

172. Mario Mayer: Über einige Chlorderivate der Diphenyl- und Triphenyl-methan-Basen.

(Eingegangen am 26. März 1914.)

Bekanntlich verbinden sich die einfach substituierten Chloraniline mit Formaldehyd unter Bildung von Basen, die eingehend von Bischoff und Reinfeld¹⁾ untersucht worden sind. Es fehlte dagegen bis jetzt irgend welche Bemerkung darüber, ob diese Abkömmlinge noch fähig sind, sich in Diphenylmethan-Derivate zu verwandeln, und welche Farbstoffe sich noch von diesen Chlorsubstitutionsprodukten erhalten lassen.

o-Chlor-anilin und Formaldehyd. Synthese eines kern-substituierten Chlor-fuchsins.

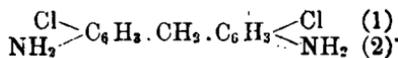
Wenn man *o*-Chloranilin mit wäßriger 40-prozentiger Lösung von Formaldehyd einige Zeit lang tüchtig schüttelt, so scheidet sich unter Wärmebildung eine teigige Masse ab, die, über Chlorcalcium getrocknet, bei 187° unscharf schmilzt. Der trockne Stoff krystallisiert sehr leicht aus siedendem Benzol: es entsteht ein Brei sehr feiner Krystalle, die umkrystallisiert den konstanten Schmelzpunkt von 210° zeigen; später scheiden sich ziemlich dicke Prismen ab, die ganz scharf bei 84° schmelzen. Die Ausbeute an letzteren Krystallen ist reichlich, die des höher schmelzenden Produktes ziemlich gering.

Bischoff und Reinfeld (loc. cit.) erhielten aus der alkoholischen Lösung des Chloranilins mit Formaldehyd ausschließlich die bei 84° schmelzende Verbindung und schreiben ihr ohne weiteres die Konstitution einer sekundären Base zu:



was mit der Elementaranalyse der Verbindung im Einklange steht.

Wird die sekundäre Base mit überschüssiger Salzsäure und salzsaurem *o*-Chlor-anilin im Wasserbade behandelt, so löst sich alles zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit. Beim Abkühlen krystallisiert das salzsaure *o*-Dichlor-diamino-diphenylmethan aus, es liefert mit Ammoniak die freie Base. Aus Alkohol krystallisiert diese in feinen, bei 110° schmelzbaren Schuppen, die bei der Elementaranalyse die für die Diphenylmethan-Base richtigen Werte zeigen:

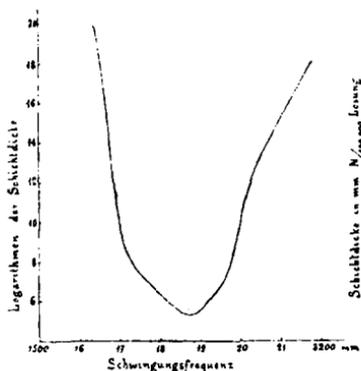


$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$ (267). Ber. N 10.5. Gef. N 10.7.

¹⁾ B. 36, 41 [1903].

Diese Verbindung eignet sich vorzüglich zur Darstellung eines Chlor-fuchsins. Ein trocknes Gemisch von 1 g Base, 2,5 g salzsaurem *o*-Chlor-anilin nebst einer Spur Nitrotoluol und Eisenchlorür, bei 170° 3–5 Stunden lang im Ölbad erwärmt, gibt ohne weiteres eine Fuchsin-Schmelze, die man wie gewöhnlich mit Wasserdampf von den flüchtigen Bestandteilen befreit¹⁾.

Das *o*-Trichlor-fuchsin wird zur Reinigung mehrmals in das salzsaure oder essigsäure Salz übergeführt, die als schön rotviolette Lösungen darstellbar sind. Die Farbe ist viel stärker violett als die des Fuchsins, was übrigens sehr leicht aus dem spektrochemischen Verhalten des essigsäuren Salzes in $1/100\,000$ -Lösung ersichtlich ist. Die mit den üblichen Methoden erhaltene Absorptionskurve (siehe nebenstehende Figur) zeigt ihr Maximum bei der Abszisse 1875, entsprechend der Wellenlänge 533 $\mu\mu$.



Die aus *o*-Chlor-anilin und Formaldehyd erhaltene, bei 210° schmelzende Verbindung wurde nicht weiter untersucht. Nur eine Stickstoffbestimmung ergab den Wert von 8,7%, der nicht mit einer Anhydroverbindung $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2]_n$ (ber. N 10,1), im Einklang steht. Ein isomeres Produkt dieses chlorhaltigen Derivates ist die auch von Bischoff und Reinfeld erhaltene Verbindung von

m-Chlor-anilin und Formaldehyd,

schmelzbar bei 154°. Außer dieser habe ich auch eine bei 228° schmelzende Verbindung dargestellt, die aber, wie zu erwarten war, keine Fuchsin-Schmelze gab, trotzdem sie wirklich die Konstitution eines Anhydro-Formaldehyd-*m*-chlor-anilins hat. Dies läßt sich als eine sterische Hinderung betrachten, da ja nach Schützenberger auch *m*-Toluidin keinen Triphenylmethan-Farbstoff liefern kann.

Keine Fuchsin-Schmelze liefert auch die Verbindung vom Schmp. 154°, während aus der *o*-Chlorverbindung von 210°, wenn auch schwierig, das *o*-Trichlor-fuchsin darstellbar ist.

Die oben erwähnte chlosubstituierte Diphenylmethan-Base wurde auch auf die Reaktionsfähigkeit mit *m*-Chlor-anilin geprüft. Auch in

¹⁾ D. R.-P. 61146 von Meister, Lucius und Brüning.

diesem Falle ist die Unmöglichkeit der Einführung eines einzigen *m*-chlorsubstituierten Benzolringes in Triphenylmethan-Derivate nachgewiesen, da ich keinen Farbstoff darstellen konnte.

Chlor-aniline und Amino-tolyl-phenyl-methane.

Bekanntlich lassen sich in einigen Di- und Tritolyl-phenyl-methanstoffen Phenyle durch Tolye und umgekehrt, leicht ersetzen. Dieser umkehrbare Vorgang, der wohl von der Guldbergschen Regel ganz abhängig ist, wurde vor etwa 10 Jahren von Vongerichten und seinen Schülern¹⁾ studiert. Deshalb erschien es mir von großem Interesse, das Verhalten derselben Triphenylmethanstoffe gegen Chlor-aniline zu prüfen. Es wurden aber immer negative Resultate erhalten. Unter denselben Bedingungen, unter denen Anilin in starker Konzentration in den Tolyl-phenyl-methanen die Tolylgruppe ganz verdrängt und umgekehrt das Toluidin die Phenylgruppe ersetzt, erwies sich *o*-Chlor- ebenso wie *m*-Chlor-anilin untätig: stets wurde das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurückgewonnen.

1 g Diamino-ditolyl-phenyl-methan wurde mit 5 g *o*- resp. *m*-Chlor-anilin-chlorhydrat und 2.5 g *o*- resp. *m*-Chlor-anilin 6 Stunden lang bei 160—180° im Ölbade erwärmt. Die dunkle Schmelze wurde in warmem Wasser suspendiert und durch die Flüssigkeit Dampf geblasen. Das Destillat enthielt viel Chlor-anilin; der Rückstand wurde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von essigsaurem Natrium acetyliert. Das Acetylderivat, aus Essigäther umkrystallisiert, schmolz bei 165° und war chlorfrei. Das Gemisch mit dem Tetraacetylderivat des Diamino-ditolyl-phenyl-methans zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Auch die Stickstoffbestimmung ergab richtige Werte:

Tetraacetylderivat (470). Ber. N 5.95. Gef. N 5.85.

Das Material für die vorstehende Arbeit stammt aus dem Technisch-chemischen Institut der Universität Jena.

¹⁾ Vongerichten und Bock, Zeit. Textilchem. 2, 249; Vongerichten und Weilinger, ibid. 3, 217.