

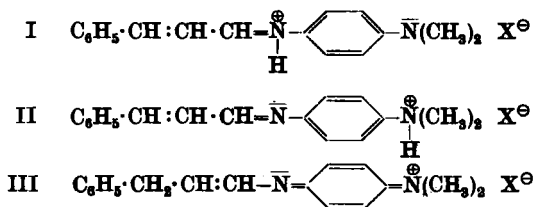
210. Siegfried Hünig und Jasper Utermann¹⁾: Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen, IV. Mittel.: Die Konstitution der farbigen Anilsalze

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 14. Juni 1955)

Die Konstitution der tief farbigen Monosalze der Anile aus Zimtaldehyd und *p*-Amino-dialkylanilinen wird aufgeklärt. Zu diesem Zwecke wird statt des Protons eine Alkylgruppe angelagert, deren Eintrittsort durch Identifizierung der Hydrolysenprodukte des Addukts ermittelt wird.

In den beiden vorangehenden Mitteilungen²⁾ haben wir die Verwendung von Salzen des *p*-Amino-dimethylanilins (ADA) als empfindliches Farbreagens auf ungesättigte Carbonylverbindungen beschrieben. So einfach diese Reaktion durchzuführen ist, so schwierig ist es andererseits, den Farbstoffen eine eindeutige Formel zuzuordnen. Dies bemerkten bereits J. Moore und D. Gale³⁾, die als erste aus den fast farblosen Anilen des ADA mit Benzaldehyd bzw. Zimtaldehyd mit 1 Mol. Chlorwasserstoff intensiv rote, mit 2 Moll. dagegen farblose bzw. hellgelbe Salze darstellten. Sie diskutieren drei Formeln für die farbigen Salze, die auf das Beispiel des Zimtaldehyds übertragen – wobei die bathochrome Wirkung der Doppelbindung zu berücksichtigen ist²⁾ –, in Elektronenschreibweise wiedergegeben seien:



Die folgenden Versuche zeigen, daß Formel I die Konstitution der Farbsalze richtig wiedergibt. Moore und Gale³⁾ entschieden sich dagegen für Formel III wegen ihres chinoiden Systems. F. G. Singleton und C. B. Pollard⁴⁾ verwerfen diese Formulierung, da auch die Schiffischen Basen des *N,N*-Dibenzyl-*m*-phenylendiamins mit ungesättigten bzw. aromatischen Aldehyden farbige Salze liefern. Dieser Schluß ist jedoch nicht zwingend, da die letzteren Salze kürzerwellig und weniger intensiv absorbieren als die ersten⁵⁾. Formel II ist von vornherein unwahrscheinlich, da Salzbildung an der Dimethylaminogruppe deren Wirkung als Auxochrom aufhebt.

¹⁾ Dissertat. Marburg 1954.

²⁾ II. Mittel.: S. Hünig, J. Utermann u. G. Frlmann, Chem. Ber. 88, 708 [1955]; III. Mittel.: S. Hünig u. J. Utermann, Chem. Ber. 88, 1201 [1955].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 30, 394 [1908]; 32, 382 [1910].

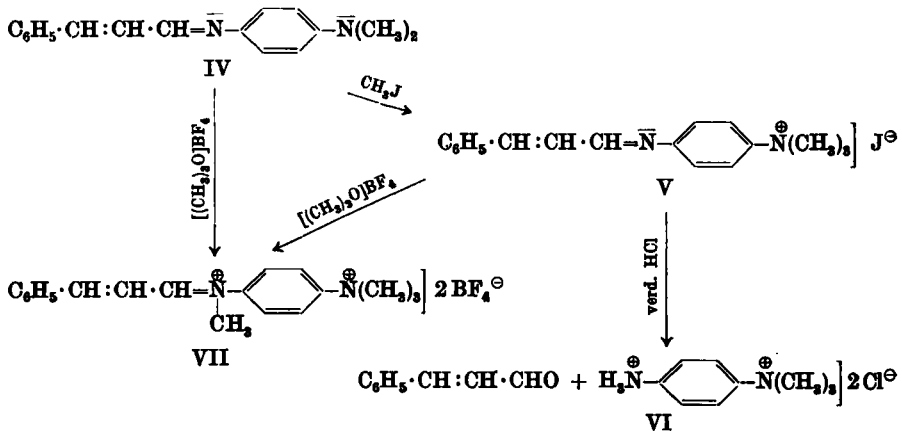
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 240 [1941].

⁵⁾ Das gleiche Problem tritt bei vielen anderen Farbstoffen auf. Zahlreiche Beispiele findet man bei K. Dimroth, Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Farbe organischer Verbindungen, Marburger Sitzungsberichte 76, Heft 3 [1953].

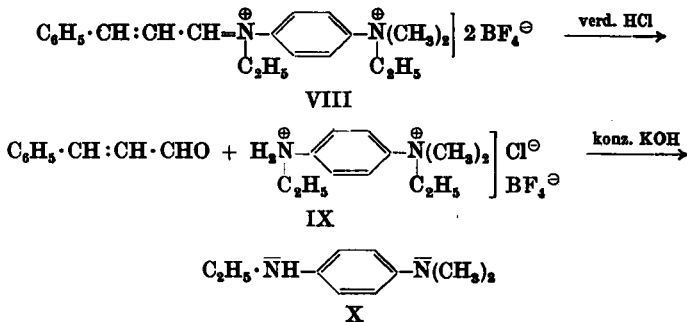
Alkylierung verschiedener Cinnamal-anile

Methyljodid in Chloroform addiert sich vorwiegend an die *p*-ständige Dimethylaminogruppe des *N,N*-Dimethyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamins (IV), wobei das farblose Quartärsalz V entsteht, dessen Konstitution aus der glatten Hydrolyse zu Zimtaldehyd und *N,N,N*-Trimethyl-*p*-phenylen-bisammoniumsalz⁶⁾ (VI) hervorgeht. Die Konstitution der farbigen Salze entspricht also mit Sicherheit nicht der Formel II.

An Stelle von Methyljodid haben sich die tertiären Oxoniumsalze⁷⁾ als Alkylierungsmittel für unsere Zwecke viel besser bewährt, zumal bei ihnen die rasche Übertragung einer Alkylgruppe der Additions geschwindigkeit des Protons am nächsten kommt. So wird das Quartärsalz V durch Trimethyloxoniumfluorborat in das gelbe Diquartärsalz VII übergeführt, welches aus der Schiff'schen Base IV noch bequemer zugänglich ist.



Ein analoges und zugleich reines Produkt (VIII) entsteht durch Umsetzung mit dem in Äthylenchlorid löslichen Triäthyl-oxoniumfluorborat. Das Salz läßt sich zu Zimtaldehyd und *N,N*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-*p*-phenylen-bisammoniumsalz (IX) hydrolysieren. Dessen Konstitution wurde durch Hof-

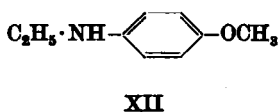
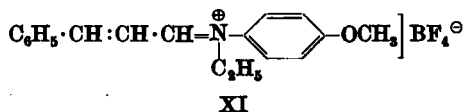


⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 88557; Frdl. 4, 70 [1894/1897].

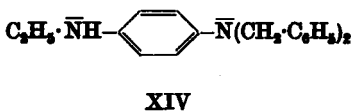
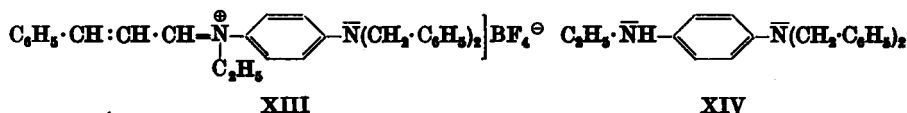
⁷⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. 154, 111 [1940].

mannschen Abbau zu dem bisher unbekanntem *p*-Äthylamino-dimethylanilin (X) bewiesen, welches mit dem über das *N*-Mesyl-*p*-amino-dimethylanilin durch Äthylierung⁸⁾ erhaltenen Produkt identisch ist. Die gelbe Farbe von VIII entspricht ganz den Beobachtungen von Moore und Gale³⁾, nach denen das Dihydrochlorid des Anils IV ebenfalls gelb ist.

Da in VIII die auxochrome Gruppe ausgeschaltet ist, kann die gelbe Farbe nur vom Quartärwerden des Anil-N-Atomes herrühren. Wenn man dies ohne Angriff auf die *p*-ständige Gruppe bewirken kann, so müßten tieffarbige Monoquartärsalze entstehen. Das ist der Fall beim gelben Cinnamal-*p*-anisidin, welches mit Triäthyl-oxoniumfluorborat glatt das orangefarbene Quartärsalz XI bildet, bei dessen Hydrolyse Äthyl-*p*-anisidin (XII) gefunden wird.



Die Bildung eines Monoquartärsalzes läßt sich aber auch beim *N,N*-Dibenzyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenyldiamin erzielen, da die Alkylierung an der sperrigen Dibenzylaminogruppe sterisch behindert ist. Mit Triäthyl-oxoniumfluorborat entsteht in 72-proz. Ausbeute das tiefrote Quartärsalz XIII, dessen Farbe dem Protonsalz entspricht.



Die Hydrolyse liefert neben Zimtaldehyd *p*-Äthylamino-dibenzylanilin (XIV). Es ist identisch mit einem analog dem Amin X synthetisierten Produkt.

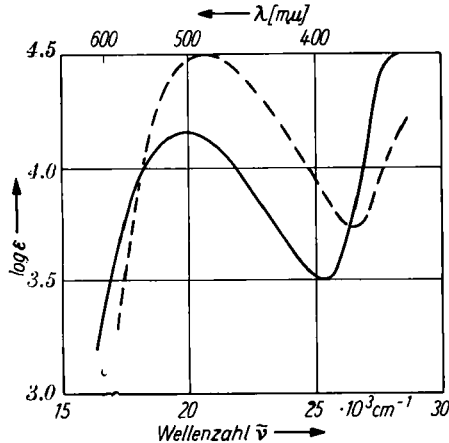
UV-Spektren der Proton- und Alkylsalze

Zum quantitativen Vergleich haben wir die Absorptionsspektren des Alkylsalzes XIII und eines Protonsalzes des *N,N*-Dibenzyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenyldiamins in Äthylenchlorid gemessen. Hier eignen sich im Gegensatz zu den schmierigen Hydrochloriden³⁾ die wohlkristallisierten Trichloracetate besonders gut, zunal selbst ein großer Überschuß an Trichloressigsäure keine Disalze erzeugt.

Wie Abbild. 1 zeigt, sind sich die beiden Spektren sehr ähnlich. Zwar absorbiert das Alkylsalz etwas längerwellig und weniger intensiv ($\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4.16$) als das Protonsalz ($\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4.50$), doch werden diese Abweichungen durch die gegenüber dem Proton wesentlich größere Alkylgruppe verständlich.

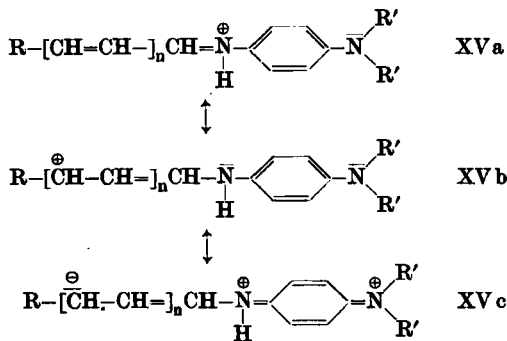
⁸⁾ Vergl. H. Stetter, Chem. Ber. 86, 163, 203 [1953]; J. E. Lu Valle, D. B. Glass u. A. Weissberger, J. Amer. chem. Soc. 70, 2226 [1948].

Alle Befunde weisen eindeutig darauf hin, daß bei der Reaktion ungesättigter Carbonylverbindungen mit *p*-Amino-dialkylanilinen Salze von Schiffischen Basen entstehen, welche gemäß Formel I das Proton am Anilinstickstoff gebunden enthalten. Die Bildung dieser tief farbigen Salze ist danach als ein Sonderfall der Halochromie von Schiffischen Basen⁹⁾ zu betrachten.



Abbild. 1. Absorptionsspektren in Äthylenchlorid. Quartärsalz XIII ———, *N,N*-Dibenzyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamin mit 1 Mol. Trichloressigsäure - - -

Die mit zunehmender Zahl konjugierter Doppelbindungen sich vertiefende Farbe läßt sich durch Beteiligung der Grenzstrukturen XVa bis c wiedergeben. Der relativ geringe bathochrome Effekt der vinylogenen Farbsalze läßt deren „polyenartigen“ Charakter²⁾ erkennen. Somit kommt der Grenzstruktur XVa das Hauptgewicht zu.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines Spektrographen. Ferner verdanken wir den Farbenfabriken Bayer die Überlassung spezieller Chemikalien.

⁹⁾ P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Verlag F. Enke, Stuttgart 1927, S. 188.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Schmelzpunkte sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Zeiß-Opton-Spektrophotometer aufgenommen.

Reaktion von *N,N*-Dimethyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamin (IV) mit Methyljodid: 5.0 g IV vom Schmp. 145–146°¹⁰⁾ werden in 20 ccm Chloroform mit 2.95 g Methyljodid versetzt. Aus der bald tiefroten Lösung scheidet sich nach 15 Stdn. in maximaler Ausbeute (1.95 g (25% d. Th.)) das Jodmethylat V aus. Farblose Blättchen vom Schmp. 186–186.5° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{21}N_2J$ (392.3) Ber. N 7.14 J 32.3 Gef. N 7.04 J 31.9 (titriert)

Hydrolyse des Jodmethylates V: 6.210 g V werden, gelöst in verd. Salzsäure, mit Wasserdampf destilliert, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Destillat: Die Ätherlösung des ausgeschüttelten Aldehyds wird schonend abgedampft. In einem aliquoten Teil bestimmt man mit Hydroxylamin-hydrochlorid die Aldehydgruppen¹¹⁾. Die Identifizierung des Aldehyds mit *p*-Nitro-phenylhydrazin ergibt hier und in allen späteren Fällen sofort reines Zimtaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon. Schmp. und Misch-Schmp. 190.5–192°.

Hydrolysenlösung: Die salzsaure Lösung wird mit Silberchlorid geschüttelt. Das Filtrat hinterläßt beim Eindampfen 3.20 g (91% d. Th.) farbloses Dihydrochlorid VI vom Schmp. 208–212° (Lit. Schmp. 219°). Pikrat: Schmp. 162–164° (Lit.⁵⁾ Schmp. 165–166°), Misch-Schmp. 163–166°.

Alkylierungen mit Trimethyl-oxoniumfluoborat⁷⁾

Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Oxoniumsalzes entstehen keine analysenreinen Quartärsalze.

3.25 g (0.033 Mol) Jodmethylat V werden zusammen mit 2.60 g (0.176 Mol) trockenem Trimethyl-oxoniumfluoborat in 25 ccm wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert und 16 Stdn. geschüttelt. Aus der tiefroten Lösung haben sich 3.6 g (96% d. Th.) des gelben Salzes VII ausgeschieden. Es ist nicht analysenrein, enthält aber weder Jodid noch primäres Amin¹²⁾.

Ein reineres Produkt entsteht unter analogen Bedingungen aus dem Anil IV und Trimethyl-oxoniumfluoborat. Schmp. aus Methanol 150–155°. Beim Umkristallisieren teilweise Zersetzung.

$[C_{19}H_{24}N_2](BF_4)_2$ (545.0) Ber. N 6.17 Gef. N 6.69

Alkylierungen mit Triäthyl-oxoniumfluorat⁷⁾

1. Alkylierung von *N,N*-Dimethyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamin (IV): Eine Lösung von 13.7 g (0.072 Mol) Triäthyl-oxoniumfluoborat in 30 ccm wasserfreiem Äthylenchlorid gibt man zu 9.0 g (0.036 Mol) Anil IV in 25 ccm Äthylenchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß. Der Ansatz färbt sich sofort tiefrot, und in exothermer Reaktion scheiden sich gelbe Kristalle der Verbindung VIII aus. Nach 4 Stdn. wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 10.6 g (61% d. Th.); Schmp. 167 bis 173°.

$[C_{21}H_{28}N_2](BF_4)_2$ (482.1) Ber. C 52.32 H 5.83 N 5.81 Gef. C 52.61 H 5.90 N 5.68

Hydrolyse des Salzes VIII: 3.30 g VIII werden genau wie V mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat befinden sich 98.5% d. Th. an Zimtaldehyd. Die zurückbleibende Lösung liefert beim Eindampfen einen Sirup, der auf Zusatz von Aceton und Äther kristallisiert. Aus Methanol/Äther 1.74 g (80.5% d. Th.) vom Schmp. 151–153°. Der Chlorgehalt entspricht etwa der Formel IX.

$[C_{12}H_{22}N_2] \cdot ClBF_4$ (316.6) Ber. Cl 11.20 Gef. Cl 10.80 (titriert)

¹⁰⁾ Lit. Schmp. 141°, G. Nuth, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 574 [1885].

¹¹⁾ H. Schultes, Angew. Chem. 47, 258 [1934].

¹²⁾ Prüfung mit dem Nickelchlorid-5-Nitro-salicylaldehyd-Reagens nach F. R. Duke, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 196 [1945].

Hofmannscher Abbau des Salzes IX: 3.05 g IX werden in konz. Kalilauge 2 Stdn. mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wird das abgespaltene Amin ausgeäthert und aus der getrockneten Ätherlösung mit Chlorwasserstoffgas gefällt: 0.90 g Dihydrochlorid (40% d. Th.), welches mit *p*-Brom-benzolsulfochlorid das *p*-Brom-benzolsulfonamid des Amines X liefert. Schmp. aus verd. Alkohol 104–106°, Misch-Schmp. mit authent. Präparat (s. unten) 105–108°.

2. Alkylierung von Cinnamal-*p*-anisidin: 18.1 g (0.076 Mol) Cinnamal-*p*-anisidin in 50 ccm trockenem Äthylchlorid werden zu 14.5 g (0.076 Mol) Triäthyl-oxoniumfluoborat in 20 ccm wasserfreiem Äthylchlorid gegeben. Unter mäßiger Erwärmung schlägt die Lösungsfarbe von Gelb nach Orange um. Nach 2 Stdn. kühlt man auf –50°, saugt das abgeschiedene Quartärsalz XI rasch ab und wäscht mehrmals mit tiefgekühltem Äthylchlorid nach. Orangefarbene Kristallbüschel; Ausb. 16.2 g (60% d. Th.); Schmp. 121–123°, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 125.5–126.5°.

[C₁₈H₂₀ON]·BF₄ (353.2) Ber. C 61.21 H 5.71 N 3.97 Gef. C 61.11 H 5.67 N 4.12

Hydrolyse des Quartärsalzes XI: 2.80 g XI werden genau wie V mit Wasserdampf hydrolysiert. Im Destillat befinden sich 95% d. Th. an Zimtaldehyd. Die restliche Lösung, die frei von primärem Amin ist¹³, wird eingeeengt und alkalisch gemacht; das Amin wird mit Chloroform aufgenommen und aus der organischen Phase mit Salzsäure ausgeschüttelt. Die eingedampfte, salzsaure Lösung liefert 1.30 g (88% d. Th.) Äthyl-*p*-anisidin-hydrochlorid. Aus Methanol/Äther schmilzt es bei 148–153° (Lit.¹³) 153°.

p-Brom-benzolsulfonamid: Schmp. 113–113.5° (Lit.¹⁴) 113–114°.

3. Äthylierung von *N,N*-Dibenzyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamin: Das Anil entsteht in 85-proz. Ausbeute durch Versäuen von äquimolaren Mengen Zimtaldehyd und *N,N*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin¹⁵ in Methanol. Gelbe Kristalle vom Schmp. 161.5–163° (aus Methanol).

1.34 g (3.4 mMol) Anil werden in wenig trockenem Äthylchlorid gelöst und mit einer Lösung von 0.64 g (3.4 mMol) Triäthyl-oxoniumfluoborat in wasserfreiem Äthylchlorid versetzt. Die Lösung, welche sich sofort tiefrot färbt, wird nach 1½ Stdn. i. Vak. eingedampft und der getrocknete Rückstand in Methanol aufgenommen. Die methanol. Lösung scheidet binnen kurzem 1.25 g (72% d. Th.) des Farbsalzes XIII aus. Schmp. 136–140°, aus Methanol rote Nadeln vom Schmp. 139–143°. λ_{max} (Äthylchlorid) 505 mμ.

[C₃₁H₃₁N₂]·BF₄ (518.4) Ber. C 71.82 H 6.03 N 5.48 Gef. C 71.76 H 6.31 N 5.48

Hydrolyse des Farbsalzes XIII: 1.36 g XIII werden, wie bei V beschrieben, mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthält 93% d. Th. an Zimtaldehyd. Aus der verbleibenden Lösung werden durch Alkali 1.00 g (88.5% d. Th.) 4-Äthylamino-*N,N*-dibenzyl-anilin abgeschieden, welches ein *p*-Brom-benzolsulfonamid vom Schmp. 129–131° (aus Äthanol) liefert. Misch-Schmp. mit authent. Probe (s. unten) 128–131°.

Darstellung von Vergleichspräparaten

1. Amine

1. 4-Äthylamino-*N,N*-dibenzyl-anilin (XIV):

a) In Anlehnung an Lit.⁸) löst man 10.2 g (0.035 Mol) *N,N*-Dibenzyl-*p*-phenylendiamin¹⁶ in 40 ccm wasserfreiem Pyridin und setzt bei 4–7° unter Rühren 4.2 g (0.035 Mol) frisch dest. Methansulfochlorid zu. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur scheidet man die Mesylverbindung mit 250 ccm 10-proz. Salzsäure als dunkle Masse ab, die sich aus verd. Alkohol in violett angefärbten Kristallen ausscheidet. Ausb. 12.5 g (95% d. Th.); Schmp. 139–140.5°.

¹³) H. King u. I. M. Tonkin, J. chem. Soc. [London] 1946, 1067.

¹⁴) S. Emerson u. D. Robb, J. Amer. chem. Soc. 61, 3145 [1939].

¹⁵) D. Desai, J. Indian chem. Soc. 5, 425; C. 1928 II, 2234.

¹⁶) S. Marvel u. E. Smith, J. Amer. chem. Soc. 45, 2696 [1923].

b) 10.8 g (0.029 Mol) der Mesylverbindung werden in einer siedenden Lösung von 0.67 g (0.029 Grammatome) Natrium in 70 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 9.4 g (0.06 Mol) Äthyljodid versetzt und $7\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das äthylierte Produkt, welches schon in der Siedehitze kristallisiert, wird abgesaugt und gut mit Methanol nachgewaschen. Farblose Kristalle aus viel Methanol, Ausb. 10.05 g (86% d.Th.); Schmp. 158–160°.

c) 8.9 g *N*-Äthyl-*N*-mesyl-*N'*,*N'*-dibenzyl-*p*-phenylendiamin werden in 55 ccm 93-proz. Schwefelsäure gelöst. Nach $2\frac{1}{2}$ Tagen bei 46° wird die Lösung auf Eis gegossen, die Base mit Ammoniak abgeschieden und in Chloroform aufgenommen. Beim Verdampfen hinterläßt die Chloroformlösung 7.6 g (92% d. Th.) rohes 4-Äthylamino-*N,N*-dibenzyl-anilin, welches, zweimal aus Äthanol umkristallisiert, bei 137–138° schmilzt. Es wird durch sein *p*-Brom-benzolsulfonamid (s. unten) charakterisiert.

2. 4-Äthylamino-dimethylanilin (X) wird auf dem gleichen Wege wie XIV gewonnen. Das aus dem *N*-Äthyl-*N*-mesyl-*N'*,*N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin (Schmp. 91–94° aus verd. Alkohol) erhaltene rohe Amin X wird sogleich in sein *p*-Brom-benzolsulfonamid (s. unten) übergeführt.

p-Brom-benzolsulfonamide

Zum Vergleich und zur Identifizierung wurden auf dem üblichen Wege¹⁶⁾ die *p*-Brom-benzolsulfonamide der folgenden Amine dargestellt:

$x = p\text{-Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2$	Schmp.°)	Formel	Analyse			
			Ber.		Gef.	
			C	H	C	H
$p\text{-(xNH)C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_2)_2$	126–127°	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}$	47.33	4.25	47.58	4.14
$p\text{-(xN}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_2)_2$	112–113°	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}$	48.79	4.63	48.84	4.58
$p\text{-(xN}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_2)_2$	107–108°	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}$	50.13	4.99	49.89	4.87
$p\text{-(xNH)C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$...	175.5– 176.5°	$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}$	61.53	4.57	61.77	4.80
$p\text{-(xN}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$	129–131°	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}$	62.80	5.08	62.88	5.11

*) aus verd. Alkohol.

Salze der Trichloressigsäure

a) mit Cinnamal-*p*-anisidin: Äquimolare Mengen Anil und Trichloressigsäure werden in möglichst wenig Chloroform getrennt gelöst. Nach Zusammengeben der Lösungen fällt bald das orangefarbene Salz aus. Ausb. 80% d.Th., Schmp. 100.5–102.5°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3$ (400.7) Ber. Cl 26.59 Gef. Cl 26.06

b) mit *N,N*-Dimethyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamin (IV) analog a). Man wäscht das dunkelrote Farbsalz mit Äther bis zum hellrosa Ablauf. Ausb. 85% d.Th.; Schmp. 101–102°. λ_{max} (Methanol) 497 μ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3$ (413.4) Ber. Cl 25.73 Gef. Cl 25.12

c) mit *N,N*-Dibenzyl-*N'*-cinnamal-*p*-phenylendiamin: Äquimolare Mengen Anil und Trichloressigsäure werden in Äthylenchlorid gelöst, die tiefrote Lösung i. Vak. eingedampft und der getrocknete Rückstand in Methanol aufgenommen. Binnen kurzem kristallisiert das rote Farbsalz aus. Ausb. 35% d. Th.; Schmp. 81–84°; λ_{max} (Äthylenchlorid) 485 μ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3$ (565.9) Ber. Cl 17.85 Gef. Cl 18.03

Alle drei Salze lassen sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Sie zersetzen sich bei längerer Aufbewahrung unter Chloroformabspaltung.