

entsteht, wenn man 1 Tl. Bindon mit 6 Tln. Anilin und 1 Tl. Eisessig auf dem Wasserbad längere Zeit erhitzt, bis die Flüssigkeit tiefrot geworden ist. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann nur wenig Anil-bindon aus. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Natriumchlorid-Lösung die roten Krystalle des Dianil-indandion-Hydrochlorids, dessen Bereitung aus Indandion oben beschrieben ist.

28. Wilhelm Wislicenus und Hermann Schneck¹⁾:

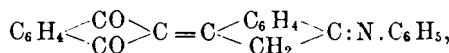
Über die Einwirkung aromatischer Amine auf Bindon.

2. Mitteilung über Indandion und Bindon.

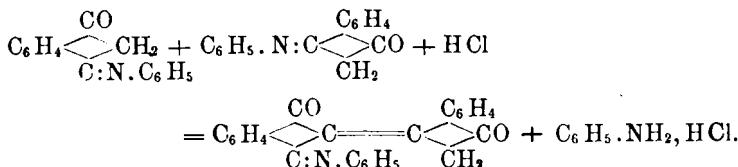
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1916.)

C. Liebermann²⁾ hat die Verbindung aus Anilin und Bindon³⁾ (Anhydro-bis-diketohydrinden) nicht näher beschrieben, sondern an Stelle derselben einige analoge Substanzen, wie das »Anhydro-bis-diketohydrinden-p-toluid«. Er leitet alle diese blauen Farbstoffe von der Formel eines Anil-bindons,



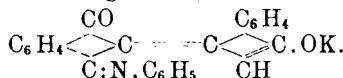
ab, ohne jedoch eine endgültige Entscheidung zu treffen. Die in der vorangehenden Mitteilung angeführte Synthese des »Anil-bindon« oder Anhydro-bis-diketohydrinden-anilids aus Anil-indandion mittels Salzsäure läßt noch eine andere Formulierung zu, in der der Anilrest sich an einer anderen Stelle des Moleküls befindet:



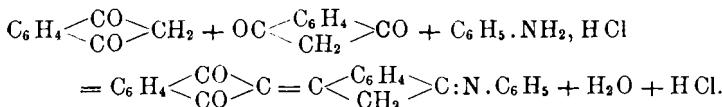
¹⁾ Dr. Hermann Schneck, geboren am 6. August 1885 zu Kellmünz in Bayern, war nach Abschluß seiner Studien zum Assistenten am Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ernannt worden, als der Krieg ansbrach. Schneck eilte zu den Fahnen und fand als Kriegsfreiwilliger eines bayerischen Infanterie-Regiments bei einem Sturmangriff in Flandern im November 1914 den Helden Tod. W. Wislicenus.

²⁾ B. 30, 3137 [1897]. ³⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

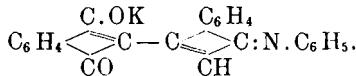
Diese Formel würde auch eine einfachere Deutung der allerdings schwach ausgeprägten sauren Eigenschaften ermöglichen, da sie noch dieselbe Art der Enolisierung zuläßt, wie das Bindon selbst:



Die bisher nur in alkoholischer Lösung erhaltenen Salze des »Anil-bindons« sind rot. Die Synthese aus Anil-indandion ist indessen nicht beweisend. Die Wirkung der Salzsäure besteht in einer Ab-spaltung von salzaurem Anilin und einer Bildung von freiem Indandion. Es ist durch besondere Versuche festgestellt worden, daß aus diesen Spaltstücken beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Lösung in kurzer Zeit das blaue »Anil-bindon« entsteht¹⁾). Dies kann aber ebenso gut so erfolgen, daß sich die Liebermannsche Formel ergibt:



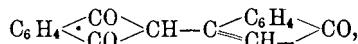
Für die Bildung eines Alkalosalzes gewährt auch diese Formel, wenn auch etwas weniger einfach, eine Möglichkeit:



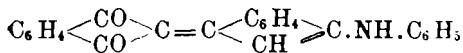
Wir halten sie für wahrscheinlicher zum Teil aus Gründen, die wir erst später im Zusammenhang mit andern Beobachtungen darlegen können und sind also der Ansicht, daß in der Liebermannschen Formel der Anilrest an der richtigen Stelle des Moleküls untergebracht ist. Indessen bedarf die Formel trotzdem noch einer Abänderung. Liebermann hat angegeben, daß sekundäre Amine, wie Diphenylamin, mit Bindon keine blauen Farbstoffe geben. Was das Diphenylamin anlangt, so reagiert es allerdings nicht beim Kochen mit Bindon in Eisessiglösung. Aber andere sekundäre Amine, wie Methyl- und Äthyl-anilin, geben ein ganz analoges tiefblaues Derivat, dem man schon wegen der auffallenden Farbe die gleiche Konstitution zuschreiben muß, wie dem Anil-bindon. Aus diesem Grunde halten wir die folgenden Formeln für zutreffend²⁾:

¹⁾ Neben einem als Nebenprodukt auftretenden Kondensationsprodukt des Indandions, das später eingehender beschrieben werden soll.

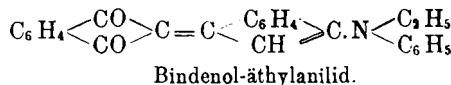
²⁾ Hantzsch und Zortman halten eine etwas veränderte Form des Bindons,



für wahrscheinlicher (A. 392, 323 [1912]) aus Gründen, deren Erörterung hier



»Anil-bindon« oder Bindenol-anilid.



Sie leiten sich von der *enol-* oder *aci*-Form des Bindons ab, die wir »Bindenol« nennen wollen. Zur Salzbildung mit Alkalien ist das Bindenol-äthylanilid nicht mehr befähigt, was auch in der Formel seinen Ausdruck findet. Alkoholisches Kali zu der blauen Lösung in der Kälte zugefügt, verändert die Farbe zunächst nicht. Bei längerem Stehen oder rasch beim Erwärmen wird die Lösung violettrot, indem durch Spaltung Bindenolkalium und Äthylanilin entstehen.

Bei Ausschluß von Wasser, z. B. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die blauen ätherischen Lösungen, kann man Mono- und Dihydrochloride herstellen. Sie besitzen eine gelbe bis gelbgrüne Farbe, werden aber durch Verlust von Chlorwasserstoff wieder blau. Diese Zersetzung beginnt schon beim Liegen an der Luft oder bei anhaltendem Waschen mit Äther. Sie wird durch gelindes Erwärmen mit Wasser rasch vollständig.

Der Bildung der blauen Abkömmlinge des Bindons scheint stets eine Salzbildung bzw. Umlagerung des Bindons in die *enol*-Form vorzugehen, denn bei der Einwirkung von Anilin-Eisessig oder Äthylanilin-Eisessig erscheint zuerst die schöne violettrote Farbe der »Bindenol-Salze«, ehe beim Kochen die blaue Farbe auftritt.

Auch steht damit in Einklang, daß Amine, die keinen ausgesprochen basischen Charakter haben, eine Enolisierung also nicht hervorrufen können, in Eisessiglösung überhaupt nicht mit Bindon reagieren, wie z. B. Diphenylamin oder Acetanilid¹⁾. Charakteristisch ist in dieser Hinsicht auch das Verhalten der Sulfanilsäure. Als freie Säure ist sie ohne Wirkung in Eisessiglösung, in Form ihres Natriumsalzes dagegen oder nach Zugabe von Natriumacetat liefert sie leicht einen blauen Farbstoff. Letzteres ist auch schon von Liebermann beobachtet worden.

zu weit führen würde. Wenn wir die alte Bindonformel beibehalten, so geschieht dies, weil manche Reaktionen, wie die Spaltung durch Phenylhydrazin (A. 277, 370 [1893]), die Kondensation mit Aldehyden (Hoyer, B. 34, 3270 [1901]) und auch die von Hantzsch und Zortman selbst beschriebene Methylierung durch die alte Formel wohl besser erklärt werden.

¹⁾ Dagegen bildet Anthranilsäure mit Bindon ebenfalls einen blauen Farbstoff.

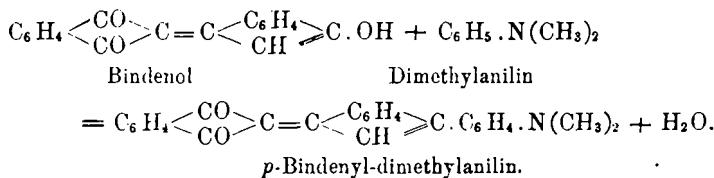
Daß immer nur ein Molekül einer aromatischen Base sich mit Bindon kondensiert, ist schon erwähnt worden. Von den drei Carbonylgruppen im Bindon-Molekül ist mithin nur eine reaktionsfähig. Ferner ist in der vorangehenden Abhandlung schon angeführt, daß bei langerem Erwärmen von Bindenol-anilid mit überschüssigem Anilin in Eisessig eine Aufspaltung erfolgt, bei der eine rote Lösung von Dianil-indandion-acetat entsteht. Anders ist es beim Bindenol-äthylanilid, dessen blaue Lösung in Eisessig beim Erwärmen mit überschüssigem Äthylanilin unverändert bleibt.

Bindenol-anilid wird in Acetonlösung durch Ammoniak und Zinkstaub zu einer braunen, amorphen Substanz reduziert.

Kocht man Bindon in Eisessiglösung mit Phenyl-glykokoll oder mit Thiocarbanilid, so entsteht unter Spaltung dieser Substanzen das blaue Bindenol-anilid. Bei Anwendung von Carbanilid tritt diese Reaktion erst nach langerem Kochen ein.

Dimethylanilin gibt beim Erwärmen mit Bindon in Eisessig nur die rotviolette Farbe, die auf einer Enolisierung des Ketons oder einer Salzbildung beruht. Eine weitere Kondensation nach Art der primären und sekundären Amine ist hier unmöglich.

Wenn man aber Bindon und Dimethylanilin mit Chlorzink auf etwa 200° erhitzt, so nimmt die zuerst braune Schmelze bald eine tiefgrüne Farbe an, und man kann daraus einen grünen, krystallisierenden Farbstoff isolieren, der aus gleichen Molekülen der Komponenten unter Wasseraustritt entstanden ist. Die nächstliegende Möglichkeit ist die, daß zwischen Bindenol und der *para*-Stelle der Base eine Kohlenstoff-Synthese eingetreten ist:



Die Substanz, die wir nach ihrer wahrscheinlichen Konstitution als *p*-Bindenyl-dimethylanilin bezeichnen, hat schwach basische Eigenschaften und gibt mit konzentrierter Salzsäure ein gelbes Salz, das beim Verdünnen der Lösung rasch hydrolysiert wird und den grünen Farbstoff wiedergibt. Durch Erwärmen mit Alkali entsteht eine braune Lösung, die beim Ansäuern braune amorphe Flocken fallen läßt.

Das Bindenyl-dimethylanilin ist ein Farbstoff, der aus schwach saurem Bade Wolle, Seide und Baumwolle grün färbt. Die Färbungen sind aber nicht lichtecht.

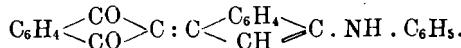
Auffallend ähnlich wie Dimethylanilin verhält sich Diphenylamin. Beim Kochen mit Bindon in Eisessiglösung tritt keine Reaktion ein, auch nicht die Violettrotfärbung, welche Dimethylanilin — wie erwähnt — hervorruft. Dagegen entsteht beim Verschmelzen mit Chlorzink eine tiefgrüne Masse, welche in ihrem ganzen Verhalten dem Dimethylanilin gleicht und deshalb wahrscheinlich *p*-Bindenyl-phenylanilin:



ist. Sie zeigt aber keine Krystallisierfähigkeit und konnte bisher nicht völlig rein erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Anil-bindon oder Bindenol-anilid,



Zur Darstellung verwendet man die Vorschrift von C. Liebermann¹⁾ für das »Anhydro-bis-diketohydrinden-*p*-toluid« oder — wie wir es jetzt nennen — Bindenol-*p*-toluid, indem man Bindon in warmer Eisessiglösung mit Anilin zusammenbringt. Daß hierbei etwas Dianilindandion als Nebenprodukt infolge einer teilweisen Spaltung des Bindons entsteht, ist in der voranstehenden Abhandlung schon erwähnt worden. Zur Reinigung wurde das tiefblaue Rohprodukt mit kaltem Aceton aufgenommen, das mit einer Spur von Eisessig versetzt wurde. Ohne diesen Zusatz geht noch unangegriffenes Bindon mit in Lösung.

Die Acetonlösung wurde dann mit $\frac{1}{4}$ Volumen Wasser versetzt und zum Verdunsten beiseite gestellt. Das Bindenol-anilid krystallisiert in dunkelblauen haarfeinen, meist zu Büscheln vereinigten Nadelchen vom Schmp. 224—225°. Nach kurzem Trocknen der zweimal in dieser Weise umkrystallisierten Substanz im Exsiccator war noch ein Molekül Krystallwasser vorhanden.

0.2546 g Sbst.: 0.7299 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 737 mm).



Durch Trocknen bei 110° verlor die Substanz ohne Änderung ihres Aussehens das Wasser.

1.6978 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0853 g.

Ber. H₂O 4.9. Gef. H₂O 5.0.

¹⁾ B. 30, 3143 [1897].

Im getrockneten Zustand gab die Substanz folgende Zahlen:

0.2166 g Sbst.: 0.6544 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2148 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 740 mm).

C₂₄H₁₅O₂N. Ber. C 82.5, H 4.3, N 4.0.
Gef. • 82.4, » 4.4, » 4.2.

In Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig ist das Bindenol-anilid sehr leicht mit prachtvoll tiefblauer Farbe löslich. In Äther löst es sich etwas schwerer mit violettroter Farbe. Ebenso in Benzol, in dem es leichter löslich ist. Die violette Benzollösung wird auf Zusatz von wenig Alkohol reinblau. Setzt man zu der alkoholischen Lösung einige Tropfen Kalilauge, so schlägt die Farbe in blutrot um, wird aber beim vorsichtigen Ansäuern wieder blau, was auf die Bildung eines roten Alkalosalzes hindeutet. Nach längerem Erwärmen der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit ruft Säure völlige Entfärbung hervor. Es ist Spaltung in Bindon und Anilin eingetreten; durch Zusatz von Alkali tritt dann die Purpurfärbung der Bindonsalze hervor. Mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure wird die blaue Eisessig-Lösung grünlichgelb infolge der Bildung eines salzauren Salzes. Aber schon beim Verdünnen mit Wasser kehrt die blaue Farbe zurück.

Zur Darstellung der salzauren Salze löst man Bindenol-anilid in siedendem Äther und leitet unter Kühlung trocknen Chlorwasserstoff ein. Die blaue Flüssigkeit wird hellgrünlichgelb, und es scheiden sich haarfeine, büschelig gruppierte Nadelchen ab. Sie sind ein Hydrochlorid mit einem Äquivalent Säure, zeigen jedoch einen etwas zu hohen Chlorgehalt, weil ihnen immer ein Di-hydrochlorid beigemengt ist. Letzteres erhält man bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung. Die Nadelchen verschwinden und machen olivgrünen spindelförmigen Blättchen Platz. Beide Salze sind recht unbeständig. So darf man die Präparate auf dem Filter nur mit wenig ganz trockenem Äther waschen, sonst werden sie und der ablaufende Äther wieder blau. Durch Waschen mit Wasser kann man eine vollständige Abspaltung der Salzsäure erreichen und diese im Filtrat bestimmen.

0.5340 g Sbst.: 0.3605 g AgCl.

C₂₄H₁₅O₂N, 2HCl. Ber. Cl 16.8. Gef. Cl 16.7.

Bindenyl-sulfanil-saures Natrium, $\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{CO}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}}:\text{C}\text{---}\overset{\text{C}_6\text{H}_4}{\underset{\text{CH}}{\text{C}}}=\text{C.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{Na}$.

Kocht man Bindon mit Sulfanilsäure und Eisessig, so tritt keine Blaufärbung ein. Diese erscheint erst auf Zusatz von Natriumacetat.

3 g Bindon, 6 g Sulfanilsäure und 10 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 60 g Eisessig ½ Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich erst grün und dann blau und wird noch heiß von einem später zu beschreibenden höheren Kondensationsprodukt des Bindons abfiltriert. Das Filtrat

gibt auf Zusatz von Wasser noch etwas unverändertes Bindon, während der blaue Farbstoff in Lösung bleibt. Er kann durch reichlichen Zusatz von konzentrierter Kochsalzlösung ausgefällt werden. Durch Zentrifugieren kann die Mutterlauge von dem sehr feinen, kaum filtrierbaren Niederschlag getrennt werden. Zur Reinigung löst man ihn nochmals in kaltem Wasser und fällt wieder mit Kochsalzlösung. Schließlich wird er einige Male aus etwa 60-prozentigem Alkohol umkristallisiert.

Die Substanz bildet so haarfeine, tiefblaue, büschelig vereinigte Nadelchen. Nach dem Trocknen zeigt sich ein kupfriger Metallglanz. In Alkohol und Wasser löst sie sich leicht mit blauer Farbe, in den sonstigen organischen Lösungsmitteln ist sie schwer oder unlöslich. Oberhalb 230° zersetzt sie sich.

0.4308 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 739 mm). — 0.2850 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 730 mm). — 0.4392 g Sbst.: 0.2207 g BaSO₄. — 1.2200 g Sbst.: 0.1997 g Na₂SO₄.

C₂₄H₁₄O₅NSNa. Ber. N 3.1, S 7.1, Na 5.1.
Gef. » 2.9, 3.0, » 6.9, » 5.3.

Schon beim Kochen der wässrigen Lösung zerfällt das bindenyl-sulfanilsaure Natrium in Bindon und sulfanilsaures Natrium. Noch schneller tritt diese Zersetzung beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure ein. In Natronlauge löst es sich mit roter Farbe wie das Bindenol-anilid.

Bindenol-äthylanilid.

Mischt man eine kalte Lösung von Bindon in Eisessig mit Mono-äthyl-anilin, so tritt zunächst die violettrote Farbe auf, die dem enolierten Bindon bzw. seinen Salzen eigen ist. Beim Erhitzen wird die Lösung blau. 10 g Bindon wurden mit 300 g Eisessig und 25 g Mono-äthyl-anilin einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die blaue Farbe blieb auch bei längerem Kochen bestehen, ein Zeichen dafür, daß nicht wie bei der Einwirkung von Anilin schließlich eine Spaltung unter Rotfärbung erfolgt. Nach einem Stehen filtriert man von einem höheren Kondensationsprodukt des Bindons ab, das in einer späteren Abhandlung beschrieben werden soll. Das Filtrat wird mit viel Wasser gefällt, worauf sich eine tiefblaue Masse abscheidet, die beim Trocknen oberflächlich etwas Bronzeglanz annimmt. Im Filtrat, das farblos ist, ist kein Indandionerivat vorhanden, eine teilweise Aufspaltung des Bindons also nicht eingetreten, wie es bei der Reaktion mit Anilin der Fall ist. Die Reinigung wurde wie beim Bindenol-anilid mittels Acetons und Wassers durchgeführt.

Es krystallisierten kleine, schwarzblaue, oberflächlich metallglänzende Prismen. Aus einer fast völlig verdunstenen Ätherlösung lassen sich größere Krystalle gewinnen. Schmp. 181—182°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig. Die verdünnten Lösungen sind alle rein blau, mit Ausnahme der blauvioletten Ätherlösung.

0.2343 g Sbst.: 0.7096 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 0.5877 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.2860 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 737 mm). — 0.2591 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 741 mm).

C₂₆H₁₉O₂N. Ber. C 82.8, H 5.0, N 3.7.
Gef. » 82.6, 82.5, » 5.0, 5.3, » 3.8, 4.0.

Salzsaure Salze des Bindenol-äthylanilids.

Leitet man in die ätherische Lösung des Bindenol-äthyl-anilids unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff ein, so entfärbt sich die blaue Lösung bald. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich haarfeine, verfilzte Nadelchen ab, die das Mono-hydrochlorid sind, aber leicht ein wenig zu viel Chlorwasserstoff enthalten.

0.2212 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

C₂₆H₁₉O₂N, HCl. Ber. Cl 8.6. Gef. Cl 9.4.

Bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff verschwinden die Nadelchen allmählich wieder, und nach einiger Zeit bilden sich schöne, grünliche Tafeln von länglich sechseckigem Umriß, die ein Di-hydrochlorid sind.

0.3567 g Sbst.: 0.2235 g AgCl.

C₂₆H₁₉O₂N, 2HCl. Ber. Cl 15.8. Gef. Cl 15.5.

Salzbildung unter Entfärbung erfolgt auch schon, wenn man Bindenol-äthyl-anilid in konzentrierter Salzsäure löst. Aber schon beim Verdünnen der grünlichen Lösung fällt die blaue Base wieder aus. Dieselbe Zersetzung zeigen die Salze auch schon, wenn man sie an der Luft liegen lässt, oder wenn man sie mehrere Male mit trockenem Äther auswäschte. Sowie überschüssiger Chlorwasserstoff entfernt ist, beginnt die Blaufärbung. Durch Digerieren mit Wasser lässt sich die Spaltung vervollständigen und im Filtrat die Salzsäure bestimmen.

Während Säuren gegenüber mithin das Verhalten des Bindenol-äthyl-anilids ganz dem des Anilids gleicht, besteht ein wesentlicher Unterschied gegenüber Alkalien. Versetzt man die blaue alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt. Erst allmählich (im Laufe 1/2 Stunde bei 0°) bemerkt man einen Übergang in Violett und Purpurrot. Die Lösung enthält aber dann kein Alkalisalz des Bindenol-äthyl-anilids, denn sie wird bei vorsichtigem Säurezusatz nicht wieder blau, sondern fast farblos. Sie enthält dann schon die Spaltungsprodukte Bindon und Äthylanilin. Diese Spaltung konnte leicht und rasch durch Erwärmen sowohl mit alkoholischem Kali, als auch mit wässriger Salzsäure durchgeführt und die Spaltprodukte isoliert werden.

p-Bindenyl-dimethylanilin.

Kocht man Bindon mit Eisessig und Dimethylanilin einige Zeit, so tritt nur die Violettrotfarbe auf, die dem enolisierten Bindon (Bindenol) bezw. seinen Salzen eigen ist. Ein anderes Produkt erhält man, wenn man Chlorzink als Kondensationsmittel benutzt.

10 g Bindon wurden mit 20 g Dimethyl-anilin und 10 g wasserfreiem Zinkchlorid unter Umrühren etwa $\frac{1}{4}$ Stunde im Ölbad auf 200° erhitzt. Die zuerst braune Mischung nahm dabei eine tiefgrüne Farbe an. Beim Abkühlen erhärtete die Masse und wurde mit kleinen Mengen warmem Wasser digeriert, bis sie dickflüssig geworden war. Das unveränderte Dimethylanilin wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Die tiefgrüne zähe Masse wurde nach dem Abgießen der wäßrigen Chlorzinklösung in kaltem Aceton gelöst, filtriert und mit dem fünften Teil ihres Volumens Wasser versetzt. Dabei blieben beträchtliche Mengen Tribenzoylenbenzol ungelöst; das Filtrat wurde in einem offenen Gefäß beiseite gestellt, wobei das Aceton allmählich verdunstet und dunkelgrüne, zu dichten Krystallaggregaten vereinigte Prismen auskrystallisierten. Aus Chloroform krystallisiert die Substanz in grünen Blättchen von unregelmäßigem Umriß. Schmp. 234—235°.

0.2544 g Sbst.: 0.7686 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 0.4915 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.2207 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 739 mm). — 0.2148 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 730 mm).

C₂₆H₁₉O₂N. Ber. C 82.8, H 5.0, N 3.7.
Gef. » 82.4, 82.5, » 4.8, 5.0, » 3.8, 3.8.

Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol und wenig in Äther, in allen Lösungsmitteln mit tiefgrüner Farbe. Sie hat basische Eigenschaften und löst sich in starker Salzsäure mit braungelber Farbe. Bei Zusatz von viel Wasser fällt die grüne Base wieder aus. Auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge zur alkoholischen Lösung verändert sich die grüne Farbe nicht. Beim Erwärmen findet eine Veränderung statt, indem die Lösung braun wird. Säuert man an, so tritt die grüne Farbe nicht mehr auf, ein Zeichen dafür, daß mit Alkali kein Salz gebildet wird, was nach der Formel auch nicht möglich ist. Ebensowenig ist aber eine Aufspaltung in Bindon und Dimethylanilin eingetreten. Man erhält auf Säurezusatz vielmehr einen braunen, flockigen Niederschlag, der mit Aceton und Wasser umgelöst werden kann, aber nicht krystallisiert. Eine genauere Charakterisierung dieser braunen Säure war dadurch erschwert. Nach der Analyse scheint ein Molekül Wasser angelagert worden zu sein. Es gelang aber nicht, mit wasserentziehenden Substanzen wieder die grüne Verbindung zurückzuerhalten.

0.1864 g Sbst.: 0.5429 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 734 mm).

C₂₆H₂₁O₃N. Ber. C 79.0, H 5.3, N 3.5.
Gef. » 79.4, » 5.2, » 3.5.

Ein analoges Verhalten gegen Bindon zeigt Diäthylanilin. Hier sind als die besten Bedingungen für die Bildung des grünen Kondensationsproduktes gefunden worden, wenn man Bindon, Diäthylanilin und Chlorzink zu gleichen Molekülen verschmilzt. Wendet man einen Überschuß von Diäthylanilin an, so entsteht eine braune amorphe Substanz, die der eben erwähnten Säure aus Dimethylanilin zu entsprechen scheint. Auch bei diesem letzteren führt ein Überschuß bei längerem Erhitzen zur Bildung der braunen Substanz.

Einwirkung von Diphenylamin auf Bindon.

Diphenylamin und Bindon reagieren in Eisessig nicht mit einander, und Diphenylamin unterscheidet sich hierin von andern sekundären Aminen, wie Äthylanilin. Dagegen verhält es sich wie Dimethylanilin, indem es beim Zusammenschmelzen mit Bindon und Chlorzink eine tiefgrüne Schmelze gibt, die sich in allen Punkten ebenso verhält. Nur ließ sich das grüne Produkt nicht in krystallisiertem Zustande gewinnen und deshalb nicht völlig rein darstellen. Die grüne alkoholische Lösung wird auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure braungelb, beim Verdünnen mit Wasser wieder grün, was auf ein hydrolyzierbares salzaures Salz zurückzuführen ist. Dagegen wirkt alkoholisches Kali in der Kälte nicht ein, erst beim Kochen entsteht eine braune Lösung, aus der beim Ansäuern eine braune amorphe Substanz ausfällt.

29. Wilhelm v. Kaufmann: Über die Reaktion der Stärke mit Formaldehyd und über die angeblichen diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie, Chemische Abteilung, in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 16. November 1916.)

Nach neueren Angaben enthält Stärke Phosphor in organischer Bindung im Molekül. Zu Versuchen, künstlich größere Mengen von Phosphorsäure in Stärke mit Hilfe der Phosphorylierungsmethode von Neuberg¹⁾ einzuführen, war die Verwendung von Stärke-Modifikationen notwendig, welche löslicher als das natürliche Polysaccharid sind. Zu Vorversuchen nach dieser Richtung wurde unter anderem auch jene relativ lösliche Form herangezogen, welche bekanntermaßen durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke entsteht. Dabei wurden nun Beobachtungen gemacht, die so ziemlich in allen Punkten im Gegensatz zu den Angaben stehen, welche im Oktoberheft dieser Berichte

¹⁾ B. 43, 2060 [1910]; Bio. Z. 23, 515 [1910].