

155. August Kaeswurm: Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen mit Aldehyden.

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

(Eingegangen am 25. März.)

Dass Substituenten in der vom Benzaldehyd stammenden Phenylgruppe des Tetramethyldiamidotriphenylmethans mehr oder minder den Farbcharakter des Bittermandelölgrüns beeinflussen, haben bereits von O. Fischer und seinen Mitarbeitern ausgeführte zahlreiche Versuche gezeigt. Es hat sich dabei ein wichtiges Gesetz ergeben, dass der Einfluss substituierender Atome oder Gruppen weit mehr von ihrer relativen Stellung zum bindenden Methankohlenstoff abhängig ist, als von ihrer chemischen Natur. So zeigen bekanntlich Orthonitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd und höchst wahrscheinlich auch Orthochlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin condensirt bei der Oxydation fast gleiches Verhalten, es tritt eine stark blaue Nuance auf, während z. B. Paranitrobenzaldehyd einen hiervon vollständig verschiedenen Farbstoff liefert.

Von substituirten Bittermandelölgrünen sind bis jetzt Halogene enthaltende noch nicht ausführlich beschrieben worden, im Einverständniss mit Hrn. Prof. O. Fischer habe ich daher einige Condensationsproducte des Parachlorbenzaldehyds dargestellt, deren kurze Beschreibung ich folgen lasse¹⁾. Der zu diesen Versuchen verwendete Parachlorbenzaldehyd war durch alternirende Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Kälte, bei Gegenwart von Eisenchlorid zur Kernsubstitution, alsdann bei Siedetemperatur zur Chlorirung der Seitenkette dargestellt worden. Das erhaltene Parachlorbenzalchlorid (Fraction 230—235°) wurde mit rauchender Schwefelsäure verseift und der Aldehyd in der üblichen Weise gereinigt.

Er entsprach den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen, später von Jackson und White²⁾ genauer studirten Eigenschaften vollständig. 47.5° Schmp. 210—213° Siedep. Er gab oxydirt bei 236° schmelzende Parachlorbenzoësäure.

I. Parachlorbenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation des Aldehyds mit der Base ist in der von O. Fischer für die Darstellung des Leukomalachitgrüns ausführlich an-

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung dieser Körper findet sich in meiner Inaug.-Dissert. »Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen.« München bei F. Straub.

²⁾ Diese Berichte XI, 1043.

gegebenen Weise auszuführen, nur empfiehlt es sich, da die entstehenden Leukobasen äusserst leicht oxydable Körper sind, die Reaction unter möglichstem Ausschluss der Luft vor sich gehen zu lassen. Man verfährt am besten so, dass man die Condensation in einem grösseren Präparatengläse ausführt, in dessen durchbohrtem Pfropfen eine Rührvorrichtung angebracht ist, da von einem sorgfältigen Umrühren die Ausbeute beträchtlich abhängig ist. Bei der Vereinigung der Componenten findet nur geringe Wärmeentwicklung statt, die Masse färbt sich, besonders nach Zusatz von Chlorzink bald grün, es wird dann langsam das Glas im Wasserbad erhitzt. Ein geringer Ueberschuss an Dimethylanilin genügt schon um sämmtlichen Aldehyd zu condensiren.

Die Condensationsproducte wurden bei der Behandlung mit Wasserdampf, zur Entfernung der überschüssigen Base, als graue unter Wasser schmelzende Massen erhalten. An Rohproduct wurden etwa 90 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Man krystallisirt die in dieser Form in Alkohol sehr schwer löslichen Basen aus Benzol oder seinen Homologen um. Die so dargestellten Krystalle wurden aus Alkohol in farblosen, kleinen, concentrisch gruppirten Nadelchen ganz in der Form des gewöhnlichen Leukomalachitgrüns erhalten. Physikalische Isomeren wurden nicht beobachtet, aus Benzol wie aus Alkohol wurden Krystalle von übereinstimmendem Schmelzpunkte erhalten.

Tetramethyldiamidodiphenylparachlorphenylmethan schmilzt unter Grünfärbung bei 142—143°, ist in Benzol und Homologen sehr leicht löslich, weniger in Aether und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Salze mit Mineralsäuren sind farblos und äusserst löslich in Wasser. Oxalsäure und Pikrinsäure geben in ätherischer Lösung mit der Base Niederschläge, das Pikrat ist schön gelbgrün. Concentrirte wässrige Platinchloridlösung giebt mit der in concentrirter Salzsäure gelösten Base einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen dieser Lösung findet Oxydation der Leukobase durch Platinchlorid statt. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Doppelsalz kein Krystallwasser, ebenso nicht beim Erhitzen auf 105°, wenige Grade oberhalb findet aber Zersetzung unter Grünfärbung statt. 0.5121 g Platindoppelsalz, bei 105° getrocknet, gaben 0.1288 g Platin, entsprechend (Platin = 194.4) = 25.15 pCt.; berechnet für $C_{23}H_{25}N_2Cl$. $2HClPtCl_4 = 25.14$ pCt. Platin.

Die Analyse der bei 105—110° getrockneten Leukobase ergab:

Ber. für $C_{23}H_{25}N_2Cl$		Gefunden				
C	75.74	75.64	75.61	—	—	— pCt.
H	6.86	7.17	7.14	—	—	»
N	7.68	—	—	7.65	—	»
Cl	9.71	—	—	—	9.84	9.72 »

Farbbase. Zur Oxydation wurde die Leukobase in Wasser suspendirt, die zur Salzbildung und Zersetzung des Oxydationsmittels nöthige Menge an 25 procentiger Schwefelsäure zugegeben (3 Molek.) und der klaren, farblosen Lösung frisch gefälltes, in Wasser suspendirtes Mangandioxydhydrat im Ueberschuss langsam zugesetzt. Man bemerkt schon in der Kälte eine geringe Entwicklung von Formaldehyd, durch Zerstörung des Moleküls der Farbbase hervorgerufen, beim Erwärmen wird die Aldehydentwicklung stärker; ohne Erhöhung der Temperatur auf 40—60° entzieht sich jedoch, selbst bei langandauernder Behandlung, viel Leukobase der Einwirkung des Oxydationsmittels, so dass es geeigneter ist, die Oxydation eher etwas weiter gehen zu lassen, als unangegriffene Leukobase mit auszusalzen, da ein Gemenge beider Basen durch Krystallisation nur äusserst schwer zu trennen ist.

Ist die Oxydation beendet, so wird der Farbstoff ausgesalzen, der Niederschlag in heissem Wasser gelöst, im Schütteltrichter mit Alkali zersetzt und die in braunen Flocken abgeschiedene Farbbase mit Aether aufgenommen. Die ätherische braune Lösung wird mit festem Kali getrocknet, sie scheidet beim Stehen rothbraune Krystalle ab, die durch häufiges Umkrystallisiren farblos werden, sich an der Luft mit grosser Geschwindigkeit wieder bräunen. Die Base ist in Benzol und Aether leicht löslich, die Benzollösung wird durch Ligroin gefällt. Der Schmelzpunkt wurde nur wenig über dem der Leukobase gefunden bei 144—146°. Beim Schmelzen färbt sich die Base intensiv grün.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{23}H_{25}N_2ClO$	Gefunden
C 72.56	— 72.54 pCt.
H 6.57	— 7.18 »
N 7.36	7.81 — »
Cl 9.30	— — »

Das Chlorzinkdoppelsalz zeigt auf der Faser eine stark blaugrüne Nuance.

II. Parachlorbenzaldehyd und Diäthylanilin.

Bei Wasserbadtemperatur erfolgt die Condensation nicht so leicht wie die oben beschriebene mit Dimethylanilin. Es wurde im Oelbad bei 110—115° condensirt, die Masse bleibt hellgrün und sehr zähflüssig. Als Condensationsmittel diente entwässerte Oxalsäure, es wurde davon etwa die gleiche Gewichtsmenge des angewendeten Diäthylanilins zugegeben. Das so erhaltene Condensationsproduct zeigt eine vollkommene Analogie mit der methylirten Base. Der Luft gegenüber ist sie jedoch weit beständiger, sie färbt sich erst nach längerem Liegen grün. Krystallform und Löslichkeit ist die gleiche wie die der Methylbase. Aus Alkohol wiederholt krystallisirt schmilzt sie bei 110°.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{27}H_{33}N_2Cl$			Gefunden		
C	77.07	—	76.91	—	pCt.
H	7.84	—	8.19	—	›
N	6.66	6.57	—	—	›
Cl	8.42	—	—	8.35	8.52 ›

Farbbase. Die Oxydation wurde in der beschriebenen Weise ausgeführt, die Farbbase wurde nach häufigem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether in grossen, prachtvoll glänzenden, nur schwach rosa gefärbten Tafeln erhalten, die bei $120-121^{\circ}$ schmolzen. Die Farbbase ist ebenso unbeständig wie die methylirte. Die ätherischen Lösungen der Farbbasen zeigen genau die Complementärfarbe ihrer Salzlösungen. Das Chlorzinkdoppelsalz färbt die Faser mit der gleichen blaugrünen Nuance wie das der Methylfarbbase, es ist bemerkenswerth, dass hierin Bittermandelöl- und Brillantgrün sich wesentlich verschieden verhalten. — Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{27}H_{33}N_2ClO$			Gefunden		
C	74.24	73.84	—	—	pCt.
H	7.56	7.69	—	—	›
N	6.41	—	—	—	›
Cl	8.11	—	8.32	8.18	›

III. Parachlorbenzaldehyd und Diphenylamin.

Es wurde ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Rohproduct erhalten, das zuerst mit Ligroin zur Entfernung von Diphenylamin ausgekocht, alsdann in siedendem Xylol gelöst wurde, die Lösung schied jedoch nur ein blassrothes Pulver aus, das mehrmals in Benzolalkohol gelöst, immer wieder in der gleichen amorphen Form erhalten wurde. Dass die erwartete Leukobase jedoch vorhanden war, bewies eine Oxydation mit Chloranil, die alkoholische Lösung zeigte eine schöne Blaufärbung. Mit Superoxyden wurden ähnliche, etwas minder brillante Farbenreactionen erhalten.

Bei dem Vergleich von Bittermandelölgrün und Brillantgrün mit den entsprechenden chloresubstituirten Farbstoffen zeigt sich, dass während die anderen physikalischen Eigenschaften des ursprünglichen Moleküls wenig oder gar nicht geändert werden, der Farbcharakter merklich beeinflusst wird; zugleich wird man aber auch, wenn man die halogensubstituirten Farbstoffe unter sich vergleicht, den Einfluss der Aethylalkyle, der dem Brillantgrün seine charakteristische Färbung verleiht, vermissen. — Bittermandelölgrün und Brillantgrün sind wesentlich in der Nuance verschieden, während die chloresubstituirten Basen für das Auge kaum wahrnehmbare Unterschiede zeigen, ein Beweis dafür, dass bei Einwirkung zweier Substituenten auf ein Molekül der stärkere den Einfluss des minder wirksamen aufzuheben im Stande ist.

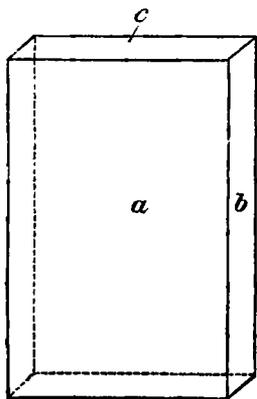
IV. Paranitrobenzaldehyd und Diäthylanilin.

Schon vor längerer Zeit hat O. Fischer das Condensationsproduct dieses Aldehyds mit Dimethylanilin beschrieben¹⁾ als »einen in seinen färbenden Eigenschaften durch eine stark gelbe Nuance ausgezeichneten Körper«. Es war von Interesse, auch das Verhalten der Aethylverbindung kennen zu lernen, um zu sehen, ob die Einführung von Aethylgruppen die gelbe Nuance noch mehr hervortreten lassen würde, wie es nach dem Verhalten des Brillantgrüns zu erwarten war. Es zeigt sich nun, dass der Einfluss der Nitrogruppe in der Parastellung nicht wesentlich durch die Aethylalkyle verstärkt wird.

Der Aldehyd färbt sich beim Auflösen in Diäthylanilin sofort tief dunkelroth, erst nach langer Digestion im Wasserbade tritt Grünfärbung auf. Die Oxalsäure wirkt auch bei Temperaturen, die etwas unter 100° liegen, noch wasserentziehend. Das Reactionsproduct wird nach Behandlung mit Wasserdampf zur Entfernung des überschüssigen Aethylanilins in braunen Massen erhalten, die schon ziemlich reine Leukobase sind. Die Condensation erfolgt sehr glatt, es ist leicht, beinahe die theoretische Ausbeute an Rohproduct zu erhalten. Aus Alkohol erhält man das Tetraäthyldiamidodiphenylparanitrophenylmethan in derben Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 113°. Die Leukobase ist an der Luft sehr beständig.

Aus verdünnter alkoholischer Lösung schieden sich nach längerem Stehen grosse, rothbraune Tafeln ab. Hr. Prof. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu bestimmen; ich verdanke ihm folgende Mittheilung:

Krystallsystem: monoklin.



Die Krystalle dieses Körpers repräsentiren die Combination der drei Flächenpaare $\infty P \infty (a)$, $\infty P \infty (b)$, $oP (c)$ mit vorwaltendem Orthopinakoid (a), gewöhnlich nach der Verticalaxe gestreckt. Der Kantenwinkel der Fläche c:a weicht so wenig von 90° ab, dass man die Krystalle für rhombisch halten kann. Es wurde an 6 verschiedenen Krystallen gemessen von 90° 0' — 90° 4'. Indessen liegen die Auslöschungsrichtungen auf der Fläche b nicht den Kanten ab und b c parallel, sondern eine Auslöschungsrichtung schneidet die Kante a b unter 20° (hinten oben).«

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2524.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{27}H_{33}N_3O_2$		Gefunden			
C	75.17	—	—	74.95	75.01 pCt.
H	7.66	—	—	7.92	7.87 »
N	9.74	9.36	9.79	—	— »
O	7.42	—	—	—	— »

Bei der Oxydation der Leukobase in alkoholischer Lösung mit Chloranil erhält man einen schön gelbgrünen Farbstoff, auch mit Superoxyden gelang es, die Base zu oxydiren, es wird aber schon bei 40° so reichlich Formaldehyd entwickelt, dass Oxydationen mit Superoxyden wenig Ausbeute liefern.

Reductionsproduct der Paranitroleukobase. Wird die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und bei $60-70^\circ$ mit Zinkstaub behandelt, so fällt Alkali nach Entfernung des Zinkstaubes, bei vollständiger Reduction, keinen gelben Niederschlag mehr, sondern einen rein weissen, in kurzer Zeit an der Luft blauroth werdenden — Tetraäthylparaleukanilin. Man extrahirt den Niederschlag mit Aether, der beim raschen Verdunsten die Amidoleukobase als feines, röthlich weisses Pulver zurücklässt. Aus Alkohol erhält man die Base in etwas bräunlichen Warzen, die aus ganz feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 118° .

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{27}H_{35}N_3$		Gefunden		
C	80.80	80.45	—	— pCt.
H	8.73	9.01	—	— »
N	10.47	—	10.66	10.45 »

Die Leukobase ist, der Luft ausgesetzt, äusserst leicht oxydirbar, alkoholische Lösungen färben sich sofort roth, nach längerem Stehen violett. Das Acetylderivat der Base giebt bei der Oxydation einen grünen Farbstoff: — Paraacetamidomalachitgrün. Die Benzollösung dieser Acetylbase zeigt starke Fluorescenz. Zur Oxydation wurde nicht acetylrte Base verwendet, das erhaltene Chlorzinkdoppelsalz färbt die Faser prachtvoll rein violett. Mit Chloranil wird bei der Oxydation die gleiche Nuance erhalten. Die Einführung zweier weiterer Alkylgruppen bewirkt bekanntlich die Entstehung rein blauer Farbstoffe.