welche durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol in Gestalt weisser, länglicher Blätter vom Schmp. 96° abgeschieden wird. Die Verbindung ist unlöslich in verdünntem Aetzkali, was nur der Fall sein kann, wenn das Phenolhydroxyl acetylirt worden ist, schwer in Ligroin, leicht in Essigäther, Alkohol und Benzol löslich und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$.

Procente: C 74.68, H 6.22, N 5.81.

Gef. » » 74.31, » 6.29, » 5.86.

entsteht bei kurzem Kochen von 1 Th. Saligenin mit 3—4 Th. *p*-Toluidin. Zur Trennung vom Ueberschuss des letzteren wurde die Masse mit verdünnter Natronlauge, welche die Oxybase aufnimmt, zweimal ausgekocht und die Lösung von dem in der Kälte wieder erstarrten *p*-Toluidin abgegossen. Die freie Base fällt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure in Form feiner, weisser Nadelchen aus. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte und so in schönen, weissen, flachen Nadeln erhaltene Substanz zeigte den von O. Fischer und Emmerich angegebenen Schmp. 116°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO$.

Procente: C 78.87, H 7.04, N 6.57.

Gef. » » 78.63, » 7.29, » 6.87.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

341. C. Eberhardt und Ad. Welter: Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 6. Juli.)

Seitdem durch die Fortschritte in der technischen Herstellung des Formaldehyds dieser reactionsfähige Körper auf das Leichteste zugänglich geworden ist, sind eine grosse Reihe Condensationen mit denselben ausgeführt worden und haben zu werthvollen Fortschritten in der Akridin- sowie Diphenyl- und Triphenylmethangruppe geführt.

Für die Farbstoffe der letzteren Gruppe waren insbesondere die von Tollens dargestellten Anhydroformaldehydverbindungen¹⁾ von grosser Tragweite. Derselbe erhielt sie durch Einwirkung von 1 Mol.

¹⁾ Tollens, diese Berichte 17, 657; 18, 3298 u. ff.

des Aldehyds auf 1 Mol. des Amins. Andererseits beobachtete Pratesi¹⁾, welcher sich ebenfalls, unabhängig von Tollens, mit der Darstellung der genannten Anhydrokörper in verdünnten wässrigen Anilinlösungen beschäftigte, ein zweites Condensationsproduct, welches in sehr geringer Menge neben dem erwähnten Hauptproducte entstanden war, und zwar in um so reichlicherem Maasse, je mehr Anilinlösung zur Verwendung kam.

Schon im Jahre 1891 längere Zeit mit der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine und Phenole beschäftigt, fanden wir, dass diese Einwirkung, in alkalischen Lösungen vorgenommen, in einer durchaus anderen als der bisher bekannten Weise verläuft. Wir gelangten so zu einer Reihe neuer Basen, welche in Folgendem beschrieben werden.

1. Formaldehyd und Anilin in alkalischer Lösung.

Man erwärmt 186 Gew.-Th. Anilin mit ca. 30—50 Gew.-Th. Kalihydrat und 50 Gew.-Th. Alkohol auf 100° C. und lässt unter kräftigem Schütteln 77 Gew.-Th. einer 39procentigen Formaldehydlösung langsam einfließen. Man setzt die Erwärmung noch einige Zeit fort, lässt erkalten und trennt die beiden sich bildenden Schichten von einander. Die obere ölige Schicht erstarrt bald grösstentheils zu einer Krystallmasse, aus vierseitigen Tafeln bestehend, und auch selbst die abgepresste Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen in der Kälte weitere, wohlausgebildete Krystalle ab. Durch wiederholtes schnelles Waschen mit kaltem Alkohol kann man die Krystalle von den letzten Spuren anhängender fremder Substanzen befreien, und man erhält so wohlausgebildete, glänzende, vierseitige Tafeln, welche den constanten Schmelzpunkt 64—65° C. zeigen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_{14}N_2$.

Ber. Procente: C 78.8, H 7.1, N 14.1.

Gef. » » 77.7, » 7.1, « 14.4.

Kocht man die neue Verbindung nur kurze Zeit mit Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 139° aus, welche sich als Anhydroformaldehydanilin erwiesen. Ja schon während des Siedens zeigen sich geringe Mengen eines amorphen weissen Körpers, der sich als polymerisirte Anhydroverbindung kennzeichnete. Die Mutterlauge enthält reichliche Mengen Anilin neben barzigen Substanzen, wie denn überhaupt längeres Kochen mit Alkohol zu völliger Verharzung führt.

Fasst man das Ergebniss der Analyse mit vorstehender Spaltung des Productes zusammen, so erhält man das Bild der wahrscheinlichen Constitution unseres neuen Körpers, welcher sich danach kenn-

¹⁾ Pratesi, Gazz. chim. 14, 351—356; diese Berichte 18, Ref. 71.

zeichnet als Condensationsproduct von 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Formaldehyd. Die Entstehungsgleichung würde somit folgende Gestalt annehmen:

weshalb also die neue Base als

Methylen-diphenyldiimid,

anzusprechen ist.

Höchst wahrscheinlich dürfte diese so erhaltene Base als identisch mit dem von Pratesi (a. a. O.) erwähnten und als Nebenproduct aufgetretenen Körper anzusehen sein. Wenn genannter Forscher einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt angiebt, nämlich 48—49° C., so ist diese Thatsache nicht auffallend, denn die bei 64—65° C. schmelzenden, anfangs glänzenden Krystalle werden an der Luft trübe, verwittern und zeigen alsdann stets einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Andrerseits gelang uns wiederum der Aufbau des Körpers aus seinen Spaltungsproducten. So wurden z. B. beim Erwärmen von genau 1 Mol. Anhydroformaldehydanilin und 1 Mol. Anilin, unter Zusatz von etwas Alkohol, auf 100° C. vierseitige Tafeln erhalten, welche in allen Eigenschaften mit der ursprünglichen neuen Base übereinstimmten.

Weitere synthetische Versuche, wie Anilinkalium und Methylenchlorid, Formanilid und Methylenchlorid, Formanilidnatrium und Methylenchlorid je in Wechselwirkung gebracht, führten bis jetzt zu keinem Resultate, welches eine einwandsfreie Schlussfolgerung über die Constitution der Base gestattet hätte.

Dagegen gelang eine Synthese aus Formanilid und Formaldehyd, welche sich in concentrirter alkoholischer Lösung condensiren. Nach völligem Auswaschen des unverbrauchten Aldehyds aus der Reactionsmasse wurde nach dem Verseifen die fragliche Base mit all' ihren Eigenschaften erhalten.

Auch Julie Lermontoff¹⁾ scheint diese Base bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin erhalten zu haben, vermochte jedoch den Körper nicht in reiner, krystallisirter Form zu gewinnen.

Das Methylen-diphenyldiimid entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute und kann in tafelförmigen Krystallen von mehrere Quadratcentimeter grossen Flächen erhalten werden. Es löst sich leicht in Aether und kaltem Alkohol mit nur geringer Zersetzung, wogegen durch heissen Alkohol die oben erwähnten Spaltungsproducte entstehen. Mit concentrirter Salzsäure zusammengebracht, bildet die Base

¹⁾ Lermontoff, diese Berichte 7, 1255.

einen schwerlöslichen Krystallbrei. Der Siedepunkt der Base liegt bei etwa $209-210^{\circ}$ C. unter gewöhnlichem Luftdruck, doch tritt beim Sieden stets eine geringe Zersetzung ein, das Destillat erstarrt rasch, zeigt jedoch jetzt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, der gewöhnlich zwischen 55 und 63° C. schwankt, wogegen der über 210° C. siedende Rückstand, in Alkohol aufgenommen, nach dem Filtriren Anhydroformaldehydanilin ausscheidet. Meist tritt hierbei auch der Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Mit Wasserdampf ist die Base leicht flüchtig, ebenfalls unter geringer Zersetzung. Die übergehenden Oeltropfen erstarren krystallinisch und stellen die unveränderte Base mit Schmp. $60-65^{\circ}$ dar. Mit kochendem Alkohol erhält man aus derselben wieder die mehrfach erwähnten Spaltungsproducte. Im Rückstande findet sich hier ein fester krystallinischer Körper, der seinerseits in Alkohol fast unlöslich ist, aber aus Chloroform leicht in kleinen glänzenden Kryställchen vom Schmp. 192° C., wie auch in durchsichtigen vierseitigen Täfelchen auskrystallisirt. Beide Körper entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Formaldehyd, so dass vermuthlich polymerisirte Substanzen vorliegen.

Anhydroformaldehydanilin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und bei der trocknen Destillation tritt Verkohlung ein.

Eine Acetverbindung des neuen Imids wurde nicht erhalten, es treten stets tiefergehende Zersetzungen ein, wobei Acetanilid nachgewiesen werden konnte.

Methylendiphenyldiimid entwickelt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, ebenso wie Anhydroformaldehydanilin Formaldehyd.

Beim Kochen mit Schwefel am Rückflusskühler entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoff, doch gelang es uns bis jetzt noch nicht, Diphenylsulfoharnstoff zu erhalten.

Beim Erhitzen unserer neuen Imidbase mit Anilinchlorhydrat, am besten unter Zusatz von etwas Anilin, lagert sich dieselbe in Diamidodiphenylmethan um, worüber wir unten eine nähere Beschreibung geben.

2. Formaldehyd und Ortho-Toluidin in alkalischer Lösung.

Man erwärmt 214 Gew.-Th. Orthotoluidin mit 50—60 Gew.-Th. Alkohol, in welchem 30—50 Gew.-Th. Kalihydrat gelöst sind, auf dem Wasserbade und lässt unter kräftigem Schütteln 77 Gew.-Th. einer wässrigen, 39 procentigen Formaldehydlösung zufließen. Nach länger fortgesetztem Erwärmen bilden sich zwei Schichten, der obere ölige Theil stellt die neue Base mit etwas unverbrauchtem Orthotoluidin dar.

Zur Reindarstellung wäscht man das Oel einige Zeit mit heissem Wasser, indem man zu gleichzeitiger Neutralisation des Alkalis einen

kräftigen Strom von Kohlensäure durchleitet. Nun wird das Oel im Scheidetrichter abgehoben, bei 120° C. getrocknet und in eine Kältemischung gebracht. Die ganze Masse erstarrt alsdann, besonders beim Zufügen einiger festen Krystalle, zu einem Krystallbrei von Methylendiorthotolyldiimid.

Man saugt das noch vorhandene Oel auf Thonplatten ab und erhält so farblose prismatische Nadeln mit dem constanten Schmelzpunkt von 52° C.

Reines Anhydroformaldehydorthotoluidin, welches Tollens¹⁾ als Oel beschreibt, krystallisirt in glänzenden Blättchen, welche etwas oberhalb 100° C. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$.

	Procente: C 79.6,	H 8.0,	N 12.4,
Gef.	»	» 78.3,	» 7.7, » 12.7.

Die üblichen Lösungsmittel nehmen die Base leicht auf. Die Umwandlung in Diamidodiorthotolylmethan findet in analoger Weise wie bei der Phenylbase statt.

3. Formaldehyd und Paratoluidin in alkalischer Lösung.

Man erwärmt 214 Gew.-Th. Paratoluidin, 50 Gew.-Th. Alkohol und ca. 30—50 Gew.-Th. Kalihydrat bis zur klaren Lösung, lässt nun langsam 77 Gew.-Th. einer 39 procentigen wässrigen Formaldehydlösung einfließen und setzt die Erwärmung noch einige Stunden fort. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Sie wird in warmem Alkohol aufgenommen und beim Erkalten scheidet sich nahezu quantitativ das Methylendiparatolyldiimid als in der Kälte schwer lösliche, stark silberglänzende Blättchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 86° C.

Vollzieht sich die Einwirkung des Aldehyds ohne Kalihydrat, so entsteht bekanntlich Anhydroformaldehydparatoluidin und zwar in zwei Modificationen vom Schmelzpunkt 123° C. und vom Schmelzpunkt 207—209° C.

Das Methylendiparatolyldiimid löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt es Aldehyd. Beim vorsichtigen Erhitzen des Körpers selbst tritt eine theilweise Zersetzung ein und es sublimirt Paratoluidin (Schmelzp. 45° C.)

Von den drei neuen Basen zeichnet sich diejenige aus Paratoluidin durch besonders klar ausgeprägte Eigenschaften aus. Sie entsteht in der leichtesten Weise direct in fast reinem Zustande und ihre Beständigkeit übertrifft diejenige der beiden vorerwähnten Basen um ein Bedeutendes, sie kann ohne Zersetzung mehrmals aus Alkohol um-

¹⁾ Diese Berichte 18, 3308.

krystallisirt werden, erst bei länger anhaltendem Kochen der alkoholischen Lösung bildet sich Anhydroformaldehydparatoluidin.

Noch längeres Kochen führt auch hier endlich zu harzigen Producten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_2$.

Proc.: C 79.6, H 8.0, N 12.4.

Gef. » » 79.5, 79.6, » 7.8, 8.1, » 12.3, 12.6.

Wider Erwarten lagert sich auch das Methylendiparatolyldiimid beim Erwärmen mit salzsaurem Paratoluidin in ein Diamidoditolylmethan um, wovon später die Rede sein wird.

Vorstehende Versuchsreihen zeigen, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf primäre Monamine in verschiedener Weise verläuft, je nachdem alkoholische Kalilösung an der Reaction theilnimmt oder nicht.

In letzterem Falle entstehen die bekannten Anhydrokörper (Tollens a. a. O.); im ersteren dagegen die vorstehend beschriebenen Methylimidbasen.

Die Bildung der Anhydroformaldehydbasen erfordert die Wechselwirkung von je 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Anilin, ja sie tritt noch leichter bei einem Ueberschusse des Aldehyds ein. Unsere Imidbasen dagegen entstehen durch Condensation von 2 Mol. des Amins und 1 Mol. des Aldehyds. Hier befördert ein Ueberschuss des Amins die Reaction.

Die Wirkungsweise der alkoholischen Kalilösung tritt aufs Deutlichste hervor, wenn man die von uns angegebene Condensation ohne dieselbe versucht. Mit Anilin resultirt dabei ein öliges, syrupartiges Product, aus welchem auch unter langandauerndem Einfluss höherer Kältegrade keine feste Ausscheidung zu erhalten war. Orthotoluidin lieferte unter den genannten Bedingungen, also ohne Mitwirkung von Alkali, ebensolche Substanzen, welche mit Salzsäure behandelt keine krystallisirbaren, sondern nur amorphe, oft klebende Materien ergaben. Aus Paratoluidin entsteht, bei gleicher Behandlungsweise ein Gemenge der beiden erwähnten Anhydrobasen mit den Schmelzpunkten 123° und $207-209^{\circ}C$.

Anschliessend sei noch erwähnt, dass die Ausbeute an den neuen Imidbasen eine durchaus befriedigende ist, ferner, dass Aetznatron ähnliche Wirkungen wie Kalihydrat, wenn auch minder durchgreifend, bei in Rede stehender Reaction besitzt, wogegen Ammoniak sich als wirkungslos erweist.

Zur Beurtheilung des inneren Vorganges bei der Entstehung unserer Imidbasen heben wir hervor, dass die Menge des anzuwendenden Kalihydrats keine wesentliche Rolle spielt.

Die Reaction verläuft schon im besagten Sinne mit ganz minimalen Mengen des Alkalis. Wir fassen daher den Vorgang so auf,

dass die Anwesenheit des Kalis die Condensationsfähigkeit des zweiten Amidwasstoffatoms so abschwächt, dass 2 Mol. des Amins erforderlich sind, um mit dem Aldehyd die Wasserabspaltung zu bewirken.

Umwandlung der Imidbasen in Diamidodiphenylmethan und Homologe.

Wie schon erwähnt, lagern sich unsere Imidbasen durch Einwirkung von Salzsäure oder salzsaurem Amin leicht in Diamidodiphenylmethan und Homologe um.

Wir beschreiben in Folgendem kurz das von uns eingeschlagene Verfahren.

Das Methylendiphenyldiimid, entweder in reinem, krystallisirten, festen Zustande oder als direct erhaltenes Oel verwendet, wird mit einem Ueberschuss von Anilin, etwas mehr als 2 Mol. auf 1 Mol. der Base, theils als Chlorhydrat, theils als Oel, und der zur völligen Lösung nöthigen Menge Wasser oder Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine gezogene Probe, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, keinen Aldehydgeruch mehr erkennen lässt. Die Umwandlung ist nach etwa 12 Stunden vollendet, man bläst alsdann die Reaktionsmasse zur Entfernung des überschüssigen Amins alkalisch ab und erhält so im Rückstand ein dunkelgefärbtes Oel, das in der Kälte bald zu Blättchen erstarrt und das Paradiamidodiphenylmethan darstellt.

Zur Reinigung löst man die Masse in concentrirter Salzsäure auf und giesst die Lösung in Wasser, worauf sich ein Harz abscheidet. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit Ammoniak leicht vorgefällt, eine erneute Harzausscheidung durch Filtriren wiederum beseitigt und alsdann so lange mit Soda fractionirt gefällt, bis die Fällungen beginnen farblos und fest zu werden. Die nunmehr mit Alkali völlig ausgefällte Base wird, nach sorgfältigem Waschen mit reinem Wasser, durch Erhitzen auf 130—140° C. getrocknet und erstarrt jetzt beim Erkalten zu einer farblosen krystallinischen Masse.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.8, H 7.1, N 14.1.

Gef. » » 79.2, » 6.9, » 14.1.

Das Diamidodiphenylmethan krystallisirt aus Wasser, je nach der Temperatur und Concentration der Lösung, in silberglänzenden, dem Benzidin völlig gleichenden Blättchen oder auch Nadeln. Aus Benzol erhält man derbe Krystalle prismatischer Form.

In Alkohol ist die Base sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt der völlig reinen, aus Wasser mehrmals umkrystallisirten Base liegt bei 88—89° C. Gram¹⁾ giebt 85° C. an, Meister, Lucius & Brüning²⁾ 87° C. Das ausserordentlich leicht lösliche salzsaure Salz kann aus concentrirten Lösungen in Nadelchen erhalten werden; dieselben schmelzen oberhalb 285° C. unter Braunfärbung. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz. Das schwefelsaure Salz besitzt eine ungleich schwerere Löslichkeit, besonders in Alkohol.

Bei längerem Kochen der Base mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid entsteht eine, in Wasser äusserst schwer lösliche Diacetverbindung, welche in kleinen Kryställchen vom Schmelzpunkt 228° C. erhalten wird.

Das Diamidodiorthotolylmethan erhält man am reinsten durch Erwärmen des krystallisirten Methylendiorthotolylidiimids mit etwas mehr als 2 Mol. salzsaurem Orthotoluidin auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden. Nach dem alkalischen Abblasen bleibt im Rückstande das reine Diamidodiorthotolylmethan. Uebrigens kann auch die rohe Imidbase direct oder nach vorgenommener Destillation durch einfaches Erhitzen mit wässriger Salzsäure umgewandelt werden.

Leitet man ferner bei 0° C. in eine alkoholische Lösung von Methylendiorthotolylidiimid gasförmige Salzsäure ein, so krystallisiren nach einiger Zeit strohgelbe Prismen aus, welche das salzsaure Diamidodiorthotolylmethan darstellen. Selbst bei einer Temperatur von —15° C. tritt diese Umlagerung noch ein.

Ueber die Ausbeuteverhältnisse seien folgende Angaben gemacht: 214 Gew.-Th. Orthotoluidin, mit Formaldehyd in die entsprechende Imidbase übergeführt, bedürfen zur Umwandlung ca. 300 Gew.-Th. Salzsäure und ergeben alsdann direct 135—140 Gew.-Th. reines Diamidodiorthotolylmethan, während 65—70 Gew.-Th. Orthotoluidin zurückgewonnen werden.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, in kleinen seidenweichen Nadelchen krystallisirt und bei 198° C. schmilzt. Das Chlorhydrat der Base bildet glänzende Nadeln, die sich bei ca. 278° C. unter Zersetzung bräunen.

¹⁾ Gram, diese Berichte 25, 302.

²⁾ D.^r R.-P. 53937, diese Berichte 24, Ref. 236.

Der Diamidodiorthotolylmethan wird aber auch ferner erhalten durch Erwärmen sowohl von Methylendiphenyldiimid wie auch Methylendiparatolyldiimid und salzsaurem Orthotoluidin gelöst in Orthotoluidin.

Erhitzt man 1 Mol. Methylendiorthotolyldiimid mit 1 Mol. salzsaurem Anilin und 1 Mol. Anilin einige Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht das Diamidophenyltolylmethan. Man bläst alkalisch ab und reinigt den Rückstand durch fractionirtes Fällern der salzsauren Lösung. Man erhält, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, die Base in grossen, glänzenden Blättern oder Tafeln, welche den constanten Schmelzpunkt 129° C. besitzen. Das salzsaure, sowie das schwefelsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Wie schon oben bemerkt, lagert sich gegen alle Erwartung auch das Methylendiparatolyldiimid in ein Derivat des Ditolylmethans um.

Erhitzt man unsere Imidbase mit einem Ueberschuss von Paratoluidin und salzsaurem Paratoluidin 12 Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich theilweise Diamidoditolylmethan. Man bläst alkalisch ab und reinigt den Rückstand ebenfalls durch fractionirte Fällung der salzsauren Lösung. Zur absoluten Reindarstellung löst man die letzte farblose Fraction in möglichst wenig heisser verdünnter Salzsäure, worauf sich beim Erkalten das salzsaure Salz der Base in farblosen, glänzenden Nadelchen ausscheidet. Das Salz wird wieder in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt, die erhaltene Base aber nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}N_2$.

Procente: N 12.4,

Gef. » » 12.7, 12.8.

Das Diamidoditolylmethan krystallisirt in farblosen seidenweichen Nadelchen, welche constant bei 92° C. schmelzen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser leicht, das salzsaure Salz schwerer löslich. Die verdünnte wässrige Lösung des Letzteren zeigt gelbgrüne Fluorescenz.

Die Umwandlung der Imidbase ist keine vollständige und auch eine Erhöhung der Temperatur um $10-20^{\circ}$ ergab keine höheren Ausbeuten.

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass der Methankohlenstoff die beiden Tolyreste in Orthostellung zu den beiden Amidogruppen kuppelt.

Nach unseren Erfahrungen verläuft die Umlagerung unserer Imidbasen in das Diamidodiphenylmethan und Homologe in Bezug auf die Ausbeute und vor allem die Reinheit der Letzteren glatter als die analoge Umlagerung mit Anhydroformaldehydanilin und Tolidin.

Derivate der Diamidverbindungen.

Wir haben noch einige Derivate der Diamidverbindungen dargestellt, von welchen wir folgende erwähnen.

Schwefelsaures Diamidodiorthotolylmethan, mit rauchender Schwefelsäure von 23 pCt. Anhydridgehalt bei 120—140° C. zwölf Stunden lang erhitzt, liefert eine in Wasser schwer lösliche Disulfosäure, welche in dunkelgrünen Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2(SO_3H)_2$.

Procente: S 16.6.

Gef. » » 17.0.

Das Ammoniaksalz dieser Disulfosäure bildet sehr leicht lösliche, spießige Blätter, das Kaliumsalz spießige Nadeln.

Fügt man zu einer schwach sauren Lösung der Sulfosäure Spuren von salpetriger Säure, so tritt sofort eine intensiv blaue Färbung der ganzen Flüssigkeit ein, bei stärkerer Concentration fällt der Farbstoff in dicken Flocken schwerlöslich nieder. Aber sowohl die blaue Färbung der Flüssigkeit, wie auch der ausgeschiedene Farbstoff fallen sehr rasch der Zersetzung anheim, der Ton geht erst in Rothviolet, dann in schmutziges Braun über.

Die Schärfe dieser Reaction ist ausserordentlich gross, selbst in sogenannten reinen Schwefelsäuren des Handels konnte mit derselben die Anwesenheit von salpetriger Säure nachgewiesen werden.

Diamidodiphenylmethan liefert ebenfalls eine analoge Sulfosäure, welche die gleiche Reaction mit salpetriger Säure zeigt. Jedoch ist diese Sulfosäure weniger beständig, ihre wässrige Lösung zersetzt sich schon etwas beim Eindampfen, das Barytsalz bildet rosettenförmig gelagerte Tafeln, Kalium- und Natriumsalz stellen leicht lösliche, farblose Kryställchen dar.

Beim Nitriren von Diamidodiphenylmethan mit Salpeterschwefelsäure wird ein Dinitroproduct erhalten, welches bereits von Gram¹⁾ beschrieben worden ist. Diamidodiorthotolylmethan giebt ebenso ein gelbes Nitroproduct, welches in Alkohol, wie Chloroform äusserst schwer löslich ist.

¹⁾ Diese Berichte 25, 304.

Dioxydiphenylmethan und Homologe.

Das Diamidodiphenylmethan lässt sich leicht über die Diazo-Verbindung in das Dioxydiphenylmethan überführen.

Man löst 20 g des Amidokörpers in 50 g gew. Salzsäure und 10 L Wasser und versetzt kalt mit einer Lösung von 13.8 g Natriumnitrit. Nach dem Kochen und Filtriren wird die Lösung auf die Hälfte eingengt, es krystallisirt beim Erkalten das Dioxydiphenylmethan in Form feiner, glänzender Nadeln oder Blättchen aus. Dieselben sind in Alkali leicht löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in farblosen Nadeln.

Diamidodiorthotolylmethan, in gleicher Weise behandelt, liefert das Para-dioxydiorthotolylmethan

in Form langer, glänzender Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 126° C. Die Alkalisalze sind hier ebenfalls in Wasser leicht löslich.

Ueberführung der Imidbasen in Rosanilinfarbstoffe.

Methylendiphenyldiimid geht beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat und Anilin bei Gegenwart von Eisen durch Oxydationsmittel in Pararosanilin über.

Am glattesten vollzieht sich die Reaction mit dem Methylendiorthotolyldiimid.

Folgendes Verfahren z. B. liefert fast quantitative Ausbeute: 226 Gew.-Th. technisches oder krystallisiertes Methylendiorthotolyldiimid, 286 Gew.-Th. Orthotoluidin, wovon 250 Th. als Chlorhydrat zur Verwendung kommen, 132 Gew.-Th. Nitrotoluol, 25 Gew.-Th. Eisenchlorür werden in einem eisernen Schmelzkessel 3—5 Stdn. auf 140—150° C. erhitzt und dann abgeblasen.

Die so erhaltene Fuchsin-schmelze lieferte, in üblicher Weise verarbeitet, das salzsaure Salz des

Triamidotriorthotolylcarbinols.

Dasselbe, in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt nur aus Alkohol in langen grünen Nadeln und ist ziemlich säurebeständig.

Das aus ihm gewonnene Triamidotritolylmethan wird in spiessigen Krystallen erhalten, welche ungefähr zwischen 155—160° C. unter starkem Schäumen schmelzen. Das entsprechende Triacetyltrioxytriorthotolylmethan krystallisirt in kleinen weichen Nadelchen vom Schmelzpunkte 170° C.

Die beschriebenen verschiedenen Imidbasen gestatten nach Belieben zu den entsprechenden Fuchsinen zu gelangen und die Reihe der vier interessanten Repräsentanten dieser Gruppe, je mit dem Kohlenstoffgehalt $C_{19} \dots C_{20} \dots C_{21} \dots C_{22} \dots$ näherer Untersuchung zu unterwerfen.

Wird das Farbstoffmolekül nur mit Hülfe der Toluolreste aufgebaut, so trifft man auf die sehr willkommenen Eigenschaften der leichten Löslichkeit in Wasser und der Säurebeständigkeit. Dagegen tritt die Krystallisationsfähigkeit und das Vermögen, brauchbare Alkyl- und Phenylderivate zu bilden, ganz in den Hintergrund. Je mehr Phenylgruppen sich jedoch an dem Aufbau des Farbstoffmoleküls betheiligen, desto mehr wachsen die beiden letztgenannten Eigenschaften, um in dem Pararosanilin ihren Höhepunkt zu erreichen. Das Triamidotriphenylcarbinol bietet in seinen Salzen die prachtvollsten Krystallformen dar und liefert dem Farbenchemiker durch Alkyliren und Phenyliren die bekannten schönen und gesuchten Derivate. Allerdings weicht dagegen die Löslichkeit, die Säurebeständigkeit mehr und mehr zurück, in dem Maasse als die Tolygruppen zurücktreten.

Die tolyreichen Rosaniline ziehen in ihren Salzen die Färbetönung mehr in's bläuliche Roth, diejenigen, in denen die Phenylgruppen überwiegen, mehr in's Gelbliche, eine Erscheinung die in den technisch gebotenen Producten oft nicht so in's Auge springt, da diese meist noch Spuren der in der Fuchsinerschmelze sich bildenden Nebenproducte, wie Violanilin, Chrysanilin, enthalten.

Crefeld, Juli 1894. Labor. d. Farbenfabrik Küchler & Beff.

342. A. Wohl: Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung.

(Eingegangen am 28. Juni.)

In meiner jüngst erschienenen Mittheilung »über die Reduction der Nitroverbindungen« ist bei der Erörterung des technischen Verfahrens der Anilindarstellung ausgesprochen, dass für diesen wichtigen Process eine Erklärung bisher nicht gegeben sei. Ich hatte bei der Durchsicht der neueren Literatur über diesen Gegenstand unter Anilin und Nitrobenzol gesucht und so war mir entgangen, dass be-