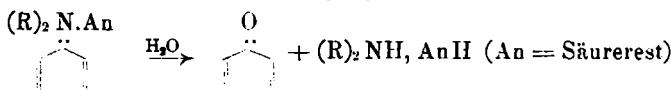
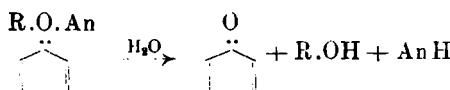


Dimethyl-anisidin. Sie verlaufen äußerst glatt und geben nahezu theoretische Ausbente. Jedoch empfiehlt es sich, die Oxydation mit Brom in schwach salzsaurer Lösung vorzunehmen, da hierbei das störende Auftreten des blauen Farbstoffs vermieden wird.

Zum Schluß sei, vom theoretischen Gesichtspunkte aus, nochmals an die spielende Leichtigkeit erinnert, mit der die sonst so fest haftende Methoxylgruppe beim Anisidin, wie auch beim Dimethyl-anisidin das Molekül verläßt. Der Sauerstoff verhält sich hierbei dem Stickstoff erstaunlich ähnlich. Wie dessen Haftintensität beim Übergang der einfachen benzoiden in die semicyclische chinoide Bindung von Grund aus verändert wird, so erwächst auch dem Sauerstoff aus den hier behandelten Additionen heraus die gleiche fundamentale Veränderung. Dem Vorgang



tritt jetzt der isologe

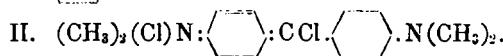
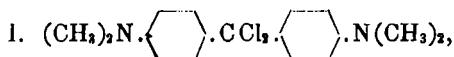


an die Seite.

118. F. Straus und R. Bormann: Über Tetramethyl-diamido-benzophenon und Diphenyl-diamidodiphenylmethan.

(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

Nach einer älteren Angabe von Baither¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Tetramethyldiamido-thiobenzophenon ein farbloser Körper, den der Verfasser auf Grund der analytischen Daten und der hydrolytischen Spaltung in Salzsäure und Michlers Keton als farbloses Ketochlorid dieses Ketons (I.) anspricht.



Da das Dichlorid aber als Produkt freiwilliger Zersetzung eines primär gebildeten gefärbten Additionsprodukts beider Körper erhalten wird, liegt in der Darstellung selbst keine Stütze für diese Auffassung.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1738 [1887].

In der Patentliteratur¹⁾ ist als Einwirkungsprodukt von Phosphorchloriden bezw. Phosgen ein blaues Ketochlorid (II) des Ketons beschrieben; die Richtigkeit beider Angaben vorausgesetzt, war hier der für die Theorie der Triphenylmethan-Farbstoffe wichtige Fall realisiert, daß ein ausgesprochenes Farbsalz eine isomere, stabile, farblose Form zu bilden vermag. Für die wohl allgemein geteilte Auffassung des blauen Chlorids lagen zu Beginn unserer Arbeit exakte Unterlagen nicht vor; unsere dahin ziellenden Versuche sind nach ihrem Abschluß durch eine Publikation von H. Staudinger²⁾ überholt worden; wir werden diesen Teil unserer Arbeit daher hier nur soweit mitteilen, als er die Angaben von Staudinger zu ergänzen vermag, und verweisen im übrigen auf die Dissertation des einen von uns.

Wir erhielten das Chlorid beim Eiuleiten von Phosgen³⁾ in die Benzollösung des Ketons als feinkristallinischen, blauen Niederschlag, der unter schwacher Selbsterwärmung momentan entsteht und auch bei Außenkühlung sehr rasch ausfällt. Anwendung höherer Temperatur⁴⁾ bringt daher nur den praktischen Vorteil größerer, daher widerstandsfähigerer Krystalle, die anhaftendes Lösungsmittel rasch abgeben. Ebenso leicht entsteht eine blaue Lösung des Chlorids beim Arbeiten in reinem Chloroform; das Phosgen dürfte hierbei dem Oxalychlorid als Chlorierungsmittel sogar vorzuziehen sein, da es leicht frei von Salzsäure zu erhalten ist. Ein farbloses Einwirkungsprodukt trat bei zahlreichen Abänderungen der Versuchsbedingungen, die wir mit Hinsicht auf die erwähnten Angaben von Baither vornahmen, nie auf.

Das farblose Bishydrochlorid⁵⁾, das wir ebenfalls durch Fällen der blauen Chloroformlösung des Ketochlorids mit trockner Salzsäure darstellten, ist nicht das Endprodukt der Einwirkung; schon bei 0° zerfließt es in der Chloroform-Suspension unter weiterer Salzsäure-Aufnahme zu einem ebenfalls unlöslichen gelben Öl, das bei Zimmertemperatur die überschüssige Säure abgibt und zu hübschen Krystallen des Bishydrochlorids erstarrt. In der Deutung dieser Erscheinungen können wir uns jedoch der von Staudinger⁶⁾ gegebenen

¹⁾ D. R.-P. 27789; Friedländer I, S. 80.

²⁾ Diese Berichte 42, 3966 [1909].

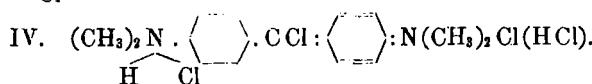
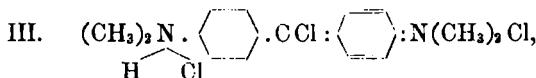
³⁾ Die Verwendung von Phosgen zur Darstellung des Ketochlorids ist nicht neu, sondern findet sich bereits ausführlich im D. R.-P. 27789 beschrieben. Vergl. Staudinger, loc. cit. S. 3969. Über seine Verwendung zur Darstellung des Ketochlorids aus Dianisalaceton vergl. Lutz, Dissertation (Straßburg), S. 64.

⁴⁾ loc. cit. S. 3982.

⁵⁾ Ibid. S. 3983.

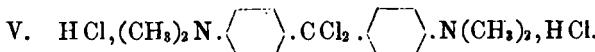
⁶⁾ loc. cit. S. 3970.

Formulierung nicht anschließen. Das blaue Ketochlorid zeigt gegenüber Salzsäure das allgemein bei Di- und Triphenylmethan-Farbstoffen beobachtete Verhalten, schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr Salzsäure aufzunehmen, als der Zahl der freien Amidogruppen entspricht. Die charakteristische Farbe verschwindet bereits durch Addition der Säure an die freien Amidogruppen; die Zahl der weiter aufgenommenen Moleküle ist eine Funktion von Druck und Temperatur¹⁾. Über ihre Bindungsart besteht noch keine Klarheit, da die von Schmidlin entwickelten Vorstellungen uns wenig Wahrscheinlichkeit zu besitzen scheinen; die Möglichkeit ihrer Bindung in komplexer Form als Polysalzsäuren dürfte nach neueren Erfahrungen doch sehr mit in Betracht zu ziehen sein²⁾. Vorerst ist daher auch jeder Deutungsversuch der dabei auftretenden Farbänderungen aussichtslos. Dem blauen Ketochlorid entsprechen demnach ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes, nicht isolierbares Monohydrochlorid (III) und Polyhydrochloride der Formel IV³⁾.



Welches von beiden der rotgelben Lösung in konzentrierter wäßriger Salzsäure die Farbe erteilt, ist nicht zu entscheiden, zudem bei Gegenwart von Wasser noch andere Verhältnisse in Betracht zu kommen scheinen⁴⁾.

Die Formulierung von Staudinger nimmt im Gegensatz dazu ein grünes, chinoides Monohydrochlorid (VII) an⁵⁾, das durch Addition eines zweiten Moleküls der Säure in ein Derivat des farblosen Ketochlorids von Baither (V) übergehen soll:



¹⁾ Vergl. Schmidlin, Ann. chim. phys. [8] 7, 195 [1906].

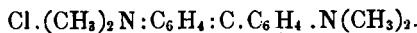
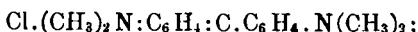
²⁾ Vergl. z. B. diese Berichte 40, 2696 [1907]; ibid. 42, 385 [1909]; Ann. d. Chem. 349, 1 [1906] u. a.

³⁾ In Analogie mit den gelben Farbsalzen des Dimethylamido-triphenylmethans, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, vergl. Baeyer, diese Berichte 37, 601, 2857 [1904] und die folgenden Ausführungen.

⁴⁾ Vergl. Schmidlin, loc. cit.

⁵⁾ Über die Erklärung der von Staudinger gelegentlich beobachteten grünen Färbungen vergl. den experimentellen Teil.

Die Existenz dieses grünen Monohydrochlorids ist von Staudinger augenscheinlich aus dem Verbalten des Krystallvioleths abgeleitet worden¹⁾. Eine derartige Parallele beider Farbstoffe scheint uns jedoch nicht zulässig. Einwirkung von Salzsäure führt beim Krystallviolett allerdings primär zu einem Farbumschlag von violett nach grün²⁾), aber nur, weil nach Absättigung nur einer der freien Amido-gruppen, ein Malachitgrün übrig bleibt. Das blaue Keto-chlorid darf aber überbaupt nicht auf äußere Ähnlichkeit der Nuance hin mit dem Krystallviolett in Parallele gestellt werden, sondern ist ein Malachitgrün, also ein Farbstoff der Diamido-triphenylmethan-Reihe, bei dem der dritte, für die Farbstoffbildung un wesentliche Kern durch Chlor ersetzt und dadurch die grüne Farbe nach blau abgeschwächt ist:



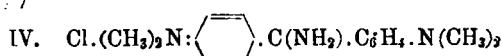
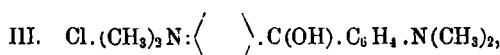
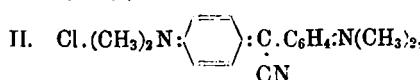
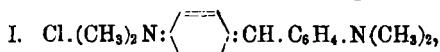
Damit verliert die blaue Farbe des Keto-chlorids aber jedes Auf-fallende³⁾). Vergleiche hinsichtlich der Nuance zwischen Farbstoffen

¹⁾ loc. cit. S. 3970, 3972.

²⁾ Vergl. Nietzki, Organische Farbstoffe, 5. Aufl., S. 141.

³⁾ In den blauen Farbsalzen des Tetramethyldiamido-benzhydrols (II) (vergl. Nietzki, loc. cit. S. 128) ist das Chlor durch Wasserstoff ersetzt und die Farbe weiter abgeschwächt. Es färbt auf tannierte Baumwolle ein rotstichiges Blau. Ersatz des Chlors durch Cyan (II) (diese Berichte 27, 3294 [1894]) liefert unter Farbvertiefung einen grünen, bereits in der Nuance dem Malachitgrün nahestehenden Farbstoff.

Das chinoidic, nach unseren Erfahrungen nicht braune, sondern gelbrote Salz des Michlerschen Ketons (vergl. Fehrmann, diese Berichte 20, 2845 [1887]; Staudinger, loc. cit. S. 3984 und Anmerkung) unterscheidet sich, wie auch das gelbe Farbsalz des Auramins (IV), prinzipiell von diesen Körpern, indem die chromophoren Gruppen Cl, CN, C₆H₅ durch die Auxochrome OH bzw. NH₂ ersetzt sind. Dieser Hinweis scheint mir besonders auch mit Rücksicht auf die Argumente geboten, die von Nietzki neuerdings (vergl. Organische Farbstoffe, 6. Aufl., S. 131) aus der Farbe gegen die chinoide Formulierung des Auramins abgeleitet werden.

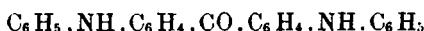


der Di- und Triamido-triphenylmethan-Reihe¹⁾ scheinen uns beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse überhaupt nicht statthaft, wie schon daraus hervorgeht, daß von den nicht alkylierten Farbstoffen beider Reihen das Döbnersche Violett tiefer gefärbt ist wie Fuchsin. Die Baeyer-Willstättersche Theorie läßt die Sonderstellung beider Reihen erwarten^{2).}

Bei der Wiederholung der Versuche von Baither haben wir zwar den als farbloses Ketochlorid angesprochenen Körper mit den von Baither angegebenen Eigenschaften wieder erhalten können; es ist aber nicht gelungen, in zahlreichen Versuchen die Darstellung ergiebig oder auch nur sicher zu gestalten, so daß wir bei den die Untersuchung erschwerenden Eigenschaften des Körpers weiteres Material für die Beurteilung seiner Konstitution vorerst nicht beizubringen vermochten. Ebensowenig ist das bei einem zweiten, ebenfalls von Baither als Ketochlorid angesprochenen Körper gelungen, der bei längerer Einwirkung von Benzylchlorid auf das Thioketon entsteht. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß die Löslichkeitsverhältnisse beider Produkte eher gegen ihre Auffassung als Ketochloride sprechen.

Mit Phosgen reagiert das Thioketon ebenso leicht und glatt wie das sauerstoffhaltige Keton; man beobachtet jedoch nicht die primäre Bildung eines Additionsprodukts, sondern der sofort ausfallende blaue Körper ist schwefelfrei und zeigt Zusammensetzung und Verhalten des blauen Ketochlorids. Trotzdem sehen wir uns durch einige Beobachtungen, die wir nicht zu deuten vermögen, veranlaßt, beide Chloride nur mit Vorbehalt für identisch zu erklären. Die blaue Lösung des aus dem Thioketon erhaltenen Derivats hat in Wasser und Chloroform eine deutlich grünstichigere Nuance; sein Bishydrochlorid ist gelb und wird beim Überleiten von trockner Salzsäure farblos, im Vakuum über Kali aber wieder gelb. In Chloroform-Suspension zerfließt es bei 0° mit überschüssiger Salzsäure ebenfalls zu einem ölichen, braungelben Polyhydrochlorid, das bei Zimmertemperatur unter Salzsäure-Abgabe zu einer krystallisierten, aber wieder gelben Form des Bishydrochlorids erstarzt.

Wir erwarteten ein vielleicht günstigeres Material für die Aufklärung dieser Verhältnisse in dem noch unbekannten Diphenyldiamido-benzophenon:



zu finden. Von den vielen für den Aufbau des Ketons in Frage

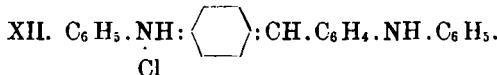
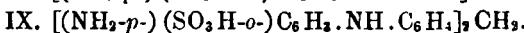
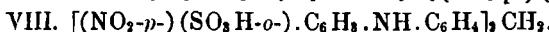
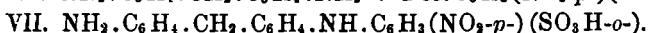
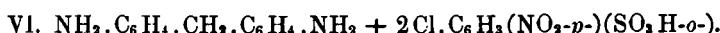
¹⁾ Vergl. Staudinger, loc. cit. S. 3972.

²⁾ Vergl. Staudinger, loc. cit. S. 3972.

³⁾ Diese Berichte **20**, 3291 [1887].

kommenden Wegen¹⁾ bewährte sich uns allein die elegante, kürzlich von Ullmann²⁾ vorgeschlagene Methode zur Darstellung von Diphenylaminderivaten, mit der wir vorerst bis zu dem zugehörigen Diphenylmethan gelangt sind. Wir teilen unsere Ergebnisse an diesem Punkt mit, um uns ungestörte weitere Durchführung in der angegebenen Richtung zu sichern.

Die Umsetzung von *p,p*-Diamido-diphenylmethan (VI) mit Chlor-nitro-benzol-sulfosäure³⁾ verläuft glatt und führt, je nach Reaktionsdauer und Mengenverhältnissen, nur einseitig zur Bildung eines Diphenylaminderivats (VII) oder durch zweimaligen Eintritt des Restes zum gewünschten Di-[*p*-nitro-*o*-sulfo-phenyl]-diamido-diphenylmethan (VIII). Der Dinitrokörper setzt einer Abspaltung der Sulfogruppen beträchtlichen Widerstand entgegen. Reduziert man jedoch zuerst zur zugehörigen Diamidosäure (IX), was in neutraler Lösung sehr glatt gelingt, so lassen sich die Sulfogruppen, wenn auch schwierig, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure eliminieren; die neue, prachtvoll krystallisierende Base (X) wird dabei zunächst als Tetrahydrochlorid erhalten. Sie lässt sich unter bestimmten Bedingungen glatt diazotieren und liefert beim Verkochen mit Alkohol das gesuchte *p,p*-Diphenyl-diamido-diphenylmethan (XI). Die Base zeigt ausgeprägten Dimorphismus; ihre zunächst erhaltene Modifikation geht beim Schmelzpunkt in eine höher schmelzende, isomere Form über, die beim Umkristallisieren erhalten bleibt und auch äußerlich in anderen Formen sich aus Lösungsmitteln abscheidet. Als Leukoverbindung erweist sich das Amin durch Bildung grünblauer Lösungen bei der Oxydation mit Chloranil; sie dürften das Viridin der Diphenylmethanreihe (XII) enthalten.



¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung und dahin zielende Versuche bei Bormann, Dissertation, Straßburg.

²⁾ Diese Berichte 41, 3744 [1908]; 42, 1077 [1909].

³⁾ Wir verdanken größere Mengen der Sulfosäure der Liebenswürdigkeit der Elberfelder Farbenfabriken, denen wir auch an dieser Stelle für das Entgegenkommen danken möchten.

Experimentelles.

Blaues Ketochlorid aus Tetramethyldiamido-benzophenon,
 $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2 \text{N} : \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right\rangle : \text{CCl} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right\rangle \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

In die Lösung von 5 g Keton in trocknem Benzol leitet man salzsäurefreies Phosgen ein; unter schwacher Erwärmung fällt das Chlorid als voluminöser, feiner, blauer Niederschlag aus. Er wurde unter Feuchtigkeitsabschluß filtriert und einen Tag im Exsiccator getrocknet. Längeres Trocknen verbot sich, da die Substanz Spuren beginnender Zersetzung zeigte; darin dürfte bei der feinkristallinischen Form des Präparats der Grund für die Mängel der analytischen Daten liegen.

I.¹⁾ 0.2343 g Sbst.: 0.5316 g CO₂, 0.1462 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 753 mm).

II. 0.1666 g Sbst.: 0.3856 g CO₂, 0.1085 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 13.1 ccm N (21°, 733 mm).

III. 0.1631 g Sbst.: 0.1455 g AgCl.

C₁₇H₂₀N₂Cl₂. Ber. C 63.13, H 6.23, N 8.69, Cl 21.94.
 Gef. » 61.88, 63.12, » 6.93, 7.23, » 8.81, 8.90, » 22.05.

Bishydrochlorid, C₁₇H₂₀N₂Cl₂ + 2 HCl. 3 g Keton in 50 ccm alkoholfreiem Chloroform wurden durch Einleiten von Phosgen in das Chlorid verwandelt. Trocknes Salzsäuregas färbt die prachtvoll blaue Lösung zunächst grün und fällt das Hydrochlorid als weiße, enorm feuchtigkeitsempfindliche Masse. Sie ist trocken bei Feuchtigkeitsausschluß beliebig lange haltbar. Schmp. unscharf bei 180° unter Rotfärbung und Zersetzung. Beginnende Grünfärbung schon von 120° ab.

0.2574 g Sbst.: 0.4761 g CO₂, 0.1358 g H₂O. — 0.1950 g Sbst.: 12.5 ccm N (13°, 760 mm). — 0.2589 g Sbst.: 0.3848 g AgCl.

C₁₇H₂₀N₂Cl₂ + 2 HCl. Ber. C 51.51, H 5.60, N 7.09, Cl 35.80.
 Gef. » 50.44, » 5.86, » 7.65, » 36.77.

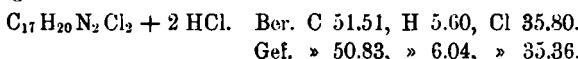
Wasser löst unter Dissoziation in die Komponenten mit blauer Farbe; die mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid ausfallenden tiefgefärbten Doppelsalze sind sehr unbeständig und geben bei Versuchen, sie zu analysieren, keine deutbaren Werte. Die Lösung des Hydrochlorids in konzentrierter Salzsäure ist rotgelb; die Farbvertiefung ist wohl auf Bildung des unten beschriebenen Polyhydrochlorids zurückzuführen. Die von Staudinger²⁾ beobachtete grüne Farbe ist offenbar eine Mischfarbe bei ungeügendem

¹⁾ Die verschieden nummerierten Analysen beziehen sich hier und im Folgenden auf verschiedene Präparate.

²⁾ loc. cit. 3982.

Zusatz von Salzsäure; man beobachtet sie, auf der gleichen Ursache beruhend, anfänglich beim Zerfließen des Ketochlorids an feuchter Luft. Wird bei der Darstellung des Bishydrochlorids mit Eis gekühlt, so tritt der weiße Niederschlag nicht auf. Die Lösung färbt sich beim Einleiten der Salzsäure hellgelb und scheidet auf der Oberfläche ein gelbes Öl ab. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es Salzsäure und erstarrt zu weißen, feinen Nadelchen von Bishydrochlorid.

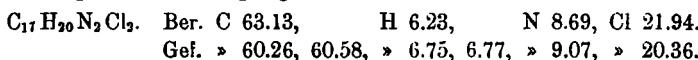
I. 0.2370 g Sbst.: 0.4417 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — II. 0.2438 g Sbst.: 0.3485 g AgCl.



Blaues Ketochlorid aus Tetramethyldiamido-thiobenzophenon¹⁾.

Das Chlorid fällt sofort als blauer, fein krystallinischer Niederschlag beim Einleiten von Phosgen in die Benzollösung des Thioketons aus. Es ist schwefelfrei: die übliche Schwefelprobe wurde durch Erhitzen der Substanz mit Chlorbarium und rauchender Salpetersäure im Rohr auf 220° kontrolliert.

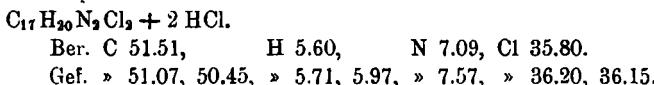
I) 0.2426 g Sbst.: 0.5360 g CO₂, 0.1474 g H₂O. — II) 0.1958 g Sbst.: 0.4349 g CO₂, 0.1193 g H₂O. — III) 0.1618 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 759 mm). — IV) 0.2497 g Sbst.: 0.2055 g AgCl.



Das Bishydrochlorid, C₁₇H₂₀N₂Cl₂ + 2 HCl, fällt als zunächst rötlichgelber, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag beim Einleiten von Salzsäure in die blaue Chloroformlösung des Chlorids aus. Es ist trocken bei Feuchtigkeitsausschluß vollkommen haltbar.

I. 0.2185 g Sbst.: 0.4092 g CO₂, 0.1115 g H₂O — 0.1478 g Sbst.: 0.2164 g AgCl.

II. 0.2634 g Sbst.: 0.4872 g CO₂, 0.1415 g H₂O. — 0.2658 g Sbst.: 17.3 ccm N (13°, 741 mm). — 0.3654 g Sbst.: 0.5343 g AgCl.



¹⁾ Über die Wiederholung der Versuche von Baither vergl. Bormann, Dissert. Straßburg i. E. Wir fanden den Schmelzpunkt des mit Thiophosgen dargestellten Körpers, worüber Baither keine Angaben macht, bei 165—168° (Zers.). Unser mit Benzylchlorid erhaltenes Präparat schmolz bei 158—160° (Zers.) (Baither: 160°).

Wasser löst unter Dissoziation mit blauer Farbe, die deutlich grünstichiger ist wie bei den Derivaten des sauerstoffhaltigen Ketons. Das trockne gelbe Hydrochlorid wird beim Überleiten trockner Salzsäure weiß, im Exsiccator über Kali wieder gelb. Aus dem in Chloroform aufgeschlämmteten Körper entsteht bei 0° mit Salzsäuregas ein rotbraunes Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureabgabe zu kleinen gelben Nadeln erstarrt.

*Symm. Di-[*p*-nitro-*o*-sulfo-phenyl]-diamido-diphenylmethan.* (Formel VIII, S. 733.)

20 g reines Diamidodiphenylmethan (1 Mol.) werden mit der Lösung von 78 g (3 Mol.) *p*-nitro-chlorbenzol-*o*-sulfosaurem Natrium und 25 g Natriumbicarbonat in 1/2 l Wasser 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz der Disulfosäure in gelben, kleinen Stäbchen aus. Ausbeute: 50 g = 79% der Theorie. Die Mutterlauge enthält geringe Mengen der später beschriebenen Monosulfosäure und wird am einfachsten als Lösungsmittel für eine neue Kondensation verwertet. Säuren fällen aus dem Natriumsalz die Disulfosäure als orangegelbes, in heißem Wasser schwerlösliches Pulver, das bei 280° noch nicht geschmolzen ist. Alkalien lösen im Überschuß mit tiefroter Farbe. Die Säure wurde in Form ihres prächtig krystallisierenden Dikaliumsalzes analysiert.

Zu seiner Darstellung bringt man 5 g Disulfosäure in 150 ccm kochendem 33-prozentigem Methylalkohol durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge in Lösung und fügt soviel Kalilauge hinzu, bis der zunächst entstehende gelbe Niederschlag in der Hitze gelöst ist. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in kleinen gelben Nadelchen. Wasserfrei erhält man es erst durch längeres Erhitzen auf 150°.

0.2986 g Sbst.: 0.0750 g K₂SO₄. — 0.3157 g Sbst.: 0.2181 g BaSO₄. — 0.2106 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 754 mm).

C₂₅H₁₅N₁O₁₀S₂K₂. Ber. K 11.57, S 9.47, N 8.30.

Gef. » 11.28, » 9.48, » 8.51.

Die Abspaltung der Sulfogruppen bei der Einwirkung von Mineralsäuren erfolgt äußerst langsam, zum Teil wohl infolge der Unlöslichkeit der Disulfosäure in den stark sauren Flüssigkeiten.

Wir geben im Folgenden einige der von uns gewählten Versuchsbedingungen: 1. 5-stündiges Kochen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure, 2. 24-stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in einer Druckflasche auf 100°. 3. Längeres, schließlich zwei Tage fortgesetztes Kochen mit verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1.12). In allen Fällen enthielt das Filtrat nur ganz geringe Mengen Schwefelsäure; das unlösliche Produkt war alkalilöslich und nach seinen Reaktionen unveränderte Disulfosäure.

50-prozentige Schwefelsäure löst in der Siedehitze und wirkt unter Dunkelfärbung ein. Der alkaliunlösliche Anteil des Reaktionsproduktes stellte einen schwarzgrünen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper dar, der nicht gereinigt werden konnte.

[*p*-Nitro-*o*-sulfo-phenyl]-diamido-diphenyl-methan
(Formel VII).

Werden in der voranstehenden Vorschrift nur zwei Moleküle (= 51 g) chlor-nitro-benzolsulfosaures Natrium angewandt und wird bereits nach 18 Stunden unterbrochen, so krystallisiert als Hauptprodukt das Natriumsalz der Monosulfosäure aus. Zur Darstellung der freien Säure kühlt man etwas ab, versetzt mit 150 ccm Methylalkohol und tropft Salzsäure unter Turbinieren ein; ohne diese Vorsichtsmaßregeln verschmiert das ausfallende Säuregemenge. Zur Trennung der beiden Säuren erschöpft man im Extraktionsapparat mit siedendem Wasser. Die Monosulfosäure bleibt ungelöst zurück und wird durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen gereinigt. Sie bildet ein citronengelbes Pulver, das bei 280° noch nicht geschmolzen ist. Aus der Extraktionslauge fällt gebildete Disulfosäure aus.

0.2702 g Sbst.: 0.1601 g BaSO₄.

C₁₉H₁₇N₃O₆S. Ber. S 8.03. Gef. S 8.13.

Kochen mit chlor-nitrobenzol-sulfosaurem Natrium führt in die beschriebene Disulfosäure über: 10 g Monosulfosäure wurden in der berechneten Menge stark verdünnter Natronlauge gelöst und mit 9 g (= 1½ Mol.) chlor-nitrobenzol-sulfosaurem Natrium und 4.6 g Bicarbonat 24 Stunden gekocht. Aus dem entstandenen Säuregemenge wurden nach dem angegebenen Verfahren 3 g Monosulfosäure zurückgewonnen; die gebildete Disulfosäure wurde durch ihr Kaliumsalz charakterisiert.

Symm. Di-[*p*-amido-*o*-sulfo-phenyl]-diamido-diphenyl-methan (Formel IX).

In die kochende Lösung von 50 g Natriumsalz der Dinitro-disulfosäure in ½ l Wasser wird nach Zugabe von 15 g Chlorammonium so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die anfangs tiefrote Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtriert vom Zinkstaub ab, zieht zweimal mit heißem Wasser aus und säuert die vereinigten Filtrate mit verdünnter Salzsäure an. Die Amidosäure fällt in weißen Flocken aus, die sich an der Luft schnell blaugrün färben; sie ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, auch in Wasser; Alkalien lösen meist mit schwach rötlicher Farbe, konzentrierte Salzsäure nimmt mit schwach

grüner Farbe auf. Die Substanz färbt sich bei 200° schwarz und ist bei 250° noch nicht geschmolzen.

0.2159 g Sbst.: 19 ccm N (19.5°, 749 mm).

$C_{25}H_{24}N_4O_6S_2$. Ber. N 10.35. Gef. N 10.12.

Mit Zinnchlorür-Salzsäure ließ sich unter mannigfach geänderten Bedingungen eine glatte Reduktion des Dinitrokörpers nicht erreichen.

*Symp. Di-[*p*-amido-phenyl]-diamido-diphenylmethan
(Formel X).*

Die beschriebene Diamido-disulfosäure wird mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure verrieben, bis sie sich gelöst hat; man verwendet vorteilhaft die feuchte Säure direkt von der Darstellung her. Die grün gefärbte Lösung wird 1½ Tage in einer Druckflasche auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das salzaure Salz der neuen Base in kleinen, schwach rötlichen, zu Warzen vereinigten Krystallchen ab. Ausbeute: 86 % der Theorie. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle erhält man das Salz in feinen, rein weißen Nadeln. Das trockne Salz nimmt im Vakuum über Kali fortgesetzt langsam an Gewicht ab; es enthält vier Moleküle Salzsäure.

0.2092 g Sbst.: 0.2179 g Ag Cl.

$C_{25}H_{24}N_4 + 4HCl$. Ber. Cl 26.95. Gef. Cl 25.76.

Zur Darstellung der freien Bäse versetzt man die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit überschüssiger Sodalösung und nimmt die flockige Fällung mit Essigester auf. Die Base hinterbleibt beim Abdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung als rote Krystallmasse, die durch Umkristallisieren aus Toluol unter Zusatz von Tierkohle in schneeweissen, feinen, warzenförmig angeordneten Nadeln erhalten wird. Schmp.: 131°. Ausbeute: 85 % der Theorie. Das Amin ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Äther und Petroläther.

0.2072 g Sbst.: 0.6028 g CO₂, 0.1179 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 26.0 ccm N (13°, 741 mm).

$C_{25}H_{24}N_4$. Ber. C 78.95, H 6.81, N 14.73.

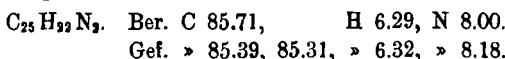
Gef. » 79.31, » 6.82, » 14.51.

*Symp. *p,p*-Diphenyldiamido-diphenylmethan,
 $C_6H_5.NH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$.*

4.5 g Di-(*p*-amido-phenyl)-diamidodiphenylmethan werden in warmem Alkohol gelöst und mit 3 ccm (= 4 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt; ohne Rücksicht auf das in graugrünen Flocken ausgefallene Sulfat wird in Kältemischung gekühlt und unter Turbinieren mit 5 g (= 4 Mol.) Amylnitrit vorsichtig diazotiert. Ohne daß Lösung eintritt, färbt sich der Niederschlag tiefgrün. Nach

ungefähr 10 Minuten versetzt man mit Kupferpulver (sog. Naturkupfer C); es setzt sofort eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein, die zunimmt, wenn man die Lösung allmählich auf Zimmertemperatur kommen lässt. Schließlich wird noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die ursprünglich rotbraune Farbe der Lösung nach grün umschlägt¹⁾. Aus dem Filtrat fällt beim Verdünnen mit Wasser ein Teil der Base in grauweißen Flocken aus, den man, ebenso wie einen zweiten, erst durch Sodazusatz und Aussalzen mit Kochsalz abgeschiedenen Teil, in Äther aufnimmt. Die Base hinterbleibt in Gestalt grünlicher, von einer dunklen Schmiede durchsetzter Warzen und wird aus Ligroin (Schmp. 75—90°) unter Zusatz von Tierkohle in weißen, warzenförmig angeordneten Nadelchen erhalten. Schmp. 114°. Ausbeute: 50 % der Theorie.

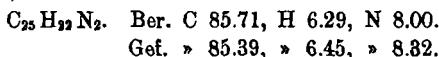
0.2221 g Sbst.: 0.6954 g CO₂²⁾. — 0.1009 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.2146 g Sbst.: 15.1 ccm N (14.5°, 744 mm).



Die Base löst sich nur in konzentrierten Säuren; in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther ist sie leicht löslich. Die heiße, mit Salzsäure angesäuerte, alkoholische Lösung wird von Chloranil blaugrün gefärbt.

Die bei 114° geschmolzene Base erstarrt wenige Grade unterhalb dieser Temperatur, schmilzt jetzt aber bei erneutem Erhitzen erst bei 121—122°. Diese höherschmelzende Form krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 75—90°) in langen, feinen, wolligen Nadeln, die sehr charakteristisch sind, und unverändert den scharfen, höheren Schmelzpunkt zeigen. Beimengung der niedrigschmelzenden Form bewirkt keine Depression des Schmelzpunkts. Ein einziges Mal erhielten wir diese höherschmelzende Modifikation auch direkt bei der Darstellung.

0.2018 g Sbst.: 0.6318 g CO₂, 0.1173 g H₂O. — 0.1973 g Sbst.: 14.1 ccm N (13.5°, 743 mm).



Straßburg i. E., Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Diazotiert man bei einem größeren Überschuß an Säure, so erhält man auf Zusatz des Amylnitrits eine klare, braunrote Lösung, die zwar ebenfalls mit Kupferpulver Stickstoff entwickelt, aber beim Erwärmen fast die gesamte organische Substanz als dunkle, halbfeste Masse abscheidet, aus der nichts isoliert werden konnte.

²⁾ Die Wasserbestimmung ging verloren.