

### 83. Über Kondensationen mit *Michler's Keton*<sup>1)</sup>

(Farbstoffbildungen)

von **Hans Louis Kehlstadt.**

(4. II. 44.)

Aus unserem Laboratorium sind schon früher verschiedene Arbeiten hervorgegangen<sup>2)</sup>, welche die Kondensationsprodukte von Dimethylamino-benzaldehyd mit Ketonen und ketonartigen Verbindungen näher beschreiben. Diese Körper sind deshalb für uns von Interesse, weil sie alle selbst stark gefärbt, ihre Salze dagegen farblos sind.

Bei dem von *Rupe, Collin* und *Hagenbach* dargestellten p-Dimethylamino-benzalchinaldin handelt es sich zwar um eine Substanz, welche keine Ketogruppe aufweist, jedoch stark gefärbt ist und unter bestimmten Bedingungen farblose Salze liefert. In der gleichen Arbeit wird erwähnt, dass sich auch *Michler's Keton*, ähnlich wie der p-Dimethylamino-benzaldehyd, mit Chinaldin kondensieren lasse; der so entstehende Körper bildet das Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit. Was an diesem Körper besonders interessierte, war die Anlagerung von Organometallverbindungen, welche in 1:4 Stellung erfolgen sollte, was von *H. Hagenbach* auch genau bewiesen wurde.

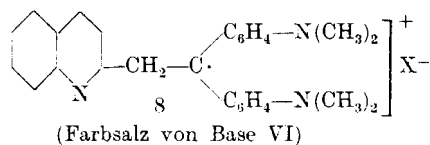
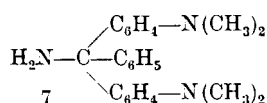
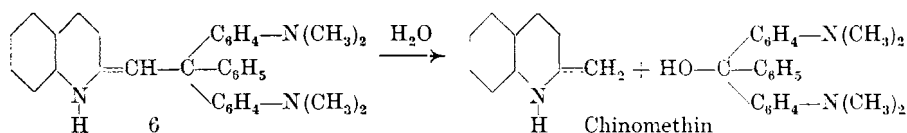
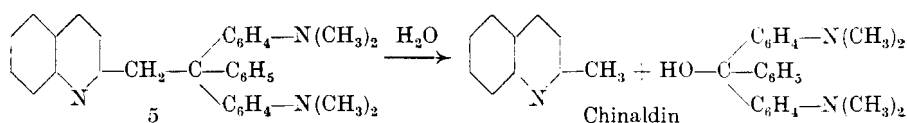
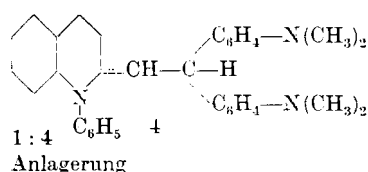
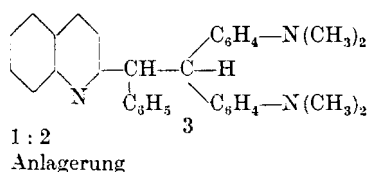
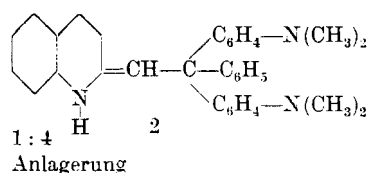
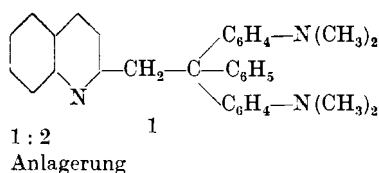
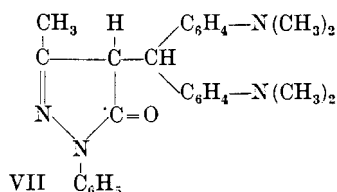
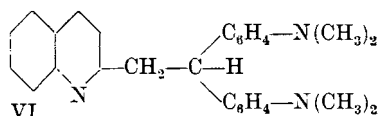
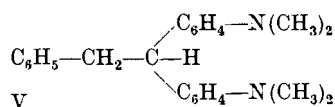
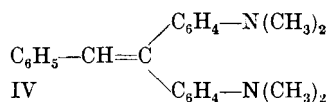
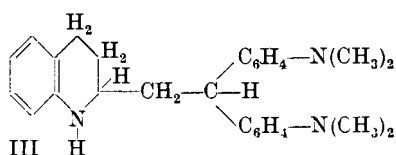
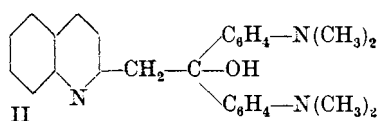
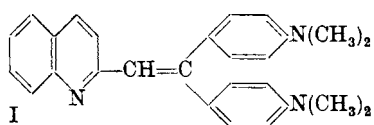
Was die Darstellungsweise unseres neuen Körpers betrifft, so zeigte es sich, dass die Kondensation in diesem Falle nicht so glatt verläuft wie mit dem Aldehyd; aus Versuchen mit Zinkchlorid als Kondensationsmittel erhielten wir ein noch stark mit *Michler's Keton* verunreinigtes Produkt, das sich trotz Umkrystallisieren und Bildung von Salzen nicht vollständig reinigen liess. Am geeignetsten erwies sich in der Folge Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel; auf diesem Wege gewonnen und mehrere Male — als freie Base und als Perchlorat — umkrystallisiert, erwies sich der Körper als rein, er entspricht Struktur I<sup>3)</sup>.

Um die Reinheit besser beurteilen zu können, wurde eine Methode ausgearbeitet, deren Prinzip in einer Reduktion mit Natriumamalgam besteht, etwa noch vorhandenes *Michler's Keton* wird dabei zu

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* und unter seiner Leitung ausgeführt worden; ich benütze gerne die Gelegenheit, ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> *H. Rupe, A. Collin* und *L. Schmiderer*, *Helv.* **14**, 1340 (1931); *H. Rupe, A. Collin* und *W. Sigg*, *Helv.* **14**, 1355 (1931); *H. Rupe, F. Pedrini* und *A. Collin*, *Helv.* **15**, 1321 (1932); *H. Rupe, A. Collin* und *H. Hagenbach*, *Helv.* **18**, 1395 (1935).

<sup>3)</sup> Wir haben auch die Kondensation von Benzophenon mit Chinaldin versucht, sie gelang jedoch nur einmal, der Körper bildet farblose Prismen vom Smp. 105—106°.



*Michler's Hydrol* reduziert und dieses verrät sich in essigsaurer Lösung durch seine intensive Blaufärbung.

Die freie Base selbst ist gelb gefärbt und verhält sich bei der Salzbildung wie der von *Rupe, Collin* und *Hagenbach* dargestellte Körper. Wir konnten ganz analog zwei Reihen von Salzen darstellen, solche, die am Py-Stickstoff Ammoniumcharakter aufweisen, sie sind stark gefärbt, und solche, die an den Dimethylaminostickstoffen 5-wertig sind, diese sind fast oder ganz farblos. Die Base selbst zieht in essigsauerm Bade mit einem kräftigen, etwas bräunlichen Rot auf tannierte Baumwolle<sup>1)</sup>.

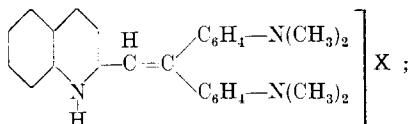
#### Einwirkung von Organometallverbindungen.

Phenylmagnesiumbromid liess sich nicht an die Base anlagern. Wir griffen deshalb zu dem im allgemeinen erheblich reaktionsfähigeren Lithiumphenyl<sup>2)</sup>. Trotzdem das Ausgangsmaterial weitestgehend gereinigt worden war, erhielten wir nach der Zersetzung mit verdünnter Säure eine deutliche Grünfärbung, ähnlich Malachitgrün, die sich beim Kochen noch vertiefte<sup>3)</sup>.

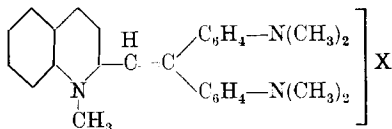
Bei dieser Anlagerung von Lithiumphenyl können im Prinzip vier verschiedene Produkte entstehen (Formeln 1, 2, 3, 4). Eine Bildung von Malachitgrün ist natürlich nur dann zu erwarten, wenn das neue Phenylradikal an das Zentral-C-Atom des ursprünglichen *Michler's Ketons* tritt. Andererseits kann sowohl Anlagerung nach 1:2 als nach 1:4 erwartet werden. Bei der Spaltung durch Wasser verläuft im ersten Falle die Gleichung wie 5, im zweiten wie 6.

Nach Analogie mit der Arbeit von *Rupe, Collin* und *Hagenbach* wäre 1:4-Addition zu erwarten. Bei 1:2-Anlagerung sollte bei der Spaltung durch Wasser Chinaldin und das Hydrol des Malachitgrüns auftreten, im andern Falle aber, bei 1:4-Anlagerung, das Hydrol und

<sup>1)</sup> Die Rotfärbung auf tannierter Baumwolle beweist, dass die Säure-Addition nach der Formel erfolgt:



die Verbindung:



wurde von *Wizinger, Bellefontaine* und *Gern* (Diss. Bonn 1935 und Diss. *Gern*, Zürich) dargestellt, sie verhält sich ganz ebenso (freundliche Privatmitteilung von Prof. *Wizinger*).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **54**, 1957, 1960 (1932); Am. Soc. **55**, 1252 (1933).

<sup>3)</sup> Nur in äusserst seltenen Fällen blieb, aus nicht bekanntem Grund, die Grünfärbung aus.

Chinomethin; Chinaldin konnten wir nie nachweisen. Es scheint festzustehen, dass bei der Anlagerung des dritten Phenylrestes sich ein System bildet, bei dem die Haftfestigkeit der Phenylkerne nicht genügt, sodass es zu einer, wenn auch nicht sehr bedeutenden, Spaltung kommt: Abspaltung von Carbinolbase des Malachitgrüns durch Hydrolyse.

Am raschesten gelangt man zu einem ganz reinen Ausgangsmaterial, wenn man Chinaldin und *Michler's* Keton vermittelt Natriumamid kondensiert. Es tritt dabei wider Erwarten keine Wasserabspaltung, sondern Anlagerung ein. Das neue Produkt, ein weisses Hydrol, ist merkwürdig beständig; es besitzt die Struktur II.

Wir haben es hier mit einem Körper zu tun, der sich von der Carbinolbase eines wahren Triphenylmethanfarbstoffes nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle einer dritten Phenylgruppe ein Chinaldinrest mit dem Zentral-C-Atom verbunden ist. Ein solcher Körper scheint nicht leicht in einen Farbstoff überzugehen: er ist stabil gegen Mineralsäuren in der Kälte, bildet sogar ein farbloses, krystallisiertes Perchlorat, ist umkrystallisierbar, dagegen führt kurzes Erwärmen mit organischen Säuren, am besten Ameisensäure, zu Wasserverlust. Dabei entsteht die Base Formel I, die in sehr reiner Form auftritt und sich wie diese gegen Lithiumphenyl verhält.

Es war uns sehr daran gelegen, die Menge des gebildeten Malachitgrüns wenn möglich quantitativ zu erfassen. Dabei zeigte sich, dass die Anlagerung von Lithiumphenyl nie vollständig verläuft; es begleiten stets erhebliche Mengen unveränderten Ausgangsmaterials den gebildeten Farbstoff.

Eine Abtrennung des Farbstoffs durch Krystallisation war nicht möglich, da der Löslichkeitsunterschied der Carbinolbase des Malachitgrüns nicht gross genug ist gegenüber den Begleitkörpern. Auch eine Verätherung der Carbinolbase<sup>1)</sup> — wir hofften so zu schwerer löslichen Produkten zu gelangen — gab kein besseres Resultat.

Jodometrische Bestimmung: Das Gemisch wird mit Zink und Salzsäure vollständig reduziert bis zur Farblosigkeit; dabei entsteht aus dem Malachitgrün die Leukobase, während Base I in das später zu beschreibende Hydrierungsprodukt III übergeht, welches farblos ist. Wird hierauf das Gemisch mit Di-benzoyl-peroxyd behandelt, so zeigt es sich, dass nur die Leukobase des Malachitgrüns oxydiert wird. Ein Überschuss von Oxydationsmittel, den wir zurück zu titrieren hofften, führte jedoch zu Überoxydation<sup>2)</sup>.

Titanometrische Bestimmung<sup>3)</sup> gibt an sich, wie aus der Literatur zu entnehmen ist, im Falle Malachitgrün keine guten Werte. Wie Versuche zeigten, werden sogar die Begleitkörper mitangegriffen, und die Methode ist somit für unseren Fall ganz unbrauchbar.

Auch weitere Versuche (Kolorimetrie, Chromatographie) führten nicht zum Ziel, bis wir in Anlehnung an eine Veröffentlichung von *Villiger* und *Kopetschni*<sup>4)</sup> eine Methode ausarbeiten konnten. Malachitgrün bildet, wenn es in Chloroform mit Ammoniakgas behandelt wird, quantitativ das entsprechende Amin (Formel 7). Beim Erwärmen mit Alkohol wird die Aminogruppe durch die Äthoxygruppe ersetzt, und eine entsprechende Menge Ammoniakgas wird frei. Dieses wird in überschüssiger Säure aufgefangen und

<sup>1)</sup> *O. Fischer*, A. **206**, 132 (1880); B. **33**, 3356 (1900).

<sup>2)</sup> *Helv.* **5**, 153 (1922).

<sup>3)</sup> *Ind. Eng. Chem.*, Okt. 1923.

<sup>4)</sup> B. **45**, 2910 (1912).

zurücktitriert. Ich konnte mich durch eigene Versuche von der Richtigkeit dieses Verfahrens überzeugen und nach einer grossen Reihe von Blindversuchen und solchen mit Lithiumphenylanlagerungen fanden wir im Mittel Werte von ca. 3% Farbstoffgehalt (siehe experimenteller Teil). Die Menge des gebildeten Farbstoffs hängt von der Dauer des Erhitzens mit Säure ab; diese Ausbeuten wurden erhalten, wenn etwa 1½ Stunden gekocht wurde.

Um über diese Dinge ins Klare zu kommen, wurde eine optische qualitative Methode benutzt. Wir verwendeten dazu das *Zeiss'sche* Stufenphotometer nach *Pulfrich*<sup>1)</sup>. Dieser Apparat erlaubt es, die Durchlässigkeit bzw. die Extinktion einer gefärbten Lösung in verschiedenen Spektralgebieten zu erfassen. Unsere Messungen führten wir, der Einfachheit halber, ohne genaue  $p_H$ -Bestimmung durch. Ihre Ergebnisse sind daher lediglich als orientierend aufzufassen. Bei unseren Kurvenbildern wurde, wie üblich, auf der Ordinate der Logarithmus der Extinktion aufgetragen, auf der Abszisse die Wellenlänge in  $m\mu$ . Die Bilder geben also die sogenannte typische Farbkurve der betreffenden gefärbten Lösung wieder, die unabhängig von Schichtdicke und Konzentration ist.

Kurvenbild A zeigt die gelbe Ausgangsbasis in Alkohol (also ohne Salzbildung) und in Eisessig (mit Salzbildung). Wie man sieht, ist die freie Base I durchlässig für Rot und Gelb; dieser Bereich verengert sich jedoch sehr in Eisessig und beschränkt sich nach der Salzbildung fast selektiv auf Rot. Sobald aber eine Beimischung von Malachitgrün vorhanden ist, entsteht sofort die ausserordentlich typische Kurve dieses Farbstoffes. Bei Kurve B 1 und 2 sieht man den Einfluss des Lithiumphenyls sofort, indem eben die charakteristische Kurve des Malachitgrüns entsteht. Kurve C 2 zeigt uns die Wirkung einer Beimischung von 10% Malachitgrün zu Base I und das Kurvenbild C 1 Malachitgrün allein (in Wasser) mit dem typischen Absorptionsmaximum bei 612,5  $m\mu$  und den Durchlässigkeitmaxima für Rot und Grün. Durch die optische Untersuchung wird der chemische Befund also weitgehend bestätigt. Ein ganz analoges Bild wie Kurve A 2 ergibt auch der Körper, welcher aus *Michler's* Keton und Chinaldin durch Einwirkung von Natriumamid entsteht, wenn er in Eisessig gemessen wird, was besagt, dass Wasser abgespalten wurde und sich dabei Base I gebildet hat.

#### Hydrierung der Base I.

Unter Druck und bei erhöhter Temperatur mit Nickelkatalysator lässt sich Base I glatt hydrieren. Wie die Analyse besagt, werden 6 Atome Wasserstoff aufgenommen und der Chinaldinkern ist, wie erwartet werden konnte, vollständig hydriert. Das farblose Produkt (Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan) entspricht Formel III.

<sup>1)</sup> Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. W. Kuhn und Herrn Prof. F. Bürki, welche mir erlaubten, die optischen Messungen im physikalisch-chemischen Institut auszuführen, meinen bleibenden Dank aussprechen.

Die Verbindung liefert farblose Salze und reagiert mit Bromessigester; als sekundäre Base bildet sie ein Nitrosamin und reagiert mit Benzoylchlorid. Dagegen gelang es nicht, sie zu acetylieren.

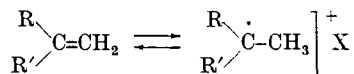
Dieses Hydrierungsprodukt kann als Leukobase eines triphenylmethanähnlichen Farbstoffs aufgefasst werden, indem der eine Rest durch einen Tetrahydro-chinaldinkern ersetzt ist, ferner auch als Hydrierungsprodukt der Base von *Humphries* (siehe diese). Wir oxydierten es deshalb mit Bleidioxyd oder Chloranil (Kurve D). Das resultierende Produkt, obwohl stark grünblau gefärbt in essigsaurer Lösung, hat keinen Farbstoffcharakter mehr. Wir konnten übrigens während der ganzen Arbeit beobachten, dass die Oxydation mit Bleidioxyd einerseits, mit Chloranil anderseits, häufig verschiedene Farbnuancen liefert.

Vor längerer Zeit hat *Busignies*<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf *Michler's* Keton ein Hydrol dargestellt, das jedoch spontan Wasser verlor und überging in Körper Formel IV. Wir können seine Angaben bestätigen; der Körper ist strohgelb und zeigt in Alkohol schwach zunehmende Absorption gegen die kurzen Lichtwellenlängen (Kurve E 1). Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Eisessig: es entsteht eine tief blaugrüne Lösung, die sich auf Zusatz von Mineralsäure entfärbt. Ebenso ist die Färbung in Ameisensäure nur ganz schwach in der Wärme, woraus hervorgeht, dass die Bildung dieser gefärbten Lösungen von einem ganz bestimmten  $p_H$  abhängt, welches gerade im Eisessig herrscht. Auf Zusatz von Wasser oder Sodalösung erhält man die unveränderte Base zurück, während Spuren von Oxydationsmitteln die Färbung in Eisessig ausserordentlich vertiefen<sup>2)</sup>. Die blaugrüne Lösung der nicht oxydierten Base in Eisessig wurde optisch untersucht (Kurve E 2): ihre typische Farbkurve ist fast analog der von Malachitgrün, nur die Durchlässigkeit bei den kurzen Wellenlängen ist etwas schwächer ausgeprägt<sup>3)</sup>. Die

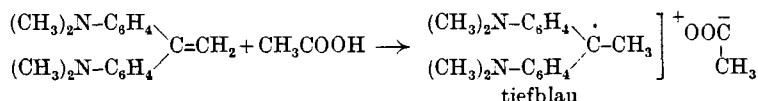
<sup>1)</sup> C.r. **149**, 348 (1909); C. *Hell*, B. **37**, 455 (1904).

<sup>2)</sup> Siehe auch: *Madelung* und *Völker*, J. pr. [2] **115**, 24 (1927).

<sup>3)</sup> Dass die Base von *Busignies* sich mit organischen Säuren zu Farbsalzen verbindet, die in der Absorptionskurve eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Malachitgrün besitzen, passt durchaus in den Rahmen der Erfahrungen, welche *Wizinger* und seine Mitarbeiter bei den Säureadditionsprodukten an Diaryläthylene und ihre  $\beta$ -Substitutionsprodukte machten. Diaryläthylene lagern Säuren zu Farbsalzen an (Diphenylfarbstoffen) bis zu einem bestimmten Gleichgewicht



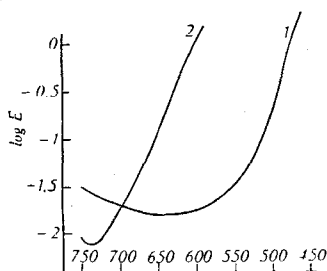
dessen Lage von der Natur der Reste R und R' abhängt, und von der Stärke der Säure, z. B.:



Salze der Base IV, welche wir isolieren konnten, sind farblos oder gelb<sup>1)</sup>.

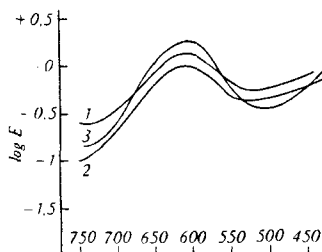
Auch die Base von *Busignies* lässt sich katalytisch, unter Druck, hydrieren zu einem farblosen Körper: Formel V<sup>2)</sup>). Diesen Körper kann man als Leukobase eines Homo-Malachitgrüns auffassen. In Eisessig löst er sich anfänglich farblos auf, die Lösung wird aber bald hell grünblau, Kurve E 3<sup>3)</sup>); ganz ähnlich verhält sich auch die Leukobase des Malachitgrüns, nur wird die Färbung intensiver. Die grünblaue Lösung in Eisessig färbt tannierte Baumwolle oder Wolle kaum an.

Die optische Untersuchung nach der Oxydation, Kurve F, ergab ein Bild, das mit dem des Malachitgrüns weitgehend übereinstimmt. Die übrigen Salze dieses Hydrierungsproduktes sind farblos, werden aber beim Stehen an der Luft bald grün.



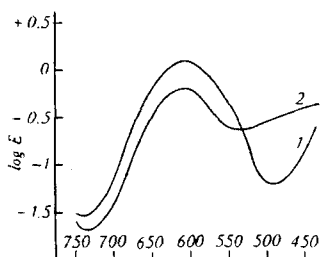
Kurve A.

- 1 Base I in Alkohol.
- 2 Base I in Eisessig.



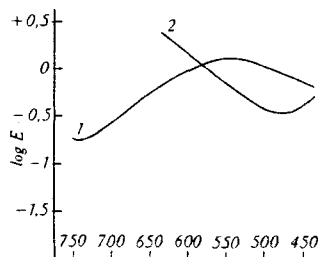
Kurve B.

- 1 Base I (AlCl<sub>3</sub>) mit Li-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.
- 2 Base I (aus Base II darg.) mit Li-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.
- 3 Base IV mit Li-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



Kurve C.

- 1 Malachitgrün.
- 2 Malachitgrün u. Base I, 1:10.



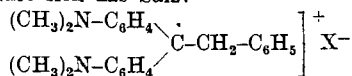
Kurve D.

- 1 Base III (hydr. Base I) oxydiert mit Chloranil.
- 2 Base III oxydiert mit PbO<sub>2</sub>.

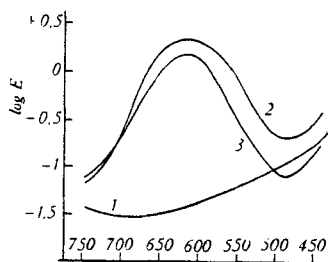
<sup>1)</sup> Wir haben auch die Base von *Busignies* mit Lithiumphenyl behandelt. Es tritt ebenfalls Grünfärbung auf wie bei Base I, die Versuche wurden aber noch nicht weitergeführt (vgl. Kurve B 3).

<sup>2)</sup> C.r. 149, 348 (1909).

<sup>3)</sup> Wahrscheinlich bildet sich das Salz:

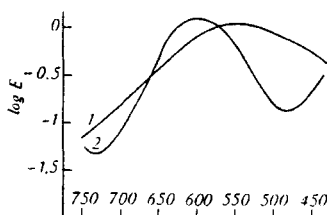


das wie Malachitgrün gefärbt ist.



Kurve E.

- 1 Base IV in Alkohol.
- 2 Base IV in Eisessig.
- 3 Base V (hydr. Base IV) in Eisessig.



Kurve F.

- 1 Base V (hydr. Base IV) oxydiert mit Chloranil.
- 2 Base V oxydiert mit PbO<sub>2</sub>.

Vor einer Reihe von Jahren hat *Humphries Michler's* Hydrol mit Chinaldin in Eisessig kondensiert<sup>1)</sup> und erhielt den Körper VI. Wir haben auch diese Arbeit wiederholt und können seine Angaben bestätigen. Diese Base unterscheidet sich von dem Hydrierungsprodukt der Base I nur dadurch, dass der Chinaldinkern nicht hydriert ist. Wir konnten ihn aber leicht durch Nickel-Hydrierung in das 4-Hydroprodukt verwandeln, das sich als vollkommen identisch mit dem Hydrierungsprodukt der Base I erwies (nachgewiesen durch die Benzoylderivate und Pikrate).

Der Körper ist schwach grüngelb (Kurve G), seine Salze sind farblos. Bei der Darstellung dieser Salze konnten wir beobachten, dass bei grosser Verdünnung der Mineralsäure, und mit organischen Säuren, ohne weiteres braunrot gefärbte Lösungen auftreten. Es gelang aber nur in einem Falle, eine solche gefärbte Verbindung zu isolieren, und zwar ein Formiat. Es krystallisiert in Prismen und ist braunrot gefärbt. Beim Liegen an der Luft zersetzt es sich unter Entfärbung und Rückbildung der freien Base.

Bei der Oxydation mit Bleidioxyd liefert die Base von *Humphries* in Übereinstimmung mit seiner Beobachtung einen schönen Farbstoff, der tannierte Baumwolle lebhaft fuchsinrot anfärbt. Es ist interessant, wie der Ersatz der Phenylgruppe durch den Chinaldinrest die grüne Farbe des Malachitgrüntypus in ein kräftiges Fuchsinrot verwandelt (Kurve J).

Wird die fuchsinrote Lösung des Farbstoffs mit Alkalien gefällt, so sollte ein Produkt entstehen, welches identisch ist mit dem vermittelst Natriumamid erhaltenen Kondensationsprodukt II aus *Michler's* Keton und Chinaldin, das leicht Wasser verlor und überging in Base I. Wir haben spezielle Versuche unternommen in dieser Richtung und reine Produkte der Base nach *Humphries* oxydiert.

<sup>1)</sup> J. E. *Humphries*, Soc. 1926, 374.



Die Oxydation wurde mit Bleidioxyd von bekanntem, jodometrisch festgestelltem Gehalt ausgeführt. Wird die so erhaltene Farbstofflösung mit Alkalien gefällt, so resultiert wider Erwarten ein dunkler Niederschlag, der auch beim Kochen mit Ameisensäure sich nicht verändert.

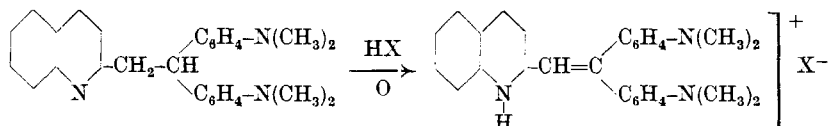
Bei der Oxydation hätte entweder Base I entstehen müssen, die bräunlich-rot auf tannierte Baumwolle zieht, oder ein Farbsalz<sup>1)</sup> (Formeln 1 und 8).

Die Konstitution der Base von *Humphries* dürfte gesichert sein, da sie bei der Hydrierung in das Reduktionsprodukt der Base I übergeht (III), und wie dieses bei der Oxydation in Eisessig stark grünblau wird.

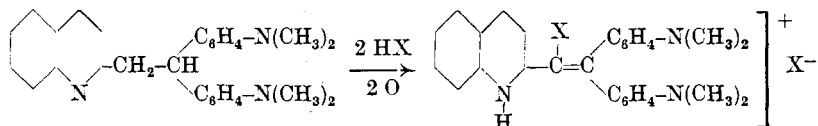
Zwischen dem Verhalten der Base I und ihren Salzen und dem der *Humphries*'schen Base besteht also ein Widerspruch, da die Konstitution beider Basen sicher sein dürfte. Es ist immerhin möglich, dass das fuchsinrot färbende Salz der *Humphries*'schen Base ein wirkliches Farbsalz ist. Wir verweisen ausdrücklich auf die beiden Farbkurven: Base I in Eisessig (Kurve A), und Base von *Humphries* oxydiert (Kurve J), die vollständig verschieden sind!

Kondensiert man *Michler's* Hydrol und Phenyl-methyl-pyrazolon in Eisessig<sup>2)</sup>, so entsteht ein farbloser Körper, der zweifellos Struktur VII aufweist. Bei der Oxydation wird er wahrscheinlich gespalten. Mit Chloranil entsteht eine rote Farbstofflösung, mit Bleidioxyd eine undeutlich blaue Lösung. Beide ergeben bei der Ausfärbung auf tannierte Baumwolle ein Blau, das demjenigen von *Michler's* Hydrol ähnelt (Kurven H und K).

<sup>1)</sup> Hier wäre die Bildung des roten Säure-Additionsproduktes der Base I zu erwarten gewesen:

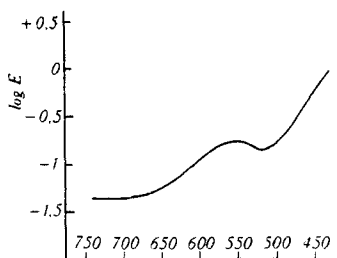


Da dies aber nicht der Fall ist, so ist vielleicht eine Substitution an der Methingruppe eingetreten, im Sinne des folgenden Formelbildes:

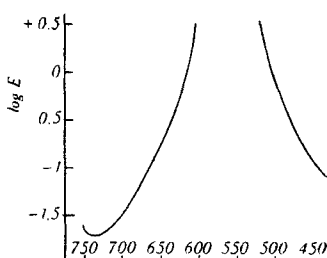


Dieser Reaktionsverlauf ist noch nicht bewiesen, doch muss eine derartige Substitution durch  $\text{---OCOCH}_3$ ,  $\text{---Cl}$ ,  $\text{---Br}$ ,  $\text{---CN}$  nach den Erfahrungen in der Methingruppe tatsächlich eine Farbvertiefung zur Folge haben (freundliche Privatmitteilung von Prof. *Wizinger*). Betr. Oxydation der Base I siehe exper. Teil, S. 696.

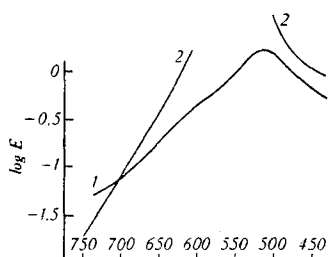
<sup>2)</sup> *Dickhaus*, Diss. Bonn 1938.



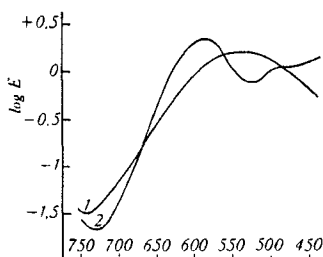
Kurve G.  
Base VI in Alkohol.



Kurve H.  
Michler's Hydrol in Eisessig.



Kurve J.  
1 Base VI oxydiert mit Chloranil.  
2 Base VI oxydiert mit  $\text{PbO}_2$ .



Kurve K.  
1 Base VII oxydiert mit Chloranil.  
2 Base VII oxydiert mit  $\text{PbO}_2$ .

## Experimenteller Teil.

### Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinolyl-äthylen, Base I.

Molare Mengen Michler's Keton, Chinaldin (1,1 Mol) und reines Aluminiumchlorid werden im Ölbad zusammen geschmolzen. Das gepulverte Aluminiumchlorid wird in kleinen Anteilen bei  $80^\circ$  zugegeben (Steigrohr!), erst dann die Temperatur auf  $170^\circ$  gesteigert und unter gelegentlichem Rühren 2 Stunden konstant gehalten. Die erkaltete Schmelze wird in warmer verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der eisgeköhlten Lösung wird die Base mit überschüssiger Natronlauge gefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wird aus Alkohol krystallisiert, dann in warmer 30-proz. Überchlorsäure suspendiert. Nach vollständiger Lösung krystallisiert beim Erkalten das gelblichgefärbte Perchlorat aus; dieses wird noch 3 mal aus überchlorsaurem Wasser umkrystallisiert (so viel 60-proz. Überchlorsäure dem Wasser zusetzen, dass die durch Hydrolyse entstehende Rotfärbung verschwindet). Das abfiltrierte Perchlorat wird mit Ammoniakwasser zerlegt und die freie Base in Chloroform aufgenommen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird 2 mal aus Alkohol krystallisiert.

Die reine Base bildet gelbe Prismen vom Smp.  $178-179^\circ$ . Sie ist leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, schwer löslich in Äther (statt aus Alkohol kann sie auch aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol 1:3 krystallisiert werden). Wenn sie nach obenstehenden Angaben gereinigt wurde, beträgt die Ausbeute an reiner Substanz ca. 25%. Die Base fluoresziert grün in wässriger Suspension (alkoholische Lösung in viel Wasser eintropfen). Die freie Base ist photoempfindlich; durch Bestrahlen mit Sonnenlicht färbt sie sich orange.

40,2 mg Subst. gaben 0,1221 g  $\text{CO}_2$  und 0,0236 g  $\text{H}_2\text{O}$

1,874 mg Subst. gaben 0,176  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $21,5^\circ$ , 739 mm)

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3$  Ber. C 82,40 H 6,92 N 10,69%

Gef. „ 82,84 „ 6,57 „ 10,66%

Bei wiederholten Verbrennungen gab die Substanz keine ganz einheitlichen Analysenresultate; die Zahlen schwanken um einen mittleren Wert, der mit der Theorie gut übereinstimmt.

Wird statt Aluminiumchlorid Zinkchlorid zur Kondensation benützt, so resultiert ein bedeutend unreineres Rohprodukt, das erhebliche Mengen *Michler's* Keton enthält. Ebenso ergaben Versuche mit verschiedenen anderen Kondensationsmitteln keine besseren Resultate, führten sogar in einzelnen Fällen zu gänzlicher Verschmierung.

Prüfung auf Abwesenheit von *Michler's* Keton. 0,1 g Base werden in der Wärme in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Natriumamalgam wird die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie auf Zugabe von Eisessig keine Rotfärbung oder Violettfärbung mehr zeigt (Farbe des Acetates der Base I). Dies erfordert etwa 20 Stunden. Die jetzt farblose Lösung ergibt nach Zugabe von Eisessig sofort Blaufärbung, sofern noch Keton vorhanden war. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei 0,0001%, wie an einer mit Amalgam reduzierten und sukzessive verdünnten Lösung von *Michler's* Keton festgestellt wurde.

Perchlorat. Base I wird warm in wenig 60-proz. Überchlorsäure gelöst und die Lösung mit 20-proz. Überchlorsäure verdünnt. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert das gelbliche Triperchlorat aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Beim raschen Erhitzen verpufft es; seine saure Lösung hydrolysiert sich auf Zusatz von Wasser sofort und wird tiefrot.

7,145 mg Subst. gaben 4,411 mg AgCl  
 $C_{27}H_{30}O_{12}N_3Cl_3$  Ber. Cl 15,32 Gef. 15,27%

Wird die Base in heissem Alkohol gelöst und die Lösung nur mit so viel Überchlorsäure versetzt, bis sie tiefrot ist, so krystallisiert ein rotes Monoperchlorat aus in derben, metallisch glänzenden Krystallen vom Smp. 238°.

6,858 mg Subst. gaben 1,999 mg AgCl  
 $C_{27}H_{28}O_4N_3Cl$  Ber. Cl 7,18 Gef. Cl 7,21%

Pikrat. Aus Lösungen von 0,6 g Pikrinsäure und 1 g Base in heissem Alkohol krystallisiert beim Erkalten ein Pikrat in metallischen, dunklen Krystallen vom Smp. 200° (unter Zersetzung). Auf analoge Weise lässt sich ein Styphnat gewinnen.

4,108 mg Subst. gaben 0,491 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16° 738 mm)  
 $C_{33}H_{30}O_7N_8$  Ber. N 13,50 Gef. N 13,71%

Hydrochlorid. Die Lösung der Base in viel absolutem Äther oder Benzol wird mit ätherischer Salzsäure versetzt im Überschuss. Es entsteht ein fast farbloser Niederschlag, der, unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt, kurze Zeit im Exsikkator haltbar ist, sich aber rasch rot färbt.

Wird nur so viel ätherische Salzsäure zugegeben, bis die Lösung tiefrot ist, so krystallisiert ein dunkelrotes Hydrochlorid als krystallines Pulver aus. Es ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 210°.

Jodmethylat. Die Base wird im 6-fachen der berechneten Menge Methyljodid unter Zusatz von absolutem Methylalkohol gelöst. Nach 6 Stunden im Einschlussrohr im Wasserbad krystallisiert beim Erkalten der Rohrinhalt, doch bestehen daneben verschmierte Anteile; der ganze Rohrinhalt wird deshalb auf Ton gestrichen und in einen Exsikkator gebracht, der etwas Methylalkohol enthält. Das Produkt krystallisiert darauf vorzüglich aus Alkohol. Es bildet wasserlösliche orangefarbene Krystalle vom Zersetzungspunkt 170°, bei längerem Aufbewahren verfärben sie sich. Beim Umkrystallisieren blieb eine sehr geringe Menge eines schwerlöslichen Körpers zurück, der unter dem Mikroskop feine rote Krystallnadeln zeigt.

Hexacyanoferrat(II). Die Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz versetzt. Das ausfallende Hexacyanoferrat bildet violette, mikroskopische Krystallnadeln, die sich beim Trocknen in gelinder Wärme unter Blausäuregeruch teilweise zersetzen. Der Niederschlag bildet sich schon aus sehr verdünnten Lösungen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 190, 184 (1878).

Dimethylsulfat-Addukt. Wird die Base mit dem 4-fachen der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, so färbt sich die Lösung anfänglich dunkel und wird beim längeren Erhitzen gelb. Zum Schluss wird zum Sieden erhitzt, worauf sich beim Erkalten unter Reiben mit dem Glasstab hellgelbe Krystalle absetzen. Sie sind äusserst zerfliesslich. Wird nur wenig Dimethylsulfat angewendet, so gelingt es, ein in violetten Nadelchen krystallisierendes Addukt darzustellen.

Wird die essigsäure Lösung der Base mit Bleitetraacetat versetzt, so färbt sie sich zuerst violett, dann schmutzig grün. Von der violetten Lösung wird tannierte Baumwolle angefärbt.

#### Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-carbinol, Base II.

In einem weiten, starkwandigen Reagensglas werden 12 g *Michler's* Keton, 10,5 cm<sup>3</sup> Chinaldin und 4,5 g Natriumamid, das unter Benzol gepulvert und in ca. 10 cm<sup>3</sup> Benzol aufgeschlemmt wurde, im Ölbad zusammen geschmolzen. Dabei ist fortgesetztes Rühren erforderlich. Nach dem Entweichen des Benzols verdickt sich die Masse unter Dunkel-färbung und erstarrt bald vollständig. Die Temperatur des Ölbadessoll 140–150° betragen; die Dauer der Operation beläuft sich auf 5–10 Minuten. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit einem Spatel zerdrückt und vorsichtig mit kleinen Portionen Wasser versetzt zur Zerstörung der Reste des Natriumamids. Das hellgelbe, pulverige Produkt wird scharf abgesogen und getrocknet. Nach Krystallisation aus Benzol bildet es seidige, farblose Nadelchen vom Smp. 187° unter Gelbfärbung. Ausbeute 60%. Schwer löslich in Alkohol (0,1 g in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol beim Siedepunkt).

29,7 mg Subst. gaben 0,0859 g CO<sub>2</sub> und 0,0188 g H<sub>2</sub>O  
 3,436 mg Subst. gaben 0,305 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22° 739 mm)  
 0,3371 g Subst. gaben 22,8 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (21,5° 724 mm)  
 C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 78,82 H 7,11 N 10,21% CH<sub>4</sub> 18,39 cm<sup>3</sup>  
 Gef. „ 78,88 „ 7,08 „ 9,99% „ 20,17 cm<sup>3</sup>

Es ist nicht ratsam, grössere Ansätze auszuführen als angegeben, da die intensive Durchmischung während der kurzen Reaktionszeit sehr wesentlich ist. Auch Annetzmittel (Cumol, Xylol) gaben keine günstigere Ausbeute. Wurde länger erhitzt, so erhielten wir bisweilen neben dem gewünschten Produkt einen gelben Körper, der sich durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol auszeichnete und den Smp. 205–208° aufweist. Er wurde nicht näher untersucht.

Perchlorat. Die Substanz wird kalt in 60-proz. Überchlorsäure gelöst. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Salz in derben, fast farblosen Krystallen, die abgesaugt und mit perchlorsaurem Wasser gewaschen werden; Trocknen im Exsikkator. Beim raschen Erhitzen verpuffen die Krystalle heftig; Smp. (unscharf) 180°.

8,509 mg Subst. gaben 0,425 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15° 738 mm)  
 C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. N 5,89 Gef. N 5,75%

#### Entwässerung des Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-carbinols (Darstellung der Base I).

Beim blossen Erhitzen, mit Mineral- oder organischen Säuren in der Wärme, verliert Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-carbinol Wasser und geht in Base I über. Wir verfahren folgendermassen: Das reine Produkt wird in Ameisensäure gelöst und im Schliffkolben unter Rückfluss erhitzt, bis die Lösung eine tiefrote Farbe aufweist. Nach dem Abkühlen wird mit Alkali gefällt, die Base abfiltriert und aus Alkohol krystallisiert, Smp. 178–179°. Das so erhaltene Produkt ist identisch mit Base I (Nachweis: Misch-Schmelzpunkt, Perchlorate, Verhalten gegen Lithiumphenyl, Hydrierung).

Ein Versuch, den nicht entwässerten Körper mit Benzoylchlorid<sup>1)</sup> zu behandeln, führte nach 2 Tagen zu Wasserabspaltung; ein weiterer Versuch mit Benzoylchlorid und Sodazusatz am Rückfluss ergab das gleiche Resultat. Dasselbe tritt ein, wenn der Körper

<sup>1)</sup> B. 27, 3182 (1894).

mit Methyljodid und Silberoxyd<sup>1)</sup> behandelt wird. Diazomethan in organischen Lösungsmitteln wirkt überhaupt nicht ein. Der Körper reagiert auch nicht mit Ammoniakgas<sup>2)</sup>).

#### Verhalten der Base I gegen Lithiumphenyl.

Zu einer aus 2 g Lithium und 1,6 cm<sup>3</sup> Brombenzol in absolutem Äther unter Stickstoff bereiteten Lösung von Lithiumphenyl<sup>3)</sup> wird die Lösung von 0,75 g Base I in absolutem Benzol zugegeben. Nach 2 Stunden Kochen auf dem Wasserbad (im Stickstoffstrom) wird die Lösung abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt; dabei färbt sie sich stark grün. Nach Abtrennung vom wässrigen Teil wird das Benzol-Äthergemisch noch mehrfach mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt und die wässrigen Teile vereinigt. Dann wird kurz gekocht, dabei entweichen Reste von organischen Lösungsmitteln. Ausfällen des Basengemisches mit Natronlauge, Abfiltrieren, Trocknen und in Äther aufnehmen. Von den Rückständen (Lithiumverbindungen) wird abfiltriert. Die Ätherlösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein lockeres, gelbes Pulver hinterbleibt, das den Farbstoff als Carbinol enthält. Dieses wird mit reiner Salzsäure zur Trockne abgeraucht, um das Farbsalz zu bilden. Die trockene Substanz wird in Chloroform aufgenommen und trockenes Ammoniakgas eingeleitet bis zur Entfärbung. Vom ausfallenden Ammoniumchlorid wird abfiltriert und dieses mit etwas Chloroform ausgewaschen. Dann wird im Vakuum das Chloroform vorsichtig verjagt; der Rückstand bildet eine feste Masse, die so lange im Vakuum aufbewahrt oder im Vakuum erwärmt wird, bis feuchtes Lackmuspapier kaum mehr merklich beim direkten Auflegen gebläut wird. Selbst nach langem Aufbewahren gibt die Substanz noch Spuren von Ammoniak ab, die vernachlässigt werden müssen. Die so gewonnene Substanz wird direkt zur Analyse eingewogen.

#### Quantitative Bestimmung des Malachitgrüns.

Die hierzu erforderliche Apparatur besteht aus einem 200 cm<sup>3</sup> fassenden *Claisen*-Kolben, dessen Hals mit *Raschig*-Ringern beschickt ist, um ein Überspritzen von Flüssigkeit zu verhindern. Das absteigende Rohr des Kolbens trägt einen kleinen Kühler und ist mit einem kurzen Schlauchstück an die Birne einer *Volhard*'schen Vorlage angeschlossen.

In den Kolben werden 1–2 g Substanz eingewogen und in Alkohol gelöst. Die Vorlage wird mit einem ausreichenden, gemessenen Volumen 0,1-n. Schwefelsäure beschickt. Dann wird vorsichtig (Mikrobrenner) ca. 45 Minuten erhitzt; dabei destilliert fast aller Alkohol in die Vorlage. Sind für die Titration der unverbrauchten Säure, die mit 0,1-n. Natronlauge und Methylorange ausgeführt wird, Vergleichsproben für den Farbumschlag vorhanden, so lässt sich dieser auch in grösserem Volumen erfassen. 28,9 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Schwefelsäure entsprechen 1 g Amin der Malachitgrün-Carbinolbase (Tetramethyldiamino-triphenylamin).

Um die Richtigkeit der Methode für unseren Fall zu prüfen, wurden je 1 g Amin der Farbbase und 0,5 g Base I der Bestimmung unterworfen. Zwei Bestimmungen ergaben 28,4 bzw. 28,9 cm<sup>3</sup> verbrauchte Säure. Base I erwies sich als vollkommen indifferent gegen Ammoniakgas.

Beispiele von Farbstoffbestimmungen (zu den Analysen wurden verschiedene Produkte der Anlagerung von Lithiumphenyl verwendet):

- 2,0 g Subst. verbrauchten 1,60 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; also  
1,6 : 28,9 = 0,055 g Amin, entspr. **2,75%** Malachitgrün-Carbinol
- 2,0 g Subst. verbrauchten 1,70 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; also  
1,7 : 28,9 = 0,059 g Amin, entspr. **2,9%**
- 1,1 g Subst. verbrauchten 2,20 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; also  
2,2 : 28,9 = 0,076 g Amin, entspr. **6,9%**

Wird der Kolbenrückstand von einer solchen Operation wieder mit etwas reiner Salzsäure (um aus dem gebildeten Äthyläther den Farbstoff zurückzubilden) zur Trockne

<sup>1)</sup> Soc. **75**, 157 (1899).

<sup>2)</sup> B. **45**, 2910 (1912).

<sup>3)</sup> Am. Soc. **54**, 1957, 1960 (1932); **55**, 1252 (1933).

eingedampft und, in Chloroform gelöst, mit Ammoniakgas behandelt, dann wie oben weiter zur Analyse vorbereitet, so ergeben sich steigende Werte an Farbstoffgehalt. So lieferte eine Substanz mit anfänglich 2,5% Gehalt an Malachitgrün nachher 7,2%, nach einer zweiten Wiederholung 9,8%.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan, Formel III  
(Hydrierung der Base I).

22 g Base I werden in 300 cm<sup>3</sup> Essigester, 150 cm<sup>3</sup> Alkohol und 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und 25 g Nickelkatalysator zugegeben. 120 Atm. Wasserstoffdruck, Temperatur 70–80° während 32 Stunden; dann über Nacht abgekühlt unter weiterem Schütteln. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Katalysators krystallisiert das Hydrierungsprodukt aus dem Filtrat aus, evtl. wird vorher etwas eingengt. Umkrystallisieren aus Alkohol; die Substanz bildet farblose Prismen vom Smp. 106–107°. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin. Die Ausbeute beträgt 85% an reinem Körper.

57,3 mg Subst. gaben 0,1709 g CO<sub>2</sub> und 0,0429 g H<sub>2</sub>O

4,057 mg Subst. gaben 0,370 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (10,5° 738 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 81,14 H 8,33 N 10,52%

Gef. „ 81,34 „ 8,38 „ 10,66%

Benzoylderivat. 2 g Hydrierungsprodukt werden in Pyridin gelöst und mit 0,8 g (0,65 cm<sup>3</sup>) Benzoylchlorid versetzt. Das Gemisch bleibt 4 Stunden stehen, wobei es sich verfärbt, hierauf wird 3 Stunden am Steigrohr erhitzt (statt dessen kann man 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen). Dann wird in Eiswasser gegossen, mit Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung geschüttelt usw. Nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol bildet der Körper verzweigte, fast farblose Prismen vom Smp. 153–154°.

29,5 mg Subst. gaben 0,0877 g CO<sub>2</sub> und 0,0178 g H<sub>2</sub>O

4,510 mg Subst. gaben 0,328 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12° 741 mm)

C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 81,07 H 7,40 N 8,35%

Gef. „ 81,10 „ 7,58 „ 8,49%

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan reagiert auch mit salpetriger Säure und gibt ein gelbes Produkt; es liess sich aber nicht krystallisiert erhalten.

Jodmethylat. Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan reagiert schon in der Kälte mit überschüssigem Methyljodid: 3 g Base werden in 5 g Methyljodid gelöst; das Gemisch erwärmt sich dabei und wird fest. Nach Aufstreichen auf Ton ist die feste Masse löslich in Wasser oder Alkohol, schwer in Essigester; sie lässt sich aber weder aus Alkohol noch aus Wasser krystallin erhalten. Werden die Komponenten in absolutem Benzol zusammengegeben, so fällt ein gelbliches amorphes Pulver aus, das sich bald verfärbt und ziemlich hygroskopisch ist. Smp. 154–156°.

Anlagerung von Bromessigester. Die hydrierte Base ist in der Kälte in Bromessigester löslich; nach 24 Stunden erstarrt das Ganze zu einer festen Masse. Diese wird zerrieben und mehrmals mit absolutem Äther ausgezogen, unter Feuchtigkeitsabschluss scharf abgesogen und, falls noch Estergeruch vorhanden, mit Äther nachgewaschen. Das trockene Produkt ist vollkommen wasserlöslich; die Lösung reagiert sauer gegen Lackmus, neutral gegen Kongo. Es ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Essigester und bildet kein Perchlorat. Es ist nicht krystallisierbar und zersetzt sich zwischen 100° und 110°. Ein Versuch zur Darstellung eines Betains daraus (mit Silberoxyd oder Thalliumcarbonat) ergab nur eine glasige Masse.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan reagiert nicht mit Methylbromid. Acetylierungsversuche (mit Essigsäure-anhydrid, mit Acetylchlorid in Pyridin oder mit Keten<sup>1)</sup>) gaben nur schmierige Produkte. Es gibt auch kein krystallisiertes Perchlorat oder Oxalat, dagegen ein gelbliches Pikrat (2,5 g Pikrinsäure und 4 g Base in warmem Alkohol; aus Alkohol krystallisiert, sintert es zwischen 148° und 158°).

<sup>1)</sup> B. 63, 437 (1930); J. pr. [2] 130, 177 (1931).

Wird das Hydrierungsprodukt in absolutem Äther oder Benzol mit Salzsäuregas behandelt, so bildet sich ein Hydrochlorid. Dieses wird unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt und im Vakuum getrocknet, Smp. 190°. Es ist farblos und sehr hygroskopisch.

Oxydationsversuche. Mit Braunstein, Bromwasser, Bleidioxyd, Wasserstoffperoxyd oder Chloranil ist der Körper leicht oxydierbar. Wir verwendeten Bleidioxyd oder Chloranil.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan wird in verdünnter Essigsäure gelöst, gekühlt, etwas Natriumacetat zugegeben und dann tropfenweise mit einer Aufschlemmung von Bleidioxyd versetzt. Die Lösung färbt sich sofort stark grünblau. Wenn sich die Färbung nicht mehr vertieft, wird das Bleiion mit Glaubersalzlösung gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Bei zu langer Einwirkung und wenn zuviel Oxydationsmittel angewandt werden, erfolgt Überoxydation unter Verfärbung. Wird mit Chloranil oxydiert, so wird dieses direkt in die saure Lösung eingetragen. Man kann dabei schwach erwärmen; die Lösung färbt sich stumpf violett<sup>1)</sup>.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-benzal-methan, Formel IV (Base von *Busignies*).

Man bereitet eine *Grignard*-Lösung aus 4,8 g Magnesium und 21,5 cm<sup>3</sup> Benzylchlorid in 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äther<sup>2)</sup>; zuerst werden 20 cm<sup>3</sup> Äther und 2,5 cm<sup>3</sup> Benzylchlorid zum Magnesium gegeben und mit etwas Jod die Reaktion in Gang gebracht. Dann wird unter Rühren und sehr gutem Kühlen mit Eiswasser die Lösung der 21,5 cm<sup>3</sup> Benzylchlorid zutropfen gelassen. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen; dann werden 50 g (ber. 53 g) *Michler's* Keton in lauwarmem absolutem Benzol unter Rühren beigelegt. Es tritt keine heftige Reaktion auf, aber ein brauner Niederschlag fällt aus. Nach Stehenlassen über Nacht, einstündigem Erhitzen und Zusatz von 15-proz. Salzsäure, bis alles sich gelöst hat und die Lösung sauer gegen Kongo ist, scheidet sich dann beim Stehen das Hydrochlorid der Base ab. Absaugen (25 g), das Filtrat wird eingengt und ergibt so weitere 22 g Hydrochlorid. Das Produkt wird 2 mal aus verdünnter Salzsäure kristallisiert, das zweite Mal unter Verwendung von etwas Tierkohle. Das reine Hydrochlorid wird in Wasser suspendiert und unter Schütteln konz. Ammoniak zugegeben. Die freie Base scheidet sich farblos ab und wird aus viel Alkohol, in dem sie sich mit blauer Farbe löst, kristallisiert. Mit etwas Ammoniak verschwindet die Färbung. Die reine Base bildet honiggelbe, stark lichtbrechende lange Prismen vom Smp. 131°; sie ist schwer löslich in heissem Alkohol.

Salze. Wird die Base in der Wärme in 60-proz. Überchlorsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so kristallisiert beim Erkalten ein Perchlorat in farblosen Blättchen; es färbt sich an der Luft rasch blau. Ebenso kristallisiert aus der Lösung in verdünnter Salzsäure das Hydrochlorid in farblosen Nadeln, Smp. 190—192°. Wird die warme alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung versetzt, so färbt sie sich anfänglich grün, mit mehr Pikrinsäure verschwindet die Färbung. Beim Stehen kristallisiert das Pikrat und wird aus wässrigem Alkohol umkristallisiert; es bildet gelbe, sandige Krystalle, die unter Zersetzung bei 182—190° schmelzen. Über die Färbungen mit Säuren siehe im theoretischen Teil.

Jodmethylat. In der Bombe werden 1,5 g Base und 1,5 g (0,7 cm<sup>3</sup>) Methyljodid in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst und 6 Stunden im Wasserbad erhitzt; nach dem Erkalten wird der aus gelben Krystallen bestehende Rohrinhalt aus Methylalkohol umkristallisiert. Das Jodmethylat bildet gelbe, derbe Krystalle, die beim Stehen an der Luft ihren Glanz verlieren; Smp. 195°. Beim Auflösen hinterbleibt ein sehr kleiner Rückstand, der schwer löslich ist und aus feinen roten Krystallen besteht.

6,433 mg Subst. gaben 0,235 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15° 737 mm)

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> Ber. N 4,47 Gef. N 4,20%

<sup>1)</sup> Herrn Dr. *Conzetti* danken wir auch an dieser Stelle bestens für seine wertvollen Ratschläge.

<sup>2)</sup> Siehe auch *C. Hell*, B. 37, 455 (1904).

Tetramethyl-diamino-diphenyl-benzyl-methan, Formel V. (Hydrierung der Base von *Busignies*).

Hydrierungsversuche mit Natrium und Alkohol führten nicht zum Ziel. Leicht gelang aber die Hydrierung mit 10 g Nickel unter Druck: 3 g Base werden in 150 cm<sup>3</sup> Essigester-Alkohol-Gemisch mit Zusatz von wenig Wasser gelöst. Der Anfangsdruck betrug (kalt) 115 Atm., die Temperatur 80—90° während 24 Stunden. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Reduktionsprodukt in farblosen Blättchen oder Nadeln vom Smp. 131,5—132,5°. Der Schmelzpunkt des Gemisches mit der unhydrierten Base liegt viel tiefer.

41,8 mg Subst. gaben 0,1281 g CO<sub>2</sub> und 0,0300 g H<sub>2</sub>O

3,867 mg Subst. gaben 0,278 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12,5°, 742 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 83,65 H 8,22 N 8,13%

Gef. „ 83,58 „ 8,03 „ 8,40%

Nebenher wurde versucht, das Hydrierungsprodukt auch synthetisch darzustellen: Werden 5 cm<sup>3</sup> Phenylacetaldehyd und 10 cm<sup>3</sup> Dimethylanilin mit Zusatz von Zinkchlorid über Nacht im Toluolbad erhitzt, so hinterbleibt nach einer Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von Alkali ein Harz, aus dem mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Alkali eine geringe Menge des gewünschten Produktes gewonnen werden kann. Diese ist vollkommen identisch mit dem aus der Druckhydrierung gewonnenen Körper; die Ausbeute ist aber sehr schlecht, da der grösste Teil des Aldehydes verharzt<sup>1)</sup>.

Das Hydrierungsprodukt gibt, in 30-proz. Überchlorsäure gelöst, ein farbloses Perchlorat in Blättchen; es schmilzt unter Zersetzung bei 207—211° unter starker Grünfärbung.

Wird die heisse alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, so krystallisiert beim Erkalten ein gelbes Pikrat aus; Krystallisation aus Alkohol mit Wasserzusatz, Smp. 186°.

Wird die essigsaure Lösung der Base mit Bleidioxid oxydiert, so entsteht eine tief grünblaue Färbung; mit Chloranil wird diese violett.

Wird eine Lösung von 1 g der Benzylbase in 2 cm<sup>3</sup> Methyljodid (6-facher Überschuss) über Nacht stehen gelassen, so erstarrt sie krystallin. Das Jodmethylat besitzt, nach der Umkrystallisation aus Methylalkohol den Smp. 212°; es ist gelblich und wasserlöslich.

9,650 mg Subst. gaben 7,215 mg AgJ

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> Ber. J 40,42 Gef. J 40,42%

Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-methan, Formel VI<sup>2)</sup> (Base von *Humphries*).

8 g *Michler's* Hydrol und 5 g (5 cm<sup>3</sup>) Chinaldin werden in Eisessig gelöst und am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Die Kondensation ist nach 10 Minuten zu Ende, wobei die Blaufärbung (*Michler's* Hydrolblau) in eine schmutzig rote Farbe übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert und die Base als grünliches Öl gefällt. Sie wird in Äther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen verjagt. Es hinterbleibt ein Harz, das beim Reiben fast ganz krystallin erstarrt. Dieser Krystallbrei wird mit wenigen Tropfen Anisol<sup>3)</sup> durchfeuchtet und auf Ton gestrichen. Krystallisation aus Alkohol. Die Base bildet feine, blass-grüngelbe Blättchen oder Nadeln vom Smp. 130—132° (*Humphries*: 131°).

Wird die Base warm in Überchlorsäure gelöst, so krystallisiert ein farbloses Triperchlorat aus.

7,255 mg Subst. gaben 0,386 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 738 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. N 6,03 Gef. N 6,13%

<sup>1)</sup> Dieser Versuch ist auf Anregung von Prof. *Wizinger* ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> *J. E. Humphries*, Soc. 1926, 374.

<sup>3)</sup> Anisol scheint sich am besten dafür zu eignen.



In warmer Ameisensäure löst sich Tetramethyl-diaminodiphenyl-chinaldyl-methan mit roter Farbe. Wird die Lösung so konzentriert bereitet, dass sie syrupös ist, so krystallisiert daraus ein bräunlich-rotes Formiat in Prismen, Smp. 57—58°. Mit Wasser hydrolysiert es sich sofort, beim Liegen an der Luft zersetzt es sich.

Wird Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-methan in Methyljodid gelöst, so erstarrt die Lösung bald. Nach 24 Stunden wird umkrystallisiert aus Alkohol-Essigester-Gemisch. Das Jodmethyolat ist farblos und besitzt den Smp. 153—155°.

Oxydation<sup>1)</sup>. 1,6 g Base werden in verdünnter Salzsäure (1,0 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure auf 80 cm<sup>3</sup> Wasser) gelöst, 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig zugefügt und mit Eiswasser gekühlt. Unter Rühren wird langsam die entsprechende Menge Bleidioxid-Aufschlemmung (vorherige Gehaltsbestimmung) zugefügt; die Lösung wird dabei tiefrot. Das Bleiion wird mit Natriumsulfatlösung entfernt.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan, Formel III  
(Hydrierung der Base von *Humphries*).

4 g Tetramethyl-diamino-diphenyl-chinaldyl-methan, gelöst in 60 cm<sup>3</sup> Essigester, 30 cm<sup>3</sup> Alkohol und 10 cm<sup>3</sup> Wasser, werden mit 6 g Nickelkatalysator versetzt und bei 120 Atm. Druck hydriert; Temperatur 60—70°, Reaktionsdauer 20 Stunden. Nach der üblichen Aufarbeitung krystallisiert das Produkt farblos aus, Smp. 106°. Es ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt der Base I (Tetramethyl-diamino-diphenyl-tetrahydrochinaldyl-methan), nachgewiesen durch Mischschmelzpunkt, Pikrate, Benzoylderivate.

Tetramethyl-diamino-diphenyl-phenylmethylpyrazolyl-methan,  
Formel VII.

2,8 g *Michler's* Hydrol und 1,8 g Phenyl-methyl-pyrazolon werden in Eisessig gelöst und 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Dann wird die Base mit Sodalösung ausgefällt. Das feste orangegefärbte Rohprodukt wird aus Alkohol krystallisiert. Es bildet farblose, feine Krystalle vom Smp. 185° bis 195°, unter starker Zersetzung.

38,05 mg Subst. gaben 0,1063 g CO<sub>2</sub> und 0,0243 g H<sub>2</sub>O

2,323 mg Subst. gaben 0,293 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 730 mm)

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>4</sub> Ber. C 76,00 H 7,09 N 13,14%

Gef. „ 76,19 „ 7,15 „ 13,17%

Wird Tetramethyl-diamino-diphenyl-phenylmethylpyrazolyl-methan in verdünntem Eisessig gelöst, mit etwas Natriumacetat versetzt und vorsichtig mit wenig Bleidioxid-Aufschlemmung oxydiert, so entsteht eine blaue Lösung, die in der Durchsicht rot erscheint. Mit Chloranil in der Wärme entsteht ein violettstichiges Rot.

Sämtliche Kohlenwasserstoff-Bestimmungen wurden nach einem in unserem Laboratorium verbesserten Halbmikro-Verfahren nach *ter Meulen* und *J. Heslinga*, Delft, ausgeführt.

Wir danken der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* vielmal für eine Unterstützung.

Herr Dr. A. Collin, verstorben am 9. Januar 1943, hat sich stets in verdankenswerter Weise für die vorliegende Arbeit interessiert.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

<sup>1)</sup> Soc. 1926, 374.