leukanilin (aus technischem Fuchsin) sind jedoch zur Zeit nur wenige Derivate bekannt geworden, so dass mich Hr. O. Fischer veranlasste, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

Das Paraleukanilin wurde in derselben Weise dargestellt, wie von Fischer (l. c.) beschrieben ist. Dabei wurde jedoch die Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung desselben aus Paranitrobenzaldehyd mit Anilin neben dem Leukanilin noch eine andere Base in geringer Menge entsteht, welche sich von demselben durch die Leichtlöslichkeit ihres salzsauren Salzes trennen lässt. Fällt man nämlich das Filtrat vom salzsauren Leukanilin aus dem rohen Condensationsprodukt mit Ammoniak, so erhält man kleine Quantitäten einer neuen Base, welche weder mit Salzsäure, noch Schwefel- oder Oxalsäure schwerlösliche Salze bildet.

Die im Wasserstoffstrom getrocknete Base lässt sich aus Benzol in kleinen, undeutlich ausgebildeten Kryställchen gewinnen. Dieselbe ist farblos, färbt sich jedoch an der Luft rasch röthlich. Die Kryställchen enthalten Benzol. Sie unterscheidet sich vom Paraleukanilin auch durch ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln; Chloranil z. B. oxydirt dieselbe in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure zu einem Farbstoff von geringer Färbekraft, der in der Nuance etwa zwischen Fuchsin und Violet steht.

Mit Platinchlorid bildet dieses Nebenprodukt ein in Wasser und Alkohol ziemlich schwerlösliches Doppelsalz, welches durch Kochen der Lösungen zersetzt wird.

Leider reichte die erhaltene Menge zur weiteren Untersuchung nicht aus.

Von den Salzen des Paraleukanilins wurden ausser dem früher bereits beschriebenen salzsauren Salz noch das schwefelsaure und oxalsaure sowie das Platinsalz im krystallisirten Zustande gewonnen.

Das schwefelsaure Paraleukanilin scheidet sich auf Zusatz von kalter concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Leukobase als krystallinische Masse ab, die sich in überschüssiger Säure wieder auflöst. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in schönen, büscheligen Nadelaggregaten erhalten, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Die heissen Lösungen des Salzes oxydiren sich sehr leicht und scheiden dann rosagefärbte Krystalle ab.

Sowohl das Oxalat wie das Sulfat zersetzen sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

Das Oxalat bildet kleine, kurze Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwerlöslich.

Platinsalz. Eine wässerige Lösung des salzsauren Leukanilins giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der, aus lauwarmem Wasser krystallisirt, rosettenförmig gruppirte, dicke Nadeln bildet. Durch Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung tritt Zersetzung des Salzes ein.

Benzoylparaleukanilin. Erwärmt man eine Lösung von Paraleukanilin in Benzol mit überschüssigem Chlorbenzoyl, so scheidet sich alsbald neben salzsaurem Paraleukanilin die Benzoylverbindung ab. Man filtrirt ab, wäscht mit Aether, zieht das salzsaure Salz mit Wasser aus und krystallisirt das resultirende Benzoylparaleukanilin aus Alkohol, woraus man sehr schöne, farblose Nadelchen erhält. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol; sie ist in Wasser, sowie Aether und Benzol fast unlöslich und schmilzt bei 149°. Die Verbindung ist sehr beständig.

Triacetylparaleukanilin. Trockne Paraleukobase wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler

gekocht. Wasser scheidet dann die Acetylverbindung ab, die aus Essigsäure in schönen, schwach rosagefärbten, dünnen Tafeln krystallisiert und bei 177° schmilzt. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$
C	71.8	72.2 pCt.
H	6.2	6.02 »

Triacetylleukanilin. Diamantfuchsin des Handels wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in die Leukobase verwandelt, letztere zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, welches durch Umkrystallisiren vollständig rein dargestellt wurde. Aus dem Salz wurde nun Leukanilin gefällt, welches im Wasserstoffstrome getrocknet wurde. Kocht man so erhaltenes Leukanilin mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler, so fällt nun Wasser die Acetverbindung als schwach röthlichgefärbtes Harz. Die essigsäure Lösung desselben scheidet nach längerem Stehen prächtige, schwach rosagefärbte, büschelig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 168° ab.

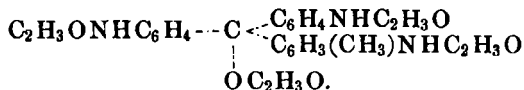
Bei 110° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_{20}H_{19}N_3(C_2H_3O)_3$
C	72.6	72.75 pCt.
H	6.7	6.5 »

Tetracetylrosanilin. 10 g krystallisirtes Rosanilin (aus Diamantfuchsin) wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein rothes Harz abschied. Digerirt man das Harz anhaltend mit kaltem Wasser, so wird dasselbe spröde und lässt sich pulvern. Dadurch gelingt es dann, die anhaftende Essigsäure auszuwaschen. Die Substanz bildet so ein amorphes Pulver von röthlicher Farbe. Es gelang nicht dieselbe im krystallisirten Zustande zu erhalten. Die Analyse der bei 110° anhaltend getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{23}H_{29}N_3O_5$
C	68.7	69.0 pCt.
H	7.3	6.0 »

Es dürfte demgemäss hier Tetracetylrosanilin vorliegen, dem folgende Constitution zuzuertheilen ist:



Ueberführung des Triacetylleukanilins in Rosanilin.

Die Acetylleukaniline wurden hauptsächlich in der Absicht dargestellt, um ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln kennen zu lernen. Bekanntlich ist es noch immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden, das Leukanilin in Rosanilin überzuführen. Der Grund, wesshalb sich dieser Uebergang so schwierig gestaltet, liegt in der leichten Angriff-

barkeit der primären Amidogruppen des Leukanilins, da ja bekanntlich Leukomalachitgrün ohne Schwierigkeit in den Farbstoff übergeführt werden kann. Ebenso ist es bekannt, dass das Trinitrotriphenylmethan sich glatt in Trinitrotriphenylcarbinol umwandeln lässt.¹⁾ Im Triacetylleukanilin besitzt man nun einen Körper von neutralen Eigenschaften, bei welchem die Reaktionsfähigkeit der Stickstoffgruppen durch die Acetylierung paralysirt ist. In der That erinnert nun auch das Verhalten des Triacetylleukanilins bei der Oxydation sehr an dasjenige des Trinitrotriphenylmethans. Löst man die Acetylleukoverbindung in der dreifachen Menge Eisessig und setzt unter Kochen gepulvertes Kaliumdichromat zu, so tritt eine lebhaft Oxydation ein. Nach halbständigem Kochen stumpft man die meiste Essigsäure mit Kalilauge ab und versetzt mit Wasser. Hierbei scheidet sich ein röthliches Harz ab, welches genau dieselben Eigenschaften zeigt, wie das oben beschriebene Tetracetylrosanilin. Beide Körper sind amorph, schmelzen nach vorherigem Trocknen zwischen 153—155°, zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse und werden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Fuchsin übergeführt.

Das durch Oxydation aus dem Triacetylleukanilin entstandene Produkt gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.06	69 pCt.
H	6.4	6 »

Es ist also bei der Oxydation der Triacetylverbindung durch den Eisessig das Carbinolhydroxyl acetylirt worden.

Das aus dieser Verbindung vermittelt Salzsäure gewonnene Fuchsin war sehr rein und krystallisirte leicht.

In analoger Weise wurde auch das Triacetylparaleukanilin in Eisessiglösung mit chromsaurem Kali oxydirt. Dasselbe liefert dabei ebenfalls eine röthliche, amorphe Verbindung, die durch Kochen mit Salzsäure krystallisirtes Pararosanilin ergab.

II. Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Anilin.

Die Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd und Metanitrobenzaldehyd auf Anilinsalze bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln hat bekanntlich zu isomeren Triamidotriphenylmethanen — dem Paraleukanilin und Pseudoleukanilin — geführt, die sich durch ihr Verhalten bei der Oxydation scharf unterscheiden. Ich habe nun durch Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf schwefelsaures Anilin bei Gegenwart von Chlorzink ein drittes Triamidotriphenylmethan dargestellt.

¹⁾ E. und O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 194, 255.

Die Darstellung desselben geschieht in derselben Weise wie die seiner Isomeren. Man erhitzt die Ausgangsmaterialien etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade. Man erhält das neue Produkt als ein unter Wasser schmelzendes, sprödes, grünes Harz. Zur Reinigung der Verbindung trocknet man sie sorgfältig, löst darauf in nicht zu viel Benzol, fällt harzige Flocken mittelst etwas Lignoïn und lässt nun die Benzol-Lignoïnlösung an einem kühlen Ort verdunsten. Man erhält in dieser Weise die Nitroleukobase als gelbrothe Krystallmasse von undeutlichem Habitus.

Die Reduktion des Nitrokörpers geschah wie bei der Paraverbindung mittelst Zinkstaub in salzsaurer Lösung. Zur Reinigung wurde das Reduktionsprodukt in das prächtig krystallisirende Hydrochlorat übergeführt. Dieses Salz ist schwerlöslich in Salzsäure und scheidet sich daraus in farblosen, meist strahlig gruppirten Nadeln ab. In Wasser ist dasselbe leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether unlöslich und ist krystallwasserfrei.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab :

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{19}N_3 + 3HCl$
C	55.9	55.8 pCt.
H	5.8	5.3 »
Cl	26.5	26.6 »

Die aus dem Salz abgeschiedene, freie Leukobase krystallisirt aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 165° beobachtet wurde.

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{19}N_3$
C	78.2	78.8 pCt.
H	6.7	6.5 »

Das Platindoppelsalz dieses neuen Triamidotriphenylmethans krystallisirt in gelben Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, durch Erhitzen der Lösungen sich zersetzend.

Das Oxalat ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und bildet bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung sehr kleine, bräunlich gefärbte Nadelaggregate.

Das Sulfat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen, farblosen, quadratischen Tafeln, in Wasser sowie in überschüssiger Schwefelsäure leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

Eigenthümlich und charakteristisch ist das Verhalten dieses Triamidotriphenylmethans bei der Oxydation. Kocht man z. B. eine alkoholische Lösung desselben bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit Chloranil, so tritt nur eine sehr schwache, gelblichbraune Farbenreaktion ein. Durch Erhitzen mit Arsensäure auf 150° wird ein brauner Farbstoff gebildet.

Acetylverbindung. Kocht man die Leukobase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so wird eine Acetylverbindung erhalten, die sich aus verdünnter Essigsäure in schönen Nadeln erhalten lässt, welche sich zu stumpfen, büscheligen Aggregaten zusammensetzen.

Jodmethylate. Das auffallende Verhalten des neuen Triamidotriphenylmethans bei der Oxydation liess es immerhin als zweifelhaft erscheinen, ob bei der Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Anilin die Methangruppe zu den beiden Amidogruppen der neu eintretenden Benzolreste dieselbe Stellung einnehme, als bei der Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin (O. Fischer, diese Berichte XV, 682).

Um über diesen Punkt Gewissheit zu erhalten, schien eine Untersuchung der methylirten Produkte geeignet, da sich erwarten liess, dass bei gleicher Stellung der Stickstoffgruppen zum Methankohlenstoff, sowohl die beiden Nitroleukobasen, als auch die beiden daraus durch Reduktion entstehenden Leukobasen identische Methylate ergeben müssen.

Zur Methylierung wurde daher in allen vier Fällen die Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl in Methylalkohollösung bei 100° studirt. Wenn es nun auch hierbei leider nicht gelang, krystallisirende Produkte zu bekommen, so spricht doch das Verhalten der Jodmethylate für eine identische Stellung der Stickstoffgruppen zum Methankohlenstoff.

Die aus Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin nach obigem Verfahren entstehende Nitroleukobase ergab ein amorphes Jodmethylat, welches sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer löst. Das aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin mit Hilfe von Jodmethyl erhaltene Produkt zeigte ein gleiches Verhalten. Beide Jodmethylate zeigen auch bei gelindem Erhitzen ein identisches Verhalten, indem unter Entwicklung von Jodmethyl ein grüner Farbstoff entsteht, der wohl mit Orthonitrobittermandelölgrün identisch ist.

Durch Entjodung vermittelt feuchtem Silberoxyd und Versetzen der erhaltenen Produkte in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid wurde in beiden Fällen ein hellgelbes, amorphes Platinsalz erhalten, welches sich in Alkohol leicht löst und beim Kochen dieser Lösung eine grüne Farbenreaktion giebt.

Die Jodmethylate der beiden durch Reduktion aus den Nitroleukoverbindungen erhaltenen Basen zeigten ebenfalls ein identisches Verhalten. Sie wurden beide als amorphe, gelblichrothe Massen erhalten, sehr leicht löslich in Alkohol. Die daraus nach Entjodung erhältlichen Platinsalze sind hellgelbe, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Flocken. Bei der Analyse ergaben sie auch übereinstimmenden Plattingehalt:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2 + 3 PtCl_4$
Pt	29.14	29.43	28.65 pCt.

Zu Analyse I. war das Platinsalz von der Leukobase aus dem Aldehyd mit Anilin, zu II. dasjenige von der Base aus dem Aldehyd mit Dimethylanilin genommen worden.

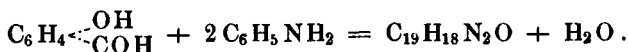
III. Condensation von Salicylaldehyd mit Anilin.

6 g Salicylaldehyd, 14 g schwefelsaures Anilin und 10 g Chlorzink wurden sorgfältig gemischt, 30—40 Stunden im Oelbade bei 110—120° digerirt. Das Reaktionsprodukt wurde in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, der überschüssige Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, darauf die Lösung mit kohlen-saurem Natron alkalisch gemacht, abermals Wasserdampf eingeleitet, um das überschüssige Anilin zu entfernen, und nun mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt nach dem Abdunsten die neue Verbindung als röthlichgelbes Harz. Um daraus die Verbindung krystallisirt zu erhalten, trocknet man das Harz sorgfältig, löst hierauf in Benzol, fällt mit etwas Ligroin gefärbte Verunreinigungsprodukte aus und lässt die klare Benzollösung verdunsten.

Man erhält in dieser Weise das Condensationsprodukt in zu Büscheln vereinigten Nadeln von röthlichgelbem Stich. Die Krystalle enthalten Benzol.

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{18}N_2O + C_6H_6$
C	82.5	82.6 pCt.
H	6.3	6.5 „

Die Reaction findet also nach folgender Gleichung statt:



Die Salze der Base zeichnen sich durch sehr geringe Krystallisationstendenz aus.

Die Acetylverbindung, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss erhalten, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in röthlich-weißen, kugelig gruppirten Nadeln.

Versuche von diesem Condensationsprodukt des Salicylaldehyds zu einem Triamidotriphenylmethan zu gelangen, welches dann wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen, aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin erhaltenen identisch gewesen wäre, schlugen fehl. Weder durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, noch durch Behandlung mit Chlorzinkammoniak wurde eine Umwandlung in diesem Sinne erzielt.