

**631. J. Zimmermann und Albert Müller: Neue Synthese des Para-Rosanilins.**

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 21. December.)

Uebergiesst man 20 g (1 Mol.) Paranitrobenzylidenbromid, welches nach den Angaben von Wachendorff<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Paranitrotoluol leicht zu erhalten ist — es gelang uns innerhalb weniger Tage circa 120 g dieses Productes darzustellen — mit 25 g (4 Mol.) Anilin, so bemerkt man bei langsamem und allmähligem Erhitzen in einem Oel- oder Metallbade zunächst Lösung und gleich darauf Ausscheidung eines in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körpers, welcher das Anilid der Paranitrobenzyliden-Verbindung zu sein scheint; erhitzt man weiter, so findet bei 145<sup>0</sup> plötzlich energische Reaction statt, während welcher das Thermometer auf 200<sup>0</sup> steigt und man erhält eine als Fuchsin schmelze sich darstellende Masse. Das überschüssige Anilin wird mit Wasserdampf abgeblasen und die Farbschmelze mit Wasser ausgekocht. Auf diese Weise entstehen tief roth gefärbte Lösungen, welche Wolle und Seide prachtvoll karmoisinroth färben. Durch Eingiessen der tief gefärbten Lösungen in Ammoniak oder Natronlauge bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, welcher, um ihn mit der Rosanilinbase zu identificiren mittels Zinkstaub und Salzsäure in die Reduktionsbase übergeführt wurde; diese Reduktionsbase zeigt alle Eigenschaften des Paraleukanilins. Beim Erhitzen ihres salzsauren Salzes an der Luft wird sie zum Theil wieder in Pararosanilin verwandelt, durch Chloranil wird sie ebenfalls zu Pararosanilin oxydirt, in Wasser ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich, am besten krystallisirt sie aus Benzol, der Schmelzpunkt liegt nach unsern Beobachtungen bei 200<sup>0</sup> [Graebe<sup>2)</sup> giebt ungefähr 180<sup>0</sup> an]. Der in Wasser unlösliche Theil der Farbschmelze löst sich leicht in Alkohol und zeigt, beim Vergleich mit dem in Wasser löslichen, einen bläulichen Farbenton; es ist möglich, dass das überschüssige Anilin weiter auf Para-Rosanilin eingewirkt hat und so gleichzeitig phenylirte Rosaniline mit entstanden sind.

Diese Bildungsweise des Para-Rosanilins hat Aehnlichkeit mit der von O. Fischer und Ph. Greiff<sup>3)</sup> angegebenen Synthese des Paraleukanilins aus Paranitrobenzaldehyd, salzsaurem Anilin und Chlorzink, sowie mit derjenigen, welche die Darstellung von Nitroleukobasen des Triphenylmethans, seiner Homologen und ähnlicher Kohlenwasserstoffe

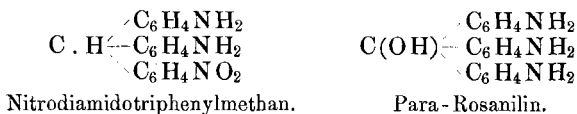
<sup>1)</sup> Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 267.

<sup>2)</sup> Graebe, diese Berichte XII, 2242.

<sup>3)</sup> O. Fischer und Ph. Greiff, diese Berichte XIII, 669.

zum Zwecke hat, und welche den Inhalt eines Patentes <sup>1)</sup> der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning bildet. Hiernach werden die Nitroleukobasen aus Anilin, Toluidin u. s. w. durch Behandlung dieser Basen mit Paranitrobenzylidenchlorid, Paranitrobenzylidenbromid bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Ligroin, Benzol, Alkohol u. s. w. im Wasserbade erhalten. Analoge Nitroleukobasen werden aus dem Paranitrobenzylidenanilid durch Erhitzen dieser Verbindung mit den Salzen der erwähnten Basen bei Gegenwart eines Lösungsmittels erhalten.

Um festzustellen, ob die oben genannte Farbstoffbildung mit dem Paranitrobenzylidenchlorid ebenso erfolgt, wie mit dem Bromid, haben wir versucht diesen Körper darzustellen. Das Paranitrobenzylidenchlorid, welches bisher noch nicht genau beschrieben worden ist, entsteht nach einer Patentangabe <sup>2)</sup> durch Behandeln von Paranitrotoluol bei 130—160° mit Chlor bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt ist. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, nach dieser Vorschrift Paranitrobenzylidenchlorid zu erhalten, obgleich die berechnete Zunahme des Paranitrotoluols an Chlor erfolgt war, was jedoch erst bei Zusatz einer kleinen Menge Jod gelingt. Wir erhielten stets reichliche Mengen von Paranitrobenzoesäure und scheint uns dies eine gute Darstellungsmethode derselben zu sein. Auch durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzalchlorid haben wir ein kristallinisches Produkt noch nicht erhalten können. Wir hoffen jedoch, dass es uns nach einer der angedeuteten Methoden, vielleicht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd — nach letzterer Methode wurde auch das Metanitrobenzalchlorid <sup>3)</sup> zuerst rein dargestellt — doch noch gelingen wird das gewünschte Paranitrobenzylidenchlorid zu erhalten. Inzwischen haben wir zur Aufklärung der Sache durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Wichelhaus von den HHrn. Meister, Lucius und Brüning die Nitroleukobase erbeten und erhalten. Dieselbe lässt sich jedoch nicht durch einfaches Erhitzen in *p*-Rosanilin verwandeln. In der That lässt die Nebeneinanderstellung der Formeln:



einen so einfachen Uebergang auch nicht erwarten. Ebenso wenig

<sup>1)</sup> Meister, Lucius und Brüning, D. P. 23784.

<sup>2)</sup> D. P. 24152.

<sup>3)</sup> Oskar Widmann, diese Berichte XIII, 677.

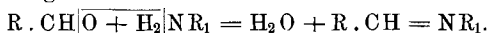
ist es vor der Hand möglich für die von uns beobachtete Synthese eine einzige Gleichung aufzustellen. Das Ganze bleibt daher weiter aufzuklären und sind wir mit den bezüglichen Versuchen beschäftigt.

### 632. Arthur Calm: Ueber eine Reaktion der Aldehyde.

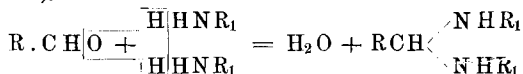
(Eingegangen am 22. December.)

Die Aldehyde reagiren bekanntlich in mannigfacher Art mit organischen Amidoverbindungen. Hierbei entstehen Verbindungen von relativ einfacher, aber auch öfters von complicirterer Zusammensetzung. Die Einwirkung verläuft manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur, muss aber öfter durch Erwärmen eingeleitet werden \*). In letzter Zeit ist nun das Verhalten zweier Substanzen, welche ebenfalls die Amidogruppe enthalten, gegenüber den Aldehyden studirt worden,

\*) Besonders glatt reagiren die aromatischen Aldehyde mit Basen. Anilin liefert mit den aromatischen Aldehyden sogenannte Anilide. Man kennt solche vom Benzaldehyd (Laurent, Gerhardt)<sup>1)</sup>, *p*-Nitrobenzaldehyd (Lazarenko)<sup>2)</sup>, Salicylaldehyd (Schischkoff<sup>3)</sup>; Schiff)<sup>4)</sup> *p*-Oxybenzaldehyd (Herzfeld)<sup>5)</sup>, Anisaldehyd (Schiff)<sup>6)</sup>, Piperonal (Lorenz)<sup>7)</sup>, Gentisinaldehyd (Tiemann, Müller)<sup>8)</sup>, vom Orcyl- und Orcen-Aldehyd (Tiemann, Helkenberg)<sup>9)</sup>, *m*-Tolyaldehyd (Bornemann)<sup>10)</sup> u. a. Die Reaktion verläuft im Sinne der allgemeinen Gleichung:



Die Aldehyde der Fettreihe reagiren öfters mit 2 und 3 Molekülen der Basen Schiff<sup>11)</sup>.



<sup>1)</sup> Jahresberichte 1850, 488.

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1870, 760.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 104, 273.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 250.

<sup>5)</sup> Diese Berichte X, 1221.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 196.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XIV, 791.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XIV, 1987.

<sup>9)</sup> Diese Berichte XII, 999.

<sup>10)</sup> Diese Berichte XVII, 1468.

<sup>11)</sup> Annal. Spl. 3, 343 and 5, 129, ferner Ann. Chem. Pharm. 140, 96; 150, 194; 210, 120.