

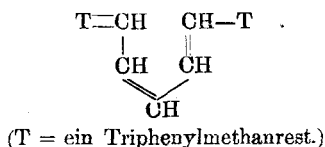
# Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Über den Einfluß, welchen Methylgruppen auf die Nüance  
zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter  
Triphenylmethanfarbstoffe ausüben;

von

Fritz Reitzenstein und Julius Rothschild.<sup>1)</sup>

Im Dinitrophenylpyridinchlorid besitzen wir ein vortreffliches Hilfsmittel, 2 Mol. eines Aminokörpers zu verkuppeln. Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Amine, wie Ortho-, Meta-, Paratoluidin ist bereits von Zincke<sup>2)</sup> und seinen Schülern studiert worden. Wenn wir das Studium auf die mit diesen Aminen erzeugbaren Leukobasen ausdehnten, geschah es lediglich, um zu prüfen, wie bei Verkuppelung zweier Triphenylmethanreste durch das Pyridinkohlenstoffgerüst:



1. die Intensität der Farblösung geändert wird;
2. ob bei Gegenwart orthoständiger Methylgruppen die von Reitzenstein und Runge<sup>3)</sup> gefundene Gesetzmäßigkeit der Intensitätsschwächung Giltigkeit behält.

Um diese Fragen zum Entscheid zu bringen, kombinierten wir verschiedene, aus Hydrolen und Aminen erhältliche Leukobasen mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

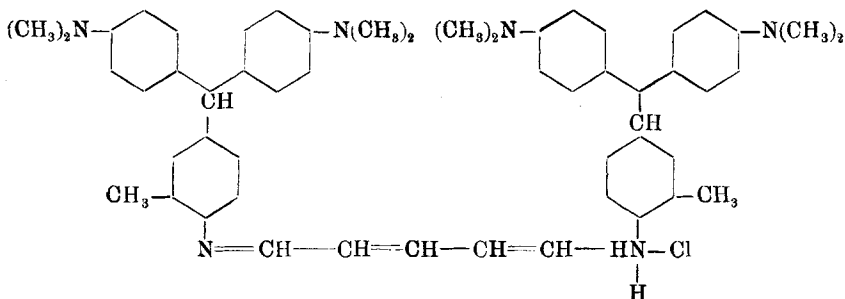
Die aus Tetramethyldiamidobenzhydropol und Orthotoluidin

<sup>1)</sup> Eingelaufen am 8. Dezember 1905.

<sup>2)</sup> Zincke, Ann. Chem. **333**, 314.

<sup>3)</sup> Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] **71**, 57.

in salzsaurer Lösung erzeugte Leukobase gibt zur Bildung nachstehender Verbindung Anlaß:



Man durfte erwarten, daß durch den Zusammentritt zweier solch gewuchtiger Komplexe eine Verstärkung der Intensität und Vertiefung des Farbtons eintrete. Es ist dies in der Tat der Fall. Die neuen Farbstoffe zeigen an den Ausfärbungen (bei gleichem Prozentgehalt, und insbesondere bei Verwendung äquimolekularer Lösungen) deutlich die Verstärkung der Farbintensität.

Diejenigen Farbstoffe, in denen Tetramethyldiamidobenzhydrol zur Anwendung gelangte, zeigen etwas größere Intensität und reineren Farbton, als die von Noelting, Reitzenstein und Runge u. a. beschriebenen, aus den einfachen Molekülen bestehenden Farbbasen.

Die mit Hilfe von Tetramethyldiamidoditolylylhydrol gewonnenen Farbstoffe zeigen durchweg die Schwächung der Intensität, hervorgerufen durch die orthoständigen Methylgruppen, bzw. die verschiedenen Systeme (Reitzenstein und Runge a. a. O.). Auch hier ist die Intensität der Farbbasen im Vergleich zu denen von Reitzenstein und Runge etwas kräftiger und die Nüance etwas klarer.

Zwei, durch den Glutakonaldehydest verknüpfte m- oder p-Aminomalachitgrüngruppen weisen neben der Verstärkung der Intensität eine Vertiefung der Nüance auf. Auffallend dagegen ist das Ergebnis mit Orthoaminomalachitgrün. Die Farbbase des letzteren selbst gibt ein intensives Dunkelblau. Ihr durch den „C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rest“ verkuppeltes Doppelmolekül färbt

194 Reitzenstein u. Rothschild: Über den Einfluß etc.  
tannierte Baumwolle blaugrün. Der Farbton ist von Blau nach Grün umgeschlagen.<sup>1)</sup>

Die in den Kernen I und II orthoständig methylierten Aminomalachitgrüne (durch Kombination von o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin erhältlich) lassen in erster Linie (im Vergleich mit den unmethylierten Verbindungen) eine Schwächung der Intensität, in zweiter Linie (mit den methylierten Verbindungen von Reitzenstein und Runge verglichen) einen klareren Farbton erkennen. Die Orthoverbindung zeigt in diesem Falle normales Verhalten.

Die Verkuppelung zweier Triphenylmethanfarbstoffreste durch die „C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>“-Gruppe hat demnach eine Vertiefung der Nüance und einen etwas klareren Farbton zur Folge.

$\alpha$ - und  $\gamma$ -Chlorpyridin treten bei den von uns gewählten Bedingungen nicht mit Chlorbinitrobenzol in Reaktion. W. Dieckmann<sup>2)</sup> konstatierte vom  $\beta$ -Chlorpyridin, daß es mit Chlorbinitrobenzol in alkoholischer Lösung nicht in Reaktion trete.

Es lag uns daran, den Einfluß des Chloratoms auf der Brücke zwischen den beiden Triphenylmethanresten auf den Farbcharakter zu verfolgen. Der direkte Weg, zu diesen chlorierten Verbindungen zu gelangen, ist anscheinend aussichtslos. Auf dem Umwege über das von Jnce<sup>3)</sup> beschriebene Dianilid des Chlordiketopentamethylens C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub> und des entsprechenden Di-p-Toluidids C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>, in denen die Monochloride des Zincke'schen<sup>4)</sup> Dianilids und Di-p-toluidids vorliegen, werden die gesuchten Verbindungen erreichbar sein.

---

<sup>1)</sup> Dieses Verhalten soll einer nochmaligen Prüfung unterzogen werden.

<sup>2)</sup> W. H. Jnce, Ber. 23, 1478; Hantzsch, Ber. 22, 1238; W. Dieckmann, Ber. 38, 1650.

<sup>3)</sup> Jnce, Ber. 23, 1478.

<sup>4)</sup> Zincke, Ann. Chem. 339, 194.

---

## Experimenteller Teil.

Kondensation von 4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>-Tetramethylamido-3<sub>3</sub>-methyl-4<sub>3</sub>-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

3 g obiger Leukobase werden in Alkohol gelöst und mit 1,17 g einer alkoholischen Lösung von Chlorbinitrobenzol in der Wärme versetzt. Es tritt sogleich intensive Rotfärbung auf. Man erwärmt noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade und verdampft dann den Alkohol.

Der rote Rückstand wird einigemal mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, wobei das entstandene Kondensationsprodukt in Lösung geht. Aus der zurückbleibenden Schmiere läßt sich ziemlich mühsam das bei der Reaktion entstandene Dinitranilin gewinnen, dessen Schmelzpunkt zu 181° festgestellt wurde. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abgedampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und diese Operation öfters wiederholt. Nach dem Entfernen des Alkohols hinterbleibt ein rotes Pulver, das an der Luft bläuliche Färbung annimmt. Aceton ist zur Absonderung des gebildeten Dinitranilins nicht zugänglich wegen der leichten Löslichkeit des Kondensationsproduktes in demselben.

Das Kondensationsprodukt, dem der Analyse zufolge die Formel  $C_{53}H_{61}N_6Cl$  zukommt, schmilzt unscharf bei 95°. Seine, dem Zinckeschen Dianilid analoge Struktur ist in der Einleitung gegeben.

0,0734 g Substanz gaben bei 24° und 751 mm 7,10 ccm Stickstoff.

0,1811 g Substanz gaben 0,0300 g AgCl.

0,1876 g Substanz gaben 0,5332 g CO<sub>2</sub> und 0,1278 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet auf $C_{53}H_{61}N_6Cl$ :	Gefunden:
N	10,29	10,78 %
Cl	4,35	4,19 „
C	77,89	77,69 „
H	7,47	7,59 „

Bei der Oxydation des Leukokörpers mit 2 Mol. Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung wird eine Farbstofflösung erhalten, die tannierte Baumwolle tiefdunkelblau färbt.

Kondensation von 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>3</sub>-methyl-4<sub>3</sub>-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung, wie im vorhergehenden Beispiel. Das Endprodukt stellt eine gelbgrüne Substanz vom Schmelzp. 95° (unscharf) dar.

0,0884 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm 8,1 ccm N.

Berechnet für C <sub>58</sub> H <sub>61</sub> N <sub>6</sub> Cl:		Gefunden:
N	10,29	10,29 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle dunkelkornblumenblau.

Kondensation von 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>3</sub>-amido-5<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Zur alkoholischen Lösung von 3 g der nach Noelting<sup>1)</sup> bereiteten Leukobase werden 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gegeben und nunmehr wie in den früheren Beispielen verfahren.

Das Kondensationsprodukt ist eine gelbbraune Substanz, die von 75° ab sintert und bei 95° (unscharf) schmilzt.

0,1016 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm 9,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für C <sub>53</sub> H <sub>61</sub> N <sub>6</sub> Cl:		Gefunden:
N	10,29	10,41 %.

Tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle wird durch die Farblösung indigartig blau gefärbt.

Die Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und m-, sowie p-Toluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid scheint nach den Ausgußproben auf Filtrierpapier zu urteilen, nicht in einer Richtung zu verlaufen.

Statt der salzsauren Salze der Kupplungsprodukte lassen sich auch deren freie Basen herstellen. Zu diesem Zwecke fällt man ihre alkoholischen Lösungen mit Kalilauge.

<sup>1)</sup> Noelting, Ber. 24, 3130.



Kondensation von 4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-3<sub>3</sub>-amido-5<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Aus der tiefroten, stark fluoreszierenden alkoholischen Lösung der Komponenten scheidet sich beim Stehen ein roter Körper ab, der nach dem beim ersten Beispiel gegebenen Reinigungsprozeß als dunkelrote Substanz resultiert. Dieselbe sintert bei 102° und schmilzt bei 115°.

0,1033 g Substanz gaben bei 19° und 746 mm 9,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für C <sub>63</sub> H <sub>61</sub> N <sub>6</sub> Cl:		Gefunden:
N	10,29	10,13 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farblösung dunkelgrünblau gefärbt.

Kondensation von 4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-3<sub>3</sub>-amido-6<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Durch Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der beiden Bestandteile erhält man eine prächtig rote, fluoreszierende Flüssigkeit. Die neue Leukobase, die wie die übrigen gereinigt werden kann, bildet ein rotes, bei 130° (ca.) schmelzendes Pulver.

0,0934 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm 9,5 ccm N.

Berechnet für C <sub>63</sub> H <sub>61</sub> N <sub>6</sub> Cl:		Gefunden:
N	10,29	10,60 %.

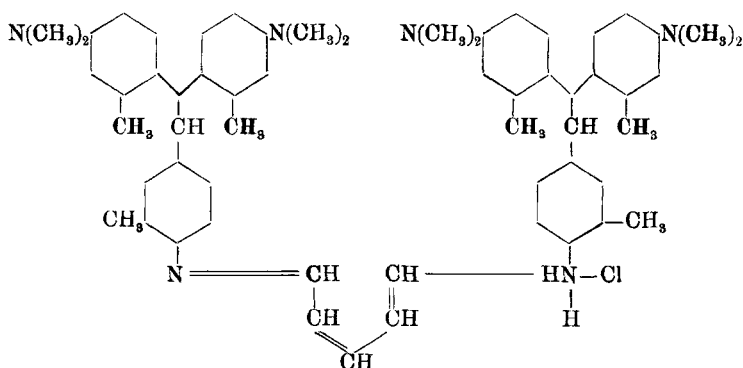
Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle blaugrün.

Dieselbe Versuchsreihe wurde unter Verwendung des nach Reitzenstein und Runge<sup>1)</sup> bereiteten Tetramethyldiamidoditolylhydrols hergestellt, um den Einfluß orthoständiger Methylgruppen zu erkennen.

<sup>1)</sup> Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 112.

**Kondensation von 4,4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2,2<sub>2</sub>-methyl-,3<sub>3</sub>-methyl-4<sub>3</sub>-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylchlorid.**

Die nach den Angaben von Reitzenstein und Runge<sup>1)</sup> bereitete Leukobase wurde in alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion gebracht. Die Weiterbehandlung zur Gewinnung des Kupplungsproduktes entspricht der im ersten Beispiel gegebenen. Die neue Substanz besitzt eine braungelbe Farbe, sintert von 90° ab und schmilzt bei 115°.



0,1268 g Substanz gaben bei 23° und 755 mm 11,00 ccm Stickstoff.

Berechnet für  $C_{57}H_{89}N_8Cl$ :

**Gefunden:**

N

9.63

9,76 %.

Die Farbstofflösung färbt schwach blaugrün.

Kondensation von 4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>1</sub>2<sub>2</sub>-methyl-2<sub>3</sub>-methyl-4<sub>3</sub>-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung unterscheidet sich nicht von den vorhergehenden Beispielen. Das gelbbraune Reaktionsprodukt sintert bei 90° zusammen und schmilzt bei 109°.

<sup>1)</sup> Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 118.



0,1881 g Substanz gaben bei 23° und 753 mm 16,00 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{57}H_{89}N_6Cl$ :	Gefunden:
N	9,63	9,75 %.

Tannierte Baumwolle wird schwach grün gefärbt.

Kondensation von 4<sub>1</sub>, 4<sub>3</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>1</sub>, 2<sub>2</sub>-methyl-2<sub>3</sub>-amido-5<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die gekuppelte Verbindung ist ein dunkelbraunes Pulver, das bei 90° sintert und bei 112° schmilzt.

0,1535 g Substanz gaben bei 22° und 751 mm 13,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{67}H_{89}N_6Cl$ :	Gefunden:
N	9,63	9,74 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle schwachgrün.

Die drei hier beschriebenen Bistollyleukokörper lösen sich mit intensiv grüner Farbe in Eisessig; die letztbeschriebene zeigt die intensivste Färbung. Die Schwächung der Intensität der zum Fundamentalkohlenstoff orthomethylierten Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden unmethylierten ist unverkennbar. Das Gleiche ist der Fall mit den nun folgenden, aus der Kondensation von Tolyhydrol und der drei Toluidine in konzentrierter Schwefelsäure sich ergebenden Leukokörper mit dem Dinitrophenylpyridinchlorid.

Kondensation von 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>1</sub>, 2<sub>2</sub>-methyl-3<sub>3</sub>-amido-4<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Der in einem Gemisch von Alkohol und Amylalkohol gelöste Leukokörper wird mit einer alkoholischen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid versetzt und weiter wie oben behandelt. Man erhält eine dunkelgelbe Substanz, die von 85° an sintert und bei 115° schmilzt.

0,2132 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 18,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{57}H_{89}N_6Cl$ :	Gefunden:
N	9,63	9,72 %.

Die Farblösung färbt gebeizte Baumwolle schwach hellgrün.

Kondensation von 4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>1</sub>,2<sub>2</sub>-methyl-3<sub>3</sub>-amido-5<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die amyalkoholische Lösung des Leukoproduktes wird beim Eingießen der Dinitrophenylpyridinchloridlösung tiefrot. Die gekuppelte Verbindung ist eine gelbbraune Substanz, die bei 113° schmilzt und von 85° ab sintert.

0,1879 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 16,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{57}H_{89}N_6Cl$ :	Gefunden:
N	9,63	9,78 %.

Gebeizte Baumwolle wird von der Farbstofflösung schwach hellgrün gefärbt.

Kondensation von 4<sub>1</sub>,4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>1</sub>,2<sub>2</sub>-methyl-3<sub>3</sub>-amido-6<sub>3</sub>-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die anzuwendende Leukoverbindung wird auch hier rationell in Amylalkohol gelöst. Das gereinigte Kupplungsprodukt ist eine braune Substanz, die bei 115° schmilzt und von 105° an sintert.

0,1881 g Substanz gaben bei 23° und 753 mm 16,0 ccm N.

	Berechnet für $C_{57}H_{89}N_6Cl$ :	Gefunden:
N	9,63	9,75 %.

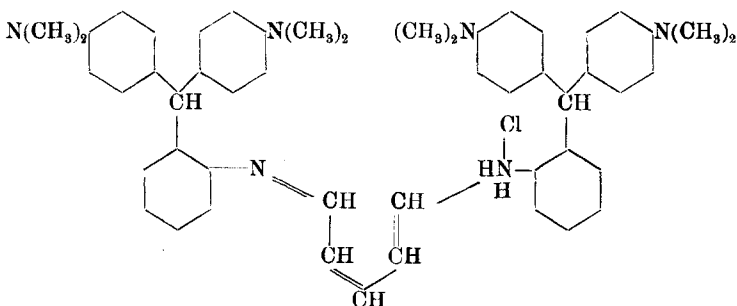
Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle schwach hellgrün.

In gleicher Weise wurde die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die aus der Kombination von Dimethylanilin, bezw. Dimethylmetatoluidin und Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzaldehyd und darauffolgende Reduktion sich ergebenden Aminomalachitgrüne und in den Kernen I und II methylierten Aminomalachitgrüne untersucht.

Kondensation  
von -o-Aminoleukomalachitgrün mit Dinitrophenyl-  
pyridinchlorid.

Das nach Otto Fischers Angaben<sup>1)</sup> bereitete o-Aminoleukomalachitgrün (2 Mol.) wird in alkoholischer Lösung mit Dinitrophenylpyridinchlorid zur Wirkung gebracht.

Die kirschrote Lösung hinterläßt beim Verdampfen des Alkohols einen fluoreszierenden Rückstand, dessen Trennung von Dinitranilin und weitere Reinigung wie bei den beschriebenen Verbindungen erfolgte. Das rotgefärbte Reaktionsprodukt sintert von 40° ab und schmilzt bei 68°.



0,1268 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 11,85 ccm N.

Berechnet für $C_{51}H_{57}N_6Cl$ :		Gefunden:
N	10,65	10,74 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle blaustichig grün.

<sup>1)</sup> O. Fischer, Ber. 15, 682; 18, 1889.

Kondensation  
von m-Aminoleukomalachitgrün und Dinitrophenyl-  
pyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung geben zu keiner besonderen Bemerkung Anlaß. Die Verbindung ist grün gefärbt und schmilzt bei 78°.

0,1531 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 14,3 cem Stickstoff.

Berechnet auf $C_{51}H_{57}N_6Cl$ :		Gefunden:
N	10,65	10,73 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farblösung intensiv smaragdgrün gefärbt.

Kondensation  
von p-Aminoleukomalachitgrün<sup>1)</sup> mit Dinitrophenyl-  
pyridinchlorid.

Es wird schließlich ein grüengefärbter Leukokörper vom Schmelzpunkt 72° (nicht scharf) erhalten.

0,1372 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 12,85 cem N.

Berechnet auf $C_{51}H_{57}N_6Cl$ :		Gefunden:
N	10,65	10,75 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle dunkelblau.

Kondensation  
von 4,4-Tetramethyldiamido-2,2-methyl-2,3-amido-  
triphenylmethan<sup>2)</sup> und Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die gereinigte neue Leukobase stellt einen dunkelgelb-braunen Körper vom Schmelzpunkt 102° vor.

---

<sup>1)</sup> O. Fischer, Ber. 14, 2527.

<sup>2)</sup> Noelting, Ber. 24, 580; Reitzenstein und Runge, dies. Journ. [2] 71, 60.



Kondensation  
von 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>-Tetramethyldiamido-2<sub>1</sub>, 2<sub>2</sub>-methyl-4<sub>3</sub>-amido-  
triphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Das reine Kupplungsprodukt ist gelb gefärbt, sintert von 60° ab, und schmilzt bei 78°.

0,2427 g Substanz gaben bei 16° und 751 mm 21,20 ccm N.

Berechnet auf C <sub>55</sub> H <sub>55</sub> N <sub>6</sub> Cl:		Gefunden:
N	9,94	10,09 %.

Tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle wird lila gefärbt.

Einwirkung von Pyridin auf α-Chlorpyridin.

In 4,25 g α-Chlorpyridin<sup>1)</sup> wurden 8,08 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol gelöst, was mit großer Leichtigkeit erfolgt. Wird die gelbe Lösung 10 Stunden im Ölbad auf 190°—200° erhitzt, so macht sich zwar eine schmutziggelbe Färbung bemerklich, aber es tritt keine Kondensation ein. Fast die gesamten Mengen der angewandten Komponenten können wiedergewonnen werden.

Einwirkung von Pyridin auf γ-Chlorpyridin.

2,26 g γ-Chlorpyridin<sup>2)</sup> wurden bei Wasserbadtemperatur mit 4,04 g Chlornitrobenzol in Reaktion gebracht.

<sup>1)</sup> Ber. 32, 1297, und Hoerger und Jaeger, Dissert. 1899 (Erlangen).

<sup>2)</sup> Haitinger und Lieben, Monatshefte 5, 600.

Die Lösung färbt sich rot und erstarrt alsbald zu einer gelbroten Masse, die mit Äther ausgekocht 3,6 g des angewandten Chlorbinitrobenzols zurückgewinnen ließ.

Im Rückstand bleibt das  $\gamma$ -Chlorpyridin, das sich zu einem schon von Haitinger und Lieben<sup>1)</sup> beschriebenen salzsaurem Salz umlagert, und genau die von beiden Forschern angegebenen Eigenschaften besitzt. Es löst sich nämlich leicht in Wasser und die Lösung entfärbt sich an der Luft.

---

<sup>1)</sup> Haitinger und Lieben, Monatshefte 5, 600.

---