

Acetyliert man die Base und oxydirt mit Chloranil, so erhält man einen Farbstoff, der tannirte Baumwolle schön roth anfärbt. Durch Entacetyliren bildet sich wieder das Blaugrün.

Hexamethyltriamidotriphenyltolylmethan.

Man löst 3.3 g der Amidobase in Methylalkohol, fügt 6 g Jod-methyl und eine concentrirte Lösung von 5 g Soda hinzu, und erhitzt am Rückflusskühler, bis alles Jodmethyl verschwunden ist. Man verdampft den Alkohol, nimmt mit Säure auf, fällt mit Ammoniak und krystallisiert aus Aether-Ligroin um. Man erhält so weisse Blättchen welche bei ca. 100° schmelzen.

Berechnet

für C	$\begin{array}{c} [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2 \\ \\ H \end{array}$	Gefunden
N	10.85	11.2 pCt.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Chloranil erhält man ein blaues Grün.

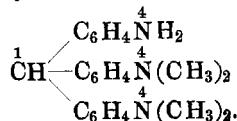
507. E. Noelting: Untersuchungen über die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i/E.]
(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

9. Ueber Diphenylchinylmethanderivate von E. Noelting und Ch. Schwartz.

Vor etwa zwei Jahren ist kurz mitgetheilt worden¹⁾, dass man durch Ueberführen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans in die entsprechende Chinolinverbindung und nachherige Oxydation einen grünen Farbstoff erhält. Im Folgenden sollen die Darstellung und die Eigenschaften einiger bei dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und ein anderes Diphenylchinylmethanderivat etwas näher beschrieben werden.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan



Dieser Körper wurde einerseits nach Otto Fischer²⁾, durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin und nach-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2581.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2529.

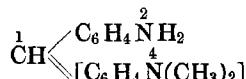
herige Reduction, andererseits nach Kern¹⁾, aus Tetramethyldiamido-benzhydrol und Anilin dargestellt.

Die nach den beiden Methoden erhaltenen Producte stimmen in jeder Beziehung mit einander überein, zeigten gleichen Schmelzpunkt, 151—152°, gleiches Verhalten und lieferten bei der Chinolirung das gleiche Product.

Das aus Tetramethyldiamidobenzhydrol erhaltene Derivat ergab bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Ber. für CH	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	Gefunden
	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	
C	80.0	79.65 pCt.
H	7.82	8.0 »
N	12.18	12.14 »

M. Nathansohn und P. Müller²⁾, welche die Verbindung ebenfalls nach der Kern'schen Methode dargestellt haben, gelangen zu Resultaten, welche mit den unserigen nicht übereinstimmen. Sie finden den Schmelzpunkt der Base bei 65°, und sind der Meinung, dass die Condensation in der Orthostelle stattfinde, und der Verbindung demnach die Constitution



zukomme. Das Derivat, welches diese Formel besitzt, ist aber schon bekannt; es ist von O. Fischer und Schmidt¹⁾ dargestellt worden und schmilzt (aus Benzol-Ligroin) bei 134—135°. Mit Chloranil liefert es einen blauen Farbstoff; durch Bleisuperoxyd mit Mineralsäuren wird es zerstört und oxydiert sich nur glatt nach vorheriger Acetylierung. Die Metaverbindung, von E. und O. Fischer²⁾ dargestellt, schmilzt bei 130° und liefert bei der Oxydation einen grünen Farbstoff. Das Derivat aus Tetramethyldiamidobenzhydrol giebt bei der Oxydation sehr leicht ein Violett, wodurch es sich auch schon als zur Parareihe gehörend documentirt.

Nathansohn und P. Müller erhielten aus ihrem Producte mit Jodmethyl und Holzgeist ein in braun gefärbten Nadelchen krystallisirendes Trijodmethylat, welches bei 172° schmilzt. Bei Wiederholung des Versuches erhielten wir auch ein durch etwas freies Jod gefärbtes Rohproduct, welches sich aber durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, leicht in schönen hellgelben Nadeln erhalten lässt, welche bei 193° unter Zersetzung schmelzen.

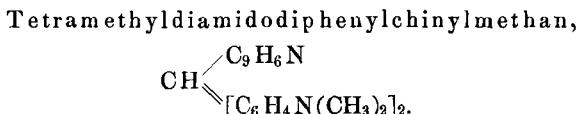
¹⁾ D. R. P. der Badischen Anilin- und Soda-fabrik No. 27032. Friedlaender: Die Fortschritte der Theerfarbenfabrikation S. 75.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1858.

Ein aus Hexamethylparaleukanilin dargestelltes Präparat zeigte genau den gleichen Schmelzpunkt.

Die Ammoniumjodide verbinden sich mit Jod zu Perjodiden; eine Verunreinigung mit einer kleinen Menge des letzteren dürfte den abweichenden Schmelzpunkt von Nathansohn und Müller verursacht haben. Was den viel niedrigeren Schmelzpunkt der Base anbetrifft, so muss derselbe ebenfalls auch von Verunreinigungen herrühren, welche jedoch auf die Analyse keinen Einfluss gehabt haben, denn Nathansohn und Müller finden die richtigen Zahlen.

In Beilstein's Handbuch, 2. Auflage, Bd. III, S. 1100, finden sich mehrere Verbindungen $C_{25}H_{31}N_3 \cdot 3CH_3J$ beschrieben, von denen die bei 185° schmelzende als ein Derivat des β -Hexamethylleukanilin (Schmp. 250°) angesprochen wird. Die Natur dieses letzteren Körpers bedarf noch der Aufklärung. Was das Jodid von Wichelhaus und E. und O. Fischer anbetrifft, so entspricht dasselbe dem bei 173° schmelzenden Hexamethylparaleukanilin; das Jodmethyлат von Hoffmann und Girard ist dagegen wahrscheinlich ein Abkömmling des Rosanilins C_{20} . E. und O. Fischer finden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als wir, 185° ; dies röhrt wohl jedenfalls von der Art des Erhitzens her; um einen constanten Schmelzpunkt zu erhalten muss man Röhrchen in bis circa 180° erwärmte Schwefelsäure tauchen.



Man erhitzt während 10—12 Stunden auf $140—150^\circ$, je 4 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan, 3.8 g Glycerin, 6 g Schwefelsäure und 0.9 g Nitrobenzol. Das Ende der Reaction wird wie in allen analogen Fällen daran erkannt, dass mit Nitrit keine Diazoverbindung mehr erhalten wird. Man giesst in Wasser, filtrirt, neutralisiert in der Kälte mit Ammoniak und trocknet auf porösem Porzellan. Ist man von einer ganz reinen Amidoverbindung ausgegangen, so kann man sofort aus mässig concentrirtem Alkohol krystallisiren; hat man dagegen ein weniger reines Product angewendet, so löst man in Benzol auf, fällt die Schmieren mit Ligroin, filtrirt, zieht die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt mit Ammoniak und krystallisiert jetzt erst um. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei 165° schmelzen und sich an der Luft grünlich färben. Die Base ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Mit Säuren liefert sie leicht lösliche Salze.

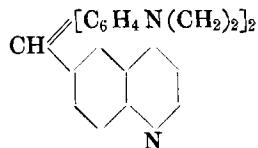
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1891.

²⁾ Diese Berichte XII, 802.

Aus den nach den beiden oben erwähnten Methoden dargestellten Basen, erhält man das gleiche Chinolinderivat; Analyse I ist mit dem Product aus Paranitrobenzaldehyd, Analyse II mit demjenigen aus Hydrol ausgeführt.

für CH	Berechnet	Gefunden	
	C ₉ H ₆ N	I.	II.
	[C ₈ H ₄ N(CH ₃) ₂] ₂		
C	81.86	81.35	81.84 pCt.
H	7.08	6.80	7.27 »
N	11.06	11.02	11.05 »

Aus der Bildungsweise dieser Base ergibt sich die Constitutionsformel:



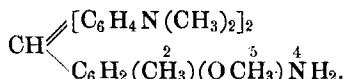
Das Trichlorhydrat, erhalten durch Auflösen der Base in einem geringen Ueberschuss von Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen im Vacuum über Schwefelsäure, ist ausserordentlich leicht löslich.

Ber. für C ₂₆ H ₂₇ N ₃ .3 HCl	Gefunden
HCl 22.32	22.3 pCt.

Mit Platinchlorid gibt es ein schwer lösliches Doppelsalz.

Die Chinolinbase liefert mit Bleisuperoxyd oder Chloranil oxydirt einen grünen Farbstoff.

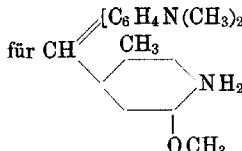
Tetramethyltriamidodiphenylmethoxymethoxytolylmethan,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man während 4 Stunden auf dem Wasserbade 10 g Hydrol, 5.3 g Amidokresolmethyläther, $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(N\overset{1}{H}_2)$, und 10.3 g Salzsäure von 36 pCt. Ein kleiner Ueberschuss Salzsäure ist in diesem Falle nicht schädlich. Man giesst in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Man erhält so schöne weisse, bei $158-159^\circ$ schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol sehr leicht löslich sind.

Durch Oxydation erhält man einen schönen blauen Farbstoff.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für CH	$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$	
		
C	77.12	77.25 pCt.
H	7.97	8.32 »
N	10.08	10.57 »

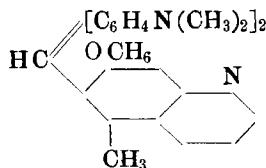
Erwärmst man die Base mit Acetanhydrid, so erhält man eine Acetylverbindung, welche sich zu einem grünen Farbstoffe oxydiren lässt.

Tetramethyldiamidodiphenylmethoxytoluchinylmethan.

Die Ueberführung der soeben beschriebenen Base in das Chinolin-derivat wurde in ähnlicher Weise wie bei dem Tetramethyltriamido-diphenylmethan ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass statt Nitrobenzol Pikrinsäure angewendet wurde, was sich, wie auch sonst häufig, hier als vortheilhafter erwies¹⁾. Die Chinolinbase wurde zuerst durch fractionirte Fällung gereinigt, sodann aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert, woraus man sie in weissen, bei 183° schmelzenden Nadeln erhält.

Ber. für C ₂₈ H ₃₁ N ₃ O	Gefunden
C 79.06	79.08 pCt.
H 7.29	7.03 »
N 9.89	10.14 »

Ihre Constitutionsformel ist, ihrer Bildung entsprechend



Bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd ergiebt sie einen rein grünen Farbstoff. Es wird also auch hier durch die Chinolirung der Einfluss der dritten paraständigen Amidogruppe paralysirt.

¹⁾ Dieser Versuch ist von Herrn A. Weinzorn durchgeführt worden.