

werden der Seifenlösung unter beständigem Umrühren und fortwährendem Erhitzen soviel Sägespäne zugesetzt, dass die Masse trocken erscheint. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Nun lässt man erkalten, bringt die gut zu handhabende Masse in einen Extractionsapparat und extrahirt mit Benzin, bis das ablaufende Benzin klar erscheint, was in verhältnissmässig kurzer Zeit erreicht ist. Man destillirt alsdann das Benzin ab, trocknet einige Stunden bei 110—120° und erhält so fast quantitativ die Kohlenwasserstoffe, während die Natronseife zurückbleibt.

Nun stellte ich mir von reinem, absolut kohlenwasserstofffreiem Saponificat-Olein verschiedene Proben her, denen allen ich verschiedene Mengen der so dargestellten Kohlenwasserstoffe zusetzte. Diese Proben untersuchte ich dann auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen nach beschriebener Methode.

Das Resultat war folgendes:

| Probe No. | zugesetzte Menge   | gefundene Menge    |
|-----------|--------------------|--------------------|
|           | Kohlenwasserstoffe | Kohlenwasserstoffe |
|           | Proc.              | Proc.              |
| 1         | 1,84               | 1,90               |
| 2         | 1,00               | 1,10               |
| 3         | 1,20               | 1,35               |
| 4         | 2,50               | 2,70               |
| 5         | 4,08               | 4,20               |
| 6         | 2,42               | 2,45               |
| 7         | 4,75               | 5,00               |
| 8         | 6,08               | 6,23               |
| 9         | 7,03               | 7,15               |
| 10        | 8,12               | 8,32               |
| 11        | 9,90               | 10,07              |
| 12        | 10,50              | 10,75              |

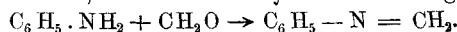
Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, stimmt das gefundene Resultat mit dem thatsächlichen Gehalt an Kohlenwasserstoffen recht gut überein. Dass sie überall ein klein wenig zu hoch gefunden wurden, liegt wohl daran, dass auch beim vorsichtigsten Arbeiten ein kleiner Verlust an Petroläther durch Verdunstung eintritt; nach meinen Beobachtungen 0,5—1 ccm bei Anwendung von 50 ccm. Würde man diesen Verlust in Rechnung ziehen, so würden die gefundenen Werthe fast absolut genau mit den thatsächlichen übereinstimmen. Nichtsdestoweniger sind aber die Differenzen auch ohne Umrechnung so gering, dass ich kein Bedenken trage, diese Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe im Olein allgemeiner Anwendung zu empfehlen.

Hammonia Stearin Fabrik, Hamburg.

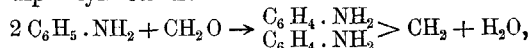
## Ueber neue Diphenylmethanderivate.

Von Dr. Paul Cohn.

Das Neufuchsin-Verfahren der Höchster Farbwerke beruht bekanntlich darauf, dass gleiche Mol. Formaldehyd und Anilin sich unter Austritt von Wasser zu einer sehr reactionsfähigen, leicht polymerisirbaren Anhydrobase, dem Formaldehydanilin vereinigen:

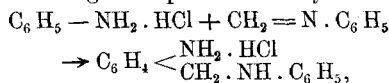


Dieses verbindet sich mit einem weiteren Mol. Anilin unter Umlagerung zu Diamidodiphenylmethan:



welches dann mit 1 Mol. Anilin (Toluidin etc.) nach den üblichen Verfahren oxydirt werden kann. Thatsächlich wird denn auch das Neufuchsin (Triamidotritolylcarbinol, entdeckt von Dr. Benno Homolka (1889) D.R.P. 59775) unter Zugrundelegung dieser Methode im Grossen so hergestellt<sup>1)</sup>.

Analog dem Formaldehyd wirkt nach den Beobachtungen der Farbwerke Meister Lucius & Brüning in der Kälte auf salzsaures Anilin auch Anhydroformaldehydanilin unter Bildung von p-Amidobenzylanilin<sup>2)</sup>:



welches sich wiederum bei höherer Temperatur leicht mit einem zweiten Mol. salzsauren Anilins unter Abspaltung von Anilin zu Diamidodiphenylmethanderivaten condensiren lässt und habe ich über die Darstellung solcher Körper vor Kurzem gemeinschaftlich mit Dr. Armin Fischer<sup>3)</sup> berichtet. Diese Umsetzung ermöglicht nämlich die Darstellung zahlreicher neuer unsymmetrisch substituierter Diphenylmethanbasen aus p- und o-Amidobenzylanilinen und erscheint bei der Wichtigkeit, welche diesem Condensationsvorgange für die Technik innewohnt, eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Phasen des Processes von Interesse. Wie oben erwähnt, geht Anhydroformaldehydanilin durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Diaminodiphenylmethan über. Wird bei dieser Reaction das Anilin durch homologe Amine mit unbesetzter Para-Stellung ersetzt, so erhält man die entsprechenden Diaminoderivate des Ditolyl- und des Phenyltolylmethans. Verwendet man an Stelle des Anhydroformaldehydanilins die entsprechenden Verbindungen des p-Toluidins oder des

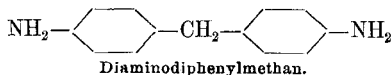
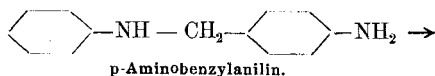
<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarb-fabrikation Bd. II S. 53, 54, Bd. III S. 112 sowie Bd. IV S. 166. Siehe D.R.P. 53937, 55565, 61146.

<sup>2)</sup> D. R. P. 87934. (Friedländer Bd. IV. S. 66.)

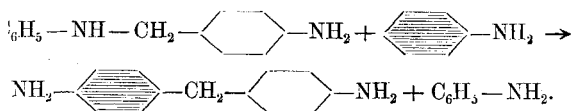
<sup>3)</sup> Berl. Ber. XXXIII S. 2586 ff.

as-m-Xylidins, so erhält man dieselben Verbindungen, wie bei Anwendung des Anilinkörpers. Im Verlaufe der Reaction werden dann die Basen aus den Formaldehydverbindungen zurückgewonnen; sie spielen nur die Rolle von Formaldehydüberträgern. — Von grosser Bedeutung für die Aufklärung dieses Reactionsvorganges war die Auffindung der Thatsache<sup>4)</sup>, dass die Bildung des Diaminodiphenylmethans wohl den Endpunkt der Einwirkung von Anhydroformaldehydanilin auf Anilin und salzsaures Anilin bildet, dass aber als Zwischenproduct das p-Aminobenzylanilin isolirt werden kann. Dieser Körper war bisher nach Paal und Sprenger<sup>5)</sup> durch Reduction des p-Nitrobenzylanilins nur in geringer Ausbeute erhalten worden.

Wird p-Aminobenzylanilin mit Salzsäure oder salzsaurem Anilin erhitzt<sup>6)</sup>, so erhält man Diaminodiphenylmethan. Diese Reaction, die auch von Paal und Sprenger als Umlagerung bezeichnet wurde, ist jedoch nicht als eine solche aufzufassen, da bei der Einwirkung der Chlorhydrate verschiedener Basen mit unbesetzter Para-Stellung auf p-Aminobenzylanilin die verschiedensten Endproducte<sup>7)</sup> erhalten wurden, während bei einer eventuellen Umlagerung stets Diaminodiphenylmethan hätte entstehen müssen. Umlagerung:

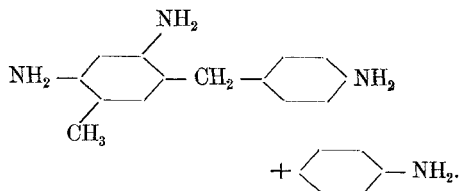
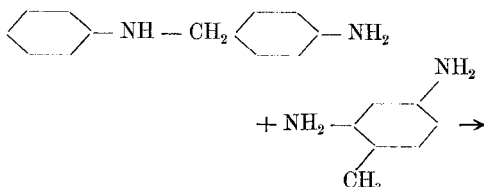


Thatsächlicher Verlauf der Reaction:

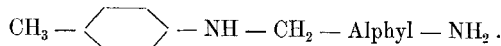


Diese Thatsache gestattet nun die Darstellung einer grossen Reihe von p-Diaminodiphenylmethanderivaten.

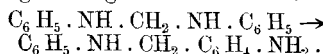
So entsteht beispielsweise aus p-Aminobenzylanilin und salzsaurem Toluylendiamin das Triaminophenyltoluylmethan:



Die Homologen des p-Amidobenzylanilins, bei denen die Para-Stellung zur aminobenzylirten Aminogruppe unbesetzt ist, sind zu unbeständig, um gleich dem Stammkörper gefasst werden zu können, da sie sich sofort in die entsprechenden Diaminodiphenylmethanbasen umlagern. Dagegen lassen sich Homologe des p-Aminobenzylanilins mit besetzter p-Stellung darstellen, wenn man die Anhydroformaldehydverbindung einesamins mit besetzter p-Stellung anwendet und diese auf Gemische von Aminen und salzsauren Aminen mit unbesetzter p-Stellung einwirken lässt<sup>1)</sup>. Man erhält hierdurch Basen nachstehender allgemeiner Formel:



Diese Reaction lässt sich auf die Einwirkung der genannten Anhydroformaldehydverbindung auf mono- und dialkylierte aromatische Amine ausdehnen, wobei dann alkylierte Aminobenzylaniline entstehen<sup>2)</sup>. Die Bildung solcher alkylierter Aminobenzylaniline dient auch dazu, einen Einblick in den Mechanismus des Vorganges bei der Entstehung des p-Aminobenzylanilins zu erlangen. Man konnte nämlich die Entstehung des p-Aminobenzylanilins auch als ein Analogon zur Bildung des Benzidins aus Hydrazobenzol auffassen. Eberhardt & Welter<sup>3)</sup> haben nämlich aus Formaldehyd und Anilin das Methylendiphenyldiimid erhalten,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ , und es könnte der Bildung des p-Amidobenzylanilins die Bildung dieses Körpers vorausgehen. Die Entstehung des p-Aminobenzylanilins wäre dann ein der Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen vergleichbarer Process:



Durch beiderseitige Umlagerung entstände dann das Diaminodiphenylmethan. Als Vorbedingung für die Bildung von p-Aminobenzylanilin wäre demnach das Entstehen von Methylendiphenyldiimid erforderlich. Da aber die Bildung einer entsprechenden Base aus Anhydroformaldehydalphylamin und tertiären Aminen unmöglich ist, so ist auch die Bildung des p-Aminobenzylanilins mit dem Übergang über das Methylendiphenyldiimid

<sup>4)</sup> Friedländer, Bd. IV pag. 66.

<sup>5)</sup> Berl. Ber. XXX S. 69.

<sup>6)</sup> Friedländer Bd. II pag. 58 (D. R. P. 55848).

<sup>7)</sup> D.R.P. 107718 (Farbwerke Höchst).

<sup>1)</sup> D.R.P. 104 230 (Farbwerke Höchst).

<sup>2)</sup> D.R.P. 108 064 (Farbwerke Höchst).

<sup>3)</sup> Berl. Ber. XVII, S. 1805.

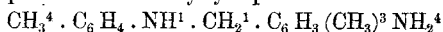
nicht wahrscheinlich. Die Basen, die unter Mitwirkung tertiärer aromatischer Amine entstehen, dienen zur Darstellung einer grossen Anzahl von früher nicht zugänglichen Diphenylmethanderivaten, in die sie durch Erhitzen mit den Chlorhydraten anderer Amine übergehen.

Lässt man auf Anhydroformaldehydverbindungen, bei denen die p-Stelle zur aminobenzylirten Aminogruppe besetzt ist, solche Amine einwirken, bei denen die p-Stellung zur Aminogruppe gleichfalls nicht frei ist<sup>4)</sup>, so erhält man Homologe des o-Aminobenzylanilins, die dann durch weitere Behandlung mit Chlorhydraten aromatischer primärer Basen die Darstellung von Derivaten des o-p-Diaminodiphenylmethans ermöglichen.

Im Nachstehenden will ich einige ausführlichere Mittheilungen über die Darstellung der von mir gemeinschaftlich mit Dr. Armin Fischer<sup>5)</sup> beschriebenen Körper geben.

p-Aminobenzylanilin. Nach mehreren Darstellungen erwies sich folgendes Verfahren als vortheilhaft: 200 g Anilin werden mit 28 g Formaldehyd (40 Proc.) solange stehen gelassen, bis das Wasser vom Öl sich deutlich geschieden hat, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist. Das Öl, welches eine Lösung von Anhydroformaldehydanilin in Anilin vorstellt, wird vom Wasser abgetrennt und es werden dann mittels eines Rührwerkes 100 g feingepulvertes salzsaures Anilin allmählich eingerührt, wobei man durch Kühlung Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 15° steigt. Die anfangs zähflüssige gelbe Masse wird krystallinisch. Das Reactionsproduct wird dann mit verdünnter Natronlauge behandelt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, wobei das p-Aminobenzylanilin als zähflüssige, nicht krystallisirbare Masse zurückbleibt. Die Eigenschaften des auf diesem Wege gewonnenen p-Aminobenzylanilins haben Paal & Sprenger beschrieben<sup>6)</sup>.

p-Amino-m-xylyl-p-toluidin:



In ein Gemisch von 200 g p-Toluidin, 150 g o-Toluidin und 143 g salzsaurem p-Toluidin wurden bei gewöhnlicher Temperatur 60 g Anhydroformaldehyd-p-toluidin<sup>7)</sup> allmählich eingerührt. Es erfolgte Gelbfärbung, dann

<sup>4)</sup> D.R.P. 105 797 (Farbwerke Höchst).

<sup>5)</sup> Berl. Ber. XXXII, S. 2586.

<sup>6)</sup> Berl. Ber. XXX, S. 70.

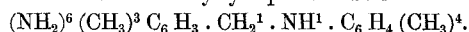
<sup>7)</sup> Das Anhydroformaldehyd-p-toluidin wird am besten dargestellt, wenn man p-Toluidin in kaltem Alkohol löst und die entsprechende Menge Formaldehyd (40 Proc.) zufügt; der gewünschte Körper fällt nach kurzem Stehen in schön weissen Krystallmassen aus.

Braunfärbung. Die anfangs breiige Masse wurde alsbald ölig. Nach 48 stündigem Rühren wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf der Überschuss an o- und p-Toluidin überdestillirt. Das zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und hierauf der Äther abgedunstet. Nach längerem Stehen wurde der Rückstand fest, und erhält man die neue Base durch Krystallisation aus Alkohol.

p-Diäthyl-aminobenzyl-p-toluidin:  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 (\text{CH}_3)^4$

In analoger Weise wie den Dimethylkörper<sup>8)</sup> erhält man diese Base durch Einrühren von 60 g Anhydroformaldehyd-p-toluidin in eine Mischung von 300 g Diäthylanilin und 143 g salzsaurem p-Toluidin bei 20°. Die so erhaltene Substanz, die trotz langem Stehen auf Eis nicht fest wurde, konnte durch Ausschütteln mit Äther und Abdunsten desselben endlich doch fest erhalten werden und bildet nach weiterer Krystallisation aus Alkohol schöne weisse Prismen, die beim Erhitzen im Capillarrohre bei 59—60° schmelzen.

o-Amino-m-xylyl-p-toluidin:



107 g p-Toluidin, 50 g salzsaures p-Toluidin und 22 g Anhydroformaldehydanilin wurden in 33 g Nitrobenzol eingetragen und verührt. Das Nitrobenzol dient nur zur Verflüssigung und kann durch andere indifferente Flüssigkeiten ersetzt werden. Nach ca. 48 Stunden wurde alkalisch gemacht und das Nitrobenzol und das überschüssige p-Toluidin im Wasserdampfstrom übergetrieben. Als Rückstand verblieb ein beim Erkalten festwerdendes Öl. Die Base krystallisirt aus heissem Weingeist in Form schöner weisser Blättchen vom Schmelzpunkte 87°.

Wien, Januar 1901.

### Eine neue Methode zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Chinarinden.

Von B. A. van Ketel, Amsterdam.

Die Methoden zur Bestimmung der Alkaloide in den Chinarinden sind sämmtlich bestrebt, eine möglichst schnelle, vollständige und wenig kostspielige Extraction der Rinden herbeizuführen. Die Gruppierung dieser Methoden führt zu den Kalk-, Säure- und Ammoniakmethoden, welche von Swaving in seiner interessanten Inaugural-Dissertation (Erlangen 1885) besprochen und kritisch geprüft sind.

<sup>8)</sup> Cohn u. Fischer, Berl. Ber. XXXIII, 2590.