

Ein Versuch, durch fractionirte Fällung des Cadmiumsalzes (aus 60 Eidottern) ein Lecithin zu erhalten, das nur Palmitinsäure oder Stearinsäure enthielt, misslang.

Bezüglich des Platindoppelsalzes ist im Gegensatz zu Strecker zu erwähnen, dass dasselbe, scharf getrocknet, seine Aetherlöslichkeit verliert, sich jedoch auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Aether sofort wieder löst. Das Cadmiumdoppelsalz ist, wie Strecker angiebt, inconstant zusammengesetzt. Das in der Kälte gefällte Salz nähert sich jedoch in seiner Zusammensetzung einer Verbindung zwischen einem Molekül Lecithin mit einem Molekül Cadmiumchlorid.

0.5465 g Sbst.: 0.069 g CdO = 12.626 pCt. Cd. — 0.677 g Sbst.: 0.0935 g CdO = 12.07 pCt. Cd. — 0.6005 g Sbst.: 0.0815 g CdO = 12.23 pCt. Cd. — 0.7170 g Sbst.: 0.104 g CdO = 12.67 pCt. Cd.

0.7008 g verbrauchen = 11.1 ccm Uranlösung = 6.581 pCt. P₂O₅.
0.556 » » = 9.9 » = 7.24 * »

Bei der Spaltung des Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff (nach Strecker) ist eine theilweise Zersetzung des Lecithins nicht zu vermeiden. Den Carbonaten der fixen Alkalien ist das Ammonium-carbonat vorzuziehen.

421. Paul Cohn und Armin Fischer: Ueber die Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus *p*- und *o*-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Eine der wichtigsten Verwendungen des Formaldehyds zur Darstellung von Zwischenproducten in der Farbstoffsynthese ist bekanntlich seine Anwendung zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten; sie gründet sich auf dessen Fähigkeit, sich mit primären Aminen zu Anhydroformaldehydverbindungen zu condensiren, die sich durch Behandlung mit den Salzen primärer Amine in Diphenylmethanbasen umlagern und dann weiterhin durch gemeinsame Oxydation mit primären Aminen in Triphenylmethanfarbstoffe übergeführt werden. Diese Reactionen liegen einer grossen Zahl Deutscher Reichspatente zu Grunde.

Von besonderem Interesse erschien uns das D. R.-P. No. 107718 der Höchster Farbwerke, welches es ermöglichen sollte, zu einer grossen Anzahl bisher unbekannter Diphenylmethanbasen zu gelangen.

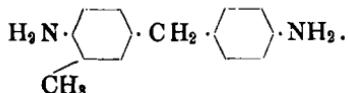
Die Patentnehmer benützen die von ihnen aufgefundene Thatsache¹⁾, dass sich durch Einwirkung der Anhydroformaldehydverbindungen primärer Amine, wie jener von Anilin und von *p*-Toluidin, auf andere freie Amine und deren Chlorhydrate, als Zwischenprodukte Aminobenzylbasen gewinnen lassen, die dann weiterhin durch geeignete Behandlung mit den Chlorhydraten verschiedener Amine mit freier Parastellung in Diphenylmethanbasen übergeführt werden können.

In erster Linie kann so das nach dem D. R.-P. 87934 erhältliche *p*-Aminobenzylanilin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.NH_2$, zur Anwendung gebracht werden. Ferner lassen sich eine Anzahl von Homologen dieses Körpers mit besetzter *p*-Stellung darstellen²⁾, während Homologe mit unbesetzter *p*-Stellung zur aminobenzylirten Aminogruppe nicht erhältlich sind, da sie sich beim Versuch der Darstellung gleich in die entsprechenden Diphenylmethanbasen umlagern. Aus diesen Homologen des *p*-Aminobenzylanilins, sowie aus den Homologen des *o*-Aminobenzylanilins, wie sie nach dem D. R.-P. No. 105797 darstellbar sind, lassen sich gleichfalls neue Diphenylmethanbasen gewinnen.

In nachstehender Untersuchung haben wir es unternommen, den Verlauf des D. R.-P. 107718 nachzuprüfen, die nach den citirten Patenten erhältlichen, noch nicht in der Literatur beschriebenen Aminobenzylbasen näher zu charakterisiren und die daraus darstellbaren, nur mit ihren Schmelzpunkten erwähnten Diphenylmethanbasen genau zu beschreiben und sie zu analysiren. Auch wurden einige neue Salze dargestellt.

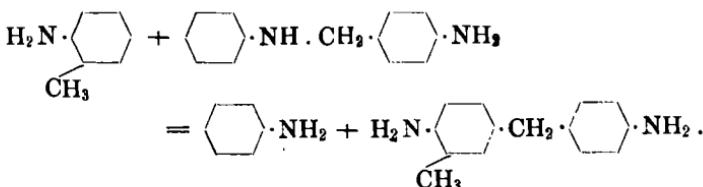
Diphenylmethanbasen aus *p*-Aminobenzylanilin.

Diamino-phenyl-tolyl-methan,



Diese Substanz wurde bereits auf anderem Wege von Eberhardt und Welter³⁾ erhalten und nur kurz beschrieben.

Die Bildung aus *p*-Aminobenzylanilin und *o*-Toluidin geht folgendermaassen vor sich.



¹⁾ D. R.-P. 87934, 104230, 105797, 108064.

²⁾ D. R.-P. 104230, 108064. ³⁾ Diese Berichte 27, 1812.

75 g *p*-Aminobenzylanilin wurden mit 38 g *o*-Toluidin, 105 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 1400 g Wasser 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde alkalisch gemacht, das freigewordene Anilin mit Wasserdämpfen überdestillirt und der Kolbenrückstand erkalten gelassen, wobei das abgeschiedene Oel erstarrete. Das so gewonnene Rohproduct liess sich nicht direct umkristallisiren. Es wurde deshalb in concentrirter Salzsäure gelöst, dann mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die nun abermals mit Natronlauge ausgesäfzte Base liess sich aus Alkohol in derben, blitzenden, schwach gelblich gefärbten Krystalldrusen vom Schmp. 127—128° gewinnen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und unlöslich in Wasser.

0.1741 g Sbst.: 0.5050 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

C₁₄H₁₆N₂. Ber. C 79.25, H 7.55.

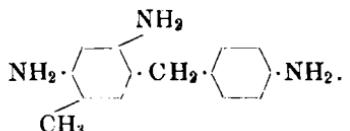
Gef. » 79.13, » 7.59.

Das Chlorhydrat, C₁₄H₁₆N₂ + 2 HCl, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die warme, concentrirte, alkoholische Lösung der Base und nachherige Fällung mit Aether in weissen Massen erhalten. Eine wässrige Lösung des Salzes mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, färbt sich himbeerroth.

0.3955 g Sbst. (nach Carius): 0.8925 g AgCl.

C₁₄H₁₈N₂Cl₂. Ber. Cl 24.84. Gef. Cl 24.51.

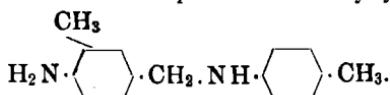
Triamino-phenyl-tolylmethan,



65 g *p*-Aminobenzylanilin wurden mit 39 g *m*-Toluylendiamin (1.2.4), 120 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 1200 g Wasser etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde der Körper in gleicher Weise wie die vorstehende Base isolirt. Das breiige Rohproduct wurde derart gereinigt, dass man es mit concentrirter Salzsäure erwärmte und soviel Wasser zufügte, dass sich das gebildete Chlorhydrat löste; hierauf wurde filtrirt und Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat in Krystallen abschied, die nach Entfernung der Mutterlauge mit Natronlauge unter Abscheidung der Base zersetzt wurden. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man den Körper nun rein in derben, glänzenden, gelblichen Krystallen vom Schmp. 139—140°. Das Triamino-phenyl-tolyl-methan ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer in Aether.

0.1733 g Sbst.: 0.4691 g CO₂, 0.1205 g H₂O.
 C₁₄H₁₇N₃. Ber. C 74.09, H 7.49.
 Gef. » 73.74, » 7.72.

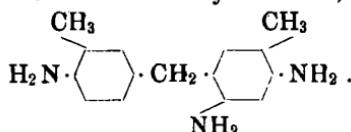
Diphenylmethanbase aus *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin,



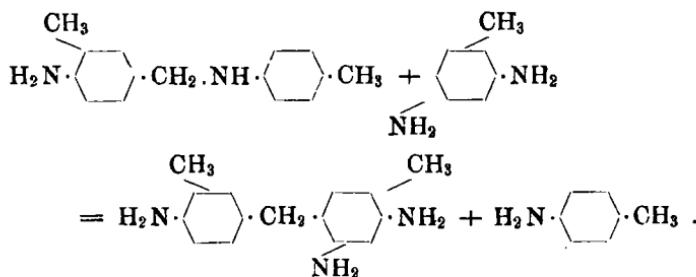
Wir erhielten diesen Körper nach den Angaben des D. R.-P. No. 104230 der Höchster Farbwerke aus Alkohol in schönen, weissen Krystallen, die an der Luft gleich allen hier angeführten Aminobenzylbasen sich schwach gelblich färben. Schmp. 93—94°. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich.

0.1807 g Sbst.: 0.5245 g CO₂, 0.1315 g H₂O.
 C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.64, H 7.96.
 Gef. » 79.16, » 8.08.

Triamino-ditolylmethan,



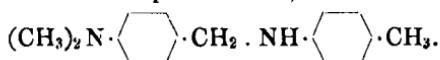
Man erhält diesen Körper aus *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin und *m*-Toluylendiamin unter Abspaltung von *p*-Toluidin:



65 g *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin, 35 g *m*-Toluylendiamin, 117 g concentrirte Salzsäure und 600 g Wasser wurden einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde alkalisch gemacht und das frei gewordene *p*-Toluidin mit Wasserdampf entfernt. Durch Ausfällung mit Natronlauge erhält man nun die Base, die aus Alkohol in schönen, feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisiert, die in Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Schmp. 163°.

0.1713 g Sbst.: 0.4691 g CO₂, 0.1175 g H₂O.
 C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 74.69, H 7.88.
 Gef. » 74.67, » 7.62.

Diphenylmethanbasen aus *p*-Dimethylaminobenzyl-
p-toluidin,



Im D. R.-P. No. 108064 ist diese Aminobenzylbase nur kurz mit dem Schmelzpunkt von 103° erwähnt. Wir erhielten den Körper mit dem Schmp. 105—106° folgendermaassen:

170 g Dimethylanilin wurden mit 96 g salzaurem *p*-Toluidin gemischt und hierauf 40 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin unter beständigem Rühren allmählich eingetragen. Nach etwa 48 Stunden wurde alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbenrückstand, ein Oel, erstarrt beim Erkalten. Aus Alkohol in kleinen, gelblichen Krystallen zu erhalten. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether. Die Base löst sich gleich allen hier erwähnten Aminobenzylbasen in verdünnten Säuren mit goldgelber Farbe, in concentrirten dagegen farblos auf.

0.1770 g Sbst.: 0.5170 g CO₂, 0.1351 g H₂O.

C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 80.00, H 8.33.

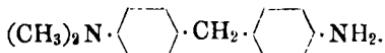
Gef. » 79.66, » 8.47.

Das Chlorhydrat, C₁₆H₂₀N₂ + 2HCl, wird erhalten durch Lösung der Base in concentrirter Salzsäure, Zusatz von etwas Alkohol, sodass die Lösung weingeistig ist, und Ausfällen mit Aether. Schöne, weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln.

0.4071 g Sbst. (nach Carius): 0.3671 g AgCl.

C₁₆H₂₀N₂Cl₂. Ber. Cl 22.62. Gef. Cl 22.30.

Unsymmetrisches Dimethyl-diaminodiphenylmethan,



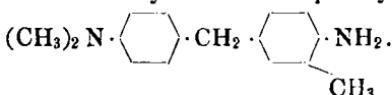
Aus 41 g *p*-Dimethylamino-benzyl-*p*-toluidin, 15.5 g Anilin, 50 g concentrirter Salzsäure und 300 g Wasser in gleicher Weise wie das Triaminoditolylmethan erhalten, krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weissen Krystallen; leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—91°.

0.1565 g Sbst.: 0.4569 g CO₂, 0.1169 g H₂O.

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.64, H 7.79.

Gef. » 79.62, » 8.30.

Unsymmetrisches Dimethyl-diamino-phenyl-tolyl-methan,

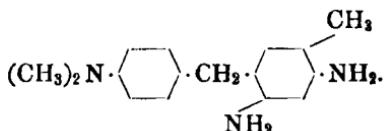


Aus 100 g *p*-Dimethylamino-benzyl-*p*-toluidin, 40.5 g *o*-Toluidin, 124 g concentrirter Salzsäure und 700 g Wasser in gleicher Weise wie die vorher beschriebenen Körper dargestellt. Krystallisiert aus

Alkohol in schönen, asbestartigen, seidenglänzenden, grauweissen Nadeln. Ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Schmp. 92—93°.

0.1561 g Sbst.: 0.4590 g CO₂, 0.1215 g H₂O.
 $C_{16}H_{20}N_2$. Ber. C 80.00, H 8.33.
 Gef. » 80.24, » 8.65.

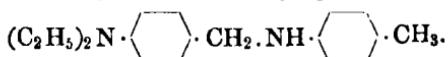
Unsymmetrisches Dimethyl-triamino-phenyl-tolyl-methan,



Aus 90 g *p*-Dimethylamino-benzyl-*p*-toluidin, 45 g *m*-Toluylendiamin, 150 g concentrirter Salzsäure und 1500 g Wasser unter Abspaltung von *p*-Toluidin in analoger Weise wie die vorhergehenden Diphenylmethanbasen erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, schwach gelblich gefärbten Krystallen und ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Schmp. 112—113°.

0.1600 g Sbst.: 0.4415 g CO₂, 0.1215 g H₂O.
 $C_{16}H_{21}N_3$. Ber. C 75.29, H 8.24.
 Gef. » 75.25, » 8.44.

p-Diäthylamino-benzyl-*p*-toluidin,

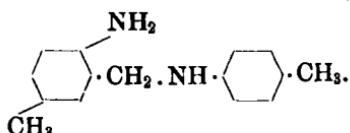


Dieser Körper wurde nach den Angaben des D. R.-P. No. 108064 dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert er in schönen, langen, weissen Prismen, die an der Luft allmählich gelblich werden. Schmp. 59—60°. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

0.1745 g Sbst.: 0.5165 g CO₂, 0.1441 g H₂O.
 $C_{18}H_{24}N_2$. Ber. C 80.60, H 8.95.
 Gef. » 80.71, » 9.10.

Condensationen mit dieser Base sollen noch durchgeführt werden.

Diphenylmethanbase aus *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin,



Die Aminobenzyl-Base wurde nach den Angaben des D. R.-P. No. 105797 erhalten. Sie krystallisiert in schönen, weissen Blättchen vom Schmp. 87° aus Alkohol. Sie ist auch leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

0.1745 g Sbst.: 0.5075 g CO₂, 0.1275 g H₂O.

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.64, H 7.96.

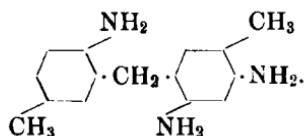
Gef. » 79.32, » 8.12.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₈N₂ + 2 HCl, ist leicht in schönen, weissen, kurzen Prismen zu gewinnen, wenn man Salzsäuregas in die erwärme, concentrirte, alkoholische Lösung der Base einleitet. Beim Erkalten fallen die Krystalle aus. Mit einem Tropfen Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung des Salzes dunkelweinroth. Aus dem Chlorhydrat war die unveränderte Base leicht zurück zu gewinnen.

0.4463 g Sbst.: 0.4235 g AgCl.

C₁₅H₂₀N₂Cl₂. Ber. Cl 23.68. Gef. Cl 23.43.

Triamino-ditolyl-methan,



Dieser Körper wurde durch 6-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 100 g *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin, 54 g *m*-Toluylendiamin, 180 g concentrirter Salzsäure und 1 L Wasser erhalten. Das Reactionsgemisch wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das abgespaltene *p*-Toluidin mittels Wasserdampf entfernt. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in kleinen, derben, schwach gelblichen Krystallen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether. Schmp. 154°.

0.1695 g Sbst.: 0.4615 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

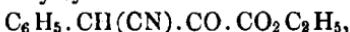
C₁₅H₁₉N₃. Ber. C 74.69, H 7.88.

Gef. » 74.25, » 8.03.

422. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester.

(Eingegangen am 13. August.)

Je nach den Versuchsbedingungen wirkt das Phenylhydrazin verschieden auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester,



ein. Bei der Einwirkung von freiem Phenylhydrazin bildet sich nur in geringer Menge ein Hydrazon, während die Hauptmenge des Esters in anderer Weise verändert wird.