

lirten und durch Jodwasserstoffsäure bei 160° in β -Naphtol und Jodäthyl zerfielen. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Berechnet
C	83.27	83.73 pCt.
H	7.08	6.97 »

Der Schluss des Semesters zwingt mich, diese Versuche, die ich demnächst fortzusetzen gedenke, vorläufig zu unterbrechen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

443. O. Fischer und C. Schmidt: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden¹⁾.

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

(Eingegangen am 13. August.)

I. Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.

Ueber die aus diesen Körpern erhaltliche Triphenylmethanbase ist bereits von dem Einen von uns²⁾ eine kurze Mittheilung erschienen. Die Darstellung derselben ist eine einfache und glatte, wenn man in folgender Weise verfährt. 1 Theil Orthonitrobenzaldehyd, nach der Methode von Einhorn (diese Berichte XVII, 119) gewonnen, wird mit dem 3 — 4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählichem Zusatz von 1 Theil Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse muss stets gut durch einander gerührt werden, und es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 100° steigt. Bei höherer Temperatur verharzt die Schmelze, indem offenbar Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt.

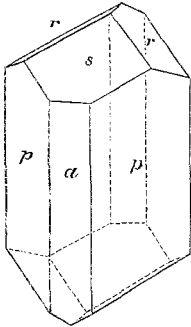
Bei richtig geleiteter Operation erhält man eine halbfeste, braungelbe Schmelze, die man mit Wasser übergiesst und mit Wasserdampf durchkocht; es wird dadurch einerseits das überschüssige Dimethylanilin entfernt, andererseits das Chlorzink in Lösung gebracht. Wenn das Dimethylanilin abgetrieben ist, erhält man das Reaktionsprodukt als gelbes Pulver, von dem man die Chlorzinklösung mit Leichtigkeit abdekantiren kann. Zur weiteren Reinigung kocht man nun mit kleinen Mengen Alkohol aus, worin die Nitrobase sehr schwer löslich ist und

¹⁾ Vergl. auch Carl Schmidt: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen. Inaug.-Dissert. München bei F. Straub.

²⁾ Diese Berichte XV, 682.

krystallisirt zuletzt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol um. Man erhält so schöne, goldgelbe Prismen.

Bei Verarbeitung einer grösseren Quantität Orthonitrobenzaldehyd, wofür wir den Farbwerken in Höchst a./M. zu grossem Danke verpflichtet sind, erhielt Hr. Dr. von Zwehl beinahe quantitative Ausbeute und schöne, centimetergrosse Krystalle an Nitroleukobase, welche von Hrn. Prof. Haushofer krystallographisch bestimmt worden sind. Wir verdanken demselben die folgenden Daten. Die Krystalle waren aus Alkohol erhalten.



»Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.1795 : 1 : 0.5262.$$

$$\beta = 85^{\circ} 0'.$$

Aus Alkohol feine Prismen der Combinati on $\infty P(p)$, $\infty P \infty (a)$, $-P \infty (s)$, $P \infty (r)$, gewöhnlich unsymmetrisch entwickelt durch Vorwalten eines Flächenpaares von ∞P . Letztere Flächen sind entweder rauh oder stark gewölbt und geknickt und deshalb zu genauen Messungen ungeeignet. Grosse Krystalle aus Benzol zeigen blos die Flächen s und p .

	Gemessen	Berechnet
$a : s =$	$*118^{\circ} 10'$	— —
$s : r =$	$*144 31$	— —
$r : r =$	$*124 41$	— — (oben)
$s : p =$	107 51	107 ^o 49'
$p : p =$	80 54	80 48 (vorn)
$r : p =$	113 51	113 48 (vorn)
$r : p =$	107 41	107 40 (hinten)

Die eine Auslöschungsrichtung auf p schneidet die Prismenkante unter 30° (vorn oben).«

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei $159 - 160^{\circ}$. Im Gegensatz zu den meisten Triphenylmethanderivaten krystallisirt die Substanz aus Benzol ohne Krystallbenzol.

Farbbase (Orthonitromalachitgrün). Das reine krystallisirte Condensationsprodukt wurde in Wasser suspendirt und dann die zur Salz- bildung und zur Zersetzung nöthige Menge an 50procentiger Schwefel- säure (3 Moleküle) zugesetzt. In die klare, kalte Lösung trägt man alsdann langsam das fein geschlämmte Bleisuperoxyd unter starkem Umschütteln ein. Man nimmt zweckmässig etwas mehr als die be- rechnete Menge Superoxyd, da dasselbe stets, auch bei langer Ein-

wirkung, nicht vollständig zu Bleisulfat reducirt wird. Nachdem das Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann vom Bleisulfat filtrirt und das kalte Filtrat mit Kochsalz versetzt; der Farbstoff scheidet sich aus und wird abfiltrirt. Man löst den grünen Niederschlag in heissem Wasser auf, versetzt das Filtrat im Scheidetrichter mit Natronlauge und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit, in der die Farbbase suspendirt ist, mit Aether oder Benzol aus. Aus der mit Aetzkali getrockneten und concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Farbbase in kleinen, rothgelben, stark glänzenden Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether den constanten Schmelzpunkt von 163° zeigen.

Auch aus Benzollösung lassen sich schöne Krystalle gewinnen. Zur Analyse wurde bei $105 - 110^{\circ}$ getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_3O_3$
C	70.8	70.6 pCt.
H	6.5	6.4 »

Die Farbbase ist leichtlöslich in Benzol, ziemlich leicht in Aether und in Alkohol, schwerlöslich in Ligroin. Die gefärbten neutralen Salze zeigen ein intensives Grün mit stark bläulicher Nüance.

Reduktionsprodukt der Nitroleukobase. Bei der Reduktion des Orthonitrotetramethyldiamidotriphenylmethans tritt, wie schon früher bemerkt, beim Zusatz der ersten Portionen Zinkstaub eine intensiv rothe Farbenerscheinung ein, später wird die Lösung gelb, zuletzt farblos. Man reducirt so lange (mit Zinkstaub und Salzsäure), bis eine Probe mit Ammoniak versetzt einen reinweissen Niederschlag giebt. Zur Isolirung der neuen Base verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Man fällt die Leukobase in einem Scheidetrichter mit überschüssigem, starken Ammoniak und schüttelt dann sofort mit Benzol aus. Die mit Stangenkali getrocknete Benzollösung wird nun concentrirt und mit leicht siedendem Ligroin etliches Harz gefällt. Die an einem kühlen Orte verdunstende Lösung scheidet dann prächtige, farblose Krystalle der Benzolverbindung ab. Die Krystalle schmelzen bei $134 - 135^{\circ}$.

Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz bei der Oxydation. In der früheren Notiz war angegeben, dass gelinde Oxydationsmittel einen rothbraunen Farbstoff erzeugen, diese Angabe bedarf der Ergänzung insofern, als die Oxydationsmittel sich gegen die Leukobase ganz verschieden verhalten. Versucht man eine Oxydation der Methangruppe zum Carbinol durch Anwendung von Bleisuperoxyd oder Braunstein und Mineralsäuren, so erhält man nur eine vorübergehende blaue Färbung, der anfangs gebildete Farbstoff scheint rasch wieder zerstört zu werden, in Essigsäure erzeugen die Superoxyde

eine intensiv blaue Farbenercheinung. Wunderbar schön blau wird die Lösung gefärbt, wenn man die Leukobase in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und nun eine heisse Chloranillösung zugefügt wird.

Oxydirt man hingegen mit syrpförmiger Arsensäure, so entsteht bereits bei 130—150° ein rothbrauner Farbstoff, dessen gelbgefärbte Farbbase in Aether oder Benzol die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz der Chrysaniline zeigt und wohl auch ein methylyirtes Chrysanilin sein dürfte, wie dies ja nach den Untersuchungen von O. Fischer und G. Körner (diese Berichte XVII, 208) leichtverständlich ist.

Wenn man jedoch die Leukobase zuerst acetylyirt, dann in gewöhnlicher Weise mit Braunstein und Mineralsäuren oxydirt, so erhält man einen malachitgrünen Farbstoff. Nach Abspaltung der Acetylgruppe resultirt ein grüner Farbstoff von blauem Stich. Der letztere Körper ist dann wohl zweifellos das normale Oxydationsprodukt — Orthoamidomalachitgrün. Die mit Chloranil eintretende blaue Farbe dürfte wohl dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die in der Orthostellung zum Methankohlenstoff befindliche Amidogruppe an der Farbbildung theilhaftig ist.

Acetylleukobase. Die Leukobase wurde am Rückflusskühler 2 Stunden mit stark überschüssigem Essigsäureanhydrid im gelinden Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge die Acetylverbindung abgeschieden, welche man sofort mit Benzol ausschüttelt. Die Benzollösung, welche starke Fluorescenz zeigt, wird mit Kali getrocknet, concentrirt, mit guter Thierkohle gekocht und nun mit etwas Ligroin versetzt. Es scheiden sich beim Verdunsten der Lösung diamantglänzende, bei 186° schmelzende Krystalle der Acetylverbindung ab.

Die bei 110 — 120° getrocknete Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{29}N_3O$
C	77.3	77.5 pCt.
H	7.5	7.5 »

Oxydation der Acetylverbindung. Wird die Acetylverbindung in saurer Lösung mit Superoxyden oxydirt, so entsteht ein schöner, grüner Farbstoff, das Acetamidobenzaldehydgrün. Da man jedoch zur vollständigen Oxydation die Lösungen erwärmen muss, so gelang es nicht, die Acetylfarbbase rein darzustellen, da stets Essigsäure abgespalten wurde. Dahingegen wurde auf diesem Wege das Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol im reinen Zustande gewonnen.

Die reine, aus Benzol krystallisirte Acetverbindung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und mit einem kleinen Ueberschuss an Bleisuperoxyd langsam unter

Umschütteln versetzt. Da nach längerem Schütteln das Bleisulfat noch stark braun gefärbt war, so musste die Oxydation durch Wärme unterstützt werden; es wurde daher bis zur vollständigen Reduktion des Superoxyds auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtrirt und die Farbbase mit Alkali abgeschieden. Letztere wird durch Krystallisation aus absolutem Aether in schönen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt $190 - 191^{\circ}$ erhalten.

Die Analyse ergab eine totale Eliminirung des Acetyls aus der ursprünglich angewandten Substanz, während jedoch die Methangruppe vollständig ins Carbinol umgewandelt war.

Die Substanz wurde bei $100 - 105^{\circ}$ getrocknet.

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{27}N_3O$
	I.	II.	III.	
C	76.45	76.18	76.5	76.45 pCt.
H	7.32	7.20	7.0	7.47 »

Die Farbbase bildet Salze, die sich mit prächtig blaugrüner Nüance in Wasser lösen. Es zeigt sich also hier die beachtenswerthe Thatsache, dass die in die Orthostellung zum Methan in den nicht substituirtten Benzolkern des Malachitgrüns eintretende Amidogruppe die Nüance nach Blau hinzieht, genau wie die entsprechende Nitrogruppe, während ja bekanntlich die Nitro- und Amidogruppe in der Metastellung (Metanitrobittermandelölgrün aus Metanitrobenzaldehyd) die Farbnuance kaum verändert.

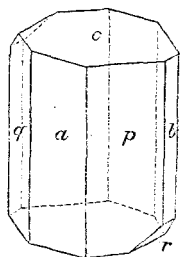
II. Orthonitrobenzaldehyd und Diäthylanilin.

Die Condensation dieser beiden Substanzen verläuft ebenso glatt, wie die entsprechende des Dimethylanilins mit Orthonitrobenzaldehyd, wenn man nur das Chlorzink durch ein weniger energisches, wasserentziehendes Mittel ersetzt. Als solche sind z. B. concentrirte Salzsäure, Oxalsäure oder Chlorcalcium zu empfehlen. Wir arbeiteten mit entwässerter Oxalsäure¹⁾. Man erhitzt ein Theil Orthonitroaldehyd, 3—4 Theile Diäthylanilin und $1\frac{1}{2}$ Theile entwässerte Oxalsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, man fällt dann die Basen mit Natron-

¹⁾ Anmerkung. Es ist eine dem Techniker seit Entdeckung des Bittermandelölgrüns bekannte Thatsache, dass so elegant die Condensation des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittelst Chlorzink verläuft, der Process mit Diäthylanilin bei Anwendung von Chlorzink bei weitem nicht so glatt ist; ja es ist sogar schwierig, das Teträthyldiamidotriphenylmethan mit Chlorzink überhaupt krystallisirt zu erhalten. Zur Herstellung der Brillantgrünleukobase hat man daher seit lange andere Condensationsmittel verwendet. Das von Hrn. Anschütz vor Kurzem vorgeschlagene Mittel — entwässerte Oxalsäure — (diese Berichte XVII, 1078) ist sehr gut, ist jedoch bereits seit Jahren im Grossbetrieb eingeführt.

lange, treibt das überschüssige Diäthylanilin ab und verfährt im Uebrigen genau so, wie bei der entsprechenden Verbindung aus Dimethylanilin.

Hr. Dr. von Zwehl hat auch von dieser Verbindung durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol messbare Krystalle erhalten, welche Hr. Prof. Haushofer krystallographisch bestimmt hat.



Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 0.7720 : 1 : 0.8037.$$

$$\alpha = 100^{\circ} 55'$$

$$\beta = 95^{\circ} 52'$$

$$\gamma = 94^{\circ} 38'$$

Grosse, nach der Verticalaxe säulenförmige Krystalle der Combination: $\infty P'_1 = p$, $\infty {}_1P = q$, $\infty \bar{P} \infty = a$, $\infty \bar{P} \infty = b$, $0P = c$, $'P_1 \infty = r$; die Prismenflächen vorherrschend.

Obwohl die Flächen im Allgemeinen stark glänzend entwickelt sind, besitzen sie doch, namentlich die der prismatischen Zone; vielfache Knickungen und Wölbungen, durch welche die Resultate der Messungen erheblich beeinträchtigt werden.

Gemessen	Berechnet
$c : b = * 78^{\circ} 39'$	— — (links oben)
$c : a = * 96^{\circ} 39'$	— — (vorn oben)
$a : b = * 85^{\circ} 22'$	— — (vorn links)
$b : r = * 121^{\circ} 39'$	— — (links oben)
$q : b = * 124^{\circ} 22'$	— — (links vorn)
$c : p = 102^{\circ} 0'$	$101^{\circ} 45'$ (vorn oben)
$p : q = 105^{\circ} 55'$	$105^{\circ} 13'$ (vorn)
$c : q = 91^{\circ} 58'$	$92^{\circ} 3'$ (vorn oben)

Die Krystalle besitzen die Farbe des Kaliumdichromates. Der Schmelzpunkt wurde bei $109 - 110^{\circ}$ beobachtet. Durch Oxydation entsteht ein stark blaues Grün.

Die entsprechende Amidobase wird aus der Nitrossubstanz genau in derselben Weise erhalten, wie die oben beschriebene Methylverbindung.

Das Orthoamidoteträthyldiamidotriphenylmethan krystallisirt aus Benzol in schönen, aus weissen Nadeln zusammengesetzten, kugligen Aggregaten vom Schmelzpunkt 136° .

Bei der Oxydation zeigt sie ein ganz analoges Verhalten, wie die entsprechende Methylverbindung.

III. Vanillin mit Dimethylanilin.

Das Vanillin wird am besten in dem warmen, überschüssigen Dimethylanilin gelöst und das gepulverte, trockene Chlorzink langsam unter Umrühren zugesetzt. Man erwärmt unter öfterem Umrühren 15—20 Stunden auf dem Wasserbade, später noch 2—3 Stunden auf 105—110° im Oelbade. Man kocht nun die dicke, blauroth gefärbte Schmelze mit Wasser auf, treibt die nicht angegriffenen Materialien mit Wasserdampf ab, die man leicht wiedergewinnen kann. Der beim Erkalten der Flüssigkeit fest werdende Rückstand wird nach Abgiessen der Chlorzinklauge mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterbleibt etwas Farbstoff, der vom Aether nicht aufgenommen wird.

Aus der concentrirten Aetherlösung scheiden sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schöne, schwach rosa gefärbte Krystalle ab. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether werden sie vollkommen rein. Die Substanz schmilzt bei 135—136° zu einer rothen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Aether.

Zur Verbrennung wurde das zweimal aus absolutem Aether krystallisirte und bei 105° getrocknete Präparat verwendet.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_2$
C	76.30	76.59 pCt.
H	7.56	7.45 »

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lösung oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung werden violette Lösungen erhalten, die ähnlich dem von O. Fischer (diese Berichte XIV, 2523) durch Oxydation der Leukobase aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin einen eigenthümlichen Dichroismus zeigen.

Dass dieser Dichroismus der Farblösungen sowohl bei der Leukobase aus Paroxybenzaldehyd, wie auch bei der aus Vanillin erhaltenen dem Einfluss des in Parastellung zum Methan befindlichen Hydroxyls zuzuschreiben ist, ergibt sich dadurch, dass beide Leukobasen durch Acetylirung des Hydroxyls und Oxydation der entstehenden Acetylleukobasen Farblösungen geben, welche beide dem Malachitgrün sehr nahe stehen und keinen Dichroismus zeigen.