

Die Messungen der Ionenconcentrationen durch Combination der Leitfähigkeits- und elektrometrischen Methode wurden noch auf andere Silbersalze tautomer reagirender Säuren, besonders Säureimide, ausgedehnt; wir hoffen, bald darüber weiteres berichten zu können.

186. A. Kliegl: Ueber die Nitroderivate des Tetramethyldiamidobenzophenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 22. März 1906.)

Nach Untersuchungen von Nölting und Collin¹⁾ tritt beim Nitriren von Basen mittels Salpetersäure bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure die Nitrogruppe vorwiegend in *m*-Stellung zur Amidogruppe. Der Einfluss der concentrirten Schwefelsäure wird dabei jedoch wohl vielfach überschätzt, wie an folgendem speciellen Fall dargethan werden soll.

Die Nitrirung von Michler's Keton nach der genannten Methode, ausgeführt von Nathanson und Müller²⁾, sowie von Grimaux³⁾, lieferte ein Mononitro- und ein Dinitro-Derivat, deren nähere Untersuchung an der Unkrystallisirbarkeit ihrer Reductionsproducte scheiterte. Trotzdem glaubt Grimaux seinem Dinitrokörper auf Grund des Umstandes, dass die Nitrirung bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure ausgeführt worden ist, als 2,2'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiamidobenzophenon ansprechen zu können, während sich Nathanson und Müller vorsichtig jeder Aeusserung über die muthmaassliche Constitution ihres Nitroderivates enthalten.

Ich habe zunächst festgestellt, dass der Dinitrokörper aus dem Mononitroderivat durch weitere Nitrirung hervorgeht. Nachdem mir die Reduction beider mittels Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte gelungen war, bot die Ueberführung des monosubstituirten Michler'schen Ketons in ein *N*-acetylirtes (bezw. *N*-benzoylirtes) Tetramethyltriamidobenzhydrol keine Schwierigkeiten. Diese Benzhydrole mussten — die Richtigkeit der Vermuthung Grimaux's vorausgesetzt — mit Verbindungen identisch sein, welche das D. R.-P. No. 79250 (Friedländer IV, 202) beschreibt. Leider waren die betreffenden Vergleichspräparate von den Farbwerken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld nicht mehr zu erhalten, und beim Nach-

¹⁾ Diese Berichte 17, 261 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 22, 1883 [1889].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 609 [1898]

arbeiten der genannten Patentschrift erwies sich die Oxydation des 2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamidodiphenylmethans zum Benzhydrol als nicht ohne weiteres ausführbar.

In der Technik werden allerdings, wie aus Patentvorschriften ersichtlich ist, Tetramethyldiamidodiphenylmethane in der Kälte durch Bleisuperoxyd und Essigsäure glatt zu den Benzhydrolen oxydirt; doch hat Rosenstiehl¹⁾ gezeigt, dass diese unter anscheinend den gleichen Bedingungen in Tetramethylbenzidine übergehen. Es geht daraus hervor, dass es auch bei Anwendung von berechneten Mengen Oxydationsmittel eines besonderen, bis jetzt nur der Technik bekannten Kunstgriffes bedarf, um die Benzhydrole vor der weiteren Einwirkung des Bleisuperoxyds zu schützen. Zwar haben Möhlau und Heinze²⁾ eine diesbezügliche Vorschrift ausgearbeitet; sie scheint aber die Autoren selbst nicht sonderlich befriedigt zu haben. Jedenfalls erwies sie sich für meinen Zweck nicht brauchbar.

Ich sah mich daher genöthigt, zu anderen Oxydationsmitteln meine Zuflucht zu nehmen und machte dabei die Beobachtung, dass Chloranil die Benzhydrole zwar auch angreift, die Oxydation aber hier bei der Bildung der Benzophenone stehen bleibt. So wurde aus 2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamidodiphenylmethan das entsprechende Benzophenonderivat erhalten, das beim Verseifen 2-Amido-4.4'-tetramethyldiamidobenzophenon und bei der Reduction das 2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamidobenzhydrol des D. R.-P. No. 79250 lieferte. Damit war eine ganze Reihe von Vergleichspräparaten gewonnen. Schon an den Schmelzpunkten ist unzweideutig die Verschiedenheit der aus 2-Nitro-4.4'-tetramethyldiamidodiphenylmethan und Nitro-4.4'-tetramethyldiamidobenzophenon erhaltenen Verbindungen zu erkennen.

Die Stellung der Nitrogruppe beim Nitriren von Michler's Keton wird demnach lediglich von der Carbonylgruppe bestimmt: Die fraglichen Nitroderivate sind als 3-Nitro- und 3.3'-Dinitro-4.4'-Tetramethyldiamido-benzophenon anzusprechen.

Diese letztere Verbindung war, was mir leider einige Zeit entgangen war, auch von Consonno³⁾, durch Einwirkung von Dimethylamin auf 3.3'-Dinitro-4.4'-dichlorbenzophenon dargestellt worden. Das so gewonnene Product schmilzt zwar nach Consonno erheblich tiefer (150°) als Grimaux's Nitrokörper (165—166°); auch sollen seine Lösungen in Alkohol, Schwefelsäure etc. röthlich gefärbt sein, was mit meiner beim Dinitroderivat des Michler'schen Ketons gemachten Erfahrung ebenfalls nicht übereinstimmt. Trotzdem ergab

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 13, 273 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 35, 359 [1902].

³⁾ Gazz. chim. 34, 386 [1904].

der directe Vergleich der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnen Verbindungen mit Sicherheit ihre Identität.

Man wird das hier erhaltene Resultat nicht mit Unrecht verallgemeinern können¹⁾.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst, die mich bei dieser Arbeit durch Material unterstützt haben, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Experimentelles.

Die Nitrirung von Michler's Keton

wurde in einer von den bestehenden Vorschriften etwas abweichenden Weise ausgeführt:

In eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 26.8 g Keton in 200 g concentrirter Schwefelsäure liess ich ein Gemenge von 9.5 g (bezw. 19.1 g) Salpetersäure (66-proc.) und 10.5 g (bezw. 20.9 g) concentrirter Schwefelsäure unter guter Rührung so langsam eintropfen, dass die Temperatur 0° nicht überstieg. Nach einigem Stehen wurde die Lösung in Eiswasser gegossen und das Nitrirungsproduct durch Zugabe von Sodapulver völlig ausgefällt. Die weitere Reinigung erfolgte in bekannter Weise.

Die beim Umkrystallisiren des Mononitrokörpers verbleibende alkoholische Mutterlauge enthielt entgegen der Angabe von Nathanson und Müller (l. c.) ein schwer zu trennendes Gemenge mehrerer Körper, wahrscheinlich bestehend aus unverändertem Ausgangsmaterial, Mononitro- und Dinitro-Derivat.

3-Amido-4.4'-tetramethyldiamido-diphenylketon.

Die Reduction des Tetramethyldiamidonitrobenzophenons war schon von Nathanson und Müller²⁾ versucht worden; doch resultirte dabei stets ein Product, das selbst auf dem Wege über das angeblich einheitliche Pikrat nicht krystallisirt halten werden konnte, und dessen Schmelzpunkt (82°) so erheblich von dem des reinen Tetramethyltriamidobenzophenons (138.75—139°) abweicht, dass ich es trotz einer auf die berechneten Werthe stimmenden Analyse nur für ein Gemisch verschiedener Reactionsproducte halten kann. Unter den von Nathanson und Müller gewählten Bedingungen (Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme) dürfte das primär entstandene Amidoketon unter der Einwirkung des Zinnchlorids theilweise in ein

¹⁾ Vergl. das Verhalten des *p*-Dimethylamidobenzaldehyds beim Nitriren. D. R.-P. No. 92010, Friedländer IV, 141.

²⁾ Diese Berichte 22, 1884 [1889].

Benzimidazol übergehen. Diesbezügliche Versuche sollen noch unternommen werden.

Die Reduction des Tetramethyldiamidonitrobenzophenons gelingt dagegen leicht mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte:

Zu einer durch Kältemischung gut gekühlten Lösung von 70 g Zinnchlorür in 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) lässt man möglichst langsam unter beständigem Rühren 31.3 g des Nitroketons, in 60 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst, tropfen. Die Temperatur wird zwischen -5° und $+5^{\circ}$ gehalten. Jeder Tropfen erzeugt einen gelblichen, flockigen, alsbald wieder verschwindenden Niederschlag. Nachdem alles eingetragen ist, erstarrt die Lösung beim Stehen in der Kälte meist schon in kurzer Zeit zu einem steifen Krystallbrei, der über Asbest scharf abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird.

Das Verfahren leidet allerdings an dem Uebelstand, dass manchmal aus der hochconcentrirten Lösung des Nitroketons in Salzsäure das salzsaure Salz auszukrystallisiren beginnt, wodurch das Eintragen recht erschwert werden kann. Bei Anwendung von mehr (90 statt 60 ccm) Salzsäure wird dies zwar vermieden, indess scheint dadurch die Ausbeute ungünstig beeinflusst zu werden, auch zeigt dann das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes nur geringe Neigung auszukrystallisiren. Eine nachträgliche Zugabe von 20—30 ccm Wasser zur Reactionsflüssigkeit ist in diesem Falle zur Erleichterung der Krystallisation empfehlenswerth.

Die intensiv orangerothe Lösung des farblosen bis schwach gelblich gefärbten Zinndoppelsalzes in ca. 1 L warmem Wasser wird nach dem Erkalten in überschüssige, mit Eis versetzte Natronlauge eingerührt; dabei scheidet sich die Base in gelben, noch etwas zinnhaltigen Flocken ab, die bei richtig geleitetem Process im Gegensatz zu dem von Nathanson und Müller erhaltenen Product beim Absaugen über Asbest nicht zusammenbacken und beim Umlösen in heissem Alkohol ohne Mühe krystallisirt erhalten werden können. Die Ausbeute beträgt nach einmaligem Umkrystallisiren ca. 50 pCt. der Theorie.

Tetramethyl-triamidobenzophenon löst sich leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Aether; noch geringer ist seine Löslichkeit in Ligroin. Alkohol, Benzol, Essigester und Aceton lösen in der Wärme reichliche Mengen und scheiden die Substanz beim Erkalten in flachen, an beiden Enden zugespitzten oder abgedachten, dunkelgelben Prismen wieder ab, die häufig zu radial angeordneten Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 138.75—139^o

0.1742 g Sbst.: 0.4590 g CO₂, 0.1199 g H₂O. — 0.2168 g Sbst.: 29.7 ccm N (27^o, 717 mm).

C₁₇H₂₁ON₃. Ber. C 72.08, H 7.42, N 14.84.

Gef. » 71.86, » 7.65, » 14.70.

Mit Rücksicht auf die von meinem Befund ziemlich abweichenden Angaben von Nathanson und Müller wurden zur näheren Charakterisirung des Amidoketons folgende Derivate dargestellt:

Oxim. 2.83 g Tetramethyltriamidobenzophenon, in 15 ccm Alkohol und 0.96 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) gelöst, wurden mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 0.87 g salzsaurem Hydroxylamin mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Soda zu der heissen Lösung krystallisirte das Oxim in intensiv gelb gefärbten Nadeln aus.

In heissem Alkohol und Aceton ist es mässig löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösungen krystallisirt wieder ab. Von Eisessig wird es leicht gelöst, etwas weniger von Chloroform. In Aether, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist seine Löslichkeit nur gering, minimal in Ligroïn. Beim Erhitzen sintert das Oxim von etwa 192° ab und schmilzt unscharf bei ca. 194.5—196.5°.

0.1976 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — 0.1821 g Sbst.: 31.0 ccm N (19.5°, 717 mm).

C₁₇H₂₂ON₄. Ber. C 68.46, H 7.38, N 18.79.

Gef. » 68.42, » 7.57, » 18.74.

Wenige Minuten des Kochens mit 10-procentiger Salzsäure genügen, um aus dem Oxim das Amidoketon zu regeneriren.

Acetylverbindung: 2 Theile fein gepulvertes Tetramethyltriamidobenzophenon werden mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid übergossen. Die Base geht unter ziemlich starker Wärmeentwicklung mit dunkelgrüner bis brauner Farbe in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung langsam in gelben Krystallen von pyramidalem Habitus aus, die von anhängendem Lösungsmittel durch Waschen mit 70-procentigem Alkohol befreit werden.

Zum Umkrystallisiren hat sich neben Aceton, das in der Wärme mässig leicht löst, 70-procentiger Alkohol am zweckmässigsten erwiesen. Eisessig, Chloroform und Benzol lösen die Substanz sehr leicht, weniger Essigester; sehr gering dagegen ist ihre Löslichkeit in Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Salzsäure tritt äusserst leicht Verseifung ein. Schmp. 153.5—154.5°.

0.1782 g Sbst.: 0.4598 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 22 ccm N (16°, 728.5 mm).

C₁₉H₂₃O₂N₃. Ber. C 70.15, H 7.08, N 12.92.

Gef. » 70.37, » 7.16, » 12.85.

Benzoylverbindung: Die Benzoylirung wurde nach der Methode von Schotten-Baumann ausgeführt. Gelbe Täfelchen (aus viel Alkohol), die unscharf nach vorherigem Sintern bei ca. 190.5—192.5° schmelzen und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Chloroform und heissem Eisessig, schwer, in Aether sehr schwer und in Ligroïn kaum löslich sind.

0.2085 g Sbst.: 0.5670 g CO₂, 0.1262 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 16.3 ccm N (17.5°, 727 mm).

C₂₄H₂₅O₂N₃. Ber. C 74.42, H 6.46, N 10.85.

Gef. » 74.17, » 6.73, » 10.82.

3-Acetamido- und 3-Benzoylamido-4.4'-tetramethyldiamido-benzhydrol.

Zum Zwecke der Reduction werden das vorstehend beschriebene acetylierte und benzoylierte Amidoketon in der Kälte in 10—20-procentiger Salzsäure gelöst und kurze Zeit mit überschüssigem Zinkstaub, der nach und nach zugegeben wird, turbinirt, wobei man durch gute Kühlung und Einwerfen von Eis eine erhebliche Temperaturerhöhung vermeidet. Beim Eingiessen der farblosen, filtrirten Lösung in mit Eis versetzte Natronlauge scheiden sich die Benzhydrole in meist nur schwach gefärbten Flocken ab.

Vorversuche mit diesem Verfahren bei Michler's Keton hatten allerdings ergeben, dass hierbei neben dem Benzhydrol nicht unerträchtliche Mengen des entsprechenden Pinakons entstehen, das von Escherich und Moest¹⁾ auch bei der elektrolytischen Reduction erhalten worden war. Vermöge seiner Unlöslichkeit in Alkohol (l. c.) ist es aber sehr leicht vom Benzhydrol zu trennen. Auch in den übrigen Fällen machte sich die Entstehung eines Pinakons nicht störend bemerkbar, und die Benzhydrole, die alle mindestens ein Mal aus Alkohol umgelöst worden waren, erwiesen sich als durchaus einheitliche Substanzen.

3-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamido-benzhydrol. Der beim Fällen mit Natronlauge erhaltene flockige Niederschlag ballte sich beim Schütteln rasch zu einem halbweichen Klumpen zusammen, der mit Wasser durchgeknetet und mit wenig Alkohol ausgekocht wurde. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der filtrirten Lösung schied sich das Benzhydrol krystallisirt ab.

Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton + Wasser, wobei die Substanz in farblosen, dicken, prismatischen Krystallen erhalten wurde, die bei 145.5—146° schmolzen. Sie sind sehr leicht löslich in Chloroform, während Aether und heisses Ligroin nur sehr geringe Mengen davon aufnehmen. In allen übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit in der Wärme sehr erheblich. Die bekannte Blaufärbung mit Eisessig tritt — das Gleiche gilt von dem nachstehend beschriebenen Benzoylderivat — erst beim Erwärmen auf.

0.1943 g Subst.: 0.4963 g CO₂, 0.1365 g H₂O. — 0.1643 g Subst.: 19.0 ccm. N (16.5°, 714 mm).

C₁₉H₂₅O₂N₃. Ber. C 69.72, H 7.65, N 12.84.

Gef. » 69.66, » 7.81, » 12.81.

3-Benzoylamido-4.4'-tetramethyldiamido-benzhydrol ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in warmem.

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 8, 849 [1902].

Aceton, Benzol und Essigester. Aether und Ligoïn lösen die Substanz nur sehr wenig, Chloroform ziemlich reichlich. Farblose, undeutlich prismatische Krystalle vom Schmp. 180.5—181.5° aus Alkohol oder Aceton + Wasser.

0.1622 g Sbst.: 0.4403 g CO₂, 0.1043 g H₂O. — 0.2036 g Sbst.: 19.8 ccm N (14.5°, 715.5 mm).

C₂₄H₂₇O₂N₃. Ber. C 74.03, H 6.94, N 10.80.

Gef. » 74.03, » 7.14, » 10.87.

3.3'-Diamido-4.4'-tetramethyldiamido-diphenylketon.

Die Reduction von Tetramethyldiamidodinitrobenzophenon mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme hatte Grimaux¹⁾ zu einem unkrystallisirbaren Product (Schmp. 66—69°) geführt. In der Kälte dagegen erhält man, ebenso wie beim entsprechenden Mononitroderivat, ein gut krystallisirendes Amidoketon; nur ist hier durch die anderen Löslichkeitsverhältnisse des Zinndoppelsalzes ein Arbeiten in alkoholischer Lösung geboten.

140 g Zinnchlorür werden mit 100 ccm Alkohol übergossen und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure bis zur Sättigung in Lösung gebracht. In gleicher Weise wird eine salzsaure Lösung von 35.4 g Tetramethyldiamidodinitrobenzophenon in 300 ccm Alkohol hergestellt. Die Reduction selbst wird wie beim Mononitroderivat ausgeführt. Sodann lässt man das feinpulvrige, farblose, in Wasser leicht lösliche Zinndoppelsalz an einem kühlen Orte über Nacht gut absitzen, filtrirt es am anderen Tage über Asbest ab und wäscht es mit wenig alkoholischer Salzsäure aus. Seine Zerlegung und die Reinigung der Base erfolgt in analoger Weise wie beim Tetramethyltriamidobenzophenon. Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Product beträgt bis zu 80 pCt. der Theorie.

Tetramethyltetraamidobenzophenon ist sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, nur mässig dagegen in Aether und sehr schwer in Ligoïn. Alkohol und Essigester lösen die Substanz in der Wärme reichlich und scheiden sie beim Erkalten in glänzenden, blass goldgelben, dünnen Tafeln vom Schmp. 145—145.5° wieder ab. Aus Benzol oder Benzol + Ligoïn erhält man schwach-gelbliche, schlanke, Krystallbenzol enthaltende, prismatische Stäbe.

0.1974 g Sbst.: 0.4943 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 28.3 ccm N (14.5°, 719.5 mm).

C₁₇H₂₂ON₄. Ber. C 68.46, H 7.38, N 18.79.

Gef. » 68.29, » 7.45, » 18.88.

Oxim.2. 98 g Tetramethyltetraamidobenzophenon, in 25 ccm Alkohol und 1.92 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) gelöst, werden mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 0.87 g salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden auf

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 19, 610 [1898].

ca. 100° erhitzt. Man führt dies wegen des in offenen Gefässen unvermeidlichen starken Stossens in einer Druckflasche oder im Einschmelzrohr aus. So erhält man das in Alkohol schwer lösliche, salzsaure Salz des Oxims, das in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt wird.

Das Oxim ist schwer löslich in Aether, kaum löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Methylalkohol erhält man es in kleinen, farblosen Prismen, die Krystalllösungsmittel zu enthalten scheinen. Gut brauchbar zum Umkrystallisiren aber hat sich nur Benzol erwiesen, woraus die Substanz in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadelchen krystallisirt, die ein Molekül Krystallbenzol enthalten. Im Wasserstoffstrom bei der Siedetemperatur des Toluols bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, schmolzen sie nach vorherigem Sintern unter schwacher Verfärbung bei 168°.

0.2246 g lufttrockne Subst.: 0.0449 g Gewichtsverlust. — 0.2526 g lufttrockne Subst.: 0.0500 g Gewichtsverlust.

$C_{17}H_{23}ON_5 + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 19.95. Gef. C_6H_6 19.99, 19.79.

0.2026 g getrocknete Subst.: 0.4825 g CO_2 , 0.1345 g H_2O . — 0.1697 g getrocknete Subst.: 35.1 ccm N (24°, 711 mm).

$C_{17}H_{23}ON_5$. Ber. C 65.18, H 7.35, N 22.36.

Gef. » 64.95, » 7.38, » 22.24.

Durch kurzes Erhitzen mit Salzsäure wird das Oxim wieder zerlegt. Höchst auffällig erscheint mir, dass die Substanz mit und ohne Krystalllösungsmittel farblos ist, während das Oxim des Tetramethyltriamidobenzophenons eine intensive Färbung aufweist — eine Unregelmässigkeit, für die eine plausible Erklärung zu geben, ich zur Zeit noch nicht im Stande bin.

Benzoylverbindung. Die Benzoylirung des Tetramethyltetraamidobenzophenons wurde nach der Methode von Schotten-Baumann ausgeführt. Langgestreckte, blassgelbliche Täfelchen (aus Eisessig), die sich leicht in Chloroform und heissem Eisessig lösen, schwer dagegen in Alkohol und Aceton. Aether, Benzol und Ligroin lösen die Substanz nicht. Schmelzpunkt unscharf nach vorherigem Sintern bei ca. 199.5—201°.

0.1833 g Subst.: 0.4930 g CO_2 , 0.0963 g H_2O . — 0.1793 g Subst.: 18.2 ccm N (22°, 719.5 mm).

$C_{31}H_{30}O_3N_4$. Ber. C 73.52, H 5.93, N 11.07.

Gef. » 73.35, » 5.84, » 11.12.

2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamido-diphenylmethan¹⁾.

Gepulvertes 2-Amido-4.4'-tetramethyldiamidodiphenylmethan²⁾ (2 Theile) löst sich leicht in Essigsäureanhydrid (3 Theile) unter

¹⁾ Bereits kurz beschrieben im D. R.-P. No. 79250; Friedländer IV, 203.

²⁾ Ullmann und Maric, diese Berichte 34, 4315 [1901]; s. a. Friedländer IV, 203.

Wärmeentwicklung auf. Die Lösung, die bei einigem Stehen zu einem schlecht filtrirbaren Krystallbrei erstarrt, wird nach etwa 15 Minuten, noch ehe Krystallisation eingetreten ist, in kalte Natronlauge gegossen; die anfangs ölige, alsbald fest werdende Fällung wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Aether und Ligroin. Zum Umkrystallisiren eignen sich, neben Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol + Ligroin. Feine, seideglänzende Nadelchen, die bei 138° (Bayer & Co. 136°) schmelzen.

0.1940 g Sbst.: 0.5209 g CO_2 , 0.1405 g H_2O . — 0.2222 g Sbst.: 26.9 ccm N (18° , 720 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ON}_3$. Ber. C 73.31, H 8.04, N 13.50.

Gef. » 73.23, » 8.05, » 13.45.

2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamido-diphenylketon.

In der Kälte vereinigt sich Chloranil mit Tetramethyldiamido-diphenylmethanen zu indigoblauen, unbeständigen, additionellen Verbindungen, von deren näherer Untersuchung Abstand genommen wurde, da unmittelbar, nachdem diese Beobachtung gemacht worden war, eine Arbeit von Jackson und Clarke¹⁾ erschien, die sich mit ähnlichen Additionsproducten von Chinonen und tertiären Aminen beschäftigt.

In der Wärme liefert die Oxydation mit Chloranil — auch wenn dieses im Ueberschuss vorhanden ist — die Benzophenone. So wurde bei einem Vorversuch Michler's Keton aus Tetramethyldiamido-diphenylmethan erhalten.

10 g 2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamidodiphenylmethan, in 250 ccm Alkohol gelöst, werden mit 16 g Chloranil so lange gekocht ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde), bis alles Oxydationsmittel in Lösung gegangen ist. Nach dem Abdestilliren von 175—200 ccm Alkohol wird sodann der Rückstand der Krystallisation überlassen. Vor dem weiteren Umkrystallisiren zieht man zweckmässig die so erhaltene Substanz zur Entfernung von beigemengtem Tetrachlorhydrochinon mit warmer, stark verdünnter Natronlauge aus. Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Product schwankt zwischen 55—70 pCt. der Theorie.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform und Eisessig, ferner in heissem Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester. Ihre Löslichkeit in Aether und Ligroin dagegen ist sehr gering. Feine, citrongelbe, prismatische Stäbchen aus Alkohol, Aceton oder Benzol + Ligroin, die bei 162.25° schmelzen.

0.2039 g Sbst.: 0.5248 g CO_2 , 0.1304 g H_2O . — 0.2034 g Sbst.: 23.4 ccm N (17° , 727.5 mm).

¹⁾ Amer. chem. Journ. 34, 441 u. f. [1905].

$C_{19}H_{23}O_2N_3$. Ber. C 70.15, H 7.08, N 12.92.

Gef. » 70.19, » 7.11, » 12.97.

Durch kurzes Kochen mit 10 procentiger Salzsäure wird die Verbindung verseift. Das beim Fällen mit Ammoniak erhaltene Rohproduct wird nach dem Trocknen unter Zusatz von Thierkohle aus Benzol umkrystallisirt und so in gelben, dicken Polstern erhalten, die aus feinen, nadeligen Prismen bestehen. Aus Alkohol krystallisiren kleine Spiesse, die vielfach rechtwinklig mit einander zu flachen, verästelten Gebilden verwachsen sind.

2-Amido-4.4-tetramethyldiamido-benzophenon ist ziemlich leicht löslich in Chloroform und Eisessig; die übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmittel lösen es auch in der Wärme ziemlich schwer, Aether und Ligroin sehr wenig. Schmp. 205.5°.

0.1940 g Sbst.: 0.5113 g CO_2 , 0.1309 g H_2O . — 0.1853 g Sbst.: 24.2 ccm N (15.5°, 725.5 mm).

$C_{17}H_{21}ON_3$. Ber. C 72.08, H 7.42, N 14.84.

Gef. » 71.88, » 7.50, » 14.75.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird die Acetylverbindung zurückerhalten.

2-Acetamido-4.4-tetramethyldiamido-benzhydrol.

Die Reduction des 2-Acetamido-4.4'-tetramethyldiamidobenzophenons wurde nach dem oben (S. 1271) angegebenen Verfahren ausgeführt. Das Hydrol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, dreieckigen Täfelchen, aus Aceton + Wasser in kleinen Spiessen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens sich ganz unscharf zwischen ca. 165° und 169° (Bayer & Co., Schmp. 162°) unter Grünfärbung und theilweisem Schmelzen gelinde zu zersetzen beginnen. Sie sind ziemlich leicht löslich, namentlich beim Erwärmen, in Chloroform und — unter Blaufärbung — in Eisessig, sehr schwer löslich aber in Benzol und Aether und nahezu unlöslich in Ligroin. Auch Alkohol, Aceton und Essigester lösen die Substanz in der Wärme nur mässig.

0.1871 g Sbst.: 0.4771 g CO_2 , 0.1301 g H_2O . — 0.1845 g Sbst.: 20.6 ccm N (16.5°, 733 mm).

$C_{19}H_{25}O_2N_3$. Ber. C 69.72, H 7.65, N 12.84.

Gef. » 69.55, » 7.73, » 12.70.