

tylendibromid 69.56 pCt. verlangt, es bestand also dieses Oel vorzugsweise aus letzterem. Ich erhielt aus dem Pentylenoxyd reines Dibromür, als ich es mit der 3—4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang im Wasserbad erhitze, das entstandene Oel mit Wasserdampf übertrieb, mit Chlorcalcium trocknete und hierauf im Fractionskölbchen bis auf 200° erhitze. Das so erhaltene Bromür stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus dem  $\gamma$ -Pentylenglycol hergestellten überein, es siedet wie dieses bei 200 bis 202° unter theilweiser Zersetzung. Bei seiner Brombestimmung erhielt ich:

0.214 g Substanz gaben 0.337 g Bromsilber und 0.0065 g Silber.

Ber. für $C_5H_{10}Br_2$	Gefunden
Br 69.56	69.25 pCt.

Es verhält sich also nach den vorstehenden Versuchen das  $\gamma$ -Pentylenglycol ganz ähnlich wie das  $\delta$ -Hexylenglycol. Die Anhydridbildung des ersteren scheint noch leichter stattzufinden als bei letzterem, hingegen ist das  $\gamma$ -Pentylenoxyd gegen Halogenwasserstoffsäuren etwas widerstandsfähiger als das  $\delta$ -Hexylenoxyd. Beide Glycole unterscheiden sich durch die beschriebene Anhydridbildung wesentlich von den  $\alpha$ -Gycolen, ebenso sind die Oxyde der ersteren durch ihre Beständigkeit gegen Wasser und Ammoniak sehr verschieden von den Anhydriden der letzteren.

München, den 4. October 1889.

#### 465. E. Nölting: Untersuchungen über Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

##### 1. Zur Kenntniss der Rosanilinbildung.

Die Bedingungen der Fuchsinbildung aus dem Anilin und seinen Homologen sind besonders von A. W. Hofmann, Rosenstiehl<sup>1)</sup>, Emil und Otto Fischer<sup>2)</sup>, und zuletzt von Rosenstiehl und Gerber<sup>3)</sup> in eingehender Weise studirt worden.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5], 8, 192.

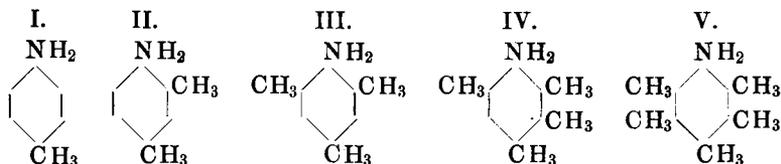
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 194, 274. Diese Berichte XIII, 2204.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [6], 2, 331.

Rosenstiehl und Gerber theilen die Homologen des Anilins, nach ihrem Verhalten zu Oxydationsmitteln, speciell Arsensäure, in drei Categorien.

Basen erster Categorie nennen sie diejenigen, welche für sich allein mit Arsensäure behandelt, kein Fuchsin liefern, wohl aber, wenn man sie gleichzeitig mit Anilin oxydirt.

Es sind dies: Paratoluidin,  $\alpha$ - (asymmetrisches) Metaxyloidin, Mesidin, (Cumidin<sup>1</sup>), Amidotetramethyl- und Amidopentamethylbenzol<sup>2</sup>).



Basen zweiter Categorie sind die, welche für sich allein oxydirt kein Fuchsin liefern, wohl aber, wenn man zwei Moleküle derselben mit einem Molekül einer Base der ersten Categorie zusammen der Oxydation mit Arsensäure unterwirft. Derartige Basen sind: Orthotoluidin<sup>3</sup>) und  $\gamma$ -,  $\nu$ - (benachbartes) Metaxyloidin<sup>4</sup>):



Basen dritter Categorie sind endlich diejenigen, welche weder für sich allein, noch mit einer Base der ersten Categorie zusammen oxydirt, in fuchsinartige Farbstoffe übergehen; nämlich: Meta-toluidin<sup>4</sup>)<sup>5</sup>) und  $\beta$ -,  $s$ - (symmetrisches) Metaxyloidin<sup>6</sup>).



<sup>1</sup>) Hofmann, diese Berichte VIII, 62. Das von Hofmann verwandelte Cumidin, durch Umlagerung erhalten, erkannte er später als mit Mesidin identisch.

<sup>2</sup>) Dem von Hofmann (loc. cit.) durch Umlagerung erhaltenen Amidotetramethylbenzol kommt die Formel IV zu.

<sup>3</sup>) Rosenstiehl, loc. cit., E. und O. Fischer, diese Berichte XIII, 2204.

<sup>4</sup>) Rosenstiehl und Gerber, loc. cit.

<sup>5</sup>) Monnet, Reverdin und Nölting, diese Berichte XII, 445.

<sup>6</sup>) Rosenstiehl und Gerber, loc. cit.

Ein Blick auf die Constitutionsformeln dieser Körper zeigt, dass in allen Basen der ersten Kategorie sich ein Methyl in Parastellung zum Amid befindet, während im Gegentheil in den Basen der zweiten und dritten Kategorie die Parastelle frei ist; in denjenigen der zweiten Kategorie stehen die Methyle in Ortho zum Amid, in denjenigen der dritten in Meta.

Durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer ist nachgewiesen, dass im einfachsten Rosanilin dem aus einem Molekül Paratoluidin und zwei Molekülen Anilin entstehenden, alle drei Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff in Para stehen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei allen Homologen das Gleiche der Fall ist, und daher ist es leicht erklärlich, dass die Basen der ersten Kategorie für sich allein, oder zu je zweien oxydirt, kein »Fuchsin« liefern, wohl aber bei gleichzeitiger Oxydation mit Anilin. In den Basen der zweiten Kategorie ist die Parastelle frei, eine oder zwei Orthostellen besetzt; dieselben liefern, mit Basen der ersten Kategorie zusammen oxydirt, Fuchsin in reichlicher Menge, ebenso wie das Anilin. Dass dieselben für sich allein oxydirt, ebensowenig wie das Anilin allein, Rosaniline geben, erklärt sich dadurch, dass in dem »Rosanilin« alle drei Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff in der Parastellung stehen müssen. Das Gleiche gilt für die Basen der dritten Kategorie.

Weshalb aber diese letzteren, mit einem Amin der ersten Kategorie zusammen oxydirt, kein »Fuchsin« liefern, lässt sich bis jetzt nicht erklären.

Dass metasubstituirte Aniline keine gefärbten Triphenylcarbinol-derivate liefern, erhellt auch aus den Versuchen von Monnet, Reverdin und Nölting<sup>1)</sup> über Violettbildung aus Mono- und Dimethylmetatoluidin, und denjenigen von O. Fischer<sup>2)</sup> und Kock<sup>3)</sup> über Condensation von Dimethylmetatoluidin mit Benzaldehyd und Paranitrobenzaldehyd.

Die Besetzung der Orthostellen zum Amid im Anilin macht es also zur Fuchsinbildung mit paramethylirten Aminen nicht untauglich; im Gegentheil, die Ausbeute an Fuchsin aus Para- und Orthotoluidin ist eher eine bessere wie aus Paratoluidin und Anilin allein.

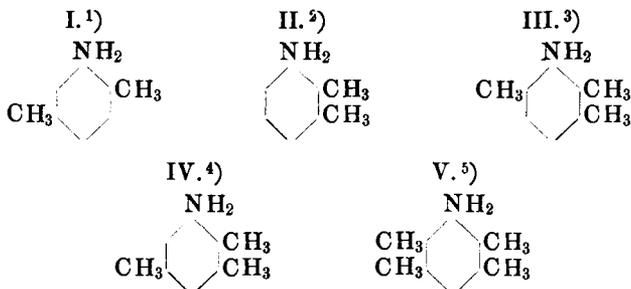
Rosenstiehl und Gerber werfen nun die Frage auf: Wie wird sich ein Homologes des Anilins verhalten, in welchem gleichzeitig Ortho- und Metastellen besetzt sind, wird es der zweiten oder dritten Kategorie angehören?

1) Monnet, Reverdin und Nölting, diese Berichte XI, 2278.

2) O. Fischer, diese Berichte XIII, 807.

3) Kock, diese Berichte XX, 1563.

Die Amine, die dieser Anforderung entsprechen, sind die folgenden:



Von diesen fünf Basen war zur Zeit der Arbeit von Rosenstiehl und Gerber nur die erste bekannt, aber so schwer zugänglich, dass dieselben sie bei ihren Versuchen nicht berücksichtigt haben.

Die anderen vier sind seither dargestellt worden, freilich ist ihre Beschaffung eine recht mühsame und zeitraubende.

Aus meinen Versuchen ergibt sich nun, dass diese fünf Basen sämtlich der dritten Kategorie angehören, dass sie weder für sich allein, noch mit Paratoluidin zusammen oxydirt, fuchsinartige Farbstoffe liefern.

Einige Versuche habe ich auch mit  $\alpha$ -Metaxylidin und Mesidin, statt Paratoluidin, angestellt, aber mit demselben negativen Erfolge.

Man erhält violettgraue oder gelbe (vermuthlich acridinartige) Farbstoffe, aber keine Spur fuchsinartiger Körper.

Ich glaube also schliessen zu dürfen, dass die Gegenwart selbst einer Methylgruppe in Metastellung zum Amid ein parafreies Amin unfähig macht, mit einem paramethylirten Amin zusammen oxydirt, ein Fuchsin zu liefern.

Eine zweite Frage haben Rosenstiehl und Gerber ebenfalls erörtert, nämlich ob Methyle in der Metastellung bei den Aminen der ersten Kategorie ebenfalls einen Einfluss auf die Fuchsinbildung haben.

In den drei ersten Aminen der ersten Kategorie sind die Metastellen frei und nur Orthostellen besetzt, in den zwei letzten sind die

<sup>1)</sup> Schaumann, diese Berichte XI, 1537.

<sup>2)</sup> Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2671; Thöl, diese Berichte XVIII, 2562.

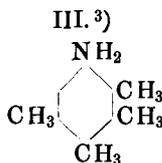
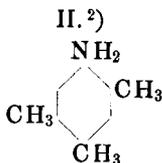
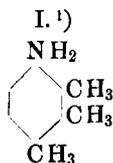
<sup>3)</sup> Mayer, diese Berichte XX, 971.

<sup>4)</sup> Edler, diese Berichte XVIII, 630.

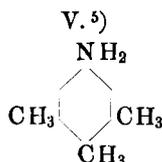
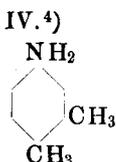
<sup>5)</sup> Diese bisher noch nicht bekannte Base habe ich aus Durol dargestellt und werde dieselbe später genauer beschreiben.

Ortho- und je eine oder zwei Metastellen besetzt. Es war also a priori wahrscheinlich, dass auch andere paramethylirte Amine mit gleichzeitig besetzten Ortho- und Metastellungen Fuchsin liefern würden, aber um das Verhalten para- und gleichzeitig nur metamethylirter Amine vorausszusehen, lagen keine Analogien vor.

Ortho- und zugleich metamethylirte Paratoluidine sind die folgenden:



nur metamethylirte sind



Von diesen fünf Basen war 1882 nur die zweite dargestellt, aber ihrer Constitution nach nicht erforscht.

Meine Versuche haben die oben erörterte Frage ebenfalls zum Abschluss gebracht. Diese Basen liefern alle fünf, mit Anilin, Orthotoluidin oder *v*-Metaxyloidin oxydirt in reichlicher Menge »Fuchsin«.

Es folgt hieraus, dass ein paramethylirtes Amin immer zur Fuchsinbildung geeignet ist, einerlei ob die Metastellungen durch Methyl substituirt sind oder nicht.

Da alle zehn paramethylirten Aniline mit Anilin, Orthotoluidin und *v*-Metaxyloidin zusammen oxydirt Fuchsin liefern, so stellt sich die Zahl der isomeren und homologen Rosaniline auf dreissig, entsprechend der zweiten Hypothese von Rosenstiehl und Gerber (loc. cit. S. 365—367), wenn man nur den Fall in Betracht zieht, wo ein Molekül paramethylirtes Amin mit zwei Molekülen des gleichen Amins der zweiten Kategorie zusammen oxydirt wird. Bedenkt man jedoch, dass man die Oxydation mit zwei verschiedenen Aminen der

1) Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2670.

2) Schaper, Zeitschr. für Chem., N. F. III (1867), 13; Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2680; Hofmann, diese Berichte XV, 2895.

3) Thöl, diese Berichte XVII, 159; Limpach, diese Berichte XXI, 644.

4) Jacobson, diese Berichte XVII, 159; Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2670.

5) Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2681; Limpach, diese Berichte XXI, 643.

zweiten Kategorie (Anilin und Orthotoluidin, Anilin und *v*-Metaxylydin, Orthotoluidin und *v*-Metaxylydin) vornehmen kann, so wird die Zahl der möglichen Isomeren die doppelte. Andererseits sind aber unter diesen letzten dreissig einige, welche entweder untereinander oder mit Verbindungen der ersten dreissig identisch sind, so dass sich die Zahl der möglichen isomeren und homologen Rosaniline schliesslich auf zweiundfünfzig stellt.

Es sind nämlich unter einander identisch die Rosaniline aus folgenden Basen:

1. Metaxylydin + 2 Anilin = Paratoluidin + Orthotoluidin + Anilin.
2. Mesidin + 2 Anilin = Paratoluidin + *v*-Metaxylydin + Anilin.
3. Metaxylydin + Orthotoluidin + Anilin = Paratoluidin + 2 Orthotoluidin.
4. u. 5. Mesidin + Orthotoluidin + Anilin = Metaxylydin + *v*-Metaxylydin + Anilin = Paratoluidin + *v*-Metaxylydin + Orthotoluidin.
6. Mesidin + *v*-Metaxylydin + Anilin = Paratoluidin + 2 *v*-Metaxylydin.
7. Mesidin + 2 Orthotoluidin = Metaxylydin + *v*-Metaxylydin + Orthotoluidin.
8. Mesidin + *v*-Metaxylydin + Orthotoluidin = Metaxylydin + 2 *v*-Metaxylydin.

Ob sich Rosanilin bilden würde wenn ein Amin der ersten Kategorie mit einem Molekül eines Amins der zweiten und einem Molekül eines Amins der dritten Kategorie zusammen oxydirt wird, z. B. Paratoluidin mit Anilin und Metatoluidin, lässt sich nicht voraussehen. Möglich wäre dieses immerhin, denn das so erhaltene Derivat ist existenzfähig, es wäre im speciell angeführten Falle identisch mit demjenigen aus einem Molekül  $\alpha$ -Orthoxylydin und zwei Molekülen Anilin. Die experimentelle Lösung dieses Problems ist aber mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass ich sie bis jetzt nicht in Angriff genommen habe, es würde sich ja natürlich neben dem gesuchten Rosanilin aus Paratoluidin, Anilin und Metatoluidin, Pararosanilin bilden und die Trennung dieser beiden Homologen würde jedenfalls nur möglich sein bei Anwendung grösserer Menge Material als man im Laboratorium verarbeiten kann. Wenn eine derartige Condensation möglich wäre so wäre sie es aber wahrscheinlich nur bei metafreien Aminen der ersten Kategorie, denn aus metamethylirten müsste man zweifach metamethylirte Rosaniline erhalten, die nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen nicht existenzfähig sind.

Die Gesamtzahl der möglichen isomeren und homologen Rosaniline würde also hierdurch nicht verändert werden, nur würden für mehrere derselben neue Bildungsweisen hinzukommen.

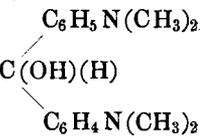
Weshalb in zwei Benzolkernen metamethylirte Rosaniline nicht existiren sollten, lässt sich kaum erklären, Thatsache ist nur, dass sie sich nach den bis jetzt bekannten Methoden nicht erhalten lassen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, die im Vorliegenden erörterten Thatsachen kurz zusammenzufassen.

Alle paramethylirten Aniline: Paratoluidin,  $\alpha$ -Metaxyloidin,  $\alpha$ -Orthoxyloidin, Mesidin, Pseudocumidin, Isocumidin, Cumidin von Nölting und Forel, Isoduridin, Prehnidin, Pentamethylamidobenzol, geben mit zwei Molekülen Anilin, Orthotoluidin oder *v*-Metaxyloidin zusammen oxydirt Fuchsine; sie liefern jedoch kein Fuchsin wenn man sie mit parafreien aber metamethylirten Anilinen: Metatoluidin, Paraxyloidin, *v*-Orthoxyloidin, *s*-Metaxyloidin, Cumidin von Edler, Cumidin von Mayer, krystallisirtes Duridin, zusammen oxydirt.

Caro hat schon vor Jahren gezeigt, dass reines Anilin mit einem Körper erhitzt, welcher im Stande ist den Fundamentalkohlenstoff zu liefern und gleichzeitig oxydierend zu wirken — nämlich Jodoform — Fuchsin liefert. Ich habe die Jodoformreaction mit einer Anzahl der obigen Basen versucht, und — wie vorauszusehen — gefunden, dass Orthotoluidin und *v*-Metaxyloidin ebenfalls einen rothen Farbstoff liefern, während dieses bei Metatoluidin, Paraxyloidin, *v*-Orthoxyloidin, *s*-Metaxyloidin und Edler'schem Cumidin nicht der Fall ist. Aehnlich würden sich natürlich auch die anderen Basen der dritten Kategorie verhalten, welche ich aber aus Mangel an Material noch nicht untersucht habe. Paratoluidin und andere paramethylirte Amine liefern auch nur gelbbraune Farbstoffe, aber keine Fuchsine, was ja auch theoretisch nicht möglich ist.

## 2. Ueber die Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Tetramethyldiamidobenzophenon mit meta-substituirten Aminen.

A. Kern<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren gefunden, dass das von Michler entdeckte Tetramethyldiamidobenzhydrol,  $\text{C}(\text{OH})(\text{H})$   sich mit primären, secundären und tertiären Aminen zu Leukobasen

<sup>1)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. No. 27032. Friedländer, Theerfarbenfabrikation S. 75.

condensirt, welche durch Oxydationsmittel in Farbstoffe der Rosanilin-  
gruppe übergehen. Alle von Kern untersuchten Amine waren Derivate  
des Anilins, des Orthotoluidins und des  $\alpha$ -Naphtylamins, also Basen  
mit freier Para- und Metastellung.

Kern und Caro<sup>1)</sup> stellten bald nacher fest, dass durch Con-  
densation des Tetramethyldiamidobenzophenons mit tertiären und  
einigen secundären Aminen bei Gegenwart von Phosphortri- oder  
-oxychlorid dieselben Farbstoffe erhalten werden können, welche  
aus den Condensationsproducten des Hydrols mit denselben Basen  
durch nachherige Oxydation entstehen.

Basen mit freier Para- und besetzter Metastellung, also Basen  
der dritten Categorie nach Rosenstiehl und Gerber, sind von  
Kern und Caro nicht untersucht worden.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung hinterlegten That-  
sachen geht hervor, dass die Metastellen in einem der drei Benzol-  
kerne des Triamidotriphenylcarbinols durch Methylgruppen besetzt  
sein können, ohne dass deshalb der Farbcharakter beeinträchtigt oder  
sogar stark in der Nuance beeinflusst wird.

Es war also a priori wahrscheinlich, dass Tetramethyldiamido-  
benzhydrol sich mit parafreien metamethylirten Aminen zu farb-  
gebenden Leucoverbindungen condensiren würde, und dass aus dem  
Keton und den tertiären Alkylderivaten jener Basen bei Gegenwart  
von Phosphoroxychlorid direct Farbstoffe entstehen müssten. Der  
Versuch hat diese Voraussetzungen in ganz allgemeiner Weise bestätigt.

Aus sämmtlichen sieben parafreien, metamethylirten Homologen  
des Anilins (Metatoluidin, Paraxylydin, *v*-Orthoxylydin, *s*-Metaxylydin,  
Cumidin von Edler und von Mayer und krystallisirtes Duridin) er-  
hält man mit dem Hydrol leicht und glatt Leucobasen, welche durch  
Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Chloranil blauviolette Farbstoffe  
liefern<sup>2)</sup>.

Die Condensation verläuft wie für das Anilin leicht und glatt,  
indem die salzsauren Salze der Basen und des Hydrols in molecularen  
Mengen in concentrirter Lösung auf dem Wasserbade einige Stunden  
erwärmt werden.

Ebenso glatt condensiren sich die secundären und tertiären meta-  
methylirten Basen; ich habe bis jetzt untersucht: Monomethylmeta-

<sup>1)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. No. 27789. Friedländer,  
Theerfarbenfabrikation S. 80.

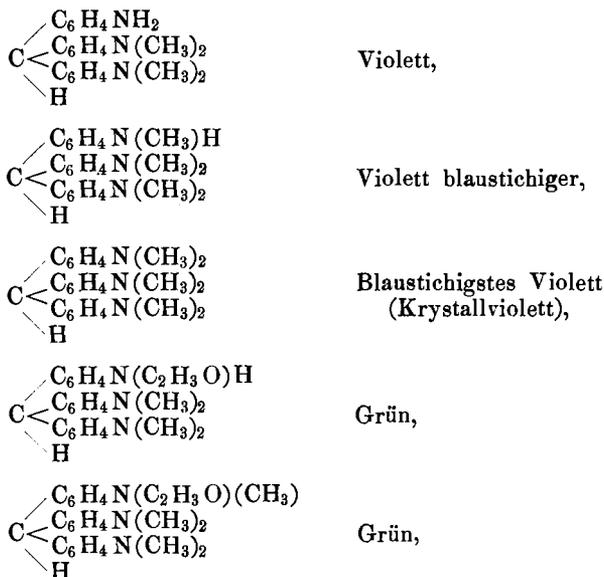
<sup>2)</sup> Es sei noch erwähnt, dass auch das *v*-Metaxylydin mit dem Hydrol  
ganz glatt zu einer Leucoverbindung zusammentritt; so dass die Condensation  
zu Triphenylmethanderivaten für alle Homologen des Anilins mit freier Para-  
stellung durchgeführt ist.

toluidin, Dimethylmetatoluidin, Diäthylmetatoluidin, Diäthylparaxylidin und *v*-Diäthylorthoxyldin.

Die Condensation der zuletzt erwähnten tertiären Basen mit dem Keton bei Gegenwart von Phosphoroxchlorid findet mit derselben Leichtigkeit wie diejenige des Dimethyl- oder Diäthylanilins statt und liefert blaustichige Violetts. Schliesslich bemerke ich noch, dass Meta-Chlor, Brom und Jodanilin sich leicht mit dem Hydrol condensiren, und die so erhaltenen Leucobasen bei der Oxydation violette Farbstoffe liefern, von weniger bläulichem Tone als die Metatoluidinderivate.

### 3. Ueber Chinolyldiphenylmethanfarbstoffe.

E. und O. Fischer <sup>1)</sup> haben gezeigt, dass Tetramethyltriamido-triphenylmethan, wenn es vor der Oxydation acetyliert wird, nicht mehr einen violetten, sondern einen grünen Farbstoff liefert, während die Substitution der Wasserstoffatome der dritten Amidogruppe durch Alkoholradicale die violette Nuance nur mehr bläut. Es geben nämlich bei der Oxydation:



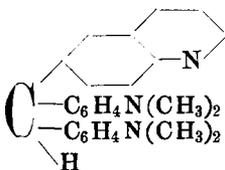
vorausgesetzt, dass alle drei Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff in para stehen. Ist die Amidogruppe in meta oder ortho, so ist auch schon der primitive Farbstoff grün.

Aufhebung der Basicität der dritten Amidogruppe durch Acetylierung führt also den violetten Farbstoff wieder in einen grünen über,

<sup>1)</sup> E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 801 und XIV, 2526.

ebenso wie die Addition von Chlormethyl zu einer dimethylierten Amidogruppe (Methylgrün).

Es schien mir von einigem Interesse zu untersuchen wie sich Tetramethyltriamidotriphenylmethan verhalten würde, in welchem die Amidogruppe mittelst der Skraup'schen Reaction in Chinolingruppe übergeführt wäre, wodurch der basische Charakter nicht abgeschwächt, sondern eher verstärkt wird. Der gewünschte Körper



lässt sich leicht nach der erwähnten Methode erhalten; er liefert bei der Oxydation einen bläulich grünen Farbstoff, welcher ausserordentlich lichtunbeständig ist, also kein technisches Interesse besitzt.

Die Chinolytirung — es sei mir gestattet der Kürze wegen diesen Ausdruck zu gebrauchen — der Amidogruppe hat also denselben Einfluss auf die Nüance des Farbstoffes wie die Acetytirung. Ob der auf diesem Wege erhaltene Farbstoff mit dem Chinolingrün der Badischen Anilin- und Sodafabrik <sup>1)</sup> aus Tetramethyldiamidobenzophenon, Chinolin und Phosphoroxchlorid identisch oder nur isomer ist, werde ich noch untersuchen.

Auch das isomere Tetramethyltriamidotriphenylmethan, aus der Leukobase des Metanitrobittermandelöls durch Reduction erhalten, giebt nach der Skraup'schen Methode behandelt ein Chinolinderivat, welches ebenfalls bei der Oxydation einen grünen Farbstoff liefert.

Mülhausen, i./E. Chemie-Schule.

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 27789. Friedlaender, S. 84.