

432. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand hat zu einigen Resultaten geführt, die ich hier kurz mittheilen will.

Bittermandelöl und Dimethylanilin.

Eine gute Methode, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan darzustellen, ist nach zahlreichen Versuchen die folgende: Man versetzt 1 Molekül Bittermandelöl und 2 Moleküle Dimethylanilin in einer Porzellanschaale allmählig mit etwa der dem angewandten Dimethylanilin gleichen Menge festen Chlorzinks unter sorgfältigem Umrühren der Masse. Nachdem die erste Einwirkung vorüber, wird auf dem Wasserbade noch längere Zeit digerirt. Da hierbei häufig eine dicke, zähe Masse entsteht, die nur sehr langsam weiter verändert wird, so ist es vortheilhaft, so viel Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei entsteht. Hierbei wirkt die stark concentrirte Chlorzinklösung fast ebensogut condensirend, wie das trockne Chlorid.

Nachdem man noch so lange weiter erhitzt hat, bis der Geruch nach Bittermandelöl nur noch schwach, und eine Probe mit Alkali behandelt, nur wenig Dimethylanilin abscheidet, wird mit Wasser aufgekocht und nun Wasserdampf eingeleitet. Bei gut gelungener Operation ist die Menge der nicht angegriffenen Rohmaterialien sehr gering. Die gebildete Leukobase lässt sich beim Erkalten leicht von der Chlorzinklösung durch decantiren trennen und erstarrt alsbald zu einer krystallinischen harten Masse, die aus fast chemisch reiner Leukobase besteht. Man kann sie leicht durch Umkristallisiren vollständig rein erhalten. Die Ausbeute beträgt so in der Regel 90 pCt. der theoretischen. Die Entstehung von Nebenprodukten in irgend welch erheblicher Menge habe ich niemals beobachtet. Das Tetramethyl-diamidotriphenylmethan destillirt in kleinen Quantitäten völlig unzersetzt.

Salzaures Tetramethyldiamidotriphenylmethan,
 $C_{23}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$.

Dieses Salz wird in concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln erhalten, wenn man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Alkohol versetzt und nun soviel Aether zugiebt bis eine Trübung entsteht, es krystallisiert dann das Salz allmählig aus. Es ist äusserst löslich in Wasser und stark hygroskopisch.

Jodmethylat. Durch Digeriren der Leukobase mit Jodmethyl in Holzgeistlösung bei 100—110° erhalten und durch Umkristalli-

siren aus Wasser gereinigt, scheidet sich das Jodmethylat aus concentrirter, wässriger Lösung in Blättchen oder Tafeln ab, aus verdünnter Lösung auch wohl in runden, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Aggregaten. Es ist leicht löslich in Wasser.

Bei $100 - 105^\circ$ getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2, 2CH_3J$.

	Berechnet	Gefunden
J	41.3	41.5.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt es bei etwa $218 - 222^\circ$ unter gleichzeitigem Entweichen von Jodmethyl und Rückwärtsbildung der Leukobase.

Wird die Leukobase mit concentrirter Salzsäure längere Zeit auf 200° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so wird sehr reichlich Jodmethyl abgespalten. Es gelang mir jedoch noch nicht, ein vollständig entmethylirtes Produkt zu erhalten. Die Versuche hierbei sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Bittermandelölgrün.

Bezüglich dieses Farbstoffes, der sich in neuerer Zeit eine immer mehr wachsende Gunst der Techniker erfreut, kann ich hier einige analytische Daten mittheilen, welche die vor Kurzem von Emil Fischer und mir (diese Berichte XII, 796) hierüber gemachten Angaben ergänzen.

Farbbase. Die Basis des Grüns wird leicht im krystallisierten Zustand erhalten, wenn man die durch Oxydation der Leukobase erhaltenen Salze derselben mit Alkali versetzt und den sorgfältig getrockneten, feinflockigen Niederschlag aus Ligroin krystallisiert.

Die Farbbase scheidet sich aus diesem Lösungsmittel entweder in farblosen Nadeln oder in rundlichen Aggregaten ab, bestehend aus zusammengefügten Nadeln oder glänzenden, irisirenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120° , jedoch tritt schon gegen 116° Erweichung ein.

Die Base besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{24}N_2, H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	79.7	79.4
H	7.5	7.7
N	8.1	8.2.

Die Farbbase muss als Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol aufgefasst werden. Das Wasser lässt sich durch Erhitzen daraus nicht austreiben. Uebergiesst man die Base mit verdünnten Säuren, so tritt nicht gleich Farbstoffbildung ein; erst nach längerem Stehen, oder bei schwachem Erwärmen zeigen sich die dunklen, blaugrünen Wolken des Farbstoffs.

Die Farbbasis besitzt ebenso wie die von E. Fischer und mir (l. c.) beschriebene, aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin

erhaltene Farbbase, die Eigenthümlichkeit, schou durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkoholen, Aether zu bilden. Hierbei steigt bei jedem Umkristallisiren der Schmelzpunkt. Noch leichter bilden sich diese Aether beim Erhitzen mit Alkoholen auf 110—120° im zugeschmolzenen Rohr. Ein so dargestellter Aethyläther schmolz bei 162° und gab folgende Zahlen:

	Berechnet für
Gefunden	$C_6H_5C_6H_4N\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\begin{matrix} O \\ \\ C_2H_5 \end{matrix}$
C	80.2
H	8.2

Chlorzinkdoppelsalz. Dieses Salz kristallisiert in prachtvoll glänzenden, dunkelgrünen, schmalen Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen auf 100° verliert es 1 Molekül Wasser.

Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$C_{23}H_{24}N_2 + ZnCl_2 + H_2O$		
Gefunden	Berechnet	
H_2O 3.0 pCt.	3.5 pCt.	

Cl 14.4 — 14.7 — .

Sulfat. Dieses Salz kristallisiert entweder in schönen, cantharidenglänzenden Nadeln, oder in 6—8 mm dicken, flächenreichen Krystallen. Letztere herrliche Krystalle, die leider wegen Unebenheit und zu geringer Spiegelung der Flächen nicht messbar waren, verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Bindchedler in Basel. Diese letzteren Krystalle besitzen die Zusammensetzung

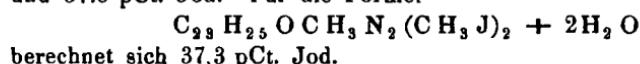
$C_{23}H_{24}N_2 + H_2SO_4$		
Gefunden	Berechnet	
S 7.7	7.5,	

während die erwähnten Nadeln 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Gefunden	Berechnet
H_2O 4.3	4.05
S 7.0	7.2.

Jodmethylat. Durch Digeriren der Farbbase in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl bei 110° erhalten, bildet dieses Jodmethylat schwach gelb gefärbte Nadeln, die durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Wasser, worin die Verbindung schwerer löslich ist als das Jodmethylat der Leukobasis, farblos werden.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält das Jodmethylat 37.2 und 37.3 pCt. Jod. Für die Formel



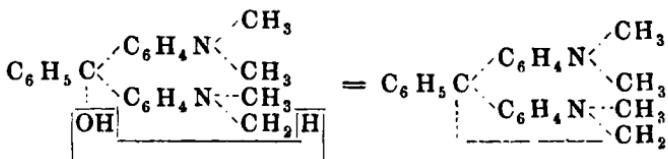
Auf 100° erhitzt färbt sich das Salz schon etwas grün, indem neben Wasser auch schon Jodmethyl entweicht. Bei 160° ist die

Zersetzung eine vollkommene und bildet sich neben etwas jodwasserstoffsaurem Salz die Farbbasis wieder zurück.

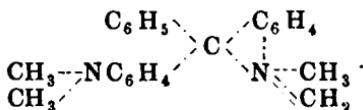
Wird bei der Darstellung des Jodmethylats auf etwa 130—140° erhitzt, so entsteht daneben durch Reduction auch ein Theil des Jodmethylats der Leukobase.

Constitution des Bittermandelölgrüns.

Die Farbstoffbasis des Grüns ist, wie oben bemerkt, als Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol zu betrachten. Diese Auffassung steht in Uebereinstimmung mit der Constitution der Farbbasen der Rosanilingroupre. Etwas abweichend von den Rosanilinsalzen, müssen dagegen die Salze des Grüns aufgefasst werden. Da bei der Salzbildung ein Molekül Wasser austritt, so hat man bei diesem Vorgang im Allgemeinen nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten.



oder



Erstere Formel ist bekanntlich die von Doebner (diese Beichte XI, 1236 und 2274) für Malachitgrün aufgestellte, die zweite trägt den Beziehungen zur Rosanilingruppe mehr Rechnung, indem dabei die für die letztere Gruppe nachgewiesene Bindung des Methankohlenstoffs mit dem Stickstoff einer Amidogruppe beibehalten wird, allerdings unter der Annahme, dass bei der Salzbildung des Bittermandelölgrüns durch Methylenbildung fünfwerthiger Stickstoff entsteht.

Beide Formeln erklären die bis jetzt bekannten Thatsachen gleich gut. Die endgültige Entscheidung zu Gunsten der einen oder der andern Auffassung bleibt dem Experiment vorbehalten. Immerhin ist bei Annahme der Doebner'schen Formel das leichte Auseinandergehen der ---C---CH_2 -Bindung bei der Reduction einigermaassen auffallend.

Cuminol und Dimethylanilin.

Der Aldehyd der Cuminsäure condensirt sich mit Dimethylanilin in analoger Weise wie Benzaldehyd. Das Verfahren dabei ist genau dasselbe, wie bei Darstellung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans.

Die neue Verbindung, welche man als Tetramethyldiamidodipropyltriphenylmethan bezeichnen kann, krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die bei 118—119° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	83.5	83.8
H	8.9	8.6.

Diese Base aus Cuminol zeigt in ihrem ganzen chemischen Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit der Leukobase des Bittermandelölgrüns. Durch gelinde Oxydation mit Braunstein in essig- oder schwefelsaurer Lösung geht sie in einen blaugrünen Farbstoff über, der in der Nüance kaum vom Bittermandelölgrün zu unterscheiden ist.

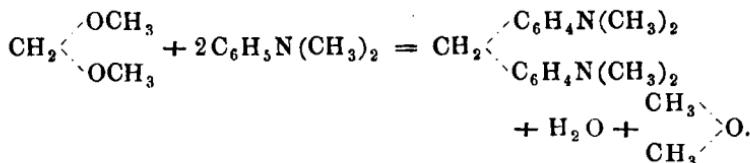
Von sonstigen Aldehyden der aromatischen Reihe sind bisher noch Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd in Angriff genommen. Beide Oxybenzaldehyde reagiren mit Dimethylanilin unter Bildung schön krystallisirender Condensationsprodukte.

Von den Aldehyden der Fettgruppe sind bisher nur die aus Chloral und Dimethylanilin entstehenden Produkte beschrieben.

Ich habe seitdem einige Versuche angestellt, um nachzuweisen, dass sich die fetten Aldehyde genau in derselben Weise condensiren, wie die aromatischen.

Methylal und Dimethylanilin.

Statt des schwer zugänglichen Ameisenaldehyds verwandte ich den Methylendimethyläther, (vergl. Baeyer, diese Berichte VI, 220). 1 Molekül Methylat wurde mit 2 Molekülen Dimethylanilin und der gleichen Menge Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden bei 120° digerirt. Darauf wurde der Röhreninhalt vom Dimethylanilin mit Wasserdampf befreit, das in der Kälte erstarrende Reactionsprodukt aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schied sich in dicken Tafeln oder Blättchen ab, die bei 91° schmelzen. Der Analyse gemäss kommt ihm die Formel C₁₇H₂₂N₂ zu, gebildet nach etwa folgender Gleichung:



Die gebildete Base ist identisch mit dem von Hanhart (diese Berichte XII, 681), von Doebner (XII, 810), von Michler und Moro (XII, 1170) nach verschiedenen Methoden erhaltenen Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

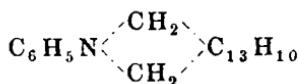
Der Körper zeigte die von diesen Forschern angegebenen Reactionen, so dass seine Identität mit der von den genannten Herren erhaltenen Base keinem Zweifel unterliegen kann.

Auch Acetal giebt eine krystallisirte Base mit Dimethylanilin.

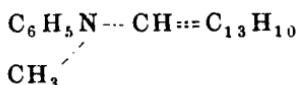
Benzophenonchlorid und Dimethylanilin.

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 951) beschrieb ich einen Körper, den ich aus Benzhydrol und Dimethylanilin erhalten und als Dimethylamidotriphenylmethan bezeichnet hatte.

Schon damals war mir die ausserordentliche Aehnlichkeit dieses Körpers mit einer von Pauly (Ann. Chem. Pharm. 187, 198) aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin erhaltenen, schwachbasischen Verbindung aufgefallen. Pauly giebt diesem Körper die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{19}N$. Die Strukturformel desselben soll entweder



oder



sein.

Da Schmelzpunkt und Eigenschaften der Basis, sowie Krystallform und Analyse des Platinsalzes des von Pauly erhaltenen Körpers mit meiner Base aus Benzhydrol identisch waren, schien es wünschenswerth den Versuch Pauly's zu wiederholen.

Wird Benzophenonchlorid mit Dimethylanilin schwach erwärmt, so färbt sich das Gemisch unter heftiger Reaction dunkel rothviolet. Die hierbei auftretende violette Färbung scheint von einer kleinen Menge gebildeten Methylvioletts herzurühren. Das Hauptprodukt der Reaction ist eine farblose Basis, die in Nadeln oder dünnen Prismen krystallisiert und bei 132° schmilzt. Bei einem Vergleich der Eigenschaften dieser Basis mit der aus Benzhydrol erhaltenen konnte in keiner Weise ein Unterschied constatirt werden. Beide schmolzen bei genau derselben Temperatur. Ihre Krystallform, Löslichkeit, Verhalten gegen Oxydationsmittel, Krystallform des Platinsalzes ist identisch, kurz es unterliegt keinem Zweifel, dass beide Körper identisch sind. Da jedoch die empirische Zusammensetzung des Dimethylamidotriphenylmethans $C_{21}H_{21}N$ ist, sich also von der von Pauly angenommenen Formel um 2 H unterscheidet, so habe ich auch die Analysen nochmals wiederholt.

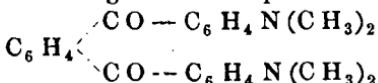
In der That erhielt ich Zahlen, die zu der Formel $C_{21}H_{21}N$ vollständig stimmen.

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₂₁ H ₂₁ N	C ₂₁ H ₁₉ N
C	87.6	87.8	88.4
H	7.4	7.3	6.6.

Die Reaction zwischen Benzophenonchlorid und Dimethylanilin verläuft daher in der Weise, dass nur ein Chlor sich condensirt, das andere dagegen zu Wasserstoff reducirt wird. Es liegt hier wiederum eine in neuester Zeit schon mehrfach beobachtete Reduction complicirter Chloride vor, die in mancher Beziehung beachtenswerth ist. So giebt Triphenylmethanchlorid mit Zinkäthyl nicht etwa Triphenyläthylmethan, sondern Triphenylmethan (Ann. Chem. Pharm. 194, 259), ferner Tetrachlorkohlenstoff mit Benzol und Al₂Cl₆ nicht Tetraphenylmethan, sondern Tripbenylmethan (Ann. Chem. Pharm. 194, 254), ebenso giebt Tetrachlorkohlenstoff mit Dimethylanilin einen Diphenylmethanabkömmling (Hanhart, diese Berichte XII, 681); Benzoylchlorür mit Dimethylanilin neben Bittermandelölgrün auch dessen Leukobase. Eine ähnliche Reduction habe ich auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin constatiren können. Bei einem Versuche, Malachitgrün nach Doebner zu bereiten, nahm ich den Process in einem geschlossenen Gefäss vor und erhielt dabei, vielleicht wegen zu starker Erwärmung, neben verhältnismässig wenig Farbstoff, ziemlich viel Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Phtalein des Dimethylanilins.

Vor einigen Jahren habe ich unter diesem Namen die Salze eines grünen Farbstoffs beschrieben, deren Analyse für die zu Grunde liegende Basis zu der Formel C₂₄H₂₄N₂O₂ führten. Ich ertheilte damals dieser Basis analog den Phenolphtaleinen die Strukturformel



Vor Kurzem (diese Berichte XII, 642) hat nun Baeyer gezeigt, dass die Phenolphtaleine als Triphenylmethanderivate betrachtet werden müssen. Andererseits haben Emil Fischer und ich (XII, 796) beobachtet, dass Benzoylchlorid mit Dimethylanilin in der Weise zu reagiren vermag, dass sich, analog dem Benzaldehyd, der Sauerstoff des Chlorids mit 2 Molekülen Basis condensirt unter Bildung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan und Bittermandelölgrün. Es ist durch diese Versuche nun im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch Phtalychlorür mit Dimethylanilin in analoger Weise reagirt, dass also das erwähnte Phtalein in die Klasse der Triphenylmethanabkömmlinge einzurichten ist.

Noch ein Umstand nöthigte mich zu einer erneuten Revision meiner früheren Untersuchung über das Phtalein. Ich fand nämlich,

dass die Salze des Phtaleïns um so mehr farbenschwach wurden, je reiner sie waren, da ich jedoch bei sorgfältigster Reinigung stets grün gefärbte Körper erhielt, so hatte ich keinen Anstand, die Salze des Phtaleïns als grüne Farbstoffe zu bezeichnen. Wie mir erneutes Studium dieser Verbindungen gezeigt hat, ist dies jedoch ein Irrthum gewesen. Die Salze des Phtaleïn im reinen Zustande sind farblos, nur in Essigsäure löst sich die Basis mit schwach grüner Farbe. Den von mir früher beschriebenen Salzen haftet nämlich mit grosser Hartnäckigkeit ein äusserst intensiver, bei der Bildung des Phtaleïns gleichzeitig entstehender Farbstoff in kleinen Mengen an, die bei der Analyse kaum nachweisbar, dennoch den Salzen die intensiv grüne Farbe ertheilen.

Auch bis jetzt ist es mir nicht gelungen, auf dem früher eingeschlagenen Wege zu farblosen Salzen zu gelangen, da der Farbstoff davon nicht zu trennen war; dagegen gelang es mir neuerdings die früher nicht krystallisiert erhaltene Basis in prachtvollen Krystallen darzustellen. Dieselbe bildete nun in der That farblose Salze.

Zur Darstellung derselben verfährt man in folgender Weise: 1 Molekül Phtalylchlorid und 2 Moleküle Dimethylanilin werden in einer Porzellanschale allmählig mit Chlorzink versetzt, indem man für ejnen nicht zu heftigen Verlauf der Reaction Sorge trägt. Wenn auf Zusatz von Chlorzink keine Einwirkung mehr stattfindet, wird auf dem Wasserbade noch einige Zeit digerirt. Man kocht dann das Reactionsgemisch zur Entfernung nicht angegriffenen Dimethylanilins mit Wasser und löst den erkalteten Rückstand in verdünnter Essigsäure. Die erkaltete, tief grüne Lösung in Essigsäure wird alsdann filtrirt und die Basen mit Alkali niedergeschlagen. Zur Reinigung wurden die sorgfältig getrockneten Basen in wenig Benzol gelöst, dann etwas Ligroïn zugegeben. Hierdurch werden Verunreinigungen, die sich in Form von dunklen Flocken abscheiden, entfernt. Durch weiteren Zusatz von Ligroïn zu der filtrirten Lösung wird nun das Phtaleïn theilweise ausgefällt. Wird die Mutterlauge davon verdampft, so lässt sich das darin noch enthaltene Phtaleïn am Besten dadurch gewinnen, dass man das nach dem Verdampfen des Benzols und Ligroïns zurückbleibende, dicke Oel an einem kühlen Orte einige Zeit stehen lässt. Es erstarrt dann zu einem Brei von Krystallen. Man presst letztere ab, wäscht sie mit Ligroïn, worin die Basis des gleichzeitig gebildeten Farbstoffs leichter löslich ist, löst dann nochmals in Benzol und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Ligroïn. Als bald krystallisiert das Phtaleïn in prachtvollen, farblosen, spitzen Rhomboëdern aus. Das Phtaleïn schmilzt bei 188° , indem es jedoch schon früher erweicht.

	Gefunden	Berechnet
C	77.1	77.4
H	6.7	6.4
N	7.6	7.5

Dem Phtalein kommt daher, entsprechend auch den Analysen der Salze, die Formel $C_{24} H_{24} N_2 O_2$ zu.

Wenn das Phtalein analog dem Phenolphtalein, sich vom Triphenylmethan ableitet, so wird es sich wahrscheinlich in Tetramethyl-diamidotriphenylmethan überführen lassen. Mit diesen Versuchen bin ich beschäftigt.

Bezüglich des Farbstoffes, der sich neben dem Phtalein bildet, dessen Basis, wie oben bemerkt, durch Ligroin davon getrennt werden kann, sei noch hier angeführt, dass derselbe sich in um so grösserer Menge bildet, je höher die angewandte Reactionstemperatur, stets ist jedoch das Phtalein das Hauptprodukt der Reaction

433. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte von Aldehyden mit primären, aromatischen Basen.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan entsprechende, entmethylirte Verbindung $C_{19} H_{18} N_2$ durch Behandeln desselben mit concentrirter Salzsäure zu erhalten, ist mir, wie in vorstehender Abhandlung erwähnt, bisher noch nicht gelungen. Ich habe mich daher bemüht, Anilin direct mit Benzaldehyd in derselben Weise zu condensiren, wie Dimethylanilin. Dies geht in der That.

Da Benzaldehyd auf freies Anilin stets unter Reaction mit der Amidogruppe einwirkt, so musste letztere geschützt werden. Ich verfuhr daher folgendermaassen:

2 Mol. salzaures Anilin wurden mit der gleichen Menge Chlorzink und etwas Wasser zu einem homogenen Brei angerührt, dann 1 Mol. Bittermandelöl zugegeben und die Masse bis zum Verschwinden des Geruchs nach Bittermandelöl auf $130 - 140^\circ$ erhitzt. Es wurde dann mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Dann wurde mit Aether ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die Basen durch verdünnte Essigsäure entzogen. Versetzt man nun die essigsäure Lösung mit Alkali, so scheidet sich die neue Verbindung neben unverändertem Anilin ab, welch letzteres man durch Destillation mit Wasserdampf entfernt.

Die neue Basis erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Sie liess sich aus Ligroin in krystallisirtem Zustande erhalten.

Die einzelnen Details dieser Untersuchung werde ich später mittheilen.

Dass diese neue Verbindung indess als Diamidotriphenylmethan anzusprechen ist, geht daraus hervor, dass ich sie durch Behandeln mit Jodmethyl in Tetramethyldiamidotriphenylmethan und Bittermandel-