

- Bentz, Ernest, Manchester, technical School (durch W. H. Perkin jun. und H. G. Colman);
 Böttinger, Director Henry, Farbenfabriken, Elberfeld (durch J. F. Holtz und F. Tiemann);
 Holbling, Victor, }
 techn. Hochschule, } Wien (durch Joh. Oser und
 Zsigmondy, Richard, } F. Tiemann);
 Reichrathsplatz 2,
 Bechhold, Jacob, Georgenstr. 35, Berlin (durch A. Fock und J. Zimmermann);
 Prinz, Dr. H., Bockenheim bei Frankfurt a./M. (durch G. Hoermann und L. Hoffmann);
 Radau, Carl,
 Röhrig, Armin, }
 Hausmann, Julius, } Berlin, II. chem. Inst. d. Universität,
 Cammerer, Joh., } Schlachtgasse 1 (durch C. Rammelsberg und C. Friedheim).
 Knebel, W.,
 Kofahl, Henry,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell. Bd. V, Lfrg. 4. Braunschweig 1887.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 23. Breslau 1887.
 562. Bernthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig 1887.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

327. Eduard Kock: Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
 (Eingegangen am 2. März.)

Unter den zahlreichen bisher ausgeführten Condensationen der Triphenylmethanreihe, welche aus substituirten aromatischen Basen und Aldehyden gewonnen wurden, waren es fast ausschliesslich Basen der Orthoreihe, welche bei diesen Versuchen zur Anwendung kamen.

In Folge einer von C. Ullmann ¹⁾ gemachten Mittheilung musste ich davon absehen, das Verhalten der Paraderivate in dieser Beziehung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2094.

zu untersuchen. Er erhielt aus *p*-Toluidin und Benzaldehyd ein Diamidodimethyltriphenylmethan und hat die Veröffentlichung weiterer, hierher gehöriger Versuche in Aussicht gestellt. Ich habe daher Condensationen mit den bisher noch wenig benutzten Aminen der Meta-reihe versucht, und zwar mit Halogenanilinen, *m*-Toluidin, Dimethyl-*m*-toluidin, Dimethyl-*m*-chloranilin und *m*-Anisidin.

Nach den gemachten Erfahrungen scheint es, dass die primären Amine der *m*-Reihe wenig befähigt sind, mit den aromatischen Aldehyden krystallisirte Derivate der Triphenylmethanreihe zu liefern. Verschiedene Versuche, theils mit, theils ohne Zusatz von Chlorzink, lieferten entweder die unveränderten Ausgangsmaterialien zurück, oder es bildeten sich (bei gesteigerter Temperatur) harzige Producte, aus welchen nichts Krystallisirbares abgeschieden werden konnte.

Ein gleiches Verhalten zeigten die Hydrochlorate des *m*-Toluidins, *m*-Chlor- und *m*-Bromanilins gegen Benzaldehyd; auch bei Anwendung von *m*- oder *p*-Nitrobenzaldehyd erhielt ich nur negative Resultate.

Diese Basen werden jedoch beständiger durch die Ueberführung in tertiäre Amine. Das aus Dimethyl-*m*-toluidin und Benzaldehyd entstehende *m*-Ditolylphenylmethan ist bereits von O. Fischer¹⁾ beschrieben worden. Ebenso leicht gelingt die Condensation bei Anwendung von *p*-Nitrobenzaldehyd. 8 g Dimethyl-*m*-toluidin und 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden unter Zusatz von Chlorzink und Salzsäure vier Stunden lang auf 110° unter öfterem Umrühren erhitzt. Nachdem die unveränderten Antheile von Toluidin und Aldehyd nach Zusatz von Ammoniak durch Wasserdampf verjagt waren, wurde der Rückstand getrocknet und aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen von goldgelber Farbe, welche bei 224° schmelzen.

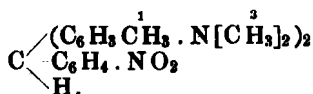
0.5576 g Substanz lieferten 1.5159 g Kohlensäure und 0.3709 g Wasser.

Ber. für $C_{25}H_{29}N_3O_2$	Gefunden
H 7.19	7.37 pCt.
C 74.19	74.17 „

0.4047 g gaben 37.5 cbm Stickstoff bei 726 mm Druck und 16° C.

Berechnet	Gefunden
N 10.42	10.31 pCt.

Es entsprechen diese Zahlen der Zusammensetzung eines Tetramethylditolylnitrophenylmethans,



¹⁾ Diese Berichte XIII, 807.

Das Pikrat dieser Nitrobase erhält man auf Zusatz einer überschüssigen alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der in Benzol gelösten Base in Form kleiner, lebhaft gelb gefärbter Krystalle. Es ist in Alkohol, Benzol, Aether und Ligroin schwer löslich. Schmelzpunkt 199° .

0.3312 g gaben 0.1326 g Wasser und 0.6270 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{37}H_{37}N_9O_{16}$	Gefunden
H 4.27	4.44 pCt.
C 51.56	51.68 »

Zur Darstellung der Leukobase ist Zinnchlorür ein geeigneteres Reductionsmittel als Zinkstaub und Salzsäure, da bei Anwendung dieser letzteren eine theilweise Verharzung einzutreten scheint. Zur Reinigung wurde dieselbe aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie sich in warzigen, grau gefärbten Aggregaten abschied. Längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt die Farbe unverändert. Schmelzpunkt 139° .

0.3886 g gaben 0.2973 g Wasser und 1.1456 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{31}N_3$	Gefunden
H 8.31	8.49 pCt.
C 80.42	80.31 »

In der alkoholischen, mit Essigsäure versetzten Lösung ruft Zusatz von Chloranil eine weinrothe Färbung hervor. Die Farbe ist jedoch wenig beständig, nach kurzer Zeit geht das Weinroth in ein trübes Braun über.

Platindoppelsalz der Leukobase. Bei der Darstellung muss man mit verdünnten, kalten Lösungen operiren, da man sonst dunkel gefärbte, harzige Fällungen erhält. Dementsprechend wurde die Leukobase in möglichst viel Alkohol unter Zusatz von Salzsäure gelöst und allmählich in eine verdünnte weingeistige Lösung von Platinchlorid eingetragen. Es schied sich ein voluminöser, gelb gefärbter Niederschlag ab, der ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Bei dem Versuche, die Platinverbindung im Luftbade zu trocknen, begann dieselbe schon unter 100° zu schmelzen und sich zu zersetzen. Aber auch unter Beobachtung obiger Cautelen konnte ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden; die bei wiederholten Versuchen gewonnenen Fällungen ergaben einen um mehrere Procent wechselnden Platingehalt. Somit scheint es, dass diese Verbindung sehr wenig beständig ist.

Dimethyl-*m*-chloranilin und *p*-Nitrobenzaldehyd.

Bei der Condensation und Isolirung des Reactionsproductes wurde wie vorher verfahren. Die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Base bildet citronengelbe, bei 208° schmelzende Blättchen.

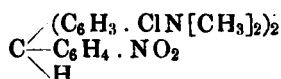
0.2595 g lieferten 0.1250 g Wasserstoff und 0.5886 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{23}H_{23}N_3Cl_2O_2$		Gefunden
H	5.14	5.31 pCt.
C	62.15	61.84 »

0.2647 g gaben 21.7 ccm Stickstoff bei 735 mm Druck und 11° C.

Berechnet		Gefunden
N	9.45	9.58 pCt.

Es entsprechen diese Zahlen einem Tetramethyldichlornitrotriphenylmethan,



Das Pikrat zeigt einen mehr dunkelgelben Farbenton als das Pikrat der aus Dimethyl-*m*-toluidin dargestellten Nitrobase. Es schmilzt bei 189°

0.3031 g lieferten 0.0993 g Wasserstoff und 0.5149 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{35}H_{29}N_3O_{16}Cl_2$		Gefunden
H	3.21	3.64 pCt.
C	46.56	46.27 »

Die aus der Nitrobase durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltene Leukobase bildet aus Alkoholbenzol und umkrystallisirt nahezu farblose Krystallaggregate. Schmelzpunkt 181°. Auch sie ist an der Luft sehr beständig und liefert bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleihydroxyd keinen Farbstoff.

0.2336 g gaben 0.1328 g Wasserstoff und 0.5691 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{23}H_{25}N_3Cl_2$		Gefunden
H	6.03	9.29 pCt.
C	66.66	66.43 »

Das Platindoppelsalz der Leukobase ist ebenso leicht zersetzbar wie das aus der vorhergehenden Condensation erhaltene; verschiedene Ausfällungen hinterliessen nach dem Glühen einen wechselnden Gehalt an Platin.

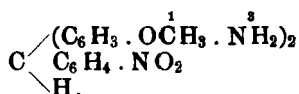
m-Anisidin und *p*-Nitrobenzaldehyd.

Die Condensation geht auch ohne Anwendung von Chlorzink leicht von statten; die Ausbeute ist jedoch eine verhältnissmässig geringe. Die aus Benzol umkrystallisirte Base bildet gelbbraune, matte Blättchen. Schmelzpunkt 189°.

0.2270 g gaben 0.1127 g Wasserstoff und 0.5619 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{21}H_{21}N_3O_4$		Gefunden
H	5.54	5.51 pCt.
C	66.49	66.30 »

Die Verbindung hat somit die Zusammensetzung



Die durch Reduction erhaltene Leukobase ist für die Oxydation sehr empfänglich und färbt sich an der Luft intensiv blauviolett. Der Eintritt von zwei Methoxylen (obgleich in der *m*-Stellung) befähigt also hier die Leukobase, einen Farbstoff zu bilden und bewirkt einen Uebergang des Rosanilinfarbertones von Roth in Blau.

Das von O. Fischer aus *o*-Anisidin und *p*-Nitrobenzaldehyd erhaltene *o*-Leukanisidin¹⁾ liefert einen rothen Farbstoff und steht somit hinsichtlich der Farbstoffbildung dem Rosanilin näher als die entsprechende *m*-Verbindung.

Fasst man die diesen Versuchen nabestehenden Mittheilungen anderer Autoren und die meinerseits erhaltenen Resultate zusammen, so sind es verschiedene charakteristische Eigenthümlichkeiten, denen man bei der Condensation der metasubstituirten aromatischen Basen mit aromatischen Aldehyden begegnet. In erster Stelle ist es die Schwierigkeit, überhaupt aus den primären Aminen der *m*-Reihe Triphenylmethancondensationen zu gewinnen; leichter tritt eine derartige Vereinigung ein, nachdem die primären Basen in tertiäre verwandelt sind. Ferner ist das Verhalten der Leukobasen gegen Oxydationsmittel hervorzuheben. Während sonst die aus Anilinen und Aldehyden dargestellten Leukobasen mehr oder weniger das Vermögen besitzen, Farbstoffe zu liefern, scheinen (abgesehen von den Anisidinleukobasen) die Leukobasen mit zwei Metastellungen im Benzolkern garnicht zur Farbstoffbildung befähigt zu sein. Anders verhalten sich jedoch die Anisidine; hier sehen wir sowohl bei den *o*-, als auch bei den *m*-Derivaten Farbstoffe entstehen.

Schliesslich wäre noch die äusserst leichte Zersetzbarkeit der Platindoppelsalze zu erwähnen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 680.