

selben mit salpетriger Säure und kocht mit Wasser auf, so geht die gebildete Diazoverbindung unter Stickgasentwicklung in ein Phenol, wahrscheinlich Dioxypyridophenylmethan über. Die schwefelsaure Diazoverbindung wird durch Alkohol als grünliche, harzige Masse abgeschieden, die beim Erhitzen schwach verpufft.

Den aus der Base durch Oxydation entstehenden Farbstoff, der etwas blauer ist als Methylviolett, habe ich bisher noch nicht kry stallisiert erhalten.

Vor etwa 2 Jahren hat Böttinger¹⁾ aus Benzalchlorid und Anilin eine Base $C_{19}H_{18}N_2$ erhalten, die er als Diamidotriphenylmethan auffasst, ohne jedoch den sicheren Nachweis hierfür gebracht zu haben. Ich habe die Böttinger'sche Base nach dessen Vorschrift dargestellt und in jeder Beziehung mit meinem Körper identisch gefunden. Böttinger hat jedoch die freie Base nicht ganz rein erhalten, da er den Schmelzpunkt um 75° angiebt, während das aus Aether krystallisierte Diamidotriphenylmethan bei 139° schmilzt, dagegen sind die Angaben von Böttinger über die Benzolverbindung (Schmelzp. nach Böttinger $104-105^\circ$, während ich 106° fand) mit meinen Beobachtungen in Uebereinstimmung. Nach der Vorschrift von Böttinger ist es auch schwierig, reine Base zu erhalten, da eine beträchtliche Menge dunkelgefärbter Nebenprodukte entsteht.

Die Bildungsweise des Diamidotriphenylmethans aus Benzalchlorid und Anilin dürfte eine analoge sein, wie die aus Benzaldehyd, indem sich durch Einwirkung des Chlorids auf Anilin salzaures Anilin bildet, welches dann mit dem überschüssigen Benzalchlorid, wie mit Bittermandelöl reagirt. In der That erhält man das Diamidotriphenylmethan leichter, wenn man Benzalchlorid auf salzaures Anilin und Chlorzink bei Wasserbadtemperatur einwirken lässt und mit dem Reaktionsprodukt in derselben Weise verfährt, wie bei der Darstellung aus Benzaldehyd.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

173. Otto Fischer und Philipp Greiff: Neue Synthese des Leukanilins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In der ersten Notiz über die Einwirkung von Bittermandelöl auf salzaures Anilin hat der eine von uns bereits angedeutet, dass es vielleicht gelingen werde, aus einem der drei Nitrobenzaldehyde zu einer neuen Synthese des Leukanilins zu gelangen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 276 und 840; XII, 975.

Vor einiger Zeit haben nämlich E. und O. Fischer¹⁾ den Nachweis geführt, dass man vom Tetramethyldiamidotriphenylmethan in die Rosanilinreihe gelangt, wenn man in den dritten nicht amidirten Benzolkern eine Amidogruppe in die Parastellung bringt. Da nun im Diamidotriphenylmethan, wie in vorstehender Abhandlung gezeigt, die relative Stellung der Amidogruppen zum Methan, dieselbe ist, wie beim tetramethylirten Diamidotriphenylmethan, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass man, ausgehend vom Paranitrobenzaldehyd, mit salzsaurer Anilin zu einem Nitrokörper gelangen werde, der bei der Reduktion in Paraleukanilin übergehen musste. Es ist dies in der That der Fall.

Der Paranitrobenzaldehyd wurde nach der für die Darstellung von Bittermandelöl aus Benzylchlorid von Lauth und Grimaux angegebenen Vorschrift aus reinem, krystallirten Paranitrobenzylchlorid mit salpetersaurem Blei erhalten. Man muss jedoch wegen grösserer Beständigkeit des nitrirten Benzylchlorids die Lösung nicht so stark verdünnen, wie bei der Darstellung des Benzaldehyds, da man sonst fast ausschliesslich den bei 93° schmelzenden Paranitrobenzylalkohol erhält. Man verfährt daher zweckmässig in folgender Weise: 10 Thl. Paranitrobenzylchlorid und 60 Thl. Wasser, werden mit 14 Thl. salpetersaurem Blei unter Zugabe von 10 Thl. Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. mehrere Stunden gekocht. Man schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung den Aldehyd mit primärem Natriumsulfit. Die Sulfitverbindung des Paranitrobittermandelöls scheidet sich dabei in irisirenden Blättchen ab, die man nach Auswaschen mit Alkohol mit kohlensaurem Natron zersetzt. Man erhält dann aus Aether den Aldehyd in farblosen Nadeln oder Blättchen. Einige Derivate dieses Aldehyds sind in Untersuchung und werden demnächst beschrieben werden.

Wird Paranitrobenzaldehyd mit salzsaurer Anilin und Chlorzink längere Zeit bei 120° digerirt, die Masse in verdünnter Schwefelsäure unter Kochen gelöst, vom unangegriffenen Aldehyd abfiltrirt, dann das Filtrat mit starker Natronlauge versetzt und etwaiges Anilin abdestillirt, so erhält man eine Base von gelber Farbe, die sich farblos in Säuren löst. Aus Benzol krystallisiert sie in gelben, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten.

Wird die so erhaltene Base, die man als Paranitrodiamidotriphenylmethan bezeichnen kann, der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen, so erhält man daraus fast quantitativ eine Leukobase, die in jeder Beziehung sich als identisch mit Paraleukanilin erwies. Das salzsaure Salz liess sich aus heißer, concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und wurde aus wässriger Lösung mit concen-

¹⁾ Diese Berichte XII, 2844.

trirter Salzsäure gefällt. Durch Oxydation der Leukobase mit $HgCl_2$, oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wurde Fuchsin erhalten.

An diese neue Synthese des Leukanilins wollen wir einige Beobachtungen anknüpfen über die Oxydation von Leukobasen mit Chloranil, weil sich dieselben namentlich auch zu Vorlesungsversuchen eignen. Löst man frisch bereitetes Leukanilin in heissem Alkohol und giesst dann eine heisse, nicht zu concentrirte Lösung von Chloranil in Alkohol hinzu, so nimmt die Lösung sofort die prächtige Farbe der Rosanilinsalze an. Ebenso wird Tetramethyldiamidotriphenylmethan in alkoholischer Lösung momentan und glatt in Bittermandelölgrün übergeführt. Analog verhalten sich andere Leukobasen wie z. B. Hexamethylparaleukanilin. Es entstehen hierbei, analog den Pikraten, Doppelsalze der Farbstoffe mit Tetrachlorhydrochinon, vielleicht auch mit Chloranil. Diese Doppelsalze sind fast alle in Wasser schwerlöslich. Näheres hierüber behalten wir uns vor.

174. Otto Fischer und Joseph Ziegler: Ueber ein zweites Triamidotriphenylmethan (Pseudoleukanilin).

[Aus dem chem. Labor. d. Akad. der Wissenschaft zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Nach den in vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Versuchen war aus Metanitrobenzaldehyd und salzaurem Anilin ein isomeres Leukanilin zu erwarten. Wir haben diesen Körper dargestellt und wollen ihn Pseudoleukanilin nennen, weil er dem Leukanilin nahe steht, und sich nur durch die abweichende Stellung einer der 3 Amido-gruppen von letzterem unterscheidet.

Zur Darstellung wurde der Nitrobenzaldehyd mit salzaurem Anilin und Chlorzink bei 100° etwa 20 Stunden digerirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten von harzigen Produkten abfiltrirt. Die Lösung wurde mit Alkali stark übersättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wurden die Basen mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. Nach dem Versetzen mit Alkali treibt man überschüssiges Anilin durch Destillation ab. Es wurden so kugelige, feste, dunkelbraun gefärbte Aggregate erhalten. Zur Reinigung behandelt man hierauf in schwefelsaurer Lösung mit Thierkohle, fällt mit Ammoniak und krystallisiert den so in rein gelben Flocken erhaltenen Körper nach dem Trocknen aus Benzol. Es scheidet sich alsbald die schwerlösliche Benzolverbindung in prachtvollen, rein citronengelben, meist concentrisch gruppierten Krystallen ab, die bei 81° schmelzen.

Die Verbindung ist nahezu unlöslich in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroin.