

433. Otto Fischer und Fritz Römer: Notizen über Dimethylanilin-phthalein und ähnliche basische Phthaleine.

[Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. Juli 1909.)

In der neueren Zeit haben die von A. Baeyer entdeckten Phthaleine eine intensive Bearbeitung namentlich auch mit Rücksicht auf die Farbprobleme gefunden, während die basischen Analoga der Phenolphthaleine weniger in den Vordergrund der Untersuchungen gezogen wurden, obschon letztere auch schon manches Interessante bieten. Das erste bekannt gewordene basische Analogon des Phenolphthaleins ist das von dem einen von uns vor 33 Jahren entdeckte Dimethylanilin-phthalein¹⁾, das einige Jahre später näher untersucht wurde.

Nachgewiesen wurde damals, daß bei der Reduktion daraus eine Leukomalachitgrün-*o*-carbonsäure entsteht, die durch Abspalten von Kohlensäure Tetramethyldiamino-triphenylmethan liefert. Dadurch war bewiesen, daß die beiden Aminreste die Parastellung besetzen. Dem Dimethylanilin-phthalein folgte bald das von A. Baeyer gewonnene Diamido-phthalophenon (Anilin-phthalein)²⁾, das ebenfalls die beiden Aminogruppen in der Parastellung besitzt, da es in Phenolphthalein übergeführt werden konnte. Wir konnten dies noch weiter dadurch bestätigen, daß das Diamidoprodukt beim Methylieren mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung (unter Druck bei 110°) dasselbe Jodmethylat liefert wie das Dimethylanilin-phthalein. Das letztere ist seit den Arbeiten von A. Haller und Guyot³⁾ aus der *p*-Dimethylaminobenzoyl-benzoesäure bequemer zugänglich geworden als früher. Man kann sich dieser Methode auch bedienen, um die gemischt basisch-sauren Phthaleine darzustellen, die bei Einwirkung der Dimethylaminobenzoyl-benzoesäure auf Phenole gebildet werden.

Mit Rücksicht darauf, daß neuerdings die Bearbeitung des Dimethylanilin-phthaleins auch von Hrn. K. Green⁴⁾ wieder in Angriff genommen wurde, wollen wir hier einige Notizen mitteilen, die wir über diese basischen Phthaleine gesammelt haben.

Dimethylanilin-phthalein. Stellt man diese Substanz nach dem alten Verfahren aus Phthalsäureanhydrid, Dimethylanilin und

¹⁾ Diese Berichte **9**, 1753 [1876]; Ann. d. Chem. **206**, 92 [1881].

²⁾ Ann. d. Chem. **202**, 66 [1880].

³⁾ Bull. soc. chim. **25**, 168, 200, 318.

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. **24**, 206 [1909].

Chlorzink dar, so erhält man eine schön blaugrüne Schmelze, die aber durch Wasser wieder farblos wird. Es lag nach den neueren Versuchen nahe, diese Färbung einer teilweisen Umlagerung der Lacton-Modifikation in die chinoide Form, d. h. in die labile Malachitgrün-o-carbonsäure, zuzuschreiben. In der Tat wird das Dimethylanilinphthalein durch eine ganze Menge Reagenzien grünlichblau, so außer durch Chlorzink, auch, wie A. Green gefunden hat, durch eine kleine Quantität Salzsäure oder durch Ameisensäure. Dem können wir zufügen, daß Eisessig in der Wärme, ferner Phenol und Kresole, sowie 1.2.4-Dinitrophenol sehr schön die blaue Modifikation geben. Alle diese Färbungen verschwinden wieder durch Verdünnen mit Wasser. Beständig sind aber die Ester, die auch sehr schön grünstichig-blau färben. Diese Färbung hält sich auch am Licht fast so gut wie die Malachitgrün-Färbungen, ist aber sehr unbeständig gegen Alkalien (Seifen) und Mineralsäuren. Solche Ester sind zuerst durch ein Patent von Gillard, Monet und Cartier (s. Friedländer V, 214) bekannt geworden. Sie ätherifizierten die Leukocarbonsäure und oxydierten diese Substanz zum Farbstoff, wobei sie ihn als dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver erhielten. Analysen wurden nicht bekannt, doch erwähnen die Patentinhaber die Beständigkeit der Farbstoffe. Haller und Guyot, die ähnlich verfahren, erhielten nur unbeständige Körper, während A. Green (l. c.) wieder beständige Farbstoffe erhielt.

Wir verfahren zur Darstellung dieser beständigen chinoiden Ester nach zwei Methoden. Erhitzt man 2 g Dimethylanilinphthalein, 10 g trocknes Chlorzink und 10 ccm Methylalkohol unter Druck 5—8 Stunden auf 120—125° so erhält man eine tief dunkelblaue Schmelze, aus der sich nach dem Verdünnen mit Methylalkohol nach 1—2 Tagen das unveränderte Phthalein abscheidet (ca. $\frac{2}{3}$ der angewandten Substanz). Die Mutterlauge enthält das sehr leicht lösliche Chlorzinkdoppelsalz der blauen Verbindung. Man versetzte nun unter Erwärmen mit einer alkoholischen Natriumpikratlösung im Überschuß und fügte etwas Wasser zu, wobei sich das Pikrat als dunkelbronzeglänzende harzige Masse abschied. Sie wurde mit Wasser gewaschen und darauf mit Methylalkohol gekocht, wobei die Substanz krystallinisch wird und nach und nach in Lösung geht. Beim Erkalten erhielten wir prachtvolle, messingglänzende, derbe oder säulenförmige Krystalle, die zur Analyse nochmals aus siedendem Xylol umkrystallisiert wurden, wobei wir dunkelolivgrüne Blättchen gewannen.

0.1093 g Subst. (bei 130° getrocknet): 0.2416 g CO₂, 0.0461 g H₂O. —
0.0909 g Subst.: 9.4 ccm N (19°, 740 mm).

C₂₁H₂₉N₅O₉. Ber. C 60.4, H 4.8, N 11.3.

Gef. » 60.2, » 4.7, » 11.5.

Dieses Monopikrat ist in Holzgeist, Alkohol, Benzol, Xylol schwer löslich mit grünblauer Farbe, die durch Zusatz von kalter Mineralsäure verschwindet, beim Zusatz von Natriumacetat aber wieder erscheint. Erwärmt man aber einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade, oder kocht man mit alkoholischer Kalilauge, so tritt Verseifung ein, und es läßt sich dann mit Leichtigkeit das farblose Dimethylanilinphthalein vom Schmp. 192° (aus Benzol-Methylalkohol) regenerieren. Dadurch ist nachgewiesen, daß obige Substanz das Monopikrat des Malachitgrün-*o*-carbonsäuremethylesters ist.

Die Umwandlung in den chinoiden Ester ist aber nie vollständig nach diesem Verfahren, es bildet sich ein Gleichgewicht, weshalb immer beide Verbindungen, das Lacton und das Chinoid neben einander vorhanden sind. Weit bequemer stellt man den Ester nach einer andern Methode dar: 2 g *p*-Dimethylaminobenzophenon-*o*-carbonsäuremethylester werden mit 4 g Dimethylanilin und ca. 4 g Phosphoroxchlorid 1—1½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die tiefblaue Masse wurde in eine eiskalte Mischung von 750 ccm Wasser und 100 ccm Methylalkohol langsam eingetragen und nach einiger Zeit mit 5—6 g Chlorzink in wäßriger Lösung versetzt und nun der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Die bronzeglänzende, bald fest werdende Masse nahm man mit Methylalkohol auf und fällte das Pikrat mit Natriumpikrat. Dies wurde aus konzentriertem Holzgeist in prachtvollen, messingglänzenden Krystallen in vorzüglicher Ausbeute gewonnen.

0.0941 g Sbst.: 9.8 ccm N (19° , 741 mm).

$C_{31}H_{29}N_5O_9$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.6.

Ähnliche Umlagerungen wie das Dimethylanilinphthalein gibt auch das Anilin-phthalein (Diamino-phthalophenon). Baeyer erwähnt bereits dessen Rotviolettfröbung in Eisessig. Konzentrierte alkoholische Chlorzinklösung gibt ebenfalls eine intensive violettrote Fröbung, auch eine Spur alkoholischer Salzsäure fröbt rot, Phenol aber nur sehr schwach.

Weiterhin erschien es uns von Interesse, ähnlich konstituierte Phthaleine auf ihre chinoiden Formen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden einige Phenole mit *p*-Dimethylaminobenzophenon-*o*-carbonsäure kondensiert, wobei Schwefelsäure von 73—80% Gehalt an H_2SO_4 verwendet wurde. Die Substanzen krystallisieren wie so viele Triphenylmethanderivate meist mit Krystallbenzol. Die basischen Eigenschaften sind nur sehr schwach entwickelt, in Alkalien aber lösen sie sich mit roter bis blauvioletter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure gelbbrot bis rot.

Dimethylanilin-guajacol-phthalein. 20 g *p*-Dimethylamino-benzophenoncarbonsäure wurden mit 10 g Guajacol und 150 ccm 73-proz. Schwefelsäure bis zur Lösung gelinde erwärmt und dann etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in Eiswasser schieden sich amorphe, etwas rötlich gefärbte Flocken ab, die nach gutem Auswaschen über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden; dann nahm man mit Benzol auf, kochte mit Tierkohle und erhielt aus der konzentrierten farblosen Lösung schöne, glasglänzende, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 172—173°. Ausbeute 65—70 %.

0.1603 g Subst. (bei 130° getrocknet): 0.4305 g CO₂, 0.0783 g H₂O.

C₂₃H₂₁NO₄. Ber. C 73.6, H 5.6.

Gef. » 73.2, » 5.6.

Die Lösung in Alkalien ist rotviolett. Die Färbung wird durch Zusatz von Säuren aufgehoben. Mit konzentrierter alkoholischer Chlorzinklösung erwärmt, erhält man eine prachtvoll rotviolette Färbung der chinoiden Form. Mit Phenol ist die Färbung schwach, stärker durch alkoholische Salzsäure, der man etwas Phosphoroxchlorid zugefügt hat. Eine aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 155—156° krystallisierende, alkaliumlösliche Benzoylverbindung erhielten wir bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Pyridinlösung des Phthaleins:

Dimethylanilin-benzoylguajacol-phthalein = C₃₀H₂₅NO₅.

0.1569 g Subst. (bei 130° getrocknet): 0.4283 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.0924 g Subst.: 2.6 ccm N (22°, 736 mm).

Ber. C 74.5, H 5.3, N 2.9.

Gef. » 74.3, » 5.3, » 3.1.

Dimethylanilin-phenol-phthalein. Dieses wird auf dieselbe Weise wie das oben beschriebene Produkt aus Dimethylamino-benzophenoncarbonsäure, Phenol und 80-proz. Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisiert aus Benzol in undeutlich ausgebildeten Krystallen, die sich am Licht rosa färben und bei 122—123° schmelzen.

0.0945 g Subst. (lufttrocken): 0.2758 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₂H₁₉NO₃ + C₆H₆. Ber. C 79.4, H 5.9.

Gef. » 79.5, » 5.8.

Die Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge rotviolett, ebenso in heißer, alkoholischer, konzentrierter Chlorzinklösung.

Dimethylanilin-brenzcatechin-phthalein. Nach demselben Rezept wie die beiden obigen Phthaleine gewonnen, stellt diese Substanz aus Benzol farblose, kurze Säulen vom Schmp. 135° dar, die sich in Natronlauge violettrot auflösen; diese Färbung wird durch starkes Verdünnen mit Wasser mehr blau. Mit alkoholischem Chlorzink entsteht blaurote Färbung.

0.1437 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.4021 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₂₂H₁₉NO₄ + C₆H₆. Ber. C 76.5, H 5.7.

Gef. » 76.3, » 5.9.

Das Dimethylanilin-*o*-kresol-phthalein zeigt analoges Verhalten, wie das entsprechende, oben beschriebene Phenolderivat, schmilzt aus Benzol bei 110–112° und krystallisiert in farblosen Blättchen.

0.2542 g Sbst. (exsiccator trocken): 8.2 ccm N (20°, 742 mm).

C₂₃H₂₁NO₃ + C₆H₆. Ber. N 3.2. Gef. N 3.6.

434. A. Bacovescu: Über die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Anilin¹⁾.

[Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Bukarester Universität.]
(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Wohl²⁾ hat zuerst beobachtet, daß beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Kaliumhydroxyd auf 60° Orthonitrophenolkalium



in einer Ausbeute von etwa 60% entsteht.

Wohl und Aue³⁾ haben später bei Anwendung dieses Verfahrens aus einem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol als Haupt-

bestandteil Azoxybenzol, C₆H₅.N $\begin{matrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{matrix}$ N.C₆H₅, erhalten.

Beide Reaktionen vollziehen sich bei Luftabschluß.

Kürzlich habe ich bemerkt, daß farbloses, frisch destilliertes Anilin, mit gepulvertem Kaliumhydroxyd innig vermischt, sich schwach erwärmt und infolge der eingetretenen Reaktion sich braunrosa färbt.

Durch wiederholte Versuche habe ich festgestellt, daß das Maximum der Reaktion dann stattfindet, wenn man auf 1 Tl. Anilin 12 Tle. Ätzkali nimmt; in diesem Falle beträgt die Ausbeute etwas mehr als 80% von der angewandten Anilinnenge.

10 g farbloses, frisch destilliertes Anilin wurden innig mit 120 g Ätzkali, in kleinen Anteilen von ca. 10 g zugesetzt, vermischt; die braunrosa Mischung wurde 3 Stunden sich selbst überlassen, sodann mit Wasser behandelt und mit Äther ausgezogen.

¹⁾ Vortrag, gehalten in der »Societatea de Stiinte« zu Bukarest, am 11. Mai 1909.

²⁾ Diese Berichte **32**, 3486 [1899]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 2442 [1901].