

## 221. E. Votocek und J. Köhler: Weitere Untersuchungen über Alkoxy-Derivate des Malachitgrüns.

[Vorgetragen in der böhm. Kaiser-Franz-Josefs-Akademie für Wissenschaften am 4. Februar 1913.]

(Eingegangen am 7. Mai 1913.)

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Studien über Oxy- und Alkoxy-Derivate des Malachitgrüns, welche der eine von uns im Laufe der Jahre mit den HHrn. J. Jelínek, C. Krauz und J. Matějka ausgeführt hat<sup>1)</sup>.

In der Arbeit mit J. Jelínek wurde gefunden, daß die aus Alkoxybenzaldehyden und Dimethylanilin einerseits und Tetramethyl-*p*-diamino-benzhydrol und Phenoläthern andererseits resultierenden Leukobasen verschieden sind. Dasselbe wurde bei der Arbeit mit C. Krauz beobachtet und hier, nachdem die *para*-Stellung der Alkylamino-Gruppen durch eine Reihe von Spaltungen bewiesen worden war, durch die Annahme einer betainartigen Isomerie der betreffenden Leukobasen gedeutet. Um festzustellen, ob die genannte Hypothese gerechtfertigt ist oder nicht, suchten wir weitere Beweise, und zwar in der Äthyl-Reihe, aufzufinden, und ferner festzustellen, ob durch die Synthese von Dialkoxy-malachitgrün-Leukobasen aus Hydrol und Äthern zweiwertiger Phenole normale Alkoxyderivate entstehen werden.

### A. Kondensationen in der Äthyl-Reihe.

Das nötige Tetraäthyldiamino-benzhydrol stellten wir uns einerseits durch Reduktion von Tetraäthyldiamino-benzophenon mittels Natriumamalgam in alkoholischem Medium, andererseits durch Oxydation des entsprechenden Diphenyl-methans dar. Der letztere Weg führt viel rascher zum Ziele, wenn kein Tetraäthyldiamino-benzophenon zur Disposition steht. Da diese Darstellungsweise unseres Wissens in der Literatur nicht beschrieben ist, wollen wir sie anführen, wobei wir bemerken, daß sie analog ist der in der Literatur angegebenen Vorschrift für das Methylderivat.

Das nötige Tetraäthyldiamino-diphenylmethan wurde durch etwa zweitägiges Erwärmen von 100 g Diäthylanilin und 25 g 40-prozentigem Formaldehyd mit 100 g konzentrierter Salzsäure im kochenden Wasserbade dargestellt. Nach der Neutralisierung mit Ammoniak und Entfernen des Diäthylanilins mittels Wasserdampf blieb öliges *p*-Tetraäthyldiamino-diphenylmethan zurück, welches durch starke Abkühlung krystallinisch erstarrte und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 41° schmolz.

<sup>1)</sup> B. 40, 406 [1907]; 42, 1602 [1909].

$C_{21}H_{30}N_2$ . Ber. C 81.21, H 9.76.

Gef. » 80.98, » 9.55.

25 g Tetraäthyldiamino-diphenylmethan wurden in 60 ccm 10-prozentiger Salzsäure gelöst, mittels 1600 ccm Wasser verdünnt und in die mit 10 g Eisessig angesäuerte Lösung 50 g 38-prozentiger  $PbO_2$ -Paste unter Kühlung eingetragen. Nachdem die Oxydation beendet war, wurde die Lösung durch Glaubersalz entbleit, aus dem Filtrate das Hydrol durch Ammoniak gefällt und aus Petroläther bis zum konstanten Schmp. 77–78° krystallisiert.

Dasselbe Hydrol stellten wir auch durch Reduktion des Tetraäthyldiamino-benzophenons dar, welches wir nach dem D. R.-P. 41751 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.) darstellten. Wir fanden nämlich, daß bei mehrstündigem Erwärmen der Diäthylanilin-Phosgen-Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 120°<sup>1)</sup> die Reaktion größtenteils bei der Bildung des Diäthylamino-benzoesäurechlorids stehen bleibt und nur wenig Keton gebildet wird. Die Reduktion des Ketons wurde auf gewöhnliche Weise in alkoholischer Lösung mittels 3-prozentigen Natriumamalgams bewerkstelligt und durch Krystallisation aus Petroläther reines Hydrol vom Schmp. 78° erhalten.

Kondensation des Tetraäthyldiamino-benzhydrols mit Phenol. Molekulare Mengen beider Substanzen wurden mit konzentrierter Salzsäure im kochenden Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolacetat-Reaktion erwärmt. Die Leukobase, durch Ammoniak abgeschieden, blieb beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Sirup zurück, welcher, nachdem die Verunreinigungen aus der Benzollösung durch Petroläther entfernt wurden, schwach rosa gefärbte Krystalle lieferte, welche nach wiederholter Krystallisation konstant zwischen 110° und 111° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch durch nachfolgendes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht änderten.

$C_{22}H_{34}N_2O$ . Ber. C 80.53, H 8.53.

Gef. » 80.31, » 8.63.

Bei der Oxydation mit Chloranil lieferte sie einen grünen, durch Alkalien nach Violett umschlagenden Farbstoff. Dieser Farbenumschlag durch Alkalien ist wohl durch die *para*-Stellung des Phenolhydroxyls zum Methan-Kohlenstoff bedingt.

Die Kondensation von *p*-Oxy-benzaldehyd mit Diäthylanilin, welche durch 12-stündiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und ein wenig Alkohol im Ölbad bei 125° bewerkstelligt wurde, lieferte uns dasselbe *p*-Oxy-*p*-tetraäthyldiamino-triphenylmethan vom Schmp. 111°.

Kondensation von Tetraäthyldiamino-benzhydrol mit Anisol. Diese Körper kondensieren sich mittels konzentrierter Salzsäure nur schwierig und liefern dabei nicht ein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch verschiedener Leukobasen, deren Trennung sehr schwierig ist. Wir vermochten daraus keine individuelle Leukobase zu isolieren.

<sup>1)</sup> Michler, B. 31, 1002 [1898].

Dagegen verlief die Reaktion zwischen Anisaldehyd und Diäthylanilin sehr gut und lieferte ganz normal das *p*-Methoxyderivat der Brillantgrün-Leukobase.

Kondensation von Anisaldehyd und Diäthylanilin. Es wurden 20 g Anisaldehyd und 35 g Diäthylanilin mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm Alkohol 12 Stunden bei 120—125° erhitzt. Die auf gewöhnliche Weise erhaltene rohe Leukobase wurde mit wäßrigem Natriumbisulfit gewaschen, um die letzten Spuren von Anisaldehyd, welcher den Schmelzpunkt erniedrigte, zu entfernen. Aus wäßrigem Methylalkohol krystallisiert, schmolz die reine Leukobase bei 65° und zeigte die richtige Zusammensetzung eines Methoxy-tetraäthyldiamino-triphenylmethans.

$C_{28}H_{36}N_2O$ . Ber. C 80.69, H 8.73.

Gef. » 80.47, » 9.03.

Mit Chloranil oxydiert, ging sie in einen grünen, gegen Alkalilaugen beständigen Farbstoff über. Es sei bemerkt, daß in den beim Umkrystallisieren der rohen Leukobase abfallenden Mutterlaugen eine kleine Menge einer anderen Leukobase zurückblieb, deren Oxydation ein durch Alkalien ins Violette umschlagendes Grün lieferte.

Von dem eben erwähnten Methoxyderivat der Brillantgrün-Leukobase hofften wir durch Erwärmen mit Salzsäure zu einer abnormalen, betainartigen Leukobase zu gelangen. Zu diesem Zwecke erhitzen wir den Körper in geschmolzenem Rohre etwa 2 Stunden auf 120° mit konzentrierter Salzsäure. Beim Öffnen des Rohres entwich Chlormethyl (grüne Färbung der Flamme), was darauf hinwies, daß wenigstens teilweise die Methylgruppen der Methoxyle abgespalten wurden. Die aus dem Reaktionsprodukt erhaltene Leukobase krystallisierte nicht aus Äther, ließ sich jedoch aus Benzol-Ligroin umkrystallisieren. Nach zweimaliger Krystallisation stieg der Schmelzpunkt von 104° auf 109—110° und blieb konstant. Dies ist jedoch der Schmelzpunkt des *p*-Oxy-*p*-tetraäthyldiamino-triphenylmethans, und in der Tat waren beide Körper identisch, denn deren Gemenge schmolz bei demselben Grade, nämlich bei 110°.

Es folgte daraus, daß hier die Salzsäure nicht eine Isomerisation, sondern eine Abspaltung von Alkyl der Alkoxygruppe verursacht hat, so daß eine einfach hydroxylierte Leukobase resultierte. Daß das Produkt ein *p*-Oxyderivat ist, darauf weist auch der Umstand hin, daß der entsprechende Farbstoff durch verdünnte Alkalilaugen gerötet wird.

Nach der Feststellung des eben erwähnten haben wir natürlich auch die Verhältnisse in der Methylreihe einer neuen Untersuchung unterworfen, denn wären die abnormalen Leukobasen aus Michler'schem Hydrol und Phenoläthern nicht Alkoxy-, sondern Oxyderivate des Malachitgrüns, so würde die vermutete überzählige Isomerie weg-

fallen und dadurch auch die zu ihrer Erklärung in der Arbeit des ersten von uns und Krauz ausgesprochene Betainhypothese entbehrlich werden.

### B. Kondensationen in der Tetramethyl-Reihe.

Die Kondensation von *p*-Oxy-benzaldehyd und Dimethylanilin wurde nach den Vorschriften von O. Fischer<sup>1)</sup>, sowie von E. Votoček und C. Krauz<sup>2)</sup> wiederholt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt des erhaltenen *p*-Oxy-tetramethyldiamino-triphenylmethans noch um einige Grade höher erhalten, nämlich 165°.

Derselbe Körper vom Schmp. 164—165° wurde auch durch die Kondensation von Michlerschem Hydrol mit Phenol erhalten. Ein Gemisch beider Körper schmolz bei derselben Temperatur.

Die Kondensation von *p*-Methoxy-benzaldehyd und Dimethylanilin führte ebenfalls zu der schon früher beschriebenen Leukobase des *p*-Methoxymalachitgrüns vom Schmp. 106°.

Kondensation des Tetramethyldiamino-benzhydrols mit Anisol. Eine eingehende Untersuchung dieser Reaktion hatte für unseren Zweck die größte Wichtigkeit.

10 g Hydrol wurden mit 5 g Anisol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden der Hydrolacetat-Reaktion erwärmt, was 6 Stdn. verlangte. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisiert und das zurückgebliebene Anisol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Die erhaltene rohe Leukobase wurde zuerst durch Füllen mit verdünntem Ammoniak aus essigsaurer Lösung gereinigt. Aus dem trocknen Produkt wurden dann Verunreinigungen (besonders die gefärbten) durch vorsichtiges Füllen der Benzollösung mittels Petroläther beseitigt. Das benzol-ligroin-haltige Filtrat schied schwach rosa gefärbte Krystalle aus, die bei 145° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stieg durch neues Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin auf 155°, dann 156° und blieb von hier an konstant. Ganz anders gestaltete sich jedoch die Sache, als zur weiteren Reinigung ein anderes Lösungsmittel, nämlich Alkohol angewendet wurde. Nach dreimal wiederholtem Füllen der alkoholischen Lösung mit Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 161—162°, und die Reinheit des Produktes erhöhte sich dadurch schon derart, daß es aus Alkohol direkt krystallisiert werden konnte. Es wurde dadurch ein konstant zwischen 162° und 163° schmelzendes Präparat erhalten, welches seinen Schmelzpunkt nicht änderte, als es mit *p*-Oxy-malachitgrün-Leukobase vermischt wurde. Es sind also die beiden Körper identisch, was darauf hinweist, daß sich bei der Kondensation teilweise Methyl abgespalten

<sup>1)</sup> B. 14, 2523 [1881].

<sup>2)</sup> B. 42, 1602 [1909].

hat. Um diese Anschauung noch weiter zu stützen, behandelten wir die Hydrol-anisol-Leukobase mit Essigsäureanhydrid.

Acetylierung der Leukobase aus Hydrol und Anisol. 0.5 g wurden etwa 1 Stunde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und ein wenig geschmolzenem Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht. Durch Eingießen in Eiswasser und Krystallisation aus Alkohol wurde der Körper rein erhalten. Er schmolz konstant zwischen 145—146° und bei derselben Temperatur schmolz auch ein Gemenge desselben mit Acetyl-*p*-oxy-*p*-tetramethyldiamino-triphenylmethan, woraus schon auf die Identität beider Körper geschlossen werden kann. Um jedoch den Vorwurf auszuschließen, daß bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids die Methylgruppe durch eine Acetylgruppe ersetzt wurde, prüften wir das Verhalten von *p*-Methoxy-*p*-tetramethyldiamin-triphenylmethan gegen Acetanhydrid. Nach 2-stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhielten wir unsere Methoxyleukobase vom Schmp. 106° unverändert zurück, woraus folgt, daß keine Verdrängung des Alkyls durch Acetyl stattgefunden hat.

Einwirkung von Salzsäure auf die *p*-Methoxy-Leukobase des Malachitgrüns. Auch diese Reaktion, welche in der vorigen Arbeit als Isomerisierung einer normalen Alkoxyleukobase gedeutet wurde, wurde von neuem untersucht. Es wurde dabei der Körper mit einer 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohre 2 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde wiederum Chlormethyl beobachtet. Die durch verdünntes Ammoniak ausgefällte Leukobase schmolz nach dem Umkrystallisieren zwar bei 158°, der Schmelzpunkt stieg jedoch bei allmählichem Umkrystallisieren aus Alkohol bis auf 165°. Denselben Schmelzpunkt zeigte der Körper auch nach dem Mischen mit *p*-Oxy-*p*-tetramethyldiamino-triphenylmethan.

Wie leicht sich das Methyl der ursprünglichen Methoxyleukobase durch Salzsäure abspaltet, geht daraus hervor, daß das obige Resultat auch schon durch Erwärmen (im geschlossenen Rohr) im kochenden Wasserbade erzielt werden konnte.

Durch Acetylierung ging die durch Salzsäure veränderte Leukobase wiederum in das oben beschriebene Acetylderivat vom Schmp. 145—146° über.

Es geht aus all dem deutlich hervor, daß die Einwirkung der Salzsäure auf die methoxylierte Malachitgrün-Leukobase (Schmp. 106°) nicht in einer Isomerisation, sondern in einer Abspaltung von Methyl des Methoxyls besteht, welche letztere Veränderung sich freilich durch Elementaranalyse nicht erkennen läßt, da die Zu-

sammensetzungen der methoxylierten und einfach hydroxylierten Leukobasen bei dem gegebenen hohen Molekulargewichte zu nahe stehen, wie folgende Zahlen zeigen.

Leukobase	Elementarzusammensetzung			
	C	H	N	O
$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.OCH_3$	79.93	7.85	7.78	4.44
$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.OH$	79.71	7.60	8.07	4.62

Die Methoxylbestimmung in der mit konzentrierter Salzsäure behandelten Methoxy-malachitgrün-Leukobase lieferte uns den strengsten Beweis dafür, daß diese *p*-Methoxylenkobase durch Salzsäure in eine Oxy-Leukobase übergeht. Während die ursprüngliche Base (aus Anisaldehyd und Dimethylanilin) 8.67 % Methoxyl (theoretisch 8.61 % Methoxyl) ergab, fanden wir, daß weder die einfache Malachitgrünleukobase, noch ihr aus *p*-Oxybenzaldehyd und Dimethylanilin dargestelltes Oxyderivat, noch das durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das *p*-Methoxy-*p*-tetramethyldiamino-triphenylmethan erhaltene Produkt durch Jodwasserstoffsäure Methyl abspaltet und dementsprechend die Methoxylzahl Null war.

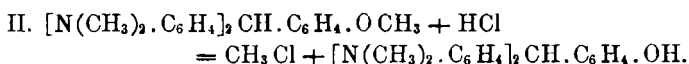
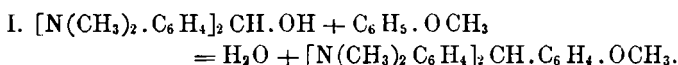
Methylierung der *p*-Oxymalachitgrün-Leukobase. Da in der Arbeit mit Krauz das aus der Hydrol-phenol-leukobase durch Methylsulfat und Alkali erhaltene Produkt in Anbetracht seines Schmp. (155°) und seines Verhaltens gegen Alkalien für ein Betainderivat gehalten wurde, wiederholten wir auch die betreffenden Methylierungen und zwar in größerem Maßstabe. Wir fanden dadurch, daß auch dieses Produkt nur ein unreines Oxyderivat darstellt, denn durch mehrmalige Krystallisation ließ es sich bis zum Schmp. 162–163° bringen. Auch dessen Gemenge mit dem Ausgangskörper schmolz alsdann unverändert. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid lieferte es reine Acetyl-*p*-oxymalachitgrün-Leukobase (Schmp. 146°).

Bei den Äthoxyderivaten des Malachitgrüns fanden wir ähnliche Verhältnisse wie in der Methoxyreihe. Auch hier stellte sich sowohl das Hydrol-phenetol-Derivat, als auch das aus *p*-Äthoxymalachitgrünleukobase durch Salzsäure erhaltene Produkt als identisch mit der Leukobase des einfachen *p*-Oxymalachitgrüns dar und lieferte dasselbe Acetylderivat (Schmp. 146°).

Auch beim *m*-Methoxy-leukomalachitgrün konstatierten wir nach zweistündigem Erwärmen mit der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 120° eine vollständige Entmethylierung.

Die ursprüngliche, bei 123° schmelzende Base lieferte einen Leukokörper vom konstanten Schmp. 149°, welcher sich als vollkommen identisch mit dem *m*-Oxy-leukomalachitgrün erwies. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid resultierte das Acetyl-*m*-oxy-tetramethyldiamino-triphenylmethan (Schmp. 114°). Das *o*-Methoxyleukomalachitgrün erleidet unter den obigen Versuchsbedingungen nur eine teilweise Methylabspaltung, denn es resultiert ein Gemenge von Leukokörpern, aus welchen wir bisher kein einheitliches Produkt zu isolieren vermochten.

Es wurde oben gezeigt, daß die Methoxy- bzw. Äthoxy-Leukobasen des Malachitgrüns schon bei 100° durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure eine Alkylabspaltung erleiden. Dadurch unterscheiden sie sich auffallend vom Anisol und Phenetol. Graebe<sup>1)</sup> gibt z. B. an, daß Anisol durch konzentrierte Salzsäure nicht einmal bei 120—130° gespalten wird. In Anbetracht dessen haben wir die Möglichkeit einer Methylabspaltung bei Kondensationen des Anisols resp. Phenetols mit Michlerschem Hydrol in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure gar nicht in Erwägung gezogen, faßten infolgedessen das Hydrol-anisol- und Hydrol-phenetol-Derivat als Isomere der Leukobasen des methoxylierten (resp. äthoxylierten) Malachitgrüns und suchten sie durch die Annahme einer betainartigen Isomerie zu erklären<sup>2)</sup>. Bei der großen Beständigkeit von Phenoläthern gegen konzentrierte Salzsäure ist also anzunehmen, daß sich bei den erwähnten Kondensationen das Alkyl erst sekundär von der normal gebildeten Alkoxyleukobase abgespalten — also die Kondensation des Hydrols mit den Phenoläthern durch folgende Stadien verläuft:



Bei den Kondensationen der Alkoxy-benzaldehyde (z. B. Anisaldehyd und Dimethylanilin) kann die dabei angewandte Salzsäure nicht zersetzend wirken, da deren größter Teil durch das anwesende Dimethylanilin gebunden ist. Aus diesem Grunde entstehen bei derartigen Kondensationen normal alkoxylierte Leukobasen und nur in den Mutterlaugen kann man Spuren entalkylierter Leukokörper finden.

### C. Dimethoxy-Derivate des Malachitgrüns.

Es bot Interesse zu versuchen, ob eine derartige Alkylabspaltung auch bei der Kondensation des Michlerschen Hydrols mit Äthern zweiwertiger Phenole stattfinden wird. Zu diesem Zwecke stellten wir die *p*-Dimethoxy-malachitgrünleukobase einerseits durch Grignardsche Synthese, andererseits durch Kondensation von Tetramethyldiamino-benzhydrol mit *p*-Dimethoxybenzol (Hydrochinondimethyläther) dar und verglichen beide Produkte.

<sup>1)</sup> A. 139, 149.

<sup>2)</sup> Übrigens zeigen auch viele Alkoxy-triphenylmethan-Derivate eine bemerkenswerte Beständigkeit selbst gegen konzentrierte Jodwasserstoffsäure, wie dies aus der Arbeit von Bistrzycki und Herbst (B. 35, 3140 [1902]) hervorgeht.

a) Synthese des *p*-Dimethoxy-malachitgrüns aus Dimethoxyphenylmagnesiumbromid und Michlerschem Keton.

Das Brom-*p*-dimethoxybenzol ist seinerzeit von Nölting und Werner<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelösten Hydrochinondimethyläther dargestellt worden. Wir gelangten zu demselben Produkte durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Bromhydrochinon mit überschüssigem Dimethylsulfat und nachherigem Erwärmen am Wasserbade. Das so erhaltene gelbe Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgezogen, mit wasserfreier Pottasche getrocknet und destilliert. Das zwischen 250—260° übergehende Produkt wurde aufgefangen.

Überführung in das Magnesiumderivat. 15 g trocknes Brom-*p*-dimethoxybenzol gelöst in gleichem Gewicht absoluten Äthers wurde mit 1.7 g Magnesiumspänen versetzt, die Reaktion durch ein Kryställchen Jod eingeleitet und durch Erwärmen am Wasserbade beendet.

Addition. Das so erhaltene Magnesiumderivat wurde portionsweise einer Lösung von 18.5 g Michlerschem Keton in 6 l absoluten Äthers und soviel Benzol, als zum Lösen des Ketons nötig war, zugefügt. Es schied sich ein orangegefärbter, in Berührung mit Luft sich grünfärbender Niederschlag aus. Die Reaktion wurde am Wasserbade zu Ende geführt, der Äther und das Benzol abdestilliert und das zurückgebliebene Produkt mit 14 g konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser zersetzt. Der gebildete Farbstoff wurde durch Glaubersalz und etwas Chlorzink ausgesalzen und vom zurückgebliebenen Michlerschen Keton durch Äther-Extraktion befreit.

Reduktion des Farbstoffes. In eine heiße Lösung des Farbstoffes in 50-prozentigem Alkohol wurde portionsweise festes Natrium-hydrosulfit bis zur Entfärbung eingetragen. Nach der Alkalisierung mittels Ammoniak wurde der größte Teil des Alkohols unter vermindertem Druck abdestilliert, so daß nach der Abkühlung direkt die Leukobase krystallinisch ausfiel. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir einen konstanten Schmelzpunkt von 129—130°.

$C_{25}H_{30}N_2O_2$ . Ber. C 76.86, H 7.76,  $OCH_3$  (Zeisel) 15.88.  
Gef. » 76.67, » 8.05, » » 16.14.

b) Kondensation von Michlerschem Hydrol mit Hydrochinon-dimethyläther.

10 g Hydrol, 5.5 g Hydrochinon-dimethyläther, 100 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas Alkohol wurden etwa 12 Stunden, d. h. bis zum Verschwinden der Hydrolacetat-Reaktion, im kochenden Wasserbade erwärmt. Die gebildete Leukobase wurde mit Ammoniak unter gleichzeitiger Kühlung ausgefällt und zuerst aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton, dann aus reinem Methylalkohol krystallisiert. Sie schmolz dann konstant bei 129°. Ein Gemenge dieser Leukobase mit jener aus Michlerschem Keton und Dimethoxyphenylmagnesiumbromid schmolz ebenfalls bei 129°.

<sup>1)</sup> B. 23, 3250 [1890].



$C_{25}H_{30}N_2O_2$ . Ber. C 76.86, H 7.76,  $OCH_3$  (Zeisel) 15.88.

Gef. » 77.00, » 8.02, » » 15.95.

Mit Chloranil oxydiert, gab der Körper einen grünen, alkalibeständigen Farbstoff.

Es geht aus all dem hervor, daß die beiden auf ganz verschiedenen Wegen dargestellten Leukobasen identisch sind, und daß daher bei der Kondensation des Dimethoxybenzols mit Hydrol in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure eine Abspaltung von Methyl der Methoxygruppen nicht stattfindet.

#### D. Kondensation des Michlerschen Ketons mit zweiwertigen Phenolen.

In der Patentliteratur sind zwar recht viele Kondensationen des Michlerschen Ketons mit verschiedenen Phenolen erwähnt, viele von diesen Reaktionen sind jedoch bisher wissenschaftlich nicht untersucht worden. Um diese Lücke auszufüllen, ließen wir auf das genannte Keton Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon einwirken.

Michlersches Keton und Brenzcatechin: 30 g Keton, 12.5 g Brenzcatechin und 20 g Phosphoroxychlorid wurden 8 Stunden in kochendem Wasserbade erhitzt. Aus der Schmelze wurde der Farbstoff durch 30-proz. Essigsäure ausgelaugt und dann soviel Wasser zugefügt, als lediglich zur Fällung des Farbstoffes nötig war. Dadurch blieb das unveränderte Keton in Lösung. Der rohe Farbstoff wurde durch Äther-Extraktion gereinigt und mittels Natriumhydrosulfid auf gewohnte Weise reduziert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol schmolz die Leukobase konstant zwischen 162—163°. Mit Chloranil oxydiert, lieferte sie einen violetten Farbstoff.

$C_{23}H_{26}O_2N_2$ . Ber. C 76.19, H 7.24.

Gef. » 76.01, » 7.42.

Der Körper ist somit identisch mit der Leukobase aus Protocatechualdehyd und Dimethylanilin einerseits und andererseits aus Michlerschem Hydrol und Brenzcatechin. Auch ein Gemenge genannter Leukobasen schmolz unverändert.

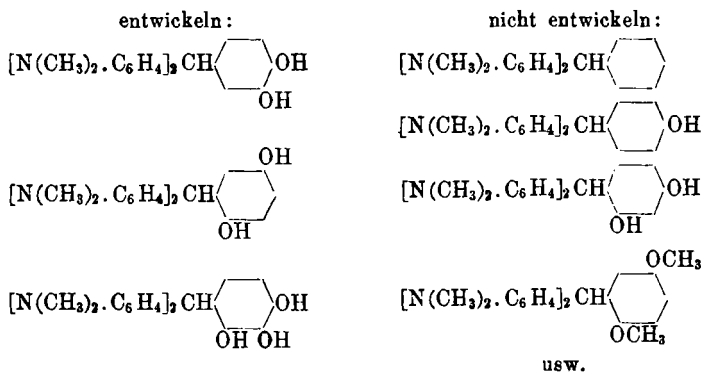
Das Resorcin lieferte uns unter analogen Umständen einen grünen, durch Alkalien ins Violette umschlagenden Farbstoff; die entsprechende Leukobase vermochten wir bisher nicht in krystallinischem Zustande zu isolieren.

Mit Hydrochinon kondensierte sich das Michlersche Keton unter den oben erwähnten Arbeitsverhältnissen überhaupt nicht.

Zum Schlusse bemerken wir noch, daß wir die Stellung der Hydroxyle am Benzolkern einer Reihe von Leukobasen auch durch ihr Verhalten zum latenten photographischen Bilde<sup>1)</sup> kontrollierten. In allen Fällen

<sup>1)</sup> Es wurden Bromsilbergelatine-Platten benutzt.

stimmte das Verhalten mit den bisherigen, allgemein bekannten Erfahrungen überein. Reduktionsvermögen zeigte sich nämlich nur bei jenen Leukobasen, bei welchen die Hydroxylgruppen die *ortho*- bzw. *para*-Stellung einnahmen. Wir fanden, daß z. B. folgende Körper das latente Bild



Wir sind eben beschäftigt, auch andere aromatische Hydroxylderivate, z. B. hydroxylierte und zugleich aminierte Ketone, polyhydroxylierte Triarylmethane usw., auf ihr eventuelles Entwicklungsvermögen zu prüfen, wobei sich vielleicht interessante Gesetzmäßigkeiten zeigen werden.

Prag, Org. Laboratorium der k. k. böhm. Techn. Hochschule.

## 222. L. Tschugaeff und P. Teearu: Zur Kenntnis der Pimarsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1913.)

In weiterem Verfolg der Untersuchungen, welche von dem einen von uns im Verein mit mehreren Mitarbeitern über gewisse Derivate des Cholesterins angestellt worden <sup>1)</sup>, haben wir uns entschlossen, auch einige Vertreter der Harzsäure-Gruppe in den Kreis unserer Studien zu ziehen, indem wir uns durch die Hoffnung leiten ließen, daß es vielleicht möglich wäre, von den Harzsäuren zu den Derivaten des mit denselben jedenfalls verwandten Cholesterins zu gelangen.

In erster Linie haben wir uns mit der sog. Dextro-pimarsäure beschäftigt, welche dank der schönen Arbeiten Vesterbergs <sup>2)</sup> eine

<sup>1)</sup> B. 42, 4631 [1909]; A. 375, 288 [1910]; 385, 352 [1911].

<sup>2)</sup> B. 18, 3331 [1885]; 19, 2167 [1886]; 20, 3249 [1887]; 38, 4125 [1905]; 40, 120 [1907].