

Zum Herausnehmen gebrauchter Asbestpolster dient die Zange (Figur 6), zum Reinigen der Röhrchen eine Rundbürste mit endständigen Borsten. Den kurzfasrigen Asbest bezog ich bisher von der Firma Merck in Darmstadt.

Das Asbestpolster stellt man so dar, dass man feuchten Asbest mit der Zange erfasst, in die Röhre schiebt und mit einem abgeflachten Glasstabe sanft festdrückt. Das Polster habe die Höhe von 10–12 mm und werde vor dem Trocknen bei 150° mit 200 ccm heissem Wasser gewaschen. Analysenangaben lasse ich im Zusammenhang folgen.

Es erübrigt noch, der Firma Franz Hugershoff¹⁾ in Leipzig für die treffliche Unterstützung bei der Construction der Apparate den wärmsten Dank zu sagen.

Kiel, Universitätslaboratorium.

331. Richard Möhlau und Volkmar Klopfer:
Ueber die Condensation von Benzhydrolen mit Parachinonen
und parachinoïden Verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Die eingehendere Untersuchung der Condensationsfähigkeit aromatischer Alkohole mit Chinonen und chinoïden Verbindungen, über welche in Kürze schon berichtet wurde²⁾, hat gelehrt, dass die Vereinigung der alkoholischen Hydroxylgruppe mit Kernwasserstoff des Chinonkörpers unter Wasserbildung nur dann vor sich geht, wenn der Alkohol ein secundärer, rein aromatischer, wie Diphenylcarbinol oder Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol, und der Chinonkörper ein Parachinon oder eine von einem solchen ableitbare Verbindung ist.

Versuche, fett-aromatische, secundäre Alkohole, wie Methylphenylcarbinol, mit *p*-Chinonen zu condensiren, führten zu keinem Ergebniss. Primäre und tertiäre aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol und Triphenylcarbinol, verhielten sich *p*-Chinonen gegenüber gleichfalls indifferent.

¹⁾ Franz Hugershoff, Fabrik und Lager chemischer Apparate. Leipzig, Carolinenstr. 13.

²⁾ Diese Berichte **31**, 2351.

Andererseits liess sich zwischen Orthodiketonen bezw. Orthochinonen, wie Phenanthrenchinon, β -Naphtochinon, und Benzhydrolen eben so wenig eine Reaction herbeiführen.

Die Vereinigung der Benzhydrole mit *p*-Chinonen, mit *p*-Nitrosoderivaten von Phenolen und tertiären aromatischen Basen und mit Chinonimidfarbstoffen erfolgt im Verhältnisse gleicher Moleküle bei der Temperatur des Wasserbades in absolut alkoholischer und in eisessigsaurer Lösung, im letzteren Falle in Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Eine Ausnahme macht das Benzochinon, welches zwei Hydroreste aufnimmt.

Die Condensationsproducte sind meist gut krystallisirende, farbige Körper. Sie haben den Chinoncharakter insofern bewahrt, als sie durch Reductionsmittel in die entsprechenden Hydrochinon- bezw. Leuko-Derivate überführbar sind. Dagegen zeigen sie nicht mehr die Reactionsfähigkeit der Stammkörper gegenüber Phenolen, Aminen und Hydrazinen, um mit diesen Phenochinone, Chinonanilide und Hydrazone zu bilden.

Die den Triphenylmethanleukobasen analog gebauten chinoiden Derivate der alkylierten Amidobenzhydrole verwandeln sich gleich jenen durch Oxydation in neue, zwei verschiedene Chromophore enthaltende Farbkörper.

Experimenteller Theil.

I. Benzhydrole und Parachinone.

1. Condensation von Diphenylcarbinol mit Benzochinon:

Benzochinonbidiphenylmethan, $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Lösung von 10.8 g Chinon und 18.4 g Diphenylcarbinol in 150 g Eisessig nach Zugabe von 1 ccm Schwefelsäure (1:19) während 12 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen. Es ist durchaus erforderlich, ganz reine Substanzen anzuwenden, da sich sonst unerquickliche Nebenproducte bilden. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich dunkelgelbe Krystallmassen abgeschieden. Die davon getrennte Reactionsflüssigkeit liefert bei weiterem Erhitzen neue Mengen des Condensationsproductes. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, gelben, glänzenden Prismen, welche bei 238° erweichen und bei 250° vollständig geschmolzen sind.

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. C 83.21, H 5.11.

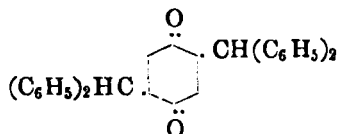
$C_{32}H_{24}O_2$. » » 87.27, » 5.46.

Gef. » 87.17, 87.07, » 5.72, 5.91.

Der Körper ist somit durch Vereinigung von 1 Mol. Benzochinon mit 2 Mol. Diphenylcarbinol entstanden. Er ist unlöslich in Aether,

schwerer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter löslich in Benzol. Am Lichte färbt er sich goldgelb.

Seine Constitution dürfte durch das Schema



auszudrücken sein. Die Richtigkeit dieser Auffassung durch die Ueberführung des 2.5-Dichlorchinons in 2.5-Dichlorchinon-3.6-bidiphenylmethan zu beweisen, ist leider nicht gelungen.

Hydrochinonbidiphenylmethan, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$.

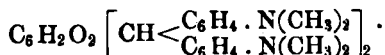
Die Lösung des Benzochinonbidiphenylmethans in heissem Eisessig wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung schnell entfärbt. Als bald scheiden sich farblose Krystalle des Hydrokörpers aus, welche, aus Aether umkrystallisirt, in Prismen vom Schmelzpunkt 241° erhalten werden. Sie sind schwer löslich in Alkohol, in Wasser ganz unlöslich.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 86.88, H 5.88.

Gef. » 86.76, » 6.15.

2. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzochinon:

Benzochinonbitetramethyldiamidodiphenylmethan,



Das Tetramethyldiamidobenzhydrol ist zuerst von Michler und Dupertuis¹⁾ durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Ketons mit Natriumamalgam erhalten worden. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik²⁾ hat ein technisches Verfahren zur Darstellung dieses Hydrols angegeben, welches in der Reduction der Ketonbase in amylalkoholisch-alkalischer Lösung durch Zinkstaub besteht. Nach unseren Erfahrungen ist dasselbe für die Laboratoriumspraxis nicht geeignet, dagegen haben wir bei Anwendung der Wischnegradski-Ladenburg'schen Reductionsmethode brauchbare Resultate erzielt, die wir daher mittheilen wollen.

10 g Michler'sches Keton wurden in 100 g heissem wasserfreiem Amylalkohol gelöst. Zur heissen Lösung wurden innerhalb 2 Stunden 10 g Natrium in nicht zu kleinen Stücken gegeben. Nach 3 Stunden weiteren Erhitzens auf dem Sandbade wurde die Lösung zur Entfernung des Aetznatrons mit Wasser durchgeschüttelt, darauf der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen und der Rückstand in ver-

¹⁾ Diese Berichte 9, 1900.

²⁾ D. R.-P. No. 27 032.

dünnter Salzsäure gelöst. Auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zu dieser Lösung schied sich zunächst ein grünlicher Niederschlag unveränderten Ketons ab. Nach Ausfällen desselben färbt sich die Lösung blau. Sie wurde nun filtrirt und mit Natronlauge übersättigt, wodurch das Hydrol in Form eines weissen, flockigen Niederschlages ausfällt. Letzterer, nach dem Auswaschen auf Thonplatten an der Luft getrocknet, ergab beim Umkrystallisiren aus Aether farblose triklone Krystalle vom Schmp. 96° . Die Ausbeute betrug 11.8 g Rohproduct und 7.5 g umkrystallisiertes Hydrol, entsprechend 69.8 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Hydrol.

27 g Hydrol nebst 5.4 g Benzochinon wurden in absolut alkoholischer Lösung 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Eisessig als Lösungs- und Condensations-Mittel zu benutzen, ist unthunlich. Die alkoholische Lösung hatte einen grauen Körper abgeschieden, welcher aus Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 245° krystallisirte.

$C_{10}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 78.43, H 7.19, N 9.15.

Gef. » 78.32, » 7.55, » 9.20.

Der Körper ist somit durch Condensation eines Moleküls Chinon und zweier Moleküle Hydrol entstanden. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Seine Lösung in verdünnten Säuren wird durch Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd blaugrün gefärbt. Der mangelhaften Ausbeute halber musste die nähere Untersuchung des Farbstoffes unterbleiben.

3. Condensation von Diphenylcarbinol mit α -Naphthochinon:

α -Naphthochinondiphenylmethan, $C_{10}H_8O_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$.

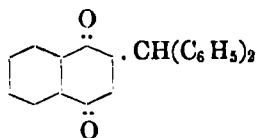
α -Naphthochinon vereinigt sich mit Diphenylcarbinol in alkoholischer Lösung auch dann nicht, wenn zur Beförderung der Condensation etwas Schwefelsäure hinzugefügt wird. In essigsaurer Lösung hingegen vollzieht sich die Condensation in Gegenwart von Schwefelsäure äusserst glatt und zwar zwischen gleichen Molekülen.

15.8 g α -Naphthochinon (1 Mol.) und 18.4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) wurden in der Wärme in der eben zureichenden Menge Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Reaktionsgemisch zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Alkohol erhält man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol citronengelbe, glänzende, lange, nadelförmige Prismen vom Schmp. 185° . Die Ausbeute ist fast die theoretische.

$C_{23}H_{16}O_2$. Ber. C 85.19, H 4.94.

Gef. » 85.17, 85.09, » 4.99, 5.02.

Das α -Naphtochinondiphenylmethan, dessen Constitution dem Schema



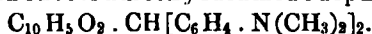
entsprechen dürfte, ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter löslich in Aether, Aceton, Benzol, Petroleumäther und Essigester. Es ist sehr stabil und wenig reactionsfähig. Seine Oxydation zu Carbinol gelingt nicht. Gegenüber Phenylhydrazin, Anilin und Phenol verhält es sich unter wechselnden Verhältnissen indifferent.

α -Hydronaphtochinondiphenylmethan (Dioxynaphtyl-diphenylmethan), $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Beim Erwärmen in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür und etwas Salzsäure addirt das α -Naphtochinondiphenylmethan 2 Atome Wasserstoff. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Hydroproduct in farblosen Tröpfchen aus. Aus seinen Lösungen in Aether, Alkohol und Eisessig hinterblieb es stets als ein farbloser Lack und konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden. Dass es aber das Hydroderivat des α -Naphtochinondiphenylmethans thatsächlich ist, ergibt sich aus dem Umstande, dass seine Lösung in verdünnter Natronlauge sich unter Abscheidung des letzteren gelb färbt.

4. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α -Naphtochinon:

α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan,



α -Naphtochinon vereinigt sich mit Michler'schem Hydrol in essigsaurer Lösung nicht. Versucht man, die Condensation in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Schwefelsäure herbeizuführen, so beobachtet man die Bildung eines in Form eines blauen Schlammes sich abscheidenden Farbkörpers.

In fast quantitativer Ausbeute (93 pCt. der Theorie) bildet sich das α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan, wenn man eine absolut alkoholische Lösung von 15.8 g α -Naphtochinon und 27 g Michler'schem Hydrol während 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme scheidet sich der Körper theilweise in dunkelrothen Prismen, vollständig durch Einengen der Lösung auf das halbe Volumen ab. Es wurden 38 g statt 41 g erhalten. Er krystallisirt aus Aether in violetterothen, glänzenden, zackigen Blättchen, welche bei 132° erweichen, bei 152° vollständig schmelzen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 79.02, H 6.34, N 6.83.

Gef. » 78.89, » 6.06, » 6.99.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Verdünnte Säuren nehmen sie leicht mit hellgelber Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit citronengelber Farbe. Schwefelammonium reducirt sie in alkoholischer Lösung zu beim Verdünnen mit Wasser in weissen Flocken ausfallendem α -Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan, welches in Säuren und Alkalien leicht löslich ist und grosse Neigung zeigt, sich in das α -Naphtochinonderivat zurück zu verwandeln.

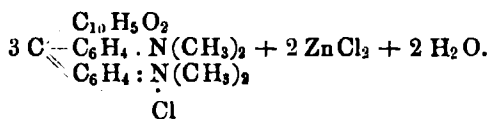
Tetramethyldiamidodiphenyl- α -naphtochinoncarbinol.

Das α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan kann, obwohl selbst schon ein Chromophor enthaltend und daher farbig, als Leukobase eines Diphenylnaphtylmethanfarbstoffes betrachtet werden, in welchen es durch Oxydation übergeht.

Zu dessen Darstellung wurden 20 g der Base in 36 g Salzsäure von 10° B. gelöst, die Lösung mit 1 L Wasser verdünnt und mit etwas Essigsäure versetzt. In diese mit Eis gekühlte Lösung wurden darauf allmählich 13.8 g frisch bereitetes und mit viel Wasser angeschlemmtes Bleisuperoxyd eingerührt. Sie färbte sich intensiv blau. Nach Zugabe des Superoxyds wurde das Gemisch noch einige Minuten stehen gelassen und dann mit einer Lösung von 20 g Natriumsulfat in 100 g Wasser versetzt. Der vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirten Lösung wurden dann 8 g Chlorzink, in wenig Wasser gelöst, zugegeben und der Farbstoff durch Einrühren von Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden. Zur Reinigung wurde es in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Doppelsalz wiederum ausgesalzen. Analysenrein wurde es durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten.

Es bildet ein dunkelblaues Krystallpulver, welches sich in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwieriger löst.

Seine Zusammensetzung entspricht derjenigen des Chlorzinkdoppelsalzes der Malachitgrünbase, von welcher man sich die neue Farbbase durch Ersatz des Phenyls durch den Rest des α -Naphtochinons abgeleitet denken kann, nämlich,



$3 \text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} + 2 \text{ZnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 59.21, H 4.81, N 5.12, Zn 7.92.
Gef. » 59.52, » 4.89, » 5.42, » 7.69.

Der Farbstoff färbt die Faser in grünlichblauen Tönen an. Seine nähere Untersuchung ist im Gange.

5. Condensation von Diphenylcarbinol mit Naphtazarin.

5.6. Dioxo- α -naphtochinondiphenylmethan, $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Nach den mit dem α -Naphtochinon gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass sich auch solche Derivate desselben, welche durch Substitution der Wasserstoffatome 5, 6, 7 oder 8 entstehen, mit aromatischen Hydrolen vereinigen lassen würden. Ein derartiges, verhältnissmässig leicht zugängiges Product ist das Naphtazarin.

Der Versuch, seine Condensation mit Diphenylcarbinol in alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure zu bewerkstelligen, führte nicht zum Ziel. Dagegen wurde durch 6-stündiges Erhitzen einer eisessigsäuren Lösung von 19 g Naphtazarin (1 Mol.) und 18.4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) nebst 1 ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade das Dioxynaphtochinondiphenylmethan in langen, rothen Nadeln erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in gelbrothen, feinen Nadeln vom Schmp. 196° , doch fängt es bei 170° an zu sublimiren. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carmoisinrother, Alkalilauge mit blauvioletter Farbe.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 77.53, H 4.49.
 Gef. » 77.42, 77.39, » 4.79, 4.68.

Ob der Eintritt des Carbinolrestes in der Stellung 2 oder 3 erfolgt sei, liess sich nicht ermitteln.

1.4.5.6-Tetraoxynaphtalindiphenylmethan, $(\text{HO})_4\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Die heisse, eisessigsäure Lösung des Dioxynaphtochinondiphenylmethans wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung langsam entfärbt. Als bald scheiden sich hellgelbe, prismatische Nadeln aus, welche am besten aus 95-proc. Alkohol umkrystallisirt werden.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Eisessig, leicht löslich in Alkalien. Er ist sehr empfindlich gegen oxydirende Einflüsse und gegen das Licht und röthet sich leicht unter Rückbildung des Farbstoffes. Er schmilzt bei 208° .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 77.10, H 5.03.
 Gef. » 76.90, » 5.18.

6. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Naphtazarin.

5.6-Dioxo- α -naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan, $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$.

10 g Naphtazarin (1 Mol.) und 27 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden in absolutem Alkohol gelöst und 6 Stunden

lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abdestilliren des Alkohols schieden sich violette Krystallmassen ab. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden violette Kryställchen vom Schmp. 183° erhalten, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol, Aether, Eisessig, leicht löslich mit rubinrother Farbe in verdünnten Säuren, schwer löslich mit blauer Farbe in Alkalien.

$C_{27}H_{28}N_2O_4$. Ber. C 73.30, H 5.88, N 6.33.
Gef. » 73.50, » 5.95, » 6.60.

Auf Zugabe von Schwefelammonium zur heissen alkoholischen Lösung der Verbindung entfärbt sich dieselbe unter Bildung von 1.4.5.6-Tetraoxynaphthalintetramethyldiamidodiphenylmethan, welches sich beim Abkühlen in schwach roth gefärbten, sich sehr leicht oxydirenden Krystallen abscheidet und daher nicht im Zustande der Reinheit erhalten werden konnte.

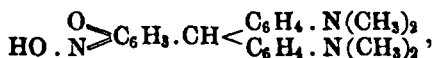
II. Benzhydrole und Nitrosoderivate von Phenolen und tertiären aromatischen Aminen.

Die nahen genetischen Beziehungen, welche zwischen Benzochinon, *p*-Nitrosophenol und *p*-Nitrosodialkylanilin bestehen, regten zu Versuchen an, auch letztere Verbindungen auf ihr Verhalten gegenüber Benzhydrolen zu prüfen.

Nachdem mehrfache Versuche, Diphenylcarbinol mit *p*-Nitrosophenol zu vereinigen, erfolglos geblieben waren, wurde die

1. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit *p*-Nitrosophenol zu

p-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan,



in folgender einfacher Weise erreicht.

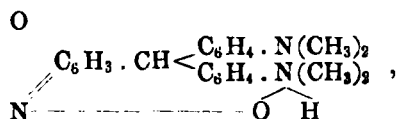
In der Erwägung, dass, wie in das Benzochinon, so auch in das *p*-Nitrosophenol zwei Hydrolreste eintreten würden, wurden 12.3 g (1 Mol.) Nitrosophenol und 54 g (2 Mol.) Tetramethyldiamidobenzhydrol, in absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der braunen Lösung hatten sich nach 12 Stunden grünlichgelbe Krystalle in ziemlicher Menge abgeschieden.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden gelbe Prismen vom Schmp. 217° erhalten.

$C_{40}H_{43}N_5O_2$. Ber. C 76.56, H 7.18, N 11.16.
 $C_{43}H_{45}N_5O_2$. Ber. » 73.60, » 6.67, » 11.20.
Gef. » 73.77, » 6.66, » 10.97.

Hiernach ist die Condensation zwischen gleichen Molekülen erfolgt und der Körper somit *p*-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan.

Seiner Zusammensetzung nach hat er sowohl sauren als auch basischen Charakter, doch kommt in Gegenwart von Wasser nur der letztere zum Ausdruck, indem der Körper sich in verdünnten Säuren leicht und zwar mit orangegelber Farbe löst, in Alkalilauge aber unlöslich ist. Seine Lösung in Alkohol ist goldgelb. Fügt man zu derselben alkoholisches Kali, so wird sie hellgelb, um auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure erst goldgelb, dann orangegelb zu werden. Dieses Verhalten lässt die Vermuthung aufkommen, dass in diesem Nitrosophenolderivat eine salzartige Bindung zwischen der Isonitrosogruppe und einem der beiden Stickstoffatome besteht, entsprechend der Formel



welcher zu Folge die freie Verbindung auch in Lösung intensiver farbig erscheint, als das in alkoholischer Lösung existenzfähige Alkalisalz, während doch gerade das Umgekehrte der Fall sein sollte.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit brauner Farbe. Durch Zinnchlorür wird er entfärbt, doch ist es bisher noch nicht gelungen, das leicht veränderliche *p*-Amidophenolderivat zu isoliren.

2. Diphenylcarbinol und *p*-Nitrosodimethylanilin.

Der Versuch, diese beiden Verbindungen zu vereinigen, hat zu einem unerwarteten Ergebniss geführt. *p*-Nitrosodimethylanilin als salzsaures Salz reagirte überhaupt nicht. Als jedoch 15 g (1 Mol.) der freien Nitrosobase mit 18.4 g (1 Mol.) Diphenylcarbinol in absolut alkoholischer Lösung mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt wurden, resultirten dunkle Krystallmassen, die nach dem Waschen mit Alkohol durch Umkrystallisiren aus letzterem dunkelgelbe Prismen vom Schmp. 239° lieferten. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol und Eisessig. In verdünnten Säuren löst er sich leicht mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder abgeschieden. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothbrauner Farbe.

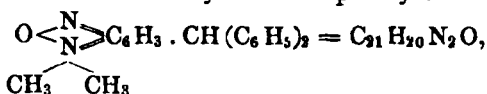
$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Ber. C 67.60, H 7.04, N 19.72.

Gef. » 67.90, 68.01, » 7.31, 7.07, » 20.04, 19.69.

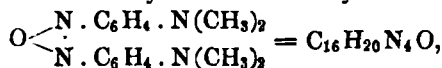
Somit war nicht das erwartete

p-Nitrosodimethylanilindiphenylmethan,



sondern

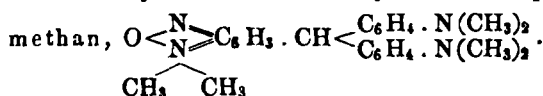
Tetramethyldiamidoazoxybenzol,



entstanden. Dasselbe ist bereits von Schraube¹⁾ aus Nitrosodimethylanilin durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali und von Pinnow und Pistor²⁾ durch Erhitzen mit Formaldehydlösung erhalten worden. Nach letzteren Forschern schmilzt es bei 243°. Unser Körper schmilzt zwar 4° tiefer, bei 239°, doch ist er unzweifelhaft mit Tetramethyldiamidoazoxybenzol identisch, zumal er bei der Reduction mit Zinnchlorürlösung in *p*-Amidodimethylanilin (gekennzeichnet durch die Methylenblaureaction) übergeht. Seine Bildung würde sich durch den gleichzeitigen Uebergang von Diphenylcarbinol in Benzophenon erklären.

3. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit *p*-Nitrosodimethylanilin.

p-Nitrosodimethylanilintetramethyldiamidodiphenyl-



Nach dem vorstehenden Resultat war es um so interessanter, das Verhalten eines substituirten Benzhydrols gegenüber Nitrosodimethylanilin zu prüfen. Wir wählten hierzu das Michler'sche Hydrol.

Nachdem eine Reaction beider Körper aufeinander in Eisessiglösung nicht beobachtet werden konnte, wurde eine Lösung von 15 g *p*-Nitrosodimethylanilin (1 Mol.) und 27 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) in absolutem Alkohol 6 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt. Die ausgeschiedenen, graugrünen, krystallinischen Massen wurden durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol gelblich und lieferten durch Umkrystallisiren aus Benzol gelbe, nadelförmige Prismen vom Schmp. 212°, welche bei gewöhnlicher Temperatur 1/2 Mol. Krystallbenzol enthalten.

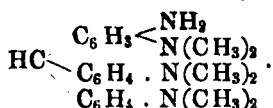
$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O} + 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$, Ber. C 76.19, H 7.48, N 12.70.
Gef. » 76.22, 76.18, » 7.70, 7.48, » 12.85.

¹⁾ Diese Berichte 8, 619.

²⁾ Diese Berichte 26, 1313.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Benzol und Eisessig. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht und fällt auf Zusatz von Alkali unverändert wieder aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich rothbraun. Fügt man zu ihrer Lösung in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure etwas Kaliumpermanganatlösung oder mit Wasser aufgeschlämmtes Bleisuperoxyd, so entsteht eine grüne Färbung. Der gebildete Farbstoff konnte seiner leichten Veränderlichkeit wegen indessen nicht isolirt werden.

p-Amidodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan
oder Hexamethyltetramidotriphenylmethan,



In diese Verbindung geht der Nitrosokörper durch Reduction über. Man trägt die gelben Krystalle in salzsaure Zinnchlorürlösung ein, worin sie sich leicht lösen, erwärmt bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad und versetzt mit überschüssiger Natronlauge. Die in farblosen Flocken abgeschiedene Base wurde aus Aether umkrystallisirt.

Sie bildet glänzende Prismen vom Schmp. 171°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol und Benzol.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_4$. Ber. C 77.32, H 8.25, N 14.43.
Gef. » 77.21, » 7.83, » 14.68.

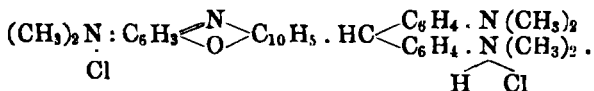
III. Benzhydrole und Chinonimidfarbstoffe.

Die Prüfung der Chinonimidfarbstoffe auf ihre Combinationsfähigkeit mit Benzhydrolen hat ergeben, dass nur diejenigen den Ersatz von Kernwasserstoff durch den Hydrolrest gestatten, welche sich von den Imiden des *p*-Chinons ableiten. Besonders leicht reagiren diejenigen, welche in dem einen der cyclischen Kohlenstoffringe paraständig zum chromophoren Stickstoff ein substituirtbares Wasserstoffatom enthalten. Aber auch in beiden Kernen zum Bindestickstoff parasubstituirte Chinonimidfarbstoffe, wie die Oxazine Gallocyanin und Prune, vermögen einen Hydrolrest aufzunehmen, während die Indamine und Indophenole nach unseren bisherigen Erfahrungen dieser Reaction nicht zugänglich sind.

Im Folgenden beschreiben wir zunächst die Producte der Condensation von Michler'schem Hydrol mit Meldolablauf, Muscarin und Gallocyanin.

1. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Meldolablauf:

Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethan-
dimethylnaphtphenoxaziniumchloride,



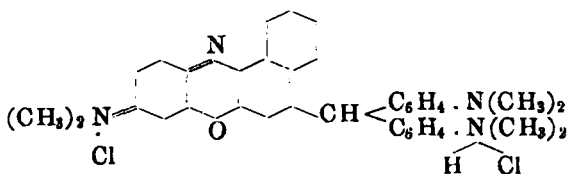
3.1 g Meldolablauf (Chlorhydrat) (1 Mol.) und 2.7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden, in absolutem Alkohol gelöst, mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt. Das Ende der Reaction ist an dem Umschlag der violetten Lösungsfarbe des Meldolablaufs in ein reines Blau kenntlich. Die alkoholische Lösung wurde nunmehr durch Abdunsten auf das halbe Volumen eingeeengt und nach Zugabe einiger Tropfen concentrirter Salzsäure mit Aether versetzt. Das in Aether unlösliche Condensationsproduct schied sich dadurch in blauvioletten Flocken aus. Da gute Krystalle nicht zu erzielen waren, so wurde es durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Die Ausbeute betrug 3.5 g gereinigtes Product, entsprechend 60 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde es bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}$. Ber. C 70.12, H 6.01, N 9.35, Cl 11.85.

Gef. » 70.14, » 5.49, » 9.32, » 11.17.

Hiernach ist die Verbindung durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch den Rest des Michler'schen Hydrols entstanden. Dass dieses Wasserstoffatom das im Naphtalinkern paraständig zum Stickstoff befindliche ist und dem Körper somit sehr wahrscheinlich die Formel



zukommt, ergibt sich aus dem Umstande, dass Nilblau, welches an dieser Stelle statt Wasserstoff, Stickstoff an Kohlenstoff gebunden enthält, mit Michler'schem Hydrol nicht condensirbar ist.

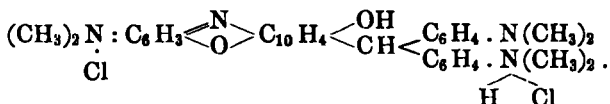
Der neue Farbstoff bildet ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Alkalien fällen daraus blauschwarze Flocken. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe, auf Zusatz von Wasser wird die Lösungsfarbe blau.

Seiner Zusammensetzung nach erscheint er als Diphenylnaphtylmethanderivat und ist, wie schon in dem Patent No. 68381 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. angegeben, daher zu

einem neuen Farbstoff oxydirbar. Dieser, in schwach saurer Lösung durch Bleisuperoxyd erhaltbar, ist in der Nuance von dem Ausgangsproduct nicht wesentlich verschieden.

2. *Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Muscarin:*

Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethan-
dimethyloxynaphthophenoxazimiumchlorids,



3.26 g Muscarin (1 Mol.) und 2.7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden in absolut alkoholischer Lösung während 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe schlägt von Violet in Blau um. Der Alkohol wurde sodann theilweise abgedunstet, darauf das Reactionsproduct aus der concentrirten Lösung mit Aether gefällt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues, bronceglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit rein blauer Farbe löst. Alkalien fällen dunkelblaue, im Ueberschuss unlösliche Flocken. Die Lösung in Eisessig ist kornblumenblau, in concentrirter Schwefelsäure grün.

Die Analyse wurde mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt.

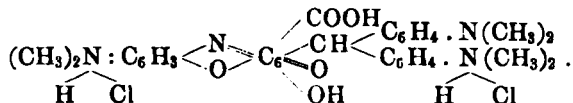
$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$. Ber. C 68.29, H 5.85, N 9.11.

Gef. » 68.36, » 5.50, » 8.81.

Bezüglich des Eintritts des Hydrolrestes gilt die bei Meldolablauf gemachte Annahme.

3. *Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Gallocyanin:*

Dichlorhydrat der Tetramethyldiamidodiphenylmethan-
dimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäure,



Dieser Körper wurde durch mehrstündiges Erhitzen der absolut alkoholischen Lösung von 3.36 g Gallocyanin (Chlorhydrat) (1 Mol.) und 2.7 g Michler'schem Hydrol (1 Mol.) in Gegenwart von etwas Salzsäure dargestellt. Nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols wurde das Reactionsproduct mit Aether gefällt. Zur Reinigung wurde es mehrmals in Alkohol gelöst und mit Aether abgeschieden.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$. Ber. C 61.44, H 5.44, N 8.96, Cl 11.36.

Gef. » 61.31, » 5.58, » 9.10, » 10.98.

Es liegt somit das Dichlorhydrat eines an Stelle eines Wasserstoffs den Hydrolrest enthaltenden Gallocyanins vor. Bezüglich der Stellung desselben im Molekül des Gallocyanins kann man verschiedener Ansicht sein, je nachdem man letzteres als Oxazim oder als Oxazon auffasst. Wir neigen der letzteren, durch die Existenz des chlorfreien sogen. Gallocyaninanilids begründeten Ansicht zu und nehmen an, der Eintritt des Hydrolrestes sei für das letzte Kernwasserstoffatom im Kohlenstoffring benachbart zum chromophoren Sauerstoff und zur Carboxylgruppe erfolgt.

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit blauvioletter Farbe, Alkalien fällen aus dieser Lösung dunkelblaue Flocken. In verdünnten Säuren löst er sich mit fuchsinrother Farbe. Durch seine kornblumenblaue Lösungsfarbe in Eisessig unterscheidet er sich vom Gallocyanin, welches sich darin mit rothvioletter Farbe löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

332. Ernst Erdmann: Constitution und Verhalten der »Isatösäure«.

[Mittheilung aus dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle a/S.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure hat H. Kolbe eine Substanz erhalten, welche er, seiner theoretischen Anschauung entsprechend, als Stickstoffbenzoylcarbonsäure auffasste und als »Isatösäure« bezeichnete¹⁾. Des grossen Forschers letzte Arbeit galt dem Studium dieser Verbindung, deren wesentliche Eigenschaften und Umsetzungen er beschrieb²⁾. Diese Untersuchung wurde fortgesetzt durch E. von Meyer und seine Schüler³⁾. Sie gewannen die Anschauung, dass die Constitution der Isatösäure durch die Formel

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$$

wiederzugeben sei, hauptsächlich deswegen, weil es ihnen gelang, die Identität der Isatösäure mit einer Substanz festzustellen, welche von Friedländer und Wleügel⁴⁾ aus Anthranil

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 30, 84.

²⁾ Daselbst (2) 30, 124 und 467 (letztere Arbeit wurde nach dem Tode Kolbe's herausgegeben von E. von Meyer).

³⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 30, 484; 33, 18, 32, 57; 36, 370.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 2227.