

behandelt die alkoholische Lösung in der Siedehitze mit Aktivkohle und erhält nach dem Eindampfen eine dunkelblaue amorphe Substanz, die sich auch durch Adsorption an Aluminiumoxyd nicht kristallin erhalten läßt.

$C_{28}H_{37}ON_3$  (431.6) Ber. C 77.92 H 8.64 N 9.74 Gef. C 78.22 H 7.99 N 9.73

Papierchromatographisch konnte unter Verwendung von 5 verschiedenen Lösungsmittelgemischen gezeigt werden, daß die Farbbase einheitlich wandert, es konnte keine Trennung in verschiedenen gefärbten Zonen beobachtet werden.

Oxydation der Leukobase: 4.15 g ( $1/100$  Mol) 4.4'.4''.Tris-dimethylamino-2.2'.2''.trimethyl-triphenylmethan<sup>15)</sup> werden in 60 ccm Wasser + 4 ccm konz. Salzsäure suspendiert. Man füllt mit Eis auf 80 ccm auf, gibt eine Bleidioxydpaste<sup>16)</sup> aus 3.31 g ( $1/200$  Mol) Bleinitrat zu, läßt die blau gewordene Suspension noch 2 Stdn. bei 0° stehen, filtriert und dampft ein. Den Rückstand zieht man mit kaltem Alkohol aus, filtriert von Bleichlorid und nicht oxydierter Leukobase ab und verjagt den Alkohol. Der so gewonnene Rückstand, das Sétoblauchchlorid, läßt sich nicht zur Kristallisation bringen.

Die Absorptionsspektren wurden nach der Methode von H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti<sup>17)</sup> mit zentralem Sektor und einer Osrambandlampe Wi 16 E, die mit konstanter Spannung brannte, durchgeführt. Aufnahmematerial: Perutz-Spektralplatte 680 „Rot“, Perutz-Platte P 22 und Perutz-Platte „Persenso“. Temperatur 20° und 100°.

#### 141. Walter Theilacker, Wilhelm Berger<sup>1)</sup> und Peter Popper<sup>2)</sup>: Untersuchungen zur Farbstofftheorie: Triarylmethanfarbstoffe der Biphenylreihe, II<sup>3)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

(Eingegangen am 16. Dezember 1955)

Das phenylhomologe Kristallviolettcarbinol wurde dargestellt und ein neuer Weg für die Darstellung des phenylhomologen Malachitgrünearbinols angegeben. Beide lösen sich tiefrot in konz. Schwefelsäure und fast farblos in Eisessig, die Eisessiglösungen färben sich in der Hitze blaugrün bzw. grün. Die Absorptionsspektren der heißen grünen Eisessiglösungen wurden aufgenommen und damit gezeigt, daß diese Färbungen Farbsalzen vom Typ des Malachitgrüns bzw. Kristallvioletts zuzuordnen sind.

In der I. Mitteil. haben wir die Synthese des phenylhomologen Malachitgrünearbinols (I) beschrieben, einer Substanz, die sich so gut wie farblos in verd. Mineralsäuren löst, deren Lösung in Eisessig sich jedoch in der Hitze reversibel grün bis blaugrün färbt, was offenbar auf die Bildung eines Farbsalzes zurückzuführen ist, das gegenüber dem Malachitgrün selbst viel weniger beständig ist. Um die aus dieser Tatsache gezogenen theoretischen Schlußfolgerungen sicherer zu gestalten, haben wir nun auch das phenylhomologe

<sup>15)</sup> Dargestellt nach E. Noelting<sup>6)</sup>. Da die von Noelting ausgeführte Analyse zu Zweifeln Anlaß geben könnte, wurde sie wiederholt:

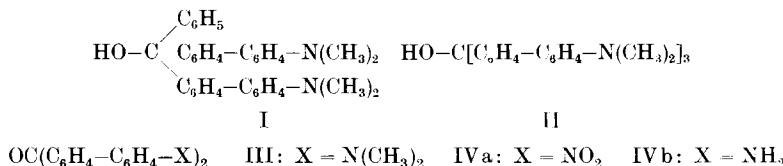
$C_{28}H_{37}N_3$  (415.6) Ber. C 80.91 H 8.97 N 10.11 Gef. C 80.85 H 9.04 N 10.41

<sup>16)</sup> Nach H. E. Fierz-David u. L. Blangely, Farbenchemie, 5. Aufl., Springer-Verlag, Wien 1943, S. 133. <sup>17)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 [1936].

<sup>1)</sup> Dissertation, Hannover 1954. <sup>2)</sup> Dissertation, Hannover 1954.

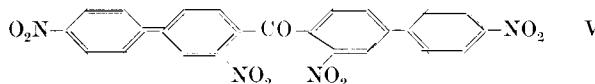
<sup>3)</sup> I. Mitteil.: W. Theilacker u. W. Schmid, Chem. Ber. 84, 204 [1951].

Kristallviolettcarbinol (II) dargestellt und durch Vergleich der Absorptionspektren der heißen, farbigen Lösungen von I und II in Eisessig den Nachweis geführt, daß diese Färbungen auf die Bildung von Triarylmethanfarbstoffen zurückzuführen sind.

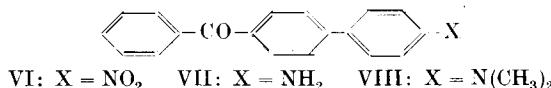


### 1. Darstellung des phenylhomologen Kristallviolettcarbinols (II)

Ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung des Kristallvioletts besteht in der Umsetzung von Dimethylanilin und Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts<sup>4)</sup>), jedoch ließ sich 4-Dimethylamino-biphenyl auf diese Weise nicht bzw. nur zu harzigen Reaktionsprodukten umsetzen<sup>5)</sup>. Ein anderer Weg führt über das phenylhomologe Michlersche Keton, das 4,4'-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-benzophephon (III), dessen Synthese über 4,4'-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-benzophephon (IVa) und über die entspr. Aminoverbindung (IVb) möglich erschien. Zur Darstellung von IVa wurde zunächst Bis-biphenyl-*keton* nitriert. Dabei entstand jedoch ein Gemisch von verschiedenen Nitrierungsprodukten, aus dem sich in brauchbarer Ausbeute nur ein Tetranitroderivat isolieren ließ, das vermutlich die Konstitution V besitzt<sup>6)</sup>. Versuche, IVa aus *p*-Nitro-biphenyl und Phosgen (bzw. Oxalylchlorid) nach Friedel-Crafts zu



gewinnen, lieferten neben geringen Harzmengen im wesentlichen das Ausgangsmaterial zurück. Daß aber der unsubstituierte Kern im *p*-Nitro-biphenyl der Friedel-Craftsschen Reaktion nicht verschlossen, sondern nur reaktionsträge ist, geht daraus hervor, daß mit Acetylchlorid das 4-Nitro-4'-acetyl-biphenyl<sup>7)</sup> und mit Benzoylchlorid das 4-Nitro-4'-benzoyl-bi-



phenyl<sup>8)</sup> (VI) entsteht. Die Ausbeute läßt sich im letzteren Falle durch höhere Temperatur und einen Überschuß an Säurechlorid soweit steigern, daß diese Darstellung präparativ gangbar ist<sup>5)</sup>. Nachdem die 4'-Nitro-biphenyl-carbon-

<sup>4)</sup> K. Heumann, Dtsch. Reichs-Pat. 66511 [1898]; Friedländer's Fortschr. Teerfarbenfabrikat. **3**, 102 [1898].

<sup>5)</sup> Nach Versuchen von H. Lobschat. <sup>6)</sup> Nach Versuchen von A. Duden.

<sup>7)</sup> W. Dilthey u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **124**, 124 [1930].

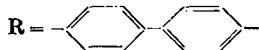
<sup>8)</sup> P. Pfeiffer, K. Schwenzer u. K. Kumetat, J. prakt. Chem. [2] **143**, 154 [1935].

säure-(4) durch Nitrierung der Biphenyl-carbonsäure-(4)<sup>9</sup>) oder durch Oxydation von 4-Nitro-4'-acetyl-biphenyl<sup>10</sup>) leicht zugänglich ist, bot sich über diese Säure eine Möglichkeit zur Synthese von IVa. Alle Versuche jedoch, das 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)-chlorid mit 4-Nitro-biphenyl mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid umzusetzen, ergaben neben Ausgangsmaterial nur braune oder dunkelviolette amorphe Substanzen. Dagegen läßt sich das 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)-chlorid ganz glatt mit Benzol nach Friedel-Crafts unter Bildung von VI umsetzen, und auch die Kondensation mit Biphenyl zu 4-Phenyl-4'-[*p*-nitro-phenyl]-benzophenon (IX) erfolgte mit guter Ausbeute. Die Nitrierung von IX



ließ sich nun so durchführen, daß ein Dinitroketon, und zwar, wie später nachgewiesen werden konnte, in der Tat IVa in brauchbarer Ausbeute entstand. Durch katalytische Hydrierung mit weniger aktivem Platin entstand daraus das Nitroamino-keton, mit frisch dargestelltem Platin aus Platinoxyd nach Adams bei höherer Temperatur das Diaminoketon IVb, das – allerdings weniger rein – auch durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure erhalten werden konnte.

IVb ließ sich nun diazotieren und nach Sandmeyer in ein Dichlorbiphenylketon vom Schmp. 280–281° überführen, das identisch war mit dem von C. Musante und V. Parrini<sup>11</sup>) auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen 4,4'-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzophenon:



1.  $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CHO} + 2 \text{H}-\text{R}-\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(-\text{R}-\text{Cl})_2 \xrightarrow{\text{oxyd.}} \text{OC}(-\text{R}-\text{Cl})_2$
2.  $\text{Cl}-\text{R}-\text{H} + \text{ClCOCH}_3 \rightarrow \text{Cl}-\text{R}-\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{oxyd.}} \text{Cl}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{Cl}-\text{R}-\text{COCl} + \text{H}-\text{R}-\text{Cl} \rightarrow \text{OC}(-\text{R}-\text{Cl})_2$

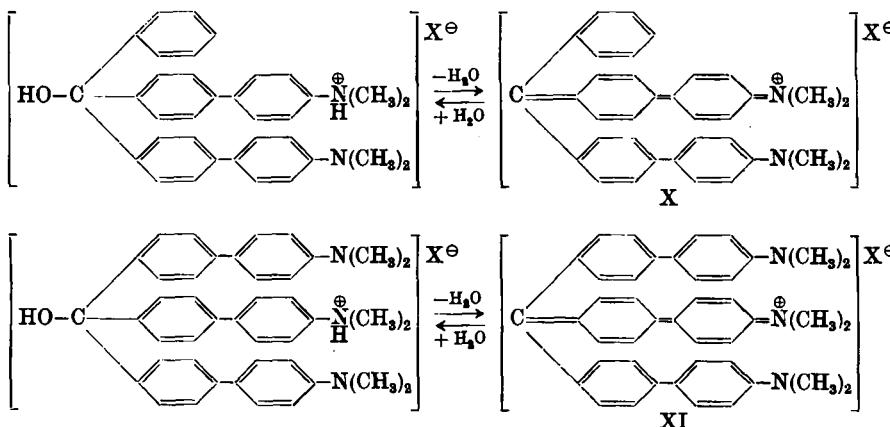
In beiden Fällen ist die 4-Stellung des Halogens im Biphenylsystem erwiesen, doch könnte die Kondensation mit dem 4-Chlor-biphenyl nicht nur in 4'- sondern auch in 3-Stellung erfolgen. In unserem Falle ist die 4'-Stellung der CO-Gruppe erwiesen, doch könnte die nachträglich eingeführte Nitrogruppe statt in 4'- in 3'- oder auch in 2'-Stellung stehen. Nachdem aus dem Dinitroketon über die Diaminoverbindung dasselbe Dichlorketon entsteht, ist die 4-Stellung beider Chloratome bzw. beider Nitrogruppen bewiesen.

Die Methylierung von IVb mit Dimethylsulfat und Alkali zu III gelingt wegen der geringen Löslichkeit nur schwer, Temperaturen von 150–160° und Verwendung von Anisol als Lösungsmittel sind dazu erforderlich. Das so dargestellte III konnte nicht vollständig rein erhalten werden, es enthielt jedoch keine unvollständig methylierten Produkte, da es mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung kein Methan entwickelte. Aus III läßt sich mit

<sup>9</sup>) Franz. Pat. 735846 [1932], I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.; C. 1933 I, 1999.

<sup>10</sup>) Amer. Pat. 2567126 [1949], E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., H. E. Schroeder; C. 1952, 4059. <sup>11</sup>) Gazz. chim. ital. 79, 453 [1949].

4'-Dimethylamino-biphenyl-4-magnesiumjodid in Tetrahydrofuran das phenylhomologe Kristallviolettcarbinol (II) in grüngelben Kristallen erhalten, die zwischen 160–180° unter Zersetzung schmelzen<sup>12)</sup> und der Analyse nach ebenfalls nicht ganz rein erhalten werden konnten. II löst sich in Schwefelsäure und Überchlorsäure mit tiefroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Mit Eisessig und Eisessig-Acetanhydrid gibt II schwach rötlichbraune\*), bei größerer Verdünnung fast farblose Lösungen, die in der Siedehitze sich intensiv blau bis blaugrün färben und beim Abkühlen wieder verblassen. II verhält sich also ganz analog dem phenylhomologen Malachitgrün-carbinol (I), so daß nicht daran zu zweifeln ist, daß auch in diesem Falle erst in der Hitze die Farbstoffbildung erfolgt:



Das Farbsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig und geht durch Hydrolyse bzw. Acetolyse wieder in das Acetat von II über.

Das für die Darstellung des Grignard-Reagens erforderliche 4-Jod-4'-dimethylamino-biphenyl wurde aus dem leicht zugänglichen 4-Jod-4'-nitro-biphenyl<sup>13)</sup> hergestellt. Die Reduktion zum 4-Jod-4'-amino-biphenyl gelang in befriedigender Weise nur in siedendem Cyclohexanol mit Eisenspänen und konz. Salzsäure. Auch die Methylierung mit Dimethylsulfat mußte mit 50-proz. Natronlauge und  $\alpha$ -Methylnaphthalin als Lösungsmittel bei 180° durchgeführt werden, weniger energische Bedingungen und niedrigere Temperatur führten zu unvollständig methylierten Produkten.

## 2. Zur Bildung des phenylhomologen Malachitgrün-carbinols (I)

Theilacker und Schmid<sup>3)</sup> haben I aus 4'-Dimethylamino-biphenyl-(4)-magnesiumjodid durch Umsetzung mit Benzoësäureester erhalten. Da sich das 4-Nitro-4'-benzoyl-biphenyl (VI) nach Friedel-Crafts erhalten ließ, bot

<sup>12)</sup> Das amorphe Produkt, das A. A. Morton u. W. H. Wood (J. Amer. chem. Soc. 61, 2902 [1939]) aus 4-Brom-4'-dimethylamino-biphenyl und Kohlensäure-diäthylester mit Natrium erhielten, schmilzt ebenfalls zwischen 160° und 180°, so daß zu vermuten ist, daß auch diese Substanz II enthält.

\*) Diese Färbung ist vermutlich auf eine durch Kristallisation nicht abtrennbare Verunreinigung zurückzuführen.

<sup>13)</sup> J. Harley-Mason u. F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] 1940, 1381.

sich eine Möglichkeit, über die Aminoverbindung VII zum 4-Dimethylamino-4'-benzoyl-biphenyl (VIII) zu gelangen und dieses mit 4'-Dimethylamino-biphenyl-(4)-magnesiumjodid zu I umzusetzen. Die Schwierigkeit lag auch hier bei der Methylierung, die mit Dimethylsulfat und 40-proz. Natronlauge unter Verwendung von  $\alpha$ -Methylnaphthalin als Lösungsmittel bei 160° zum größeren Teil das Monomethyllderivat und nur zum kleineren Teil das Dimethyllderivat VIII ergab<sup>14)</sup>. Die Umsetzung von VIII mit 4'-Dimethylamino-biphenyl-(4)-magnesiumjodid ergab zwar gegenüber der Synthese aus Benzoesäureester eine höhere Ausbeute an Rohprodukt, doch betrug die Ausbeute an reinem I vom Schmp. 214–216° nur 11 %. Die so erhaltene Substanz war identisch mit der aus Benzoesäureester dargestellten.

### 3. Absorptionsspektren der Farbsalze

Orientierende Versuche ergaben, daß sich I in Eisessig und eisessighaltigem Acetanhydrid\*) mit leicht gelber Farbe löst, die Lösungen färben sich in der Hitze je nach Konzentration grün bis blaugrün. II liefert in der Kälte je nach Konzentration beigefarbene bis schwach rötlichbraune Lösungen, die in der Hitze blaugrün bis blau werden. Die Farbe ist bei I gegenüber II deutlich nach Grün verschoben. Das I entsprechende Malachitgrün-carbinol löst sich schon bei Zimmertemperatur in Eisessig blau, das II entsprechende Kristall-violettcarbinol violett. Die Verschiebung blau → grün bzw. violett → blaugrün läßt vermuten, daß die Absorption der phenylhomologen Farbsalze, wie es die Verlängerung der Konjugation beim Ersatz des Benzol- durch das Biphenylsystem erwarten läßt, langwelliger liegt. Die heißen farbigen Lösungen von I und II in Eisessig werden beim Abkühlen wieder entfärbt, beim Erhitzen wieder farbig, doch läßt sich dieser Vorgang – namentlich bei verdünnteren Lösungen – nicht beliebig wiederholen, da durch das Erhitzen eine langsame Zersetzung eintritt. Diese Zersetzung wird auch durch Belichten hervorgerufen, die farbigen Verbindungen sind demnach nicht besonders stabil. Die Aufnahme der Absorptionsspektren wird dadurch erheblich erschwert. Außer Essigsäure eignet sich nur noch geschmolzene Benzoesäure für das Hervorrufen des Farbeffektes, doch tritt bei den mit diesem Lösungsmittel möglichen höheren Temperaturen noch schneller Zersetzung ein. Die Absorptionsspektren wurden deshalb bei Temperaturen bis 130° aufgenommen und als Lösungsmittel Acetanhydrid mit einem Gehalt von 20 % Eisessig verwendet<sup>15)</sup>.

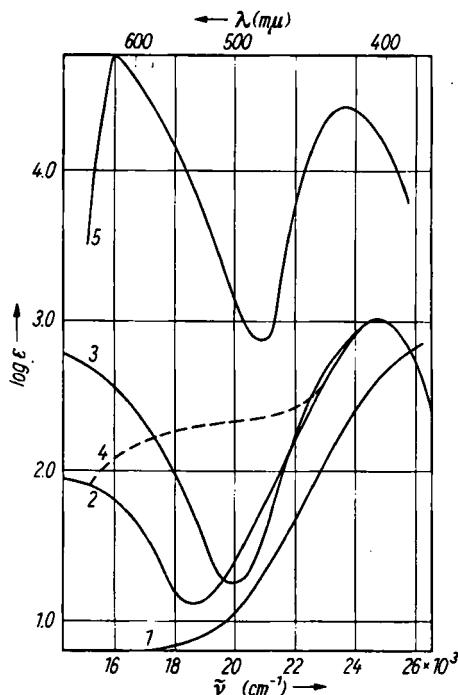
Abbild. 1 zeigt die Absorptionsspektren von I bei Zimmertemperatur, bei 100°, bei 117° und nach der Zersetzung. Das langwellige Absorptionsmaximum, das hier besonders interessiert, liegt bei etwa 700 m $\mu$  oder noch darüber, in einem Gebiet, das sich mit dem benutzten Spektrographen nicht mehr er-

<sup>14)</sup> VIII ist nach F. Klages u. H.-J. Manderla, Chem. Ber. 89, 987 [1956], aus *p*-Dimethylamino-biphenyl und Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid besser zugänglich.

<sup>15)</sup> Reines Acetanhydrid ergibt mit I und II in der Hitze keine farbigen Lösungen.

<sup>15)</sup> Lösungen in diesem Gemisch zeigten hinsichtlich der Absorptionsspektren keine Unterschiede gegenüber Lösungen in reinem Eisessig.

reichen ließ. Die Extinktion nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu, und man kann unschwer erkennen, daß die Extinktionskurve mit steigender Temperatur in ihrem Charakter der des Malachitgrüns ähnlich



Abbild. 1. Absorptionsspektren in Acetanhydrid-Eisessig (4:1).

Phenylhomologes Malachitgrün,  $3.5 \times 10^{-6} - 4.7 \times 10^{-3}$  Mol/l, 1: bei Zimmertemperatur,

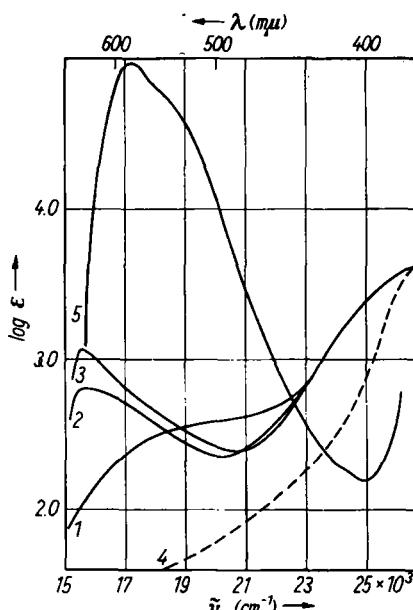
2: bei  $100^\circ$ , 3: bei  $117^\circ$ , 4: nach Zersetzung.

Malachitgrün,  $2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-4}$  Mol/l, 5: bei Zimmertemp.,  $100^\circ$ ,  $117^\circ$

wird, die in dem angewandten Temperaturbereich sich nicht verändert<sup>16)</sup>. Ganz analog liegen in der Abbild. 2 die Verhältnisse bei II, dessen Absorptionsspektren bei Zimmertemperatur, bei  $117^\circ$ , bei  $130^\circ$  und nach der Zersetzung aufgenommen wurden. Das langwellige Absorptionsmaximum liegt in diesem Falle bei  $643\text{ m}\mu$ . Die Extinktion nimmt wieder mit steigender Temperatur zu, und die Extinktionskurve wird, wenn man sie sich für noch höhere Temperaturen extrapoliert denkt, in ihrem Verlauf ähnlich der des Kristallviolets, die temperaturunabhängig ist<sup>16)</sup>.

<sup>16)</sup> Daraus folgt, daß das Malachitgrün- bzw. Kristallviolettcarinol in Eisessig bzw. Eisessig-Acetanhydrid schon bei Zimmertemperatur quantitativ das (einsäurige) Farbsalz liefert.

Nach P. Rumpf u. M. Gillois (Bull. Soc. chim. France [5] 22, 101 [1955]) soll Malachitgrün in Essigsäure nur eine einheitliche Bande im Sichtbaren bei  $\sim 620\text{ m}\mu$  zeigen. Wir können das nicht bestätigen.



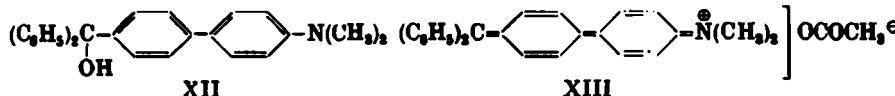
Abbild. 2. Absorptionsspektren in Acetanhydrid-Eisessig (4:1).

Phenylhomologes Kristallviolett,  $0.7 - 1.6 \times 10^{-3}$  Mol/l,1: bei Zimmertemp., 2: bei  $117^\circ$ , 3: bei  $130^\circ$ , 4: nach Zersetzung.Kristallviolett,  $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$  Mol/l,5: bei Zimmertemp.,  $117^\circ$ ,  $130^\circ$ 

Wenn man auch aus dem Charakter der Absorptionsspektren schließen kann, daß die in heißen Eisessiglösungen von I und II auftretenden intensiven Färbungen Farbsalzen dieser Carbinole zuzuordnen sind, die – wie aus dem Verhalten des Malachitgrün- und Kristallviolettcarbinols in Eisessig folgt – einsäurige Farbsalze (X bzw. XI) sein müssen, so ergibt doch die nähere Betrachtung, daß die Verhältnisse offenbar komplizierter sind. Die geringe Extinktion im langwelligen Absorptionsmaximum von X und XI ist zweifellos darin zu suchen, daß die bei den angewandten Temperaturen vorliegenden Gleichgewichte X bzw. XI nur in geringem Umfange enthalten. Doch ist die Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima – XI  $643\text{ m}\mu$  gegenüber Kristallviolett  $584\text{ m}\mu$ , X  $\sim 700\text{ m}\mu$  gegenüber Malachitgrün  $625\text{ m}\mu$  – mit  $60 - 70\text{ m}\mu$  auffallend gering, wenn man bedenkt, daß das konjugierte System in den phenylhomologen Farbstoffen wesentlich verlängert ist. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums geht bei Polymethinfarbstoffen proportional der Zahl der Doppelbindungen in der konjugierten Kette<sup>17)</sup> und beträgt z. B. bei den Cyaninfarbstoffen<sup>18)</sup> pro Doppelbindung  $75 - 115\text{ m}\mu$ . Man müßte demnach bei einem Zuwachs von 4 Doppelbindungen in dem

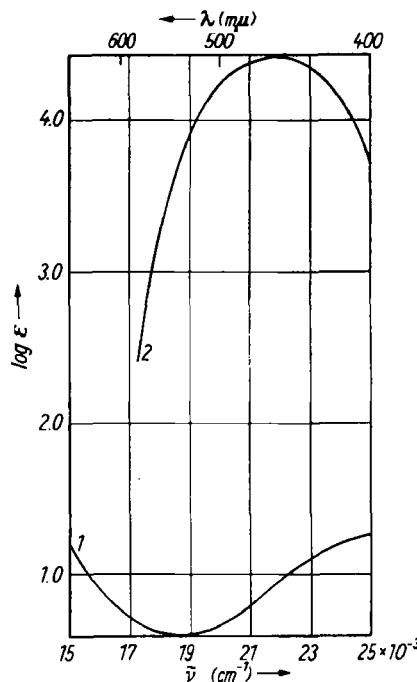
<sup>17)</sup> G. Schwarzenbach, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 46 [1941].<sup>18)</sup> W. König, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 84, 31 [1935]; W. Alt, Dissertat. Dresden 1934, S. 57, 59, 64, 72.

phenylhomologen Malachitgrün bzw. Kristallviolett mit einer Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums um rund  $400 \text{ m}\mu$  rechnen, so daß dieses bei ungefähr  $1000 \text{ m}\mu$ , also im Infrarot, liegen würde. Die bei den phenylhomologen Farbstoffen im Rot gemessenen Banden entsprächen dann in



Wirklichkeit den kurzwelligen Banden des Malachitgrüns bzw. Kristallviolets. Daß diese Zuordnung sehr wahrscheinlich ist, ergibt sich aus dem Verhalten des Diphenyl-[4'-dimethylamino-biphenyl-(4)]-carbinols (XII), das bereits von A. A. Morton und W. H. Wood<sup>19)</sup> dargestellt wurde. Die Lösung von XII in Eisessig ist farblos und färbt sich ebenfalls in der Hitze blaugrün\*) unter Bildung des Imoniumsalzes XIII.

Das Absorptionsspektrum von XIII und das des Farbsalzes aus Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol<sup>20)</sup> mit Eisessig (Abbild. 3) ergibt für letzteres eine langwellige Absorptionsbande bei  $457 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon_{\max} = 4.42$ ). Das Maximum der langwelligen Absorptionsbande von XIII ließ sich nicht mehr vermessen, es dürfte bei analoger Gestalt der Bande ungefähr bei  $850 \text{ m}\mu$  liegen. Die Verlängerung des chinoiden Systems um einen Chinonring bewirkt demnach eine Verschiebung um  $\sim 400 \text{ m}\mu$  nach langen Wellen. Die Verlängerung des benzoiden Systems um einen Benzolring hat offenbar einen viel geringeren Einfluß, denn der Übergang von XIV zu XV, bei dem aus energetischen Gründen praktisch nur die angeführte Struktur in Frage kommt, bedingt nur eine bathochromic Verschiebung von  $\sim 20 \text{ m}\mu$ \*\*). Man wird dem-



Abbild. 3. Absorptionsspektren in Eisessig  
1: Diphenyl-[4'-dimethylamino-biphenyl-(4)]-carbinol (XII) bei  $100^\circ\text{C}$ ,  
 $c = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

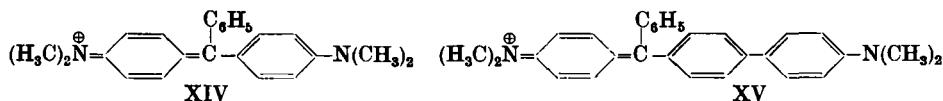
2: Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol bei Zimmertemp.,  
 $c = 4.94 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

<sup>19)</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 2902 [1939].

\*) Darauf wurden wir bei der Prüfung des Diphenyl-[4'-amino-biphenyl-(4)]-carbinols (s. die folgende Mitteil.) aufmerksam.

<sup>20)</sup> S. a. H. Walba u. G. E. K. Branch, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3343 [1951]; P. M. Heertjes, J. C. van Kerkhof u. K. A. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 748 [1943].    \*\*) Siehe Klages und Manderla I. c.<sup>14)</sup>.

nach die bei den Polymethinfarbstoffen gültige Regel nicht ohne weiteres auf die Triarylmethanfarbstoffe übertragen können, hier ist für die Lage der Absorptionsmaxima offenbar die Zahl der chinoiden Ringe entscheidend. Für das phenylhomologe Malachitgrün und Kristallviolett wäre dann ebenfalls



eine Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums um rund 400 m $\mu$  nach längeren Wellen gegenüber Malachitgrün und Kristallviolett zu erwarten, so daß es bei ungefähr 1000 m $\mu$  liegen müßte. Die bathochrome Verschiebung der kürzerwelligen Banden (Malachitgrün 424 m $\mu$   $\rightarrow$  X 700 m $\mu$ , Kristallviolett 367 m $\mu$   $\rightarrow$  XI 643 m $\mu$ ) beträgt bei dieser Zuordnung ungefähr 300 m $\mu$ . Wie dem auch sei, aus der Lage der langwelligen Absorptionsbande des Farbsalzes XIII folgt jedenfalls zwangsläufig, daß die langwelligen Absorptionsbanden von X und XI noch längerwelliger, d. h. im Infrarot liegen müssen, denn es ist wohl kaum anzunehmen, daß beim Übergang von XIII zu X bzw. XI eine hypsochrome Verschiebung auftreten würde. Den experimentellen Beweis können wir nicht erbringen, da uns die apparativen Hilfsmittel für Absorptionsmessungen im nahen Infrarot fehlen.

#### 4. Diskussion

Das phenylhomologe Kristallviolettcarbinol (II) gibt ebenso wie das phenylhomologe Malachitgrün-carbinol (I) in Essigsäure erst bei höheren Temperaturen farbige Salze, die, wie aus den Absorptionsspektren hervorgeht, einsäurige Farbsalze vom Typ der Triarylmethanfarbstoffe darstellen. Bei Zimmertemperatur sind diese Farbsalze unbeständig und erleiden Hydrolyse. Daraus folgt, daß die Tris-biphenyl-methan-Farbstoffe energiereicher sind als die entsprechenden Triphenylmethanfarbstoffe. Das wird, wie wir schon in der I. Mitteil. ausgeführt haben, verständlich, wenn man für diese Farbstoffe eine Mesomerie zwischen den möglichen chinoiden Ammoniumstrukturen X und XI annimmt, denn das Diphenochinonsystem ist energiereicher als das Benzochinonsystem<sup>21)</sup>. Die Carbeniumstruktur spielt sicher nur eine untergeordnete Rolle; würde ihr das Hauptgewicht in dem mesomeren Zustand dieser Farbstoffe zukommen, wie es die Dilthey-Wizingersche Theorie<sup>22)</sup> annimmt, so sollte man das Umgekehrte erwarten, denn Tris-biphenyl-carbinol ist stärker basisch als Triphenylcarbinol und gibt deshalb gegen Hydrolyse beständigere, d. h. energieärmere Carbeniumsalze. Tris-biphenyl-methan-Farbstoffe müßten danach noch stabiler sein als Triphenylmethanfarbstoffe, was den Tatsachen nicht entspricht. Die Ursache der Farbe bei den Triarylmethanfarbstoffen ist deshalb sicher in der Mesomerie zwi-

<sup>21)</sup> So beträgt das Normalpotential des Diphenochinons +0.954 Volt, das des Benzochinons +0.715 Volt in alkoholischer Lösung (L. F. u. M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim 1954, S. 816).

<sup>22)</sup> W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928].

schen den chinoiden Ammoniumstrukturen zu suchen<sup>23)</sup>), was aber nicht ausschließt, daß für das reaktive Verhalten die Carbeniumstruktur in manchen Fällen ausschlaggebend sein kann.

Wie das vorliegende Beispiel zeigt, ist es in geeigneten Fällen sehr wohl möglich, an Hand von experimentellen Daten zu entscheiden, welche Strukturen für einen mesomeren Zustand von Bedeutung (bzw. von Gewicht) sind und welche nicht, oder mit anderen Worten, welche Strukturen für die Beschreibung eines mesomeren Zustandes ausreichend sind.

Der Badischen Anilin- & Soda-fabrik, Ludwigshafen, Hrn. Prof. Dr. W. Reppe, den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, Hrn. Prof. Dr. O. Bayer, der Firma Riedel-de Haën AG., Seelze/Hannover, und der Knapsack-Griesheim A. G., Knapsack/Köln, danken wir ergebenst für die Überlassung einer Reihe von Chemikalien. Herr Popper dankt dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, und der Kali-Chemie A. G., Herr Berger der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir außerdem für die Überlassung der apparativen Hilfsmittel zur Aufnahme der Absorptionspektren zu Dank verbunden.

#### Beschreibung der Versuche

**Nitrierung des Bis-biphenyl-alkons (A. Duden l. c.<sup>6</sup>):** Die unter gelindem Erwärmen hergestellte rote Lösung von 13.2 g Bis-biphenyl-alkon ( $1/25$  Mol) in 80 ccm konz. Schwefelsäure versetzt man bei 5–7° langsam mit 8 ccm rauchender Salpetersäure ( $\sim 1/5$  Mol), läßt über Nacht stehen und zersetzt mit Eis und Wasser. Das gelbe Reaktionsprodukt wird mit Natriumcarbonatlösung ausgekocht, getrocknet und dann mit wenig siedendem Butanol ausgezogen. Aus dem Rückstand erhält man durch Kristallisation aus Dioxan-Wasser ein Tetranitroderivat (V) in Form von schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 223–224°, die in Äthanol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Butanol und Eisessig schwer, in Pyridin, Aceton, Acetonitril, Chloroform, Dioxan, Äthyl- und Butylacetat leicht löslich sind.

$C_{25}H_{14}O_9N_4$  (514.4) Ber. C 58.37 H 2.74 N 10.89 Gef. C 58.21 H 3.01 N 10.65

Die aus dem Butanol abgeschiedene feste und die aus der Mutterlauge der Kristallisation durch Eindampfen erhaltene ölige Substanz ergeben durch Behandlung mit heißem Eisessig bzw. Essigester Gemische des Ausgangsketons mit dem Tetranitroderivat, die sich mit Acetonitril trennen lassen. Gesamtausbeute an V: 6.2 g (30% d. Th.).

**4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)-chlorid:** Ein inniges Gemisch von 6 Tln. fein pulverisierter 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4) mit 5 Tln. zerriebenem Phosphorpentachlorid wird unter häufigem Schütteln 8 Stdn. sich selbst überlassen und dann weitere 8 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Man destilliert das entstandene Phosphoroxychlorid aus der breiigen Masse ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol-Ligroin um. Farblose Nadeln vom Schmp. 192–193° (Lit. 194°).

#### 4-Nitro-4'-benzoyl-biphenyl (VI)

**a) Aus 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)-chlorid:** 19 g Chlorid werden mit 100 ccm Benzol und 15 g wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Röhren 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man destilliert dann das Benzol ab, zersetzt den Rückstand mit Eis und Salzsäure 1:1, filtriert das Reaktionsprodukt ab, trocknet auf Ton und extrahiert mit Aceton. Die Acetonlösung wird zunächst in der Hitze mit Aktivkohle behandelt, dann mit wenig Wasser versetzt, um einen Teil der Verunreinigungen auszufallen, filtriert und schließlich mit viel Wasser versetzt. Das so abgeschiedene Keton (15 g = 68% d. Th.) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 156–157°.

<sup>23)</sup> S. dazu auch Th. Foerster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 587 [1939]; H. Kuhn, Chimia [Zürich] 4, 205 [1950].

b) Aus *p*-Nitro-biphenyl nach einer abgeänderten Vorschrift<sup>5)</sup> von P. Pfeiffer und Mitarb.<sup>6)</sup>: 100 g *p*-Nitro-biphenyl, 125 g Aluminiumchlorid und 220 g Benzoylchlorid werden unter Rühren in 400 ccm Nitrobenzol gelöst, wobei eine Erwärmung unter Rotbraunfärbung eintritt. Man erhitzt 6 Stdn. auf 100°, dann 3 Stdn. auf 150° und schließlich 5 Stdn. auf 170°, kühlt ab und gießt die schwarze Lösung in Salzsäure 1:1 ein. Das abgeschiedene Öl wird mit Wasserdampf destilliert, bis kein Nitrobenzol mehr übergeht, der zähe Rückstand noch heiß ausgegossen, da er beim Abkühlen alsbald erstarrt. Man zerkleinert die erstarrte Masse, preßt sie auf Ton ab und extrahiert das so erhaltene braune Pulver mit Aceton im Soxhlet, wobei alles bis auf eine geringe Menge Aluminiumhydroxyd in Lösung geht. Die schwarzbraune Lösung wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 75 g (50% d. Th.) rohes Keton, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton 60 g (40% d. Th.) schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 156–157° liefert.

4-Amino-4'-benzoyl-biphenyl (VII): Aus VI durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure bei 100° nach D. H. Hey und E. R. B. Jackson<sup>24)</sup>. Ausb. 73% d. Th., gelbe Blättchen vom Schmp. 143–144°, löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe.

#### 4-Dimethylamino-4'-benzoyl-biphenyl (VIII)

a) Mit Methyljodid<sup>5)</sup>: Da Methylierung von VII mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in siedendem Alkohol keinen Erfolg hatte, wurde ohne Lösungsmittel unter Druck gearbeitet. Dabei entsteht eine fast farblose halogenhaltige Verbindung, die sich beim Erhitzen unter Gelbfärbung und Abspaltung von Methyljodid zersetzt. Es hat sich demnach ein quartäres Jodid, das Trimethyl-[4'-benzoyl-biphenyl-4]-ammoniumjodid gebildet. Kristallisiert man das Produkt der thermischen Zersetzung aus Alkohol um, so erhält man VIII als gelbe Blättchen vom Schmp. 182–183°, die in Dioxan und Aceton löslich sind und von konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe aufgenommen werden.



2.7 g VII, 2.6 g trockenes Kaliumcarbonat und 47 g Methyljodid im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 180° erhitzt, Methyljodid abdestilliert, Rückstand aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, ergeben 1.2 g (27% d. Th.) quartäres Jodid, daraus 0.7 g (24% d. Th.) VIII.

2 g VII, 4 g Kaliumcarbonat und 46 g Methyljodid im Autoklaven 3 Stdn. auf 210° erhitzt und analog aufgearbeitet: 1.5 g quartäres Jodid (48% d. Th.), daraus 0.9 g (41% d. Th.) VIII.

Da die Ausbeuten jedoch schwankten und der Autoklav Korrosionserscheinungen zeigte, wurde anders verfahren.

b) Mit Dimethylsulfat: Eine Lösung von 7 g VII in 75 ccm  $\alpha$ -Methylnaphthalin wird mit 75 ccm 40-proz. Natronlauge in einem Kupferkolben unter gutem Rühren am Rückflußkühler auf 160° erhitzt und das Gemisch innerhalb von 3 Stdn. mit 50 g Dimethylsulfat tropfenweise versetzt. Nach dem Erkalten gießt man die Suspension in Wasser, läßt einen Tag stehen, saugt den entstandenen Kristallbrei ab, wäscht mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Essigester um. Man erhält so eine braunorange, kristalline Masse vom Schmp. 172°, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester orangegelbe Blättchen vom Schmp. 182–183° liefert. Ausb. 1.2 g (18% d. Th.) reines VIII.

Aus den Mutterlaugen läßt sich das 4-Methylamino-4'-benzoyl-biphenyl vom Schmp. 175° gewinnen, das nach obigem Verfahren nicht weiter methyliert werden kann. Ausb. 3.5 g (45% d. Th.).



4-Phenyl-4'-[*p*-nitro-phenyl]-benzophenon (IX): 10 g 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4)-chlorid, 6 g Biphenyl und 5.2 g Aluminiumchlorid werden in 90 ccm gereinigtem Nitrobenzol unter kräftigem Rühren je 1 Stde. auf 120°, 130° und 140° erhitzt. Man läßt erkalten, zersetzt mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf,

<sup>24)</sup> J. chem. Soc. [London] 1936, 805.

bis alles Nitrobenzol entfernt ist. Das Reaktionsprodukt wird dann kurz bei 100° getrocknet, zerkleinert, mit verd. Salzsäure ausgekocht und solange mit verd. Natriumcarbonatlösung extrahiert, bis keine 4'-Nitro-biphenyl-carbonsäure-(4) mehr in Lösung geht. Man trocknet dann wieder bei 100°, kristallisiert aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle um und erhält so grau schimmernde Blättchen vom Schmp. 258–259°. Ausb. 10 g (60% d. Th.).

$C_{25}H_{14}O_5N$  (379.4) Ber. C 79.14 H 4.52 N 3.69 Gef. C 77.84 H 4.50 N 3.70

**2,4-Dinitrophenylhydrazone:** Aus den Komponenten in siedendem Methanol mit etwas Salzsäure. Aus Acetessigester rote Nadeln vom Schmp. 288–290°.

$C_{31}H_{21}O_6N_5$  (569.5) Ber. N 12.53 Gef. N 12.48

Ohne Nitrobenzol bzw. in geschmolzenem Biphenyl als Lösungsmittel konnte IX nicht erhalten werden.

**4,4'-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-benzophenon (IVa):** 4 g IX werden nach und nach in eine auf –5° gehaltene Mischung von 170 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Eisessig eingetragen. Man gibt dann unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1.15 g Kaliumnitrat in der gleichen Mischung zu, lässt einige Stunden bei 0° stehen und zersetzt rasch mit Eis, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Der fast farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit methanol. Kalilauge und dann mit Methanol gewaschen, auf Ton getrocknet und aus *n*-Butanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. 2.5 g (55% d. Th.) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 243°.

$C_{25}H_{16}O_5N_2$  (424.4) Ber. C 70.75 H 3.80 N 6.60 Gef. C 70.39 H 4.10 N 6.68

**4-[*p*-Nitro-phenyl]-4'-[*p*-amino-phenyl]-benzophenon:** 0.33 g IVa werden in 100 ccm reinem Anisol unter Zusatz von 18 mg schon einmal benutztem Platinokatalysator aus Platinoxyd bei 70° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 5 Stdn. ist die Wasserstoffaufnahme (102 ccm bei 22° und 762 Torr, ber. für 6 H 65 ccm) beendet. Schon in der Hitze kristallisiert das Hydrierungsprodukt in goldbraunen Kristallen aus, die noch einmal aus Chlorbenzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert werden. Ausb. 0.2 g (65% d. Th.) vom Schmp. 308–310°.

$C_{25}H_{18}O_3N_2$  (394.4) Ber. C 78.13 H 4.60 N 7.10 Gef. C 78.44 H 4.75 N 6.92

#### 4,4'-Bis-[*p*-amino-phenyl]-benzophenon (IVb)

**a) Durch katalytische Hydrierung:** 1 g IVa wird in 170 ccm reinem Anisol nach Zusatz von 55 mg Platinoxyd nach Adams bei 145° unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 Stdn. sind insgesamt 460 ccm Wasserstoff bei 17° und 760 Torr aufgenommen (ber. für 12 H 380 ccm). Man filtriert heiß vom Katalysator ab, engt die Lösung i. Vak. ein und lässt abkühlen. Die auskristallisierte orangegelbe Substanz wird aus Chlorbenzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und bildet dann gelbe Kristalle vom Schmp. 252–254°. Ausb. 0.7 g (80% d. Th.).

$C_{25}H_{20}ON_2$  (364.4) Ber. C 82.39 H 5.53 N 7.69 Gef. C 82.32 H 5.57 N 7.73

**b) Durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure:** Eine Lösung von 7.5 g IVa in 450 ccm heißem Cyclohexanol wird am Rückflußkühler unter gutem Rühren bei 140 bis 150° nach und nach mit 30 g Eisenspänen<sup>25)</sup> und 200 ccm konz. Salzsäure versetzt, was einige Stunden beansprucht. Man lässt abkühlen, saugt die abgeschiedene Substanz ab, löst sie in möglichst wenig heißem Pyridin, gibt etwas Aktivkohle zu, filtriert, fällt mit Wasser und trocknet den Niederschlag auf Ton. 5.5 g rohes IVb (86% d. Th.), die aus Chlorbenzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert 3.8 g reines IVb (58% d. Th.) vom Schmp. 252–254° liefern.

**Überführung von IVb in 4,4'-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzophenon:** Man löst 0.73 g IVb in 50 ccm Dioxan, versetzt mit 180 ccm Salzsäure 1:1, kühlt auf –5° ab und gibt unter kräftigem Rühren tropfenweise eine 0.5-proz. Lösung der ber. Menge Natriumnitrit zu. Die braune, fast klare Lösung wird noch einige Stunden im Kältebad weiter gerührt, dann filtriert, mit 1 g Harnstoff und einer Lösung von 10 g Kupfer(I)-chlorid in 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Be-

<sup>25)</sup> Kleingeschnittene handelsübliche Stahlspäne für Reinigungszwecke.

endigung der Stickstoffentwicklung verdünnt man mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab, trocknet ihn auf Ton und kocht ihn mehrfach mit Benzol aus. Die vereinigten Benzolauszüge werden filtriert und auf eine Aluminiumoxyd-Säule gegeben. Das Eluat wird eingedampft und der nun weiße Rückstand aus möglichst wenig Benzol umkristallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 280–281°, die mit 4,4'-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzophenon<sup>11</sup>) identisch sind (Mischprobe!).

4,4'-[*p*-dimethylamino-phenyl]-benzophenon (III): 5.6 g IV b werden in 450 ccm Anisol gelöst und zusammen mit einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 130 ccm Wasser unter Röhren auf 150–160° erhitzt. Zu der Mischung gibt man im Laufe von ungefähr 3 Stdn. tropfenweise 75 g Dimethylsulfat, wobei sich schon nach den ersten Tropfen ein hellgefärberter Niederschlag abscheidet. Anschließend destilliert man das noch heiße Gemisch mit Wasserdampf, saugt nach der Entfernung des Anisols den gelbroten Rückstand ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Diphosphorpanoxyd. Durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol unter Zusatz von Aktivkohle erhält man 2.5 g, durch Einengen der Mutterlauge weitere 0.9 g; Gesamtausb. 3.4 g (52% d. Th.) orangegelbe Substanz, die nach häufigem Umkristallisieren aus Chlorbenzol feine orangegelbe Kristalle bildet, die ab 285° sintern und zwischen 295° und 300° schmelzen.

$C_{29}H_{28}ON_2$  (420.5) Ber. C 82.82 H 6.71 N 6.66 Gef. C 80.37 H 6.11 N 6.53

Die Substanz ist auf Grund der Analyse noch nicht rein.

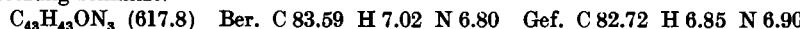
4-Jod-4'-amino-biphenyl: Zu einer siedenden Lösung von 10 g 4-Jod-4'-nitro-biphenyl in 200 ccm Cyclohexanol gibt man unter kräftigem Röhren innerhalb von 2 Stdn. in kleinen Anteilen 17.5 g feine Eisenspäne<sup>25</sup>) und 125 ccm konz. Salzsäure. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und in Pyridin gelöst. Die Pyridinlösung gießt man nach dem Filtrieren in Wasser ein, das einige Tropfen Natronlauge enthält, saugt die abgeschiedenen weißen Flocken nach 24 Stdn. ab (7.5 g = 83% d. Th.) und kristallisiert sie aus Alkohol um. Schmp. 167°.

4-Jod-4'-dimethylamino-biphenyl: In einem Kupferkolben wird eine Lösung von 7.5 g 4-Jod-4'-amino-biphenyl in 75 ccm  $\alpha$ -Methylnaphthalin mit 75 ccm 50-proz. Natronlauge zu starkem Sieden erhitzt. Dazu läßt man innerhalb 1 Stde. unter intensivem Röhren 35 ccm Dimethylsulfat zutropfen, erhitzt noch eine weitere Stunde zum Sieden, kühlt dann auf 50° ab und gießt in die gleiche Menge Wasser ein. In der Kälte scheidet sich eine fast farblose blättrige Kristallmasse ab, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Durch Abdestillieren des  $\alpha$ -Methylnaphthalins aus dem Filtrat mit Wasserdampf erhält man noch eine kleine Menge dieser Substanz (Ausb. 6.1 g = 74% d. Th.). Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 224°.

Phenyl-bis-[4'-dimethylamino-biphenyl-4]-carbinol, „Phenylhomologes Malachitgrün-carbinol“ (I): Zu einer Grignard-Lösung aus 2.5 g 4-Jod-4'-dimethylamino-biphenyl in 100 ccm Tetrahydrofuran<sup>1)</sup> gibt man unter Stickstoff in der Siedehitze langsam 2.2 g VIII in 20 ccm Tetrahydrofuran und hält noch 24 Stdn. im Sieden, dann destilliert man das Lösungsmittel weitgehend ab und gießt in Ammoniumchloridlösung ein, wobei sich gelbliche Flocken abscheiden, die nach 12 Stdn. abfiltriert werden. Man erhält so 3.3 g eines hellgelben Pulvers vom Schmp. 140–160°, das aus Toluol umkristallisiert wird. Dabei scheidet sich zuerst eine schwer lösliche, über 250° schmelzende schmutzigbraune Substanz ab (Quaterphenylderivat?), dann kommen dunkelgelbe Fraktionen vom Schmp. 170–200° (I) und schließlich eine gelbe Substanz vom Schmp. 70° (I + VIII). Die Fraktionen vom Schmp. 170–200° und 70° (zus. 2.5 g) werden noch einmal mit derselben Menge Grignard-Verbindung umgesetzt und analog aufgearbeitet. Dabei erhöht sich die Menge der Fraktionen, die I und VIII enthalten, auf 3 g. Die Fraktionen vom Schmp. 180–200° löst man in wenig Benzol und gibt die gleiche Menge Cyclohexan zu. Beim Anreiben und Kühlen scheidet sich eine honiggelbe Substanz vom Schmp. 195–200° ab, die nach wiederholter Kristallisation aus Benzol-Cyclohexan bei 218° schmilzt und deren Eisessiglösung sich in der Hitze grün färbt. Ausb. 0.4 g I (11% d. Th.).

Tris-[4'-dimethylamino-biphenyl-4]-carbinol, „Phenylhomologes Kristall-violettcarbinol“ (II): Zu einer Grignard-Lösung aus 5 g 4-Jod-4'-dimethylamino-bi-

phenyl in 50 ccm Tetrahydrofuran<sup>1)</sup> gibt man unter Stickstoff anteilweise 0.9 g fein-gepulvertes, sorgfältig getrocknetes III und spült mit trockenem Tetrahydrofuran nach, erhitzt noch 12 Stdn. unter Rühren zum Sieden, engt die Lösung ein und gießt sie dann in Ammoniumchloridlösung. Die abgeschiedene, braune ölige Substanz erstarrt bald, sie wird über  $P_2O_5$  getrocknet und mit heißem Benzol behandelt, wobei ein schwarzbrauner Rückstand bleibt. Man fällt die Benzollösung mit Cyclohexan, kristallisiert den entstandenen Niederschlag aus Benzol-Cyclohexan (2:1) um und erhält so 0.5 g einer grün-gelben feinkristallinen Substanz, die zwischen 160° und 180° unter Braunfärbung und Zersetzung schmilzt.

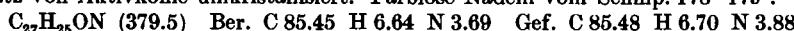


Die Substanz ist der Analyse nach noch nicht ganz rein. Sie löst sich in Schwefelsäure und Perchlorsäure mit tiefroter Farbe. Mit Eisessig erhält man in der Kälte schwach rötlichbraune Lösungen, die in der Hitze tiefblau werden und beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Färbung annehmen.

Aus der Mutterlauge erhält man mit Petroläther noch eine kleine Menge derselben Substanz.

Der schwarzbraune Rückstand von der Benzolextraktion ergibt beim Umkristallisieren aus Chlorbenzol eine graugrüne, kristalline Substanz, die um 350° schmilzt (*p,p'-Bis-dimethylamino-quaterphenyl*?).

Diphenyl-[4'-dimethylamino-biphenyl-4]-carbinol (XII) wurde nach A. A. Morton und W. H. Wood<sup>19)</sup> dargestellt, sublimiert und dann aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 178–179°.



Halochromie mit konz. Schwefelsäure in ganz verd. Lösung orangegelb, in konzentrierterer orangefarbt.

**Absorptionsspektren:** Für die Aufnahme der Spektren wurde die Methode von H. v. Halban, G. Kortüm und B. Szigeti<sup>26)</sup> angewandt, unter Verwendung eines zentralen Sektors und einer Osrambandlampe W16E, die mit konstanter Spannung brannte. Für die Messungen bei höherer Temperatur diente ein heizbares Balyrohr aus Quarz<sup>27)</sup>, durch dessen Heizmantel Dämpfe siedender Flüssigkeiten (für 100° Wasser, für 117° *n*-Butanol und für 130° Chlorbenzol) geleitet wurden. Als Lösungsmittel kamen reinster Eisessig „gegen Chromsäure resistant“ (kub. Ausdehnungskoeffizient  $107 \times 10^{-5}$  Grad<sup>-1</sup>) und Acetanhydrid mit 20% Eisessig (kub. Ausdehnungskoeffizient  $112 \times 10^{-5}$  Grad<sup>-1</sup>) zur Anwendung. Das Anhydrid wurde über eine Füllkörperkolonne destilliert und die Fraktion vom Sdp. 136–137° verwendet. Da die Farbsalze sich in der Hitze langsam zersetzen, mußten die Lösungen häufig erneuert werden. An photographischen Platten wurden verwendet: Perutz-Spektralplatte 680 „Rot“, Perutz-Platte P 22 und Perutz-Platte „Persenso“.

<sup>26)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 628 [1936].

<sup>27)</sup> W. Theilacker, G. Kortüm u. G. Friedheim, Chem. Ber. 83, 510 [1950].