

Unabhängig von Ripper's und von meinen Versuchen hat kürzlich Soltsien <sup>1)</sup> die gleichen Beobachtungen an sächsischen Rebstöcken gemacht und die Borsäure auch in dem sogen. wilden Weine (*Ampelopsis quinquefolia*) vorgefunden.

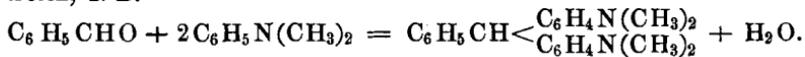
Die Bedeutung der vorstehend angeführten Thatsachen für die Weinindustrie und den Weinhandel ergibt sich von selbst, wenn man berücksichtigt, dass nach den gegenwärtigen Normen für die Beurtheilung des Weines die Borsäure zu denjenigen Bestandtheilen gehört, welche Naturweinen nicht eigen sind.

Ich schliesse diese Mittheilung mit der Versicherung, dass es mir durchaus fern liegt, den Herren M. Ripper und P. Soltsien ihre Prioritätsrechte schmälern zu wollen, ich beabsichtige nur, die von den genannten Fachgenossen bereits veröffentlichten Thatsachen durch etwa gleichzeitig, aber unabhängig von Jenen gemachte Beobachtungen zu bestätigen.

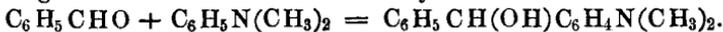
#### 605. K. Albrecht: Ueber eine neue Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die aromatischen Amine vereinigen sich mit den aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Schwefelsäure oder Oxalsäure) zu Ammoniakabkömmlingen des Triphenylmethans, indem zwei Moleküle des Amins mit einem Molekül des Aldehyds unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zusammentreten, z. B.



Behandelt man dagegen das Gemenge von Aldehyd und dem Aminkörper mit einem Ueberschuss von Mineralsäure in der Wärme, so vereinigen sich dieselben zu gleichen Molekülen unter Bildung von Amidoderivaten des Benzhydrols:



Die einzige bisher bekannte Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols beruht auf der Reduction der entsprechenden Ketone. Von den Amidobenzhydrolen ist nur das Tetramethyldiamidobenzhydrol <sup>2)</sup> näher beschrieben worden.

<sup>1)</sup> Pharmaceutische Zeitung 33, No. 90.

<sup>2)</sup> Michler und Dupertius, diese Berichte IX, 1900. D. P. 27032, vergl. Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabrication, S. 76.

Dimethylamidobenzhydrol,  $C_6H_5CH(OH)C_6H_4N(CH_3)_2$ .

Das Dimethylamidobenzhydrol habe ich sowohl durch Vereinigung von Benzaldehyd und Dimethylanilin als auch durch Reduction des Dimethylamidobenzophenons dargestellt. Letzteres gewinnt man leicht nach der von Doebner<sup>1)</sup> angegebenen Methode durch Spaltung des Malachitgrüns mit Salzsäure. Zur Ueberführung in das Hydrol behandelt man das in Alkohol gelöste Keton mit der zehnfachen Menge Natriumamalgam (3 pCt.) zuerst in der Kälte, dann einige Zeit auf dem Wasserbade. Aus der filtrirten Lösung wird das Hydrol mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5CH(OH)C_6H_4N(CH_3)_2$		
C	79.30	78.87 pCt.
H	7.49	7.78 »
N	6.17	6.74 »

Das Dimethylamidobenzhydrol ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer löslich in Ligroin. Oxydationsmittel, z. B. Chloranil bewirken in der Lösung des Hydrols keine Färbung. Mit Säuren bildet es in der Kälte farblose Lösungen, welche beim Erwärmen gelb werden. Durch Erwärmen mit Dimethylanilin und Chlorzink wird das Hydrol glatt in Leukomalachitgrün übergeführt.

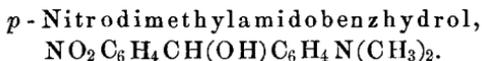
Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin gewinnt man das Dimethylamidobenzhydrol in folgender Weise:

Gleiche Moleküle Benzaldehyd und Dimethylanilin werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Salzsäure 50 Stunden lang im kochenden Wasserbade digerirt. Häufiges Umschütteln beschleunigt die Einwirkung. Der Benzaldehyd löst sich allmählich auf, indem die Flüssigkeit sich deutlich gelb färbt. Nach beendigtem Erhitzen wird mit Wasser verdünnt, neutralisirt und die unangegriffenen Materialien im Wasserdampfstrom abdestillirt. Das rückständige, zähflüssige Product besteht aus einem Gemenge von Leukomalachitgrün und Dimethylamidobenzhydrol. Die Masse wird mit wenig Alkohol aufgenommen, worauf dieselbe nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2225. Es ist vorthheilhaft, auch hier die von Wichelhaus (diese Berichte XIX, 108) zur Zerlegung des Methylvioletts und Fuchsin vorgeschlagene Methode, Kochen des Farbstoffs mit Salzsäure im offenen Gefäß, anzuwenden. Nach ca. 80 stündigem Kochen erhält man 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Keton, welches nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein ist.

abgepresst und zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt, bis eine Probe der Krystalle, mit Chloranil in alkoholischer Lösung erwärmt, keine Grünfärbung mehr zeigt. Der so gewonnene Körper schmilzt bei 69—70° und zeigt in seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem aus Dimethylamidobenzophenon dargestellten Dimethylamidobenzhydrol.

	Berechnet	Gefunden
N	6.17	6.11 pCt.



Bei weitem glatter erfolgt die Synthese des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin. Unter Einhaltung geeigneter Bedingungen wird dieses Hydrol ohne Beimengung von Nitroleukomalachitgrün in einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie erhalten.

Man erwärmt 151 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 121 g Dimethylanilin mit 3 kg Salzsäure 40 Stunden lang am Rückflusskühler. Als dann wird verdünnt und etwas unangegriffener *p*-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird das gebildete Hydrol durch Neutralisiren in gelben Flocken gefällt. Man filtrirt und behandelt das nochmals mit Wasser aufgeschlemmte Hydrol zur Entfernung geringer Mengen anhaftenden Dimethylanilins im Wasserdampfstrom. Nach dem Erkalten, wobei das während des Kochens geschmolzene Hydrol krystallinisch erstarrt, wird filtrirt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das reine *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol bildet feine gelbe Nadeln und schmilzt bei 96°

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}(\text{OH}) \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_2$		
C	66.2	66.38 pCt.
H	5.9	5.84 »
N	10.3	10.44 »

Wie das Dimethylamidobenzhydrol ist es in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösungen in Säuren sind in der Kälte farblos, werden aber beim Erwärmen gelb. Die Salze des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols sind sämmtlich sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Löst man das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol in concentrirter Salzsäure und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein in glänzenden platten Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{NO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}(\text{OH}) \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$		
Pt	20.39	20.22 pCt.

Durch kochendes Wasser wird dieses Salz unter Abscheidung von Platin zersetzt.

Beim kurzen Erwärmen mit Dimethylanilin und Chlorzink erhält man aus dem *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol glatt das von O. Fischer <sup>1)</sup> beschriebene *p*-Nitroleukomalachitgrün vom Schmelzpunkt 176—177°.

Das Hydrol verbindet sich mit Leichtigkeit mit einem Molekül Jodmethyl. Wird es mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine harte weisse Krystallmasse, welche bei etwa 175° unter Abgabe des Jodmethyls schmilzt und wahrscheinlich das Jodmethylat des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols darstellt.

Berechnet		Gefunden
für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{J}$		
J	30.68	30.2 pCt.

Alkalische Reduktionsmittel führen das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol in die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung über. So entsteht namentlich beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Zinnoxidulnatron nach Witt <sup>2)</sup> eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Azoverbindung (Schmp. 199°). Bei der Reduction des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols in saurer Lösung tritt eine intensive Blaufärbung ein, welche auf die Bildung des unsymm. Dimethyldiamidobenzhydrols zurückzuführen ist.

Unsymm. Dimethyldiamidobenzhydrol,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Man erhält dasselbe aus dem *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol am besten durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure und Uebersättigen der Lösung mit Alkali bis zur Wiederauflösung des gefällten Zinkoxyds. Das unsymm. Dimethyldiamidobenzhydrol stellt eine, dem von Michler und Dupertius <sup>3)</sup> beschriebenen Tetramethyldiamidobenzhydrol sehr ähnliche Verbindung dar und besitzt wie dieses die Eigenschaft, sich in Essigsäure mit blauer Farbe zu lösen. Die reine Verbindung schmilzt bei 165°.

Berechnet		Gefunden
für $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$		
N	11.57	11.71 pCt.

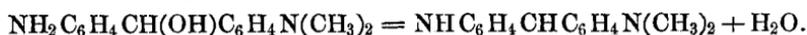
Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Base unter Aufschäumen Wasser ab. Der Gewichtsverlust entspricht nahezu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2526.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2912.

<sup>3)</sup> Loc. cit.

1 Molekül Wasser (Ber. 7.4, Gef. 6.6 pCt.). Eine völlige Austreibung des Wassers scheint erst bei einer Temperatur zu gelingen, bei welcher die Substanz bereits theilweise Zersetzung erleidet. Löst man die geschmolzene Base in Salzsäure und fällt mit Alkali, so erhält man wieder die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkt 165°. Die Wasserabspaltung erfolgt hier ohne Zweifel, ähnlich wie bei dem Rosanilin in folgender Weise:



Zum Umkrystallisiren des Dimethyldiamidobenzhydrols benutzt man zweckmässig Benzol; aus diesem Lösungsmittel erhält man den Körper in glänzenden, benzolhaltigen Nadeln, welche bei 142° unter Abgabe des Krystallbenzols schmelzen.

Das Dimethyldiamidobenzhydrol entsteht auch in geringer Menge bei der Reduction des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols mit Zinkstaub und alkoholischem Kali neben der oben erwähnten Azoverbindung und durch Reduction der letzteren mit Zinnchlorür.

Beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure gehen sowohl das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol als auch die Amidoverbindung in eine in schönen farblosen Nadeln krystallisirende, bei 93° schmelzende Base über, welche durch Säuren nicht mehr, wohl aber durch Chloranil oder Bleisuperoxyd blauviolett gefärbt wird, also jedenfalls als das unsymmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , zu betrachten ist.

Ebenso leicht wie das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol kann das Dimethyldiamidobenzhydrol mit aromatischen Basen zu »Leukobasen« condensirt werden. So entsteht z. B. aus demselben bei der Condensation mit Dimethylanilin Tetramethylparaleukanilin<sup>1)</sup>. Aus dem Nitrohydrol werden allgemein Leukobasen mehr oder weniger grüner Farbstoffe erhalten, aus dem Amidohydrol solche, deren zugehörige Carbinole in ihrer Nuance zwischen rothviolett und blau variiren.

Bei der Condensation des *p*-Nitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin zu *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol ergab die Verwendung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure das günstigste Resultat. Ueberschüssige concentrirte Schwefelsäure bewirkt nur die Bildung kleiner Mengen von Tetramethylbenzidin<sup>2)</sup>. Phosphorsäure, saure Salze z. B. Natriumbisulfat sind ebensowenig geeignet wie organische Säuren z. B. Essigsäure oder Oxalsäure; in diesen Fällen wird wenig oder gar kein Hydrol gebildet. Verwendet man Mischungen von

<sup>1)</sup> O. Fischer, diese Berichte XIV, 2527.

<sup>2)</sup> Michler, Pattinson, diese Berichte XIV, 2162.

Schwefelsäure oder Salzsäure mit Alkohol, so erhält man statt des Hydrols gleich den Aethyläther desselben. Die Hydrolbildung findet nur statt, wenn ein Ueberschuss von Salz- oder Schwefelsäure verwandt wird. Herabminderung oder zu starke Verdünnung der Säure giebt zur Bildung von Nitroleukomalachitgrün Veranlassung. So genügen z. B. 7 Moleküle Salzsäure auf 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Dimethylanilin um die Bildung des Hydrols herbeizuführen; doch ist es zur Erzielung reiner Producte zweckmässig, einen grösseren Ueberschuss zu wählen. Ohne Einfluss auf den Verlauf des Processes ist das Verhältniss, in welchem man *p*-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin anwendet. Bei Anwesenheit von 2 Molekülen Dimethylanilin auf 1 Molekül *p*-Nitrobenzaldehyd wird genau die Hälfte des angewandten Dimethylanilins unverändert wiedergewonnen.

Die Hydrolbasen sind die directen Einwirkungsproducte der Aldehyde auf die Aminbasen und verdanken ihre Entstehung nicht etwa einer Spaltung zuerst gebildeter Triphenylmethanderivate, denn diese bleiben, wie ich mich durch besondere Versuche (am Leukomalachitgrün und *p*-Nitroleukomalachitgrün) überzeugt habe, beim Behandeln mit Säuren unter den bei den Hydrolcondensationen eingehaltenen Bedingungen völlig unverändert.

Was den Geltungsbereich der Synthese von Hydrolbasen aus Aldehyden und Aminen anbetrifft, so bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gelangt.

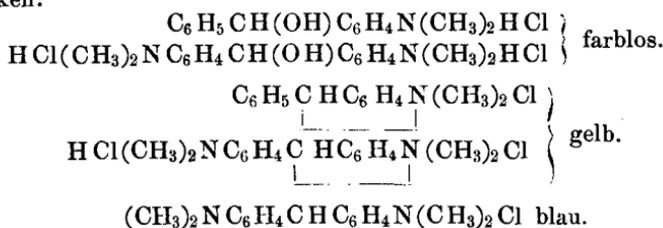
Aus Dimethyl-, Diäthyl-, Monomethyl-, Monoäthylanilin einerseits und *p*-Nitrobenzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd andererseits konnten ohne Schwierigkeit die entsprechenden Hydrolbasen erhalten werden. Dieselben sind sämmtlich dem oben beschriebenen *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol sehr ähnlich. Die Schmelzpunkte der Aethylverbindungen sind durchweg niedriger als die der entsprechenden Methylverbindungen; die dialkylirten Hydrole schmelzen niedriger als die monoalkylirten, die *p*-Nitroverbindungen höher als die isomeren *m*-Nitroverbindungen. Auch Anilin verbindet sich, jedoch schwieriger als die secundären und tertiären Basen mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu *p*-Nitroamidobenzhydrol.

Aus parasubstituirten Basen, z. B. *p*-Nitrodimethylanilin, Tetramethylbenzidin konnten keine Hydrole erhalten werden. Aus der Ueberführung der oben näher beschriebenen Hydrolbasen, des Dimethylamidobenzhydrols und des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols, in Leukomalachitgrün bezw. *p*-Nitroleukomalachitgrün folgt, dass in den genannten Hydrolen der Eingriff des Kohlenstoffs in der Parastellung zum Stickstoff erfolgt.

Charakteristisch für die Hydrolbasen sind die Färbungen, welche sie mit Säuren liefern. Die einfach amidirten Hydrole lösen sich in

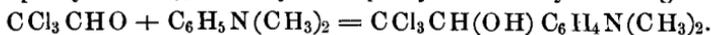
Mineralsäuren und in verdünnter Essigsäure in der Kälte zu farblosen oder nur sehr schwach gefärbten Lösungen. Ueberschüssigen concentrirten Mineralsäuren gegenüber verhalten sich die zweifach amidirten Hydrole (von welchen ich das Tetramethyldiamidobenzhydrol und das Dimethyldiamidobenzhydrol untersucht habe) ebenso.

Dagegen sind die Lösungen derselben in Essigsäure besonders beim Erwärmen tief blau. Mit Mineralsäuren erhält man die blaue Färbung nur entweder bei Zusatz einer unzureichenden Menge von Säure zu der Hydrolbase oder beim Erwärmen verdünnter Lösungen, welche nur schwach sauer sind. Die Färbungen, welche die Lösungen der Hydrole in Säuren annehmen, sind ohne Zweifel auf die Bildung von Salzen zurückzuführen, welche, analog den gefärbten Salzen der Triphenylcarbinole, ihre Entstehung einer Abspaltung von Wasser verdanken:

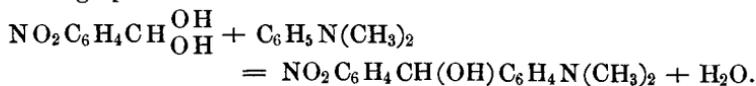


Die von Michler und Dupertius<sup>1)</sup> angeführte Beobachtung, dass sich das Tetramethyldiamidobenzhydrol in Alkohol mit blauer Farbe löse, habe ich nicht bestätigt gefunden. Alle neutralen Lösungsmittel lösen dasselbe farblos, so dass die Annahme einer tautomeren Form für das Hydrol nach V. Meyer<sup>2)</sup> nicht nothwendig erscheint.

Dass unter gewissen Versuchsbedingungen ein Molekül eines Aldehyds der Fettreihe mit einem Molekül Dimethylanilin zusammentritt, wurde von Boessneck<sup>3)</sup> am Chloralhydrat beobachtet. Bei der Condensation mit Chlorzink in der Kälte wird statt des substituirten Pentaphenyläthans<sup>4)</sup>, Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol gebildet:



Wahrscheinlich findet sowohl hier als auch bei den Hydrolcondensationen nicht eine einfache Anlagerung des Aldehyds statt, sondern es tritt das Hydrat des Aldehyds in Reaction, indem ein Molekül Wasser abgespalten wird.



<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1733.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1516; XIX, 365; XX, 3193.

<sup>4)</sup> O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 119.

Obwohl Hydrate der aromatischen Aldehyde noch nicht isolirt sind, so ist die Existenz derselben doch durch die aus ihnen darstellbaren ätherartigen Verbindungen angedeutet.

Die im Vorstehenden geschilderte Synthese von Hydrolbasen bildet den Gegenstand eines Patentes der Firma Kalle & Co.

Biebrich a. Rh., im November 1888.

### 606. Samuel C. Hooker: Ueber einige ähnliche Reactionen des Carbazols und Pyrrols.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im folgenden mache ich auf einige Punkte aufmerksam, welche eine überraschende Aehnlichkeit zwischen dem Carbazol und Pyrrol zeigen, und die bis jetzt noch nicht bemerkt worden sind.

1. Carbazol wie Pyrrol giebt die Fichtenspahnreaction.

2. Carbazol wie Pyrrol<sup>1)</sup> liefern eine dunkelblaue Verbindung mit Isatin und Schwefelsäure.

3. Carbazol und Pyrrol<sup>2)</sup> geben beide zwei verschiedene Substanzen mit Benzochinon: die eine ist eine in Aether leicht lösliche, violet-rothe Verbindung; die andere ein grüner, in Aether unlöslicher Körper.

4. Pyrrol giebt gleich dem Carbazol<sup>3)</sup> eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung mit Pikrinsäure.

1. Sowohl synthetisch<sup>4)</sup> aus Thiodiphenylamin<sup>5)</sup> erhaltenes als auch das von Kahlbaum bezogene sorgfältig gereinigte Carbazol giebt die Fichtenspahnreaction. Der Versuch wird am besten in der Weise angestellt, dass man den Holzspahn in eine heisse alkoholische Carbazollösung taucht und ihn dann der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aussetzt, indem man ihn in den Hals einer Flasche hält, welche eine concentrirte Salzsäurelösung enthält.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2974.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1035.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 343.

<sup>4)</sup> Ich bin Hrn. Dr. A. Goske für das synthetische Carbazol, mit welchem dieser Versuch ausgeführt wurde, verpflichtet.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 232.