

Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol.-Gew. phenylisocrotonsaures Natrium entsteht das Phenyl-isocrotonsäureanhydrid, das aus Benzol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 120—121° krystallisirt.

$C_{20}H_{18}O_3$. Ber. C 78.40, H 5.92.

Gef. » 78.26, » 6.22.

Die benzolische Lösung des Anhydrids, wie sie bei seiner (in Benzollösung vorgenommenen) Darstellung direct resultirt, wird mit einem Ueberschuss von Anilin erwärmt, und nach dem Abdestilliren des Benzols das rückständige Gemisch von Anilid, Anilin und Phenylisocrotonsäure in geeigneter Weise getrennt. Das Phenylisocrotonsäureanilid krystallisirt aus Benzol-Petroläther in kleinen, weisslichen Schüppchen vom Schmp. 89—90°.

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 80.96, H 6.37, N 5.92.

Gef. » 80.89, » 6.62, » 6.45.

Bei der Einwirkung von Brom auf das Phenylisocrotonsäureanilid in Eisessiglösung hofften wir zu einem Phenyl- β , γ -dibrombuttersäureanilid zu gelangen — aber wenn dasselbe auch intermediär entsteht, so ist es doch nicht zu fassen, da es schon bei 0° in der Lösung Bromwasserstoff abspaltet und dadurch verseift wird, sodass lediglich Anilinbromhydrat auskrystallisirt.

Das Phenyl-isocrotonsäure-*p*-toluidid, in derselben Art dargestellt wie das Anilid, bildet weisse, glänzende Blättchen aus Benzol-Petroläther und schmilzt bei 149°.

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. C 81.22, H 6.82, N 5.59.

Gef. » 81.17, » 6.99, » 5.69.

Basel, April 1904. Universitätslaboratorium I.

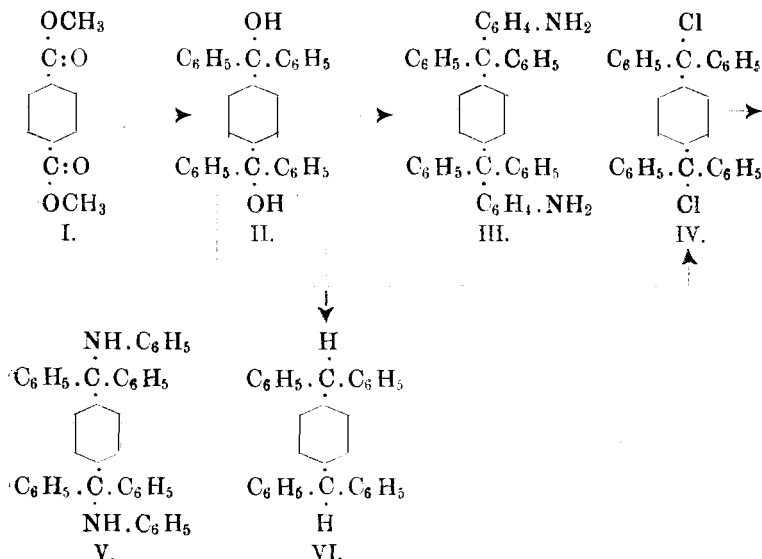
298. Fritz Ullmann und Carl Schlaepfer: Ueber Derivate des Hexaphenyl-*p*-xylols.

[5. Mittheilung in der Triphenylmethanreihe.]

(Eingegangen am 28. April 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Colman.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass das aus Terephtalsäuremethylester (Formel I) und Phenylmagnesiumbromid entstehende Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol (Formel II) sich leicht mit aromatischen Aminen condensirt unter Bildung von Derivaten des Hexaphenyl-*p*-xylols. Unter Verwendung von Anilin entsteht z. B. das Diaminohexaphenyl-*p*-xylol (Formel III). Führt man das Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol durch Behandeln mit gasförmiger Salzsäure zuerst in Tetraphenyl-

p-xylylenchlorid (Formel IV) über, so reagiert diese Verbindung mit Anilin unter Bildung von Tetraphenyl-*p*-xylyl-anilin (Formel V). Durch Reduction des Glykols bildet sich das Tetraphenyl-*p*-xylyl (Formel VI).



Das Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol verhält sich also in vorstehenden Reactionen dem Triphenylcarbinol¹⁾, sowie dem Biphenylenphenylcarbinol²⁾ analog.

Wir haben ferner Methyldiphenylcarbinol, sowie das aus Benzil und Bromphenylmagnesium leicht darstellbare Benzpinakon auf ihre Fähigkeit hin geprüft, sich mit aromatischen Basen in gleicher Weise zu condensiren. Wie sich gezeigt hat, reagiert Methyldiphenylcarbinol unter den gleichen Bedingungen nicht mit salzsaurem Anilin, und Benzpinakon wurde lediglich in Benzpinakolin verwandelt. Es hat also den Anschein, als ob nur rein aromatische Carbinole durch Erhitzen mit den salzsauren Salzen aromatischer Basen in essigsaurer Lösung sich condensiren lassen.

Experimenteller Theil³⁾.

Für die Darstellung des Terephtalsäuredimethylesters ist es nichtnothwendig, vom Säurechlorid auszugehen, sondern man erhitzt 50g

¹⁾ F. Ullmann und A. Münzhuber, diese Berichte 36, 404 [1903].

²⁾ F. Ullmann und R. v. Wurstemberger, diese Berichte 37, 73 [1904].

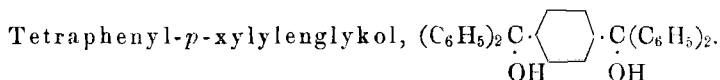
³⁾ Auszug aus der an der Universität Basel eingereichten Dissertation des Hrn. C. Schlaepfer.

Terephtalsäure, 250 g Methylalkohol und 50 g concentrirte Schwefelsäure unter Rückfluss zum Sieden. Nach einigen Stunden ist bereits der grösste Theil der Säure in Lösung gegangen, und nach weiterem 18—20-stündigem Erhitzen ist die Esterificirung beendigt. Der gebildete Terephtalsäuredimethylester scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in grossen Nadeln aus, die durch Behandeln mit Sodaauslösung von Spuren anhaftender Säure befreit werden (45.8 g). Zu seiner völligen Reinigung krystallisirt man ihn zweckmässig aus Benzol um.

0.1657 g Sbst.: 0.3760 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.85, H 5.15.

Gef. » 61.88, » 5.15.

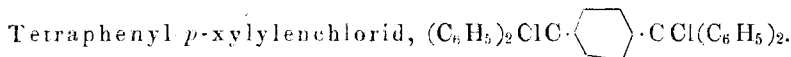


10 g fein gepulverter Terephtalsäuredimethylester werden in kleinen Portionen in eine aus 45 g Brombenzol, 5.4 g Magnesium und 100 g Aether bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung eingetragen, 50 g Aether hinzugefügt und unter Rückfluss erhitzt. Nach einer bis ein und einhalb Stunden ist die Reaction vollendet; man giebt den gelb gefärbten, breiigen Kolbeninhalt auf Eis, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und treibt die flüchtigen Bestandtheile mit Wasserdampf ab. Der Rückstand (25 g), welcher etwas Biphenyl enthält, wird mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält hierbei das Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol als weisses Krystallpulver, das bei 169° schmilzt¹⁾. Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin. Benzol und Alkohol lösen es schwierig bei gewöhnlicher Temperatur, leicht in der Siedehitze auf. Die Lösung in Eisessig ist schwach gelb gefärbt.

0.1406 g Sbst.: 0.4476 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 86.88, H 5.88.

Gef. » 86.82, » 5.97.



Das Chlorid entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man 1 g Tetraphenylxylylenglykol in 20 ccm Benzol löst und in die siedende Flüssig-

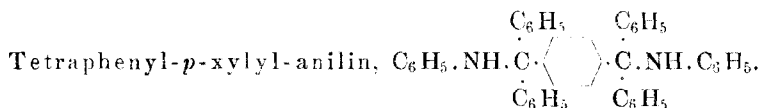
¹⁾ J. Thiele und H. Balhorn (S. 1463) haben, wie wir aus dem soeben eingetroffenen Heft dieser Berichte erschen, die gleiche Substanz dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol den Aether erhalten. Derselbe unterscheidet sich bei der Analyse nur durch seinen höheren Wasserstoffgehalt von dem Glykol.

keit trockne, gasförmige Salzsäure einleitet. Alsbald scheiden sich aus der schwach gelben Flüssigkeit weisse Krystallnadeln aus, deren Menge beim Erkalten der Lösung zunimmt (0.9 g). Dieselben gaben bei der Analyse direct richtige Zahlen.

0.2470 g Sbst.: 0.1482 g AgCl.

$C_{32}H_{24}Cl_2$. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 14.83.

Das Chlorid schmilzt bei 247°; es ist sehr schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzol. Siedendes Xylol löst dagegen reichliche Mengen auf, die Lösung ist ganz wenig gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit orangegelber Farbe unter Entwicklung von Salzsäure.

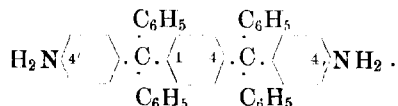


Erhitzt man eine Lösung von 2 g Tetraphenyl-*p*-xylylenchlorid in 60 ccm Benzol und fügt 1 g frisch destillirtes Anilin hinzu, so scheidet sich alsbald salzsaures Anilin aus; nach vierstündigem Erhitzen saugt man das Salz ab (0.77 g) und engt die Benzollösung ein. Hierbei scheiden sich 2.4 g Tetraphenylxylylanilin aus, die nochmals aus Benzol umkrystallisirt werden. Man erhält das Anilid hierbei in sehr kleinen, weissen, ausserordentlich schwer filtrirbaren Krystallblättchen, die bei 225° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether und werden von siedendem Eisessig und Benzol gelöst.

0.1280 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 5.7 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{44}H_{36}N_2$. Ber. C 89.19, H 6.08, N 4.73.
Gef. » 89.40, » 6.35, » 4.85.

4',4'-Diaminohexaphenyl-*p*-xylol
[1.4-Phenylen-bis-(4'-aminotriphenylmethyl)].



Vorstehende, mit der soeben beschriebenen isomere Verbindung, bildet sich in Form ihres salzsauren Salzes, wenn man 2 g Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol in der 10-fachen Menge Eisessig löst, 4 g salzsaures Anilin hinzufügt und unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbt sich schwach violett, und alsbald beginnt die Ausscheidung des Condensationsproductes, dessen Menge rasch zunimmt. Dasselbe wird heiss abgesaugt mit etwas siedendem Eisessig und dann mit Aether,

behufs Entfernung des Farbstoffes gewaschen und getrocknet (1.55 g). Für die Analyse wurde es zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Es scheint sich hierbei theilweise in die Base verwandelt zu haben, da die Chlorbestimmung etwas zu niedere Resultate ergab.

0.2560 g Sbst.: 0.0989 g AgCl.

$C_{44}H_{38}N_2Cl_2$. Ber. Cl 10.67. Gef. Cl 9.56.

Das Chlorhydrat ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, wird dagegen von siedendem Alkohol gelöst. Es schmilzt gegen 355° .

Beim Kochen des Salzes mit verdünntem Alkohol und etwas Ammoniak wird es in die Base übergeführt. Dieselbe bildet ein weisses, undeutlich krystallisirtes Pulver, das bei 358° schmilzt. Es ist unlöslich in Aether und Ligroin; Alkohol, Benzol und Toluol lösen es schwer, Xylol etwas leichter in der Siedehitze auf.

0.1300 g Sbst.: 0.4248 g CO_2 , 0.0713 g H_2O . — 0.1859 g Sbst.: 7.8 ccm N (23° , 724 mm).

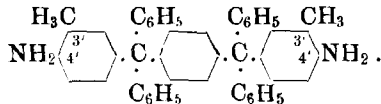
$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. C 89.19, H 6.08, N 4.73.
Gef. » 89.12, » 6.09, » 4.51.

Das 4'.4'-Diacetaminohexaphenyl-*p*-xylol bildet sich leicht beim Kochen einer Lösung von 1 g salzsaurem Diaminohexaphenyl-*p*-xylol in der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat. Durch Zusatz von Wasser zerstört man das überschüssige Essigsäureanhydrid, wobei sich gleichzeitig das Acetylderivat ausscheidet, das hierauf nochmals aus Xylol krystallisirt wird (1.2 g). Es schmilzt bei 231° und löst sich schwer und nur in der Siedehitze in Eisessig, Toluol und Xylol auf.

0.2032 g Sbst.: 7.2 ccm N (19° , 736 mm).

$C_{48}H_{40}O_2N_2$. Ber. N 4.14. Gef. N 3.94.

4'.4'-Diamino-3'.3'-ditolyl-tetraphenyl-*p*-xylol,



Die Ausbeuten bei der Herstellung dieser Verbindung sind weniger befriedigend als bei der mit Anilin ausgeführten Condensation.

Erhitzt man eine Lösung von 1 g Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol in 10 ccm Eisessig mit 2 g salzsaurem *o*-Toluidin, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst schwach grün und dann dunkelbraun. Nach 5-stündigem Erhitzen ist die Condensation beendet, und es krystallisiren aus der Lösung nach längerem Stehen glänzende Nadeln aus, die gegen 250° schmelzen und zu ihrer völligen Reinigung aus Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, umkrystallisirt werden.

Das Chlorhydrat des Diaminoditolyltetraphenyl-*p*-xylols schmilzt bei 259°, ist in Wasser unlöslich und wird von siedendem Alkohol gelöst.

0.2547 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

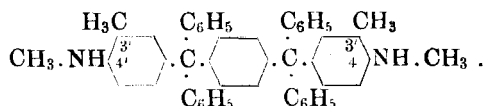
$C_{46}H_{49}N_2Cl_2$. Ber. Cl 10.24. Gef. Cl 9.75.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des Salzes etwas Ammoniak hinzu, so scheidet sich die Base in weissen Flocken aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Xylol bei 277° schmilzt. Sie ist schwer löslich in siedendem Alkohol, wird von Benzol, Xylol und Eisessig gut in der Siedehitze gelöst.

0.1224 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.1197 g Sbst.: 4.6 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{46}H_{40}N_2$. Ber. C 89.00, H 6.45, N 4.52.
Gef. » 88.99, » 6.44, » 4.29.

4'.4'-Dimethylamino-3'.3'-ditolyl-tetraphenyl-*p*-xylol,

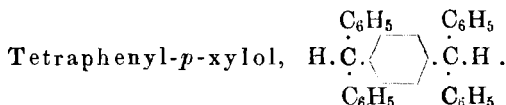


2 g Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol, 4 g Monomethyl-*o*-toluidin und 10 g Eisessig werden zum Sieden erhitzt und 4 ccm concentrirter Salzsäure zur Lösung hinzugefügt. Das sich zuerst ausscheidende Product geht allmählich wieder in Lösung, und nach 4 Stunden ist die Reaction beendet. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt das als sehr feinpulvriges Niederschlag ausgeschiedene Condensationsproduct (2.7 g) ab, löst es nach dem Trocknen in siedendem Anilin und fällt es mit Alkohol wieder aus.

Das Dimethylaminoditolyltetraphenyl-*p*-xylol bildet ein weisses, bei 287° schmelzendes Pulver, das sich nicht in Alkohol und Aether löst, von siedendem Benzol und Toluol aufgenommen wird.

0.1470 g Sbst.: 0.4792 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{48}H_{44}N_2$. Ber. C 88.89, H 6.79, N 4.32.
Gef. » 88.91, » 6.99, » 4.79.



Die Darstellung dieses schönen Kohlenwasserstoffes gelingt sehr leicht durch Reduction des Tetraphenyl-*p*-xylylenglykols.

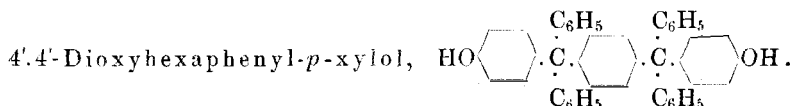
3 g Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol werden in 60 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, 6 g Zinkstaub eingetragen und während 2½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Man saugt dann heiss von unangegriffenem Zinkstaub und ausgeschiedenem Zinkacetat ab und wäscht mit siedendem Eisessig nach. Beim Erkalten scheidet sich aus der essigsäuren Lösung das Tetraphenyl-*p*-xylol in kleinen, glänzenden, fast farblosen Nadeln ab, die filtrirt und durch Auskochen mit Wasser von Spuren von Zinkacetat befreit werden (2.2 g = 82 pCt. der Theorie).

Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man den Kohlenwasserstoff in völlig weissen Nadeln, die bei 172° schmelzen. Sie sind sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Eisessig löst in der Kälte wenig, dagegen reichliche Mengen bei Siedehitze auf. In Aether, Benzol, Toluol ist die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff nicht und wird auch davon nicht gefärbt.

0.1351 g Sbst.: 0.4629 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₂₂H₂₆. Ber. C 93.66, H 6.34.

Gef. » 93.45, » 6.49.



Dasselbe wurde im wesentlichen nach der von A. von Baeyer und V. Villiger¹⁾ für das Oxytetraphenylmethan angegebenen Methode dargestellt.

2 g Tetraphenyl-*p*-xylylenglykol und 12 g Phenol werden in 60 g Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einem Gemisch von 10 g concentrirter Schwefelsäure und 10 g Eisessig versetzt. Aus der gelben Lösung hat sich nach 48 Stunden ein weisser, pulveriger Niederschlag ausgeschieden, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol krystallisirt wird. Man erhält das *p*'-Dioxytetraphenyl-*p*-xylol in Gestalt farbloser, kleiner Prismen, die bei 304° schmelzen, fast unlöslich in Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur in Aether löslich sind und gut von Eisessig und Benzol in der Siedehitze gelöst werden.

0.1390 g Sbst.: 0.4534 g CO₂, 0.0714 g H₂O.

C₄₄H₃₄O₂. Ber. C 88.89, H 5.72.

Gef. » 88.96, » 5.71.

Es gelang uns nicht, nach derselben Methode Salicylsäure zu condensiren. Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf phenylirte

¹⁾ Diese Berichte 35, 3018 [1902].

Xanthidrole ausgedehnt werden. Das aus Xanthon und Bromphenylmagnesium entstehende, bei 158° schmelzende Carbinol scheint sich in normaler Weise mit Anilin zu einem Aminodiphenylxanthen condensiren zu lassen.

Genf, April 1904. Universitätslaboratorium.

299. A. Miethe und G. Book

Ueber die Constitution der Cyanin-Farbstoffe.

(Eingegangen am 27. April 1904.)

Da die Cyanin-Farbstoffe in letzter Zeit für die Photochemie und speciell für die Photographie in natürlichen Farben von grosser Bedeutung geworden sind, schien es nicht ohne Interesse, die Constitution dieser schon seit so langer Zeit bekannten Farbstoffklasse aufzuklären.

Zum Ausgangspunkt unserer Arbeit machten wir den von Spalteholz¹⁾ dargestellten Körper, den man aus einem Gemisch von Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid erhält und den Hoogewerff und van Dorp²⁾ »Diäthylisocyanin« genannt haben. Auf Vorschlag des Einen von uns soll derselbe im Folgenden der Kürze wegen als »Aethylroth« bezeichnet werden. An demselben und seinen Homologen wurde von Einem von uns und Dr. A. Traube die wichtige Eigenschaft der Chinolin-Chinaldincyanine entdeckt, Bromsilbergelatine für das Spectrum innerhalb des Bereichs der violetten bis orangerothern Strahlen (350—650) empfindlich zu machen, ein Effect, der bis dahin nur unvollkommen durch Farbstoffgemische erzielt werden konnte³⁾.

Sowohl Spalteholz, wie Hoogewerff und van Dorp geben an, dass man für die Darstellung des Aethylroths 2 Mol. Chinolinäthyljodid und 1 Mol. Chinaldinäthyljodid in Reaction treten lassen soll, und glaubten wir daraus schliessen zu können, dass dann der Farbstoff durch das Zusammentreten dreier Chinolinkerne entstehen müsste. Ferner wollten wir auch in Erfahrung bringen, ob bei der Darstellung des in Frage stehenden Farbstoffes durch Aenderung der in Reaction tretenden Substanzmengen das Chinolin völlig durch das Chinaldin ersetzt werden könnte, und bis zu welchem Grade dieser Ersatz möglich war; um dies zu ergründen, haben wir gegeneinander in vier Versuchen einwirken lassen:

¹⁾ Diese Berichte 16, 1851 [1883].

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 346.

³⁾ Deutsches Reichspatent Nr. 142926; Chem. Industrie Nr. 3 [1903].