

Zeit hatte sich der Inhalt der Röhre dunkel gefärbt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand lieferte beim Umkristallisiren ein Product, das bei 205° schmolz. Die saure, wässrige Mutterlauge wurde ebenfalls ausgeäthert und der Extract eingedampft. Er enthielt nur minimale Mengen einer braunen, amorphen Substanz. Eine Umwandlung der höher schmelzenden *cis*-Säure in die niedriger schmelzende *cis*-Säure kann also in irgendwie nennenswerthem Betrage nicht stattgefunden haben.

Die *cis*-Säure, Schmp. 175°. Ganz anders verhält sich diese Säure. Als sie im zugeschmolzenen Röhre in gleicher Weise 8 Stunden lang mit Salzsäure auf 180° erwärmt worden war, erhielten wir ein Reactionsgemisch, das mit Aether ausgezogen wurde. Der beim Verdampfen des Extractes hinterbleibende Rückstand wird ebenfalls aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert, das dabei resultirende Product von Neuem in Aether-Petroläther aufgenommen. Beim langsamem Eindunsten schieden sich die Prismen der *trans*-Säure ab, welche nicht ganz scharf zwischen 199—205° schmolzen.

Die niedriger schmelzende Säure ist also zum grossen Theile in ihre höher schmelzende Isomere umgelagert worden; sie ist also die unbeständiger, daher die *cis*-Configuration.

399. J. v. Braun: Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenylmethan-Farbstoffe. II.

Ueber einige Derivate des *p*-Diamidotriphenylmethans; mitbearbeitet von E. Kayser.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Röver¹⁾ Versuche mit, welche die Aufklärung der Constitution der Malachitgrünsalze zum Ziele hatten: ausgehend vom Tetramethyl-diamidotriphenylmethan, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde das Di-cyandimethyl-diamidotriphenylmethan, $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt und durch Oxydation in das zugehörige Carbinol, $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verwandelt; dieses Letztere zeigte in seinem Verhalten gegen Säuren eine so grosse Verschiedenheit vom tetramethylirten Diamidotriphenylcarbinol, dass hieraus auf die Mit-

¹⁾ Diese Berichte 37, 633 [1904].

wirkung der basischen methylirten Amidogruppen bei der Bildung der Malachitgrünsalze und folglich auf die chinoïde Structur des einen der Benzolkerne in den Salzen geschlossen werden konnte.

Eine ganz ähnliche Ueberlegung veranlasste uns eine Untersuchung über die Constitution der Salze des Auramins, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}:\text{NH}$, aufzunehmen: es sollte festgestellt werden, ob das durch Ersatz zweier Methylgruppen durch Cyan entstehende Product, $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}:\text{NH}$, worin bloss noch die Imidogruppe basische Functionen auszuüben vermag, sich Säuren gegenüber gleich dem Auramin oder von ihm verschieden verhält, insbesondere ob es ähnlich gelb gefärbte Salze, wie das Auramin, liefert; genau wie beim Malachitgrün, hätte sich hieraus eine Stütze für oder gegen die chinoïde Formel der Auraminsalze ergeben sollen. Wenn auch die endgültige Lösung dieser Frage — aus einem weiter unten angegebenen Grunde — bis jetzt nicht gelungen ist, so möchten wir kurz über das bisher gesammelte experimentelle Material berichten, da der Eine von uns (K.) aus äusseren Gründen verhindert ist sich an der Untersuchung weiter zu betheiligen.

Weder die Auraminbase noch das in naher Beziehung zu ihr stehende Michler'sche Keton, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$, lassen einen glatten Ersatz der dimethylirten Amidogruppen durch cyan-methylirte unter der Einwirkung von Bromcyan zu. Wir waren daher genöthigt — genau wie dies bei der Malachitgrünuntersuchung der Fall war — auf die sauerstofffreie Stammsubstanz der beiden Körper — das *p*-Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$ — zurückzugreifen. Nach Ueberwindung einiger experimenteller Schwierigkeiten gelang es uns ein Verfahren auszuarbeiten, welches gestattet den Körper in guter Ausbeute in das Dicyandimethyldiamidodiphenylmethan, $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$, zu verwandeln; das cyanirte Diphenylmethan-derivat — ein fester, farbloser Körper, der keine basischen Eigenschaften mehr aufweist, — liess sich dann glatt zu demjenigen cyanirten Keton, $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$, oxydiren, welches nicht durch direkte Behandlung des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Bromcyan hatte erhalten werden können. Auch dieser Verbindung fehlen die basischen Eigenschaften.

Zu Auraminen von der Formel, $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}:\text{NH}$, oder $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}:\text{NR}$, sollte man von diesen zwei Verbindungen ausgehend auf drei Wegen gelangen können: 1. durch Verschmelzen des cyanirten Diphenylmethankörpers mit Schwefel im Ammoniak-Strome, 2. durch Condensation des cyanirten Ketons mit Ammoniak oder primären Basen und 3. durch Ueberführung des Ketons in das zugehörige Dichlorid (mit Chlorphosphor) und dessen weitere Condensation. Bei einer langen Reihe von Versuchen, die wir

angestellt haben, um auf diesen drei Wegen Körper vom Auramin-typus herzustellen, stellte sich leider heraus, dass es ganz ausserordentlich schwer ist ganz reine Reactionsproducte zu erhalten. Da nun für die Entscheidung der in Betracht kommenden Hauptfrage, namentlich für die Beurtheilung der Färbung der cyanirten Auraminsalze, es (wie man aus dem Folgenden ersehen kann) so ausserordentlich wichtig ist, absolut reines Material in den Händen zu haben, so sollen die Versuche zunächst noch mit grosser Sorgfalt fortgesetzt und erst später im Zusammenhang beschrieben werden. Wir möchten uns heute auf die Beschreibung der beiden cyanirten Verbindungen und der aus ihnen durch Verseifung hervorgehenden Producte beschränken. Wie alle Cyanamide lassen nämlich sowohl das Dimethyldicyandiamido-diphenylmethan wie auch das Dimethyldicyandiamidobenzophenon beim Kochen mit Säuren einen Ersatz des Cyans durch Wasserstoff zu, wobei die disecundären Basen, $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4]_2 \text{CH}_2$ und $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4]_2 \text{CO}$, gebildet werden. Die Erstere — das *sym.*-Dimethyl-diamidodiphenylmethan — ist bereits vor einiger Zeit auf anderem Wege erhalten worden und findet sich — wenn auch sehr dürtig — in der Patentliteratur beschrieben. Die Zweite hingegen — das *sym.*-Dimethyldiamidobenzophenon — war noch unbekannt und überraschte uns einigermaassen durch ihre Eigenschaften: der Körper ist nämlich in freiem Zustande intensiv gelb gefärbt und seine Lösungen in Säuren erinnern sehr an die Färbung der sauren Auraminlösungen. Diese Thatsache ist deshalb auffallend, weil sowohl das Michler'sche Keton, als das bereits erwähnte Cyanketon und das von uns durch Benzoylierung dargestellte Benzoylderivat der Base, $[\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{H}_4]_2 \cdot \text{CO}$, absolut farblos sind. Ueber die Ursache dieser intensiven Färbung (die sich übrigens in schwächerem Grade auch in dem unlängst von Gnehm und Wright¹⁾ beschriebenen Dimethyldiamidoditolylketon wiederfindet) dürfte man sich zur Zeit kaum eine plausible Vorstellung machen können. Gerade weil bei den Versuchen zu cyanirten Auraminen zu gelangen sich die Bildung der dimethylierten gelben Ketobase nie hat ganz ausschliessen lassen, bietet die Untersuchung nach dieser Richtung so grosse Schwierigkeiten.

Dimethyldicyandiamidodiphenylmethan,
 $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_4]_2 \text{CH}_2$.

Eine glatte Cyanirung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans gelingt — ebenso wenig wie die des Tetramethyldiamidotriphenylmethans — weder dadurch, dass man die Componenten in Lösung

¹⁾ Diese Berichte 35, 913 [1902].

auf einander einwirken lässt, noch dadurch, dass man ein Gemenge von Bromcyan und der tetramethylirten Base in verschlossenem Gefäss erwärmt. Im ersten Falle findet überhaupt keine wahrnehmbare Reaction statt, im zweiten Falle erfolgt eine ziemlich tiefgreifende Zersetzung und es gelingt nicht wohl definirte Reactionsproducte zu isoliren. Dagegen führt derselbe Kunstgriff zum Ziele, der bereits bei der triphenylirten Base gute Resultate geliefert hat: man erwärmt Tetramethyldiamidodiphenylmethan (1 Mol.) auf dem Wasserbade in einer Schale bis zum beginnenden Schmelzen und trägt nach und nach Bromcyan in geringem Ueberschuss ($2\frac{1}{2}$ Mol.) ein; bei jedesmaligem Zusatz findet eine Erwärmung und ein Aufbrausen der von selbst weiter schmelzenden Masse statt; dieselbe färbt sich dabei grünblau. Nachdem alles Bromcyan eingetragen ist, lässt man abkühlen — bei richtigem Reactionsverlauf tritt sehr schnell ein völliges Erstarren der Schmelze ein — und zerreibt den Schaleninhalt mit nicht allzu verdünnter Salzsäure: dabei verwandelt sich die blaue amorphe Masse in ein weisses, farbloses Pulver, während sich die Lösung rothbraun färbt. Der Cyankörper wird filtrirt, getrocknet und zur Reinigung am besten aus Eisessig, worin er sich ziemlich leicht in der Wärme, schwer in der Kälte löst, ein bis zwei Mal umkristallisiert. Er ist dann vollkommen rein.

0.1024 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 24.7 ccm N (t = 23°, b = 750 mm).

C₁₇H₁₆N₄. Ber. C 73.91, H 5.84, N 20.29.
Gef. » 73.88, » 5.85, » 20.49.

Das Dicyandimethyldiamidodiphenylmethan stellt in reinem Zuge ein glänzend weisses Krystallmehl vom Schmp. 155° dar. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und in Säuren. Die Ausbeute an dem reinen Product beträgt etwa 25 g aus 50 g Tetramethylbase. Mehr wie 50 g auf einmal zu verarbeiten ist wegen des massenhaften Entweichens der giftigen Bromcyanämpfe bei der Cyanirung nicht ratsam.

Dimethyldicyandiamido benzophenon, [(CH₃)(CN)N.C₆H₄]₂CO.

Die Oxydation der am Methankohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome im cyanirten Diphenylmethanderivat gelingt leicht mit Hülfe von Chromsäure in eisessigsaurer Lösung. Man löst das Dimethyldicyandiamidodiphenylmethan in der Wärme in der zur Lösung ausreichenden Menge Eisessig und setzt tropfenweise unter Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade eine Eisessig-Chromsäurelösung zu. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es — wie wir uns durch wiederholte Versuche überzeugt haben — nothwendig, einen beträcht-

lichen Ueberschuss an Chromsäure anzuwenden. Das Oxydationsproduct scheidet sich z. Th. schon während der Reaction, sehr reichlich nach dem Erkalten der essigsauren Lösung ab; man vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz von Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der grünen Farbe im Filtrat aus. Das unangegriffene Diphenylmethanderivat kann leicht durch Behandlung mit heissem Alkohol entfernt werden, welches die neue Verbindung nur spurenweise löst. Nach dem Abfiltriren der heissen, alkoholischen Lösung ist das Product häufig schon ganz rein. Es kann, wenn nötig, durch Umkristallisiren aus Chloroform oder Eisessig noch weiter gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt ca. 8 g aus 10 g Dimethyldicyandiamidodiphenylmethan.

Das Dimethyldicyandiamidobenzophenon stellt in reinem Zustande einen weissen, bei 236° schmelzenden Körper dar, der in organischen Lösungsmitteln ausser in Eisessig, ausserordentlich schwer löslich ist. Von Alkohol und Aether wird er fast gar nicht aufgenommen, in geringer Menge löst er sich in warmem Chloroform, Benzol und Aceton.

0.1642 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 24.7 ccm N (20°, 738 mm).

C₁₇H₁₄N₄O. Ber. C 70.34, H 4.83, N 19.2.

Gef. » 70.01, • 4.63, » 19.17.

Dass der Körper thatsächlich eine zwischen zwei Phenylresten befindliche Carbonylgruppe enthält, folgt u. a. aus der Bildung des zugehörigen Oxims. Zur Darstellung dieses Letzteren fügt man 1 Mol.-Gew. des fein gepulverten Ketons zu einer alkoholischen Lösung von 1 $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. salzaurem Hydroxylamin und kocht längere Zeit am Rückflusskühler. Es tritt allmählich eine Reaction ein, daran erkenntlich, dass der in Alkohol suspendirte Körper in Lösung geht. Man filtrirt von Spuren von Ungelöstem ab, verdunstet den Alkohol zum grösseren Theil und fällt das Oxim mit Petroläther. Zur Reinigung wird es mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es ist farblos und schmilzt bei 173°.

0.1276 g Sbst.: 25.5 ccm N (15°, 740 mm).

[(CH₃)(CN)N.C₆H₄]₂C:N.OH. Ber. N 22.95. Gef. N 22.76.

In einem Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit welcher das Keton — trotz seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol — sich mit Hydroxylamin condensirt, steht seine geringe Fähigkeit, diejenigen Reactionen einzugehen, die beim Benzophenon und dessen basischen Derivaten leicht stattfinden: gar keine Reaction findet zwischen tertiären Basen der aromatischen Reihe bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid statt; es erwies sich ferner unmöglich, vom Dimethyldicyandiamido-

benzophenon ausgehend, durch Einwirkung von Magnesiumbrombenzol nach Grignard, das kürzlich erhaltene Dimethyldicyandiamidotriphenylcarbinol synthetisch aufzubauen.

sym.-Dimethyldiamodiphenylmethan, $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$.

Das Dimethyldiamodiphenylmethan lässt sich laut einer Patentbeschreibung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik¹⁾ aus Formaldehyd und Methylanilin gewinnen. Wir haben es durch Verseifen der cyanirten Diphenylmethanverbindung erhalten und durch Darstellung einiger einfacher, noch unbekannter Derivate näher charakterisiert. Die Verseifung des Dimethyldicyandiamodiphenylmethans kann durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Schneller (in etwa einer Stunde) kommt man zum Ziel, wenn man das Cyanid mit rauchender Salzsäure übergiesst, die entstandene klare Lösung zum Sieden erhitzt und nun portionsweise in kleinen Zeitintervallen Wasser zusetzt, wobei man die folgende Portion Wasser dann hinzufügt, wenn die durch den vorhergehenden Zusatz bewirkte Fällung resp. Trübung verschwunden ist. Nachdem alles verseift ist, kühlt man ab und fällt mit Natronlauge. Die Base scheidet sich gewöhnlich sofort fest ab und wird durch einmaliges Umkristallisiren aus Alkohol rein erhalten. Ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 55° (Patentangabe 56—57°).

0.1410 g Sbst.: 0.4127 g CO_2 , 0.1048 g H_2O . — 0.1357 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 79.66, H 7.96, N 12.39.

Gef. » 79.82, » 8.24, » 12.18.

Die Salze der Base (Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Pikrat) sind schwer in reinem Zustand zu erhalten.

Dass die Base disecundärer Natur ist, wird durch die Bildung der folgenden Derivate bestätigt:

Nitrosoverbindung. Scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzauren Lösung der Base fest ab und wird durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 97—98°.

0.1812 g Sbst.: 0.4196 g CO_2 , 0.0967 g H_2O . — 0.1706 g Sbst.: 29.8 ccm N (17°, 740 mm).

$[(\text{CH}_3)(\text{NO})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$. Ber. C 63.39, H 5.63, N 19.72.
Gef. » 63.14, » 5.90, » 19.74.

Phenylharnstoffderivat. Ein Gemenge der Base und Phenylisocyanat erwärmt sich stark und erstarrt nach kurzer Zeit. Der

¹⁾ D. R. P. 68011, 23. 8. 92.

resultirende Harnstoff ist in Alkohol sehr schwer löslich. Schmp. 186—187°.

0.1338 g Sbst.: 15 ccm N (25°, 736 mm).

$[C_6H_5.NH.CO.N(CH_3).C_6H_4]_2CH_2$. Ber. N 11.87. Gef. N 12.09.

Phenylthioharnstoffderivat. In der üblichen Weise mit Phenylsenföl dargestellt und durch Fällen seiner Chloroformlösung mit Alkohol gereinigt, stellt er ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 153° dar.

0.1500 g Sbst.: 15.2 ccm N (24°, 750 mm).

$[C_6H_5.NH.CS.N(CH_3).C_6H_4]_2CH_2$. Ber. N 11.07. Gef. N 11.20.

Methylirung der Base. Beim Uebergießen mit Jodmethyl (etwas über 2 Mol.-Gew.) geht die Base unter Wärmeentwickelung in Lösung; die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer Krystallmasse, die in Wasser gelöst, und nach dem Ausäthern der Lösung mit Alkali gefällt wird. Die Fällung erweist sich als reines Tetramethyldiamidodiphenylmethan (Schmp. 90—91°).

Benzylirung der Base. In einem Patent der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel¹⁾ wird ein durch Behandeln von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Benzylchlorid entstehendes Dimethyldibenzylamidodiphenylmethan beschrieben, als rothes Harz, das leicht in Benzol, schwerer in Ligroin, fast garnicht in Alkohol löslich ist. Ganz andere Eigenschaften wie dieser wohl unrein erhaltene Körper, besitzt das von uns dargestellte Benzylderivat.

Uebergießt man die secundäre Base mit Benzylbromid (2 Mol.), so findet unter Lösung erst Abkühlung, dann Erwärmung statt. Zum Schluss erstarrt das Ganze zu einer blauen Krystallmasse. Man löst in ziemlich starker Salzsäure, extrahirt mit Aether und fällt die neue Base mit Alkali. Sie ist schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und wird durch Umkristallisiren aus Alkohol in weissen, bei 50° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.1544 g Sbst.: 0.4846 g CO₂, 0.1029 g H₂O.

$[(C_7H_7)(CH_3)N.C_6H_4]_2CH_2$. Ber. C 85.72, H 7.45.
Gef. » 85.60, » 7.44.

Die Base zeigt die Eigentümlichkeit, dass sie sich sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in wässrigen Säuren mit schwach blauer Farbe löst. Mit Pikrinsäure liefert sie ein bei 93° schmelzendes, grüngelbes Pikrat, welches 1 Mol. Pikrinsäure enthält.

0.1246 g Sbst.: 12.5 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{29}H_{30}N_3.C_6H_4N_3O_7$. Ber. N 11.08. Gef. N 11.13.

¹⁾ D. R. P. 68665, 23. 7. 92.

Symm. Dimethyldiamidobenzophenon, $[\text{CH}_3.\text{NH.C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$.

Die Verseifung des cyanirten Ketons lässt sich am besten in derselben Weise durch allmähliches Verdünnen der concentrirten, salzsäuren Lösung, wie dies beim cyanirten Diphenylmethankörper angegeben ist, durchführen. Die nach dem Verseifen entstehende braun-gelbe Lösung liefert beim Fällen mit Alkali einen tiefgelben, erst gummiartigen, allmählich festwerdenden Niederschlag. Die neue Base ist gewöhnlich stark verunreinigt und wird zur Reinigung nach dem Trocknen in heissem Alkohol gelöst und nachdem durch Zusatz von wenig Ligroin die Hauptmenge der Schmieren entfernt ist, durch viel Ligroin ausgefällt. Sie scheidet sich in gelben, an der Gefäßwand festhaftenden Krusten ab.

0.1453 g Sbst.: 0.3980 g CO_2 , 0.0881 g H_2O . — 0.1386 g Sbst.: 14 ccm N (14°, 748 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 75.01, H 6.67, N 11.67.
Gef. » 74.71, » 6.74, » 11.69.

Die Base schmilzt bei 130°, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aether, fast garnicht in Petroläther. Ihre Lösungen, sowohl in organischen Lösungsmitteln, als auch in wässrigen Säuren sind stark gelb gefärbt. Mit Platinchlorwasserstoff-säure liefert sie ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Platinsalz, welches in derben Prismen anschiesst.

0.1990 g Sbst.: 0.0602 g Pt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O.2 HCl.PtCl}_4$. Ber. Pt 30.22. Gef. Pt 30.25.

Cyanirung der Base. Dass die Base ungeachtet ihrer unerwartet starken Farbe lediglich durch Ersatz der beiden Cyangruppen im cyanirten Keton durch Wasserstoff entstanden ist, folgt aus der leichten Rückbildung des Cyanids. Bringt man sie in Chloroform-Lösung mit Bromcyan zusammen, lässt einige Zeit in der Kälte stehen, verdampft das Chloroform und digerirt den Rückstand erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit heissem Alkohol, so bleibt das bei 235° schmelzende farblose Dimethyldicyandiamidobenzophenon zurück.

Nitrosoverbindung. Entsteht leicht in der üblichen Weise und ist hellgelb gefärbt. Schmp. 228—229°.

0.2023 g Sbst.: 32 ccm N (12°, 760 mm).

$[(\text{CH}_3)(\text{NO})\text{N.C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$. Ber. N 18.82. Gef. N 18.78.

Benzoylverbindung. Entsteht nach Schotten-Baumann als ein erst ölicher, allmählich festwerdender Körper, der aus Alkohol in kleinen, farblosen, bei 204° schmelzenden Krystallen anschiesst.

0.1681 g Sbst.: 0.4771 g CO_2 , 0.0836 g H_2O .

$[(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO})(\text{CH}_3)\text{N.C}_6\text{H}_4]_2\text{CO}$. Ber. C 77.67, H 5.36.
Gef. » 77.45, » 5.56.

Als Dimethyldibenzoyldiaminobenzophenon haben vor längerer Zeit Nathanson und Müller¹⁾ eine Verbindung, $C_{29}H_{24}N_2O_3$, beschrieben, die sie aus dem Michler'schen Keton durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhielten. Da sie den Körper als »lichtbräunliche Blättchen vom constanten Schmp. 102°« beschreiben, so dürfte er — falls die Angabe des Schmelzpunktes nicht auf einem Versehen beruht —, wohl etwas Anderes als das Benzoylderivat des Dimethyl-diaminobenzophenons gewesen sein.

400. J. v. Braun: Darstellung trialkylierter Amidine.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Für die Darstellung dreifach alkylirter Amidine, $R_1.C(:NR).NR_2$, sind bis jetzt zwei Wege benutzt worden: die Einwirkung secundärer Basen auf Imidchloride:



und die Alkylierung zweifach alkylirter Amidine, $R_1.C(:NR)NHR$ und $R_1C(:NH).NR_2$, von denen die Ersteren wiederum am leichtesten aus Imidchloriden und primären Basen entstehen:



Der naheliegende Weg, dialkylirte Amidchloride $R_1.C(Cl_2).NR_2$ auf primäre Basen einwirken zu lassen,



scheint bis jetzt von keinem der Forscher, die sich mit der Klasse der Amidine beschäftigt haben, beschritten worden zu sein. Wie ich nun kürzlich bei Versuchen, zu denen ich einer grösseren Anzahl von Amidinen bedurfte, feststellen konnte, lässt sich diese Reaction für eine ganz bestimmte Gruppe dieser Körper glatt durchführen: für alle diejenigen, in welchen der Säurerest R_1 aromatischer Natur ist.

Säureamide, $R_1.CO.NH_2(R_2)$, lassen sich bekanntlich in ihrem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid in zwei Klassen eintheilen: in solche, bei denen der Säurerest R_1 der Fett-, und solche, bei denen R_1 der aromatischen Reihe angehört. Bei beiden führt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wie schon vor längerer Zeit Wallach²⁾ festgestellt hat, in erster Linie zur Bildung von Amidchloriden $R_1.C(Cl_2).NH_2(R_2)$; während nun die Derivate von Fettsäuren ausserordentlich

¹⁾ Diese Berichte 22, 1877, [1889].

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 1 [1877]; 214, 193, 257 [1882].