

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 16. Juli 1889.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, Eug. Sell, Ferd. Tiemann, H. Wichelhaus, O. N. Witt.

Der Vorstand beschliesst behufs Erlangung der Rechte einer juristischen Person für die Deutsche chemische Gesellschaft bei der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung zu beantragen, an Stelle der bisherigen Satzungen das in der heutigen Sitzung endgültig redigirte neue Statut treten zu lassen.

Der Vorstand beauftragt das Secretariat, diesen Antrag ebenso wie den Entwurf des neuen Statuts in Gemässheit von § 24 Abs. 2 rechtzeitig zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder zu bringen.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

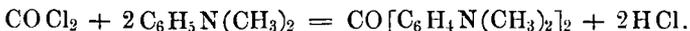
Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

358. M. Nathansohn und P. Müller: Ueber Derivate und Reactionen des Tetramethyldiamidobenzophenons.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde zuerst 1876 von Michler ¹⁾ durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Dimethylanilin dargestellt:



Einige Jahre später begann der neue Körper bereits eine bedeutende Rolle zu spielen, indem er von der Badischen Anilin- und Sodafabrik fabrikmässig dargestellt und zur Erzeugung verschiedener Farbstoffe verwendet wurde. Es war daher von grossem Interesse, in das Studium dieses Körpers näher einzugehen.

¹⁾ Diese Berichte IX, 716.

Münchmeyer¹⁾ hatte das Verhalten des Hydroxylamins und Phenylhydrazins zum Tetramethyldiamidobenzophenon untersucht; doch erhielt er nur das Oxim dieses Ketons, während Ziegler²⁾ auch das Phenylhydrazon hat darstellen können.

Fehrmann³⁾ beschäftigte sich mit dem aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon nach D. R. P. 29060 erhaltenen Auramin, das sich beim Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Theile Tetramethyldiamidobenzophenon, Salmiak und Chlorzink bildet:

$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CO} + \text{NH}_4\text{Cl} = [(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C} = \text{NH} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$,
und gelangte durch seine Arbeiten zu auch von Graebe⁴⁾ erhaltenen Resultaten.

Romburgh⁵⁾ stellte durch Kochen des Ketons mit Salpetersäure Tetranitrodimethyldinitroamidobenzophenon dar:



welcher Körper von Baither durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auch auf das Tetramethyldiamidothiobenzophenon erhalten wurde.

Da über andere Derivate und Reactionsverhältnisse des Tetramethyldiamidobenzophenons noch nichts Einlässlicheres bekannt geworden war, so haben wir auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz die wünschenswerthe einlässlichere Untersuchung übernommen und theilen nun unsere Ergebnisse mit⁶⁾.

Tetramethyldiamidobenzophenon, $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Das aus der chemischen Industrie bezogene Präparat bildete eine aus blaugrünen Blättchen bestehende Masse. Nach dem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren besaßen die Blättchen, wie Graebe angiebt, eine weisse Farbe mit ganz schwachem Gelbstich. Schmelzpunkt 172—173°.

Die basischen Eigenschaften des Ketons hat Fehrmann durch die Darstellung einiger Salze genugsam charakterisirt, weshalb wir andere Reactionsverhältnisse dieses Körpers, zunächst sein Verhalten zu Benzoylchlorid, untersuchten.

¹⁾ Diese Berichte XX, 510.

²⁾ Diese Berichte XX, 1111.

³⁾ Diese Berichte XX, 2844.

⁴⁾ Moniteur scientifique, Mai 1887. Diese Berichte XX, 3262.

⁵⁾ Diese Berichte XX, Ref. 692.

⁶⁾ Diese Untersuchung datirt ziemlich lange zurück; sie konnte nach Schluss des Sommersemesters 1888 nicht, wie unsere Absicht war, wieder aufgenommen und vollständig zu Ende geführt werden.

Dibenzoyldimethyldiamidobenzophenon¹⁾,
 $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})]_2$.

Ungefähr gleiche Theile Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzoylchlorid wurden in einem Kolben im Oelbade auf 190° erhitzt. Das anfangs blaue, dann grün gewordene Gemisch nahm bei 190° schliesslich eine dunkelrothe Farbe an. Es entwich reichlich ein entzündliches, mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chlormethyl). Nach circa drei Stunden trat ruhiger Fluss ein. Die beim Erkalten glasartig erstarrte, rothe Masse wurde gepulvert, mit Sodalösung extrahirt (Beseitigung von etwas Benzoylchlorid), gewaschen und die rückständige, schwach braun gefärbte Substanz in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten kleine, hellbraune Blättchen. Entfärbungsversuche mit Thierkohle in weingeistiger Lösung misslangen, weshalb der Körper ohne Weiteres mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt und so in lichtbräunlichen Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 102° erhalten wurde.

Analyse des bei 100° getrockneten Präparates:

	Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
Kohlenstoff	77.67	77.98 pCt.
Wasserstoff	5.36	5.56 »

Ein zweiter, mit stark überschüssigem Benzoylchlorid, sonst wie oben ausgeführter Versuch brachte genau dieselbe Substanz.

Die Dibenzoylverbindung löst sich ein wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. In heissem Benzol ist sie schwer löslich, in Aether und Wasser fast ganz unlöslich.

Ihre Verseifung hat nicht gelingen wollen. Säuren und Laugen wirkten bei Wasserbadtemperatur auf die Verbindung nicht ein, und beim Erhitzen im Rohr auf 150 — 200° entstand ein dunkler, harziger Körper.

Wir bemühten uns, auch das diacetylrte Dimethyldiamidobenzophenon zu erhalten. Variirte Versuche mit dem Tetramethyldiamido-

¹⁾ Es war zu muthmaassen, dass das Tetramethyldiamidobenzophenon und Chlorbenzoyl in ähnlicher Weise auf einander einwirken würden, wie letzteres und das Dimethylanilin, also unter Austritt von Methylgruppen als Chlormethyl in Tausch gegen Benzoylradicale. Michler giebt zwar an (diese Berichte IX, 1901), dass er beim Erwärmen des Dimethylanilins mit Chlorbenzoyl ein am aromatischen Kern dibenzoylrtes Dimethylanilin erhalten habe. Hess (diese Berichte XVIII, 685) aber beobachtete unter gleichen Umständen die Entwicklung von Chlormethyl und Bildung nur allein des Methylbenzanilids. Wir haben die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin gleichfalls untersucht, und es stimmen unsere Resultate mit denen von Hess durchaus überein.

keton und mit der berechneten Menge, sowie mit überschüssigem Chloracetyl liessen durch das Entweichen von Chlormethyl wohl eine Einwirkung erkennen, aber das Hauptproduct der Reaction bildete eine dunkle, schwer krystallisirende Substanz, deren genügende Reinigung nicht gelungen ist.

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzophenons,
 $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_2$.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde mit stark überschüssigem Jodmethyl und Holzgeist vier Stunden auf $110\text{--}120^\circ$ erhitzt. Rohrinhalt eine braune Flüssigkeit. Da hoher Druck vorhanden war, so ist das Rohr in einer Kältemischung zu öffnen.

In der Kältemischung hatten sich übrigens reichlich hellbraune und gelbe Blättchen ausgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol übereinstimmend immer heller wurden und sich schliesslich als eine gleichartige, lichtgelbliche Substanz vom constanten Schmelzpunkte 105° erwiesen. Krystalle derselben Art lieferte auch die Mutterlauge von der Krystallisation in der Kältemischung.

Die Analyse der bei 90° getrockneten Verbindung stimmte auf das zu erwartende Jodmethylat: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{J}_2\text{N}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	41.30	41.14 pCt.
Wasserstoff	4.71	5.00 »

Das Jodmethylat ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. In Benzol löst es sich spärlich und noch viel weniger in Aether.

Beim Erhitzen des Jodmethylats für sich auf 150° destillirt Jodmethyl über, und es hinterbleibt eine schwach braune, krystallinische Substanz, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als das Tetramethyldiamidobenzophenon erwies, indem die schönen, fast weissen Blättchen den Schmelzpunkt 172° , sowie überhaupt alle Eigenschaften dieses Körpers besaßen.

Beim Digeriren einer wässerigen Lösung des Jodmethylats auf dem Wasserbade mit Silberoxyd bildete sich gelbes Jodsilber.

Das Filtrat davon enthielt jedenfalls folgende Ammoniumverbindung: $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]_2$.

Auf dem Wasserbade hinterliess es eine hellbraune, krystallinische, an der Luft leicht zerfliessliche Substanz, welche aus wenigem warmem Alkohol in gelben Blättchen krystallisirte; allein schon beim Filtriren färbten sich diese rasch dunkel und nahmen schmierige Beschaffenheit an.

Das aus der salzsauren wässrigen, wie alkoholischen Lösung mit Platinchlorid gefällte braune, blätterig-kristallinische Doppelsalz veränderte sich sehr schnell beim Filtriren, unter tiefgehender Zersetzung. Auch die salzsaure Verbindung konnte nur als braune, zähe Substanz erhalten werden.

Reduction des Ketons mit Natriumamalgam.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH}\cdot\text{OH}$.

W. Michler und Ch. Dupertuis haben die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Keton untersucht und theilen mit ¹⁾, dass die hierbei erhaltene Verbindung wahrscheinlich das entsprechende Benzhydrol sei, ohne jedoch eine Analyse auszuführen. Wir haben daher das Reductionsproduct wieder dargestellt und es etwas näher untersucht.

Tetramethyldiamidobenzphenon wurde in einer reichlichen Menge heissen Alkohols gelöst und auf dem Wasserbade langsam bis zum Ueberschuss mit 3 procentigem Natriumamalgam versetzt.

Die anfangs dunkelgelbe, nach und nach hellgelb gewordene Lösung ist abdestillirt und der gelbe, feste Rückstand mit Wasser gewaschen worden, wobei er sich beinahe vollständig entfärbte. Durch Krystallisation wie aus Aether so aus Benzol erhielten wir schön ausgebildete, farblose Prismen des triklinen Systems, welche übereinstimmend mit der Angabe Michler's bei 96° constant schmolzen.

Analysirt exsiccatorrockene Substanz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	75.55	75.66 pCt.
Wasserstoff	8.15	8.16 »

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol ist in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether leicht löslich. Die beiden ersten Lösungen sind von vornherein blau gefärbt, die andern Lösungen aber farblos. An der Luft verändert sich das Hydrol nur sehr wenig und verliert weder im Exsiccator noch beim Erhitzen auf 90° an Gewicht.

Hydrochlorat, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$.

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols in Aether. Es fiel nach kurzer Zeit aus — als ein schön weisser, flockiger Körper, der sich jedoch bald zu einem gelblichen Klumpen ballte. Wir haben ihn in Alkohol aufgenommen — und aus dieser Lösung von blauer Farbe kry-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1899.

stallisirte das Hydrochlorat auf Zusatz von Aether und Petroläther in kleinen, feinen, radial gruppirten, farblosen Nadeln, welche im Exsiccator neben Paraffin getrocknet wurden.

Chlorbestimmung.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor 11.58	11.66 pCt.

Das Hydrochlorat färbt sich an der Luft bald grün und zerfliesst dann unter Blaufärbung ganz. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch Wasser wird es in Hydrol und Säure zerlegt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{22}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren alkoholischen Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols sofort ab in mikroskopischen gelben Nadelchen. Sie färben sich an der Luft bald blau, wurden daher rasch abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, schliesslich im Vacuum getrocknet.

Platinbestimmung.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin 20.66	20.51 pCt.

Das Platindoppelsalz färbt sich bei Luftzutritt in seinen Lösungen und auch im festen Zustande blau. In heissem Alkohol löst es sich reichlich.

Pikrat, $C_{17}H_{22}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Pikrinsäure wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht. Sofort schied sich eine malachitgrüne, flockige Substanz aus, welche abfiltrirt, in warmem Alkohol gelöst und daraus mit Aether-Petroläther als ein schön dunkelgrüner, körnig-krystallinischer Körper gefällt wurde. Versuche, bessere Krystalle zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Analysenergebniss mit exsiccatorrockener Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Base	54.11	54.52 pCt.
Pikrinsäure	45.89	46.10 »

Das Pikrat ist in heissem Alkohol reichlich, in Benzol schwer, in Aether nicht löslich. Durch Wasser wird es nicht verändert.

Da die Krystalle des Hydrols besonders schön ausgebildet waren, so hatte Hr. Dr. C. Schall die Freundlichkeit, Messungen an denselben vorzunehmen, wofür wir ihm auch hier unsern besten Dank sagen.

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 1.1551 : 1 : 1.0209.$$

$$\alpha = 80^\circ 1'; \quad \beta = 95^\circ 53\frac{1}{3}'; \quad \gamma = 94^\circ 36\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty \bar{P} \infty (100); \quad b = \infty \check{P} \infty (010);$$

$$c = OP (001); \quad n = \infty \bar{P}'\frac{3}{2} (320); \quad n_1 = \infty \bar{P}'4 (4\bar{1}0);$$

$$r = \frac{2}{3} \bar{P}' \infty (20\bar{5}); \quad r_2 = \frac{3}{2} \bar{P}_i \infty (\bar{3}02); \quad o_1 = P' (111);$$

$$o_2 = \frac{1}{2} \check{P}_i \frac{1}{2} (4\bar{1}\bar{5}); \quad o_6 = \bar{P}'4 (4\bar{1}\bar{4}).$$

Habitus: Entwicklung nach Querfläche und Verticale. Letzteres überwiegend bei den aus Benzollösung gebildeten Individuen. Die Pinakoide stark glänzend, die Pyramiden matter, einige stets rau und verschiedenen Grades gerundet. n als Aufwachungsfläche stark entwickelt, vicinal mit On [$3\bar{P}'\frac{3}{2}$ (652)]. Sämmtliche untersuchten Krystalle erwiesen sich schon durch die Form als Zwillinge und zeigten die glänzenden Querflächen. Physikalische Modificationen nicht beobachtet. Zwillingsbildung nach b , ferner Parallelverwachsung nach a . Drillinge und Vierlinge mit stark gekrümmten Endflächen.

Verhalten: Durch längeres Liegen Braunwerden ohne Verlust des Glanzes. Optische Untersuchung nur sehr unvollkommen ausführbar, da Durchsichtigkeit nicht besonders. Auch entsteht beim Erwärmen mit Canadabalsam in Spuren ein blauer Farbstoff.

	Beobachtet	Berechnet
$a : b$	$= (100) : (010) = \times 86^\circ 20\frac{1}{2}'$	—
$a : c$	$= (100) : (001) = \times 84 \quad 49$	—
$b : c$	$= (010) : (001) = \times 99 \quad 35$	—
$b : c_1$	$= (010) : (111) = \times 56 \quad 41$	—
$a : o_1$	$= (100) : (111) = \times 51 \quad 31$	—
$c : o_1$	$= (001) : (111) = \quad 56 \quad 0$	$56^\circ 38'$
$a : n$	$= (100) : (320) = \quad 40 \quad 3$	$39 \quad 57\frac{1}{2}$
$o_1 : n$	$= (111) : (320) = \quad 36 \quad 44$	$36 \quad 24$
$a : (a)$	$= (\bar{1}00) : \} \bar{1}00 \{ = \quad 7 \quad 22$	$\left. \begin{array}{l} \text{(ausspringend)} \\ \text{(einspringend)} \end{array} \right\} 7 \quad 19$
$a : (a)$	$= (100) : \} 100 \{ = \quad 7 \quad 41$	
$c : (c)$	$= (001) : \} 001 \{ = \quad 19 \quad 10\frac{1}{2}$	(ausspringend) $19 \quad 10$
$r_2 : (o_2)$	$= (\bar{3}02) : \} \bar{4}\bar{1}\bar{5} \{ = \quad 20 \quad 51$	(einspringend) $21 \quad 22\frac{1}{4}$
$r : (o_6)$	$= (20\bar{5}) : \} \bar{4}\bar{1}\bar{4} \{ = \quad 25 \quad 5$	» $26 \quad 9\frac{1}{2}$
$n : b$	$= (4\bar{1}0) : \} 0\bar{1}0 \{ = \quad 69 \quad 20$	$68 \quad 39\frac{1}{3}$

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzhydrols,
 $\text{CH} \cdot \text{OH} [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2$.

Wie auf das Tetramethyldiamidobenzophenon, wirkt Jodmethyl auch auf das diesem zustehende Hydrol leicht ein. Wir erhitzen das Hydrol mit überschüssigem Holzgeist und Jodmethyl vier Stunden auf circa 120°C . Inhalt des Versuchsrohrs eine hellbraune Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten hellgelbe und hellgrüne, durchsichtige Blättchen krystallisirten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die einheitlich gewordenen und fast wasserhellen Blättchen im Exsiccator getrocknet, wobei sie eine schwach gelbe Farbe annahmen.

Elementaranalyse.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	41.15	40.27	40.22	— pCt.
Wasserstoff	5.05	5.51	5.05	— »
Jod	45.84	—	—	45.44 »

Das Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzhydrols ist in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich löslich und so zu sagen unlöslich in Benzol und Aether. Es schmilzt constant bei 195° , entwickelt gegen 240° Jodmethyl, wobei eine grün gefärbte Masse zurückbleibt, welche sich nicht krystallisiren liess.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $\text{CH}_2 [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Wir haben das Keton mit seiner zehnfachen Gewichtsmenge Zinkstaub vermischt und in einem Glasrohr unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff über reinen Zinkstaub, welcher in längerer Schichte vorgelegt war und schwach glühte, abdestillirt. In der Vorlage sammelte sich ein gelbbraun gefärbtes, auch nach längerem Stehen nicht erstarrendes Oel. Dieses ist in Aether gelöst, von etwas anhängendem Wasser mittelst Aetzkali befreit, wieder gesondert, dann destillirt worden. Das Thermometer stieg rasch auf circa 385° , worauf bis 395° ein gelbbraunes Oel überging, während ein geringer, dunkler Rückstand hinterblieb.

Nach wiederholter fractionirter Destillation siedete das hellgelb gewordene Oel constant bei 390° und erstarrte beim Erkalten sehr bald zu Krystalltäfelchen. Diese krystallisirten aus warmem Alkohol in Blättchen, welche den Schmelzpunkt 90° des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zeigten. Auch die übrigen Eigenschaften, so die Bildung von Chinon durch Oxydationsmittel und die Blaufärbung unter anderm durch Chloranil, stimmten auf obige Base, deren Gegenwart noch zum Ueberfluss durch eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bestätigt wurde.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$	Gefunden
Kohlenstoff	80.31	79.68 pCt.
Wasserstoff	8.66	8.56 »

Tetramethyldiamidotetrabrombenzophenon,
 $CO[C_6H_2Br_2N(CH_3)_2]_2$.

Das Keton wurde in Eisessig gelöst und in der Kälte langsam mit Brom versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein fester, gelber Niederschlag, welcher beim Erwärmen in Lösung ging. Auf Zugabe von mehr Brom bis zum starken Ueberschuss und bei Wasserbadtemperatur schied sich eine rothbraune, zähe Masse ab. Diese ist für sich in warmem Eisessig gelöst und mitsammt der Mutterlauge in viel Wasser gegossen worden.

Ausgefallen ein dichter, hellgelber Körper. Wir haben ihn vollständig ausgewaschen, getrocknet und durch Krystallisation aus warmem Alkohol in gelblichen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Wäzchen erhalten. Mehrfach umkrystallisirt, schmolz er constant bei 172° .

Untersucht ein bei 120° getrocknetes Präparat.

Die Analyse stimmte auf ein vierfach gebromtes Tetramethyldiamidobenzophenon: $CO[C_6H_2Br_2N(CH_3)_2]_2$.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Kohlenstoff	34.93	34.70	—	»
Wasserstoff	2.74	2.81	—	»
Brom	54.79	—	54.98	»

Diese Tetrabromverbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Durch den Eintritt der vier Bromatome sind die basischen Eigenschaften des Diamidoketons vollständig verschwunden.

Tetramethyldiamidonitrobenzophenon,
 $CO < \begin{matrix} C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 N(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Zur bräunlichen Lösung des Ketons in nicht zu viel concentrirter Schwefelsäure wurde in kleinen Portionen die gleichmoleculare Menge Salpeter gesetzt. Nur unbedeutende Temperaturerhöhung und kein Farbenwechsel. Wir erwärmten ein paar Stunden gelinde auf dem Wasserbade, behufs sicherer Durchführung der Nitrirung, und gossen schliesslich die vollständig erkaltete Lösung in überschüssiges, ammoniakhaltiges Wasser. Es präcipitirten eigelbe Flocken. Mit reinem Wasser bleibt die Fällung unvollständig.

Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag krystallisirte aus warmem Alkohol in feinen hellgelben, stark glänzenden Nadel-

chen vom constanten Schmelzpunkt 144° . Den gleichen Schmelzpunkt besaßen die Krystalle auch der Mutterlaugen.

Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz :

	Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	65.17	65.35 pCt.
Wasserstoff	6.07	6.30 »

Das Tetramethyldiamidonitrobenzophenon ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in den kalten Lösungsmitteln und in Aether.

Durch Reduction der Nitrodiamidoverbindung erhielten wir das:

Tetramethyltriamidobenzophenon, $CO < \begin{matrix} C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$

Die gelbrothe Lösung des Tetramethyldiamidonitrobenzophenons in concentrirter Salzsäure wurde mit der berechneten Zinnsalzmenge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Auch nach etlichen Stunden hatte sich die Lösung keineswegs entfärbt, sondern war dunkler, rothbraun geworden.

Wir haben die meiste freie Säure mit Lauge abgestumpft, das Zinn als Schwefelmetall gefällt und zum Filtrat, nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes, Ammoniak gesetzt. Durch dieses entstand ein gelbbrauner, mitunter nur ein hellgelber Niederschlag, der beim Abfiltriren zusammenbackte und harzartige Beschaffenheit annahm. Krystallisationsversuche waren erfolglos. Noch am besten wird das Pikrat obiger Substanz dargestellt, aus warmem Weingeist krystallisirt und dann mit Ammoniak zerlegt. Die so erhaltene Base bildet ein gelbes Pulver mit einem Stich ins Braune.

Analysirt schwefelsäuretrockenes Präparat.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.08	72.19 pCt.
Wasserstoff	7.42	7.58 »

Das Tetramethyltriamidobenzophenon schmilzt bei 82° . Es löst sich in Alkohol und Benzol bei Siedehitze leicht, in der Kälte spärlich und so gut wie nicht in Aether.

Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3O \cdot C_6H_2(NO_3)_2OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen des Tetramethyltriamidobenzophenons und von Pikrinsäure liefern sogleich einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und, exsiccator-trocken, auf den Base- und Säuregehalt untersucht wurde.

	Berechnet	Gefunden
Base	55.28	55.15 pCt.
Pikrinsäure	44.72	44.52 »

In Benzol und Aether ist das Pikrat fast unlöslich, dagegen reichlich löslich in heissem Alkohol, aus dem es in mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Dargestellt durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid zu einer ebensolchen und salzsäurehaltigen Lösung des Tetramethyltriamidobenzophenons. Sofort bildete sich eine hellrothe, krystallinische Fällung, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Platinbestimmung.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	19.89	20.35 pCt.

In warmem Alkohol ist das Platindoppelsalz reichlich löslich, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether.

Condensationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan,
 $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik liess sich zur Darstellung farbstoffliefernder Körper nachfolgendes Verfahren patentiren (D. R.-P. 27032), welches auf der Condensation namentlich des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit aromatischen Basen an deren Kern unter Austritt von Wasser beruht:

»Zwei Gewichtstheile Hydrol werden in 1.2 Gewichtstheilen Salzsäure vom spec. Gewicht 1.18 und 10 Gewichtstheilen Wasser gelöst, dann z. B. mit 1 Gewichtstheil salzsaurem Anilin versetzt. Bei Wasserbadtemperatur ist die Condensation in 4—5 Stunden vollendet. Die Lösung wird alkalisch gemacht, mit Wasserdämpfen das unveränderte Anilin abdestillirt und die Leukobase direkt mit Benzol gereinigt.«

Wir haben uns diese Leukobase behufs näherer Untersuchung gemäss obiger Vorschrift dargestellt. Die blaue salzsaure Lösung des Hydrols färbte sich nach dem Versetzen mit salzsaurem Anilin dunkelgrün und schliesslich beim Erwärmen dunkelbraun. Die durch Natronlauge klumpig abgeschiedene hellgelbe Base bildete, nach der Verjagung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf, ein ganz lichtgelbes Oel und erstarrte beim Erkalten zu einer glasigen, fast weissen Masse. Diese wurde sodann fein zerrieben, gut ausgewaschen, getrocknet und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem warmem Alkohol in kleinen, fast weissen Nadeln erhalten, welche bei

65° constant schmolzen. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser.

Die Elementaranalyse der exsiccatorrockenen Verbindung stimmte auf die vorausgesetzte Formel $C_{23}H_{27}N_3$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	80.27 pCt.
Wasserstoff	7.82	7.96 »

Das Tetramethyltriamidotriphenylmethan zeigt stark basische Eigenschaften.

Hydrochlorat, $C_{23}H_{27}N_3 \cdot 2HCl$.

Wurde aus einer eisgekühlten ätherischen Lösung des Tetramethyltriamidotriphenylmethans durch trockenen Chlorwasserstoff als ein gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag erhalten. Erwies sich reichlich löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Aether, nicht löslich in Benzol.

Untersucht über Aetzkalk getrocknetes Präparat. Auch das Gewicht der mit Ammoniak frei gemachten, bei 60° getrockneten Base ist bestimmt worden.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Base	82.54	82.29 pCt.
Chlorwasserstoff	17.46	17.45 »

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{27}N_3 \cdot H_2PtCl_6$.

Dieses Doppelsalz schied sich beim Vermischen alkoholischer, salzsaurer Lösungen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans und von Platinchlorid in hellgelben Flocken aus. Sie lösten sich in Wasser so gut wie nicht, in Alkohol wenig.

Exsiccatorrockne Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	25.79	25.30 pCt.

Pikrat, $C_{23}H_{27}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans und der Pikrinsäure. Der sofort ausgefallene, hellgrüne, flockige Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure neben Paraffin getrocknet.

Analysenergebniss.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Base	60.11	60.32 pCt.
Pikrinsäure	39.89	39.61 »

Das Pikrat ist in heissem Alkohol reichlich löslich, so zu sagen unlöslich in Benzol und Aether.

Benzoylverbindung, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan wurde mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150° erhitzt. Die zuerst dunkelgrün gewordene Mischung ging schliesslich (bei vollständiger Schmelzung) in Blau über; sie bildete nun eine zähflüssige Masse. Wir haben diese, behufs Wegschaffung der Benzoësäure und des überschüssigen Anhydrids, mit warmer Sodalösung extrahirt und mit Wasser gewaschen. Der dunkelblaue, noch zähe Rückstand wurde (über Schwefelsäure aufbewahrt) in einigen Tagen förmlich brüchig und er krystallisirte nun aus verdünntem, warmem Alkohol in kleinen, feinen, hellblauen Blättchen, welche sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren nahezu entfärben liessen, und dann bei 128° constant schmolzen.

Exsiccatorrockene Verbindung.

	Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	79.62 pCt.
Wasserstoff	7.10	7.22 »

Die Benzoylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich und nicht löslich in Wasser.

Jodmethylat, $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_3$.

Die Tetramethyltriamidobase wurde mit überschüssigem Methyljodid und Holzgeist vier Stunden auf 120° C. erhitzt. Rohrinhalt eine gleichmässige rothgelbe Flüssigkeit. Das Rohr ist, wegen vorhandenen hohen Drucks, in einer Kältemischung zu öffnen. Wir haben die rothgelbe Lösung eingeengt. Sie krystallisirte nach einiger Zeit in braunen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus warmem Weingeist noch immer braun gefärbte Nadelchen bildeten, übrigens bei 172° constant schmolzen.

Exsiccatorrockene Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	42.05	42.24 pCt.
Wasserstoff	5.01	5.60 »

Das Jodmethylat löst sich leicht in Alkohol, ebenso in heissem Wasser, fast gar nicht in Aether und Benzol. Beim stärkeren Erhitzen im Oelbad spaltet es Jodmethyl ab und hinterlässt eine dunkelgrüne, sehr zähe Masse, die sich nicht krystallisiren liess.

Zur Constitution
des Tetramethyltriamidotriphenylmethans.

Das Jodmethylat des hier besprochenen Tetramethyltriamidotriphenylmethans ist mit dem wohlbekannten Jodmethylat des *p*-Leuk-

anilins, $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_3$, zweifelsohne nur isomer. Wir haben beide Körper direct verglichen. Das Derivat des *p*-Leukanilins ist in Weingeist sehr viel weniger löslich als unsere Verbindung, schmilzt bei 185° , also um 13° höher wie diese, und spaltet zudem beim Erhitzen weit glatter und in grosser Menge Jodmethyl ab.

O. Fischer und Roser ¹⁾ haben zudem nachgewiesen, dass sich das Benzhydrol mit dem Anilin und Dimethylanilin in einem zu dem Stickstoff dieser Basen orthogelegenen Ort condensirt, dass also *o*-Amido- und *o*-Dimethylamidotriphenylmethan entstehen, wonach vorhin beschriebenes Tetramethyltriamidotriphenylmethan (aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin) eine Monoorthodiparaverbindung sein wird, im Sinne folgender Symbole:



Victoriablau.

Die von H. Caro und C. Graebe ²⁾ ausgeführte Synthese des Aurins und Benzaurins aus Phenol und Oxyderivaten des Benzophenons unter Mitwirkung von Phosphorchlorür ist bekanntlich zur Darstellung auch von Farbstoffen der Rosanilinreihe verwerthet worden, indem an Stelle der Oxyderivate des Benzophenons dessen alkylirte Amidoabkömmlinge und an Stelle des Phenols secundäre und tertiäre Amine genommen wurden.

Die Gesellschaft der Bad. Anilin- und Sodafabrik führt in dem ihr ertheilten D. R. -P. 27789 folgende Körper an, deren sie sich zu diesem Zwecke bedient:

I. Benzophenonderivate.

1. Tetramethyldiamidobenzophenon.
2. Teträthyldiamidobenzophenon.
3. Dimethylamidobenzophenon und das Diäthylderivat des *p*-Amidobenzophenons.

II. Aromatische Amine.

1. Diphenylamin, Phenyl- α -naphtylamin, α -Dinaphtylamin.
2. Die tertiären Alkylderivate vom Anilin, Orthotoluidin, α -Naphtylamin, Orthoanisidin, Metaphenylendiamin und der vorstehend genannten secundären Amine.
3. Chinolin.

Durch Condensation von je einem Körper der Gruppen I und II unter Mitwirkung von Phosphorchlorür gelangte die Fabrik zu einer ganzen Anzahl von Farbstoffen, von denen noch keine Analysendaten bekannt geworden sind.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 362.

²⁾ Diese Berichte IX, 1390.

Wir haben daher einen industriell sehr werthvollen Farbkörper, das Victoriablau, zum Gegenstande unserer Untersuchung gemacht und theilen die erhaltenen Resultate mit.

Vom Victoriablau kommen namentlich zwei Sorten im Handel vor, welche mit B und IV R bezeichnet sind. Das Victoriablau B ist das Condensationsproduct vom Tetramethyldiamidobenzophenon mit α -Phenylnaphtylamin. Nach dem oben angegebenen Patente wurde dasselbe in folgender Weise dargestellt:

- »10 Theile Tetramethyldiamidobenzophenon mit
 9 » α -Phenylnaphtylamin gemischt,
 7 » Phosphoroxychlorid zugesetzt.

Unter beständigem Umrühren lässt man die freiwillig eintretende Reaction sich grösstentheils beendigen, bis die halbfüssige Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Dann erwärmt man allmählich und erhält die Temperatur schliesslich auf 110° während circa $\frac{1}{4}$ Stunde. Das nach dem Erkalten feste, metallglänzende Product wird zerkleinert, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und in etwa 1000 Theilen siedendem Wasser gelöst. Die nach dem Abschäumen und Absitzenlassen geklärte Lösung wird filtrirt und unter Zusatz von 1 Liter Salzsäure mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Umlösen in Wasser vollends gereinigt werden«.

Das auf solche Weise erhaltene technische Product ist grosskörnig, metallglänzend und besitzt dieselben Eigenschaften wie ein von uns dargestelltes Präparat.

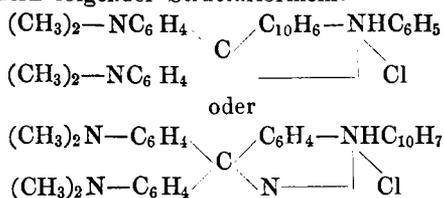
Wir krystallisirten dieses Präparat schliesslich aus Benzol-Alkohol um und erhielten es in kupfer- bis bronzeglänzenden Blättchen, welche bei 110° getrocknet, zur Analyse verwendet wurden.

Das Analysenergebniss stimmte auf diese Formel: $C_{33}H_{32}N_3Cl$.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
Kohlenstoff	78.34	77.90	77.80	—	»
Wasserstoff	6.33	6.72	6.80	—	»
Chlor	7.02	—	—	7.27	»

Das Victoriablau B ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, weniger löst es sich in Benzol und sehr wenig in Aether.

Die obigen Analysenergebnisse entsprechen den aus der Darstellungsmethode für das Victoriablau B auf seine Zusammensetzung gezogenen Schlüssen und unterstützen die Annahme namentlich der einen oder andern folgender Structurformeln:



Farbbase des Victoriablaus B,
 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{COH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Die Lösung des Blaus B in heissem Wasser wurde mit Natronlauge gefällt. Niederschlag, offenbar die Farbbase, ein schwarzer, pulveriger Körper. Krystallisationsversuche misslangen.

Die Base ist daher in Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak wieder abgeschieden, so von weniger dunkler Farbe, und nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens etwa ziegelroth erhalten worden. Sie erwies sich als in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die anfangs nur röthliche alkoholische Lösung färbte sich beim Erhitzen blau.

Krystallisirte Base haben wir auch jetzt nicht darstellen können. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates, welches den constanten Schmelzpunkt 95° zeigte, bestätigte aber dennoch die zu erwartende Formel: $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.32	81.50 pCt.
Wasserstoff	6.77	7.29 »

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur weingeistigen Lösung vom Victoriablauf in violetten Nadelchen ab.

Exsiccatorgetrockenes Doppelsalz.

	Berechnet	Gefunden
Platin	14.40	14.37 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich schwer in heissem, so gut wie nicht in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol.

Pikrat, $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Wird zu einer Lösung der Farbbase oder auch des Victoriablaus in Alkohol eine gleiche Pikrinsäurelösung gesetzt, so entsteht sofort ein dunkelblauer, flockiger Niederschlag, welcher mit Alkohol und Aether gewaschen, dann bei 100° C. getrocknet wurde.

Base- und Pikrinsäurebestimmung.

	Berechnet auf 100 Theile Pikrat	Gefunden
Base	69.78	68.51 pCt.
Pikrinsäure	32.81	31.49 »

Leukobase des Victoriablaus B,



Die Hydrirung des Victoriablaus gelingt leicht. Wir setzten zu dessen Lösung in Salzsäure nach und nach Zinkstaub. Die anfangs rothbraune Flüssigkeit wurde allmählich hellblau und schliesslich, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, hellbraun. Beim Erwärmen

ging Alles in Lösung. Diese wurde erkalten gelassen, dann mit Wasser und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Hierbei entstand ein reichlicher, hellblauer, flockiger Niederschlag. Krystallisationsversuche misslangen. Wir reinigten daher die Base unter intermediärer Bereitung ihres krystallinischen Pikrats und schieden sie aus diesem mit Ammoniak wieder ab.

Das so erhaltene lichtblaue, flockige Präparat schmolz bei 125°. Es löste sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol und leicht in Aether.

Exsiccatorrockene Leukobase.

	Berechnet für $C_{33}H_{33}N_3$	Gefunden
Kohlenstoff	84.07	83.68 pCt.
Wasserstoff	7.01	7.41 »

Pikrat, $C_{33}H_{33}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Leukobase und von Pikrinsäure geben sofort einen flockigen, grasgrünen Niederschlag. Dieser krystallisirte aus warmem Alkohol in mattgrünen Blättchen, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und, exsiccatorrocken, analysirt wurden.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Base	67.29	67.42 pCt.
Pikrinsäure	32.71	32.50 »

Das Pikrat löst sich in heissem Alkohol und Benzol reichlich, in Aether nur schwer. An feuchter Luft färbt es sich dunkelgrün.

Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{33}N_3)_2H_2PtCl_4$.

In weingeistiger Lösung nach üblichem Verfahren dargestellt. Hellblauer, körnig-krystallinischer Niederschlag.

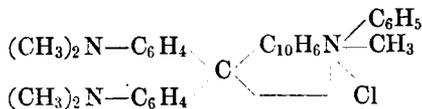
Schwefelsäurerockene Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	14.38	14.18 pCt.

Das Doppelsalz wird von heissem Alkohol in beträchtlicher Menge, von Benzol und Aether wenig gelöst.

Das im Handel mit IV R bezeichnete Victoriablau ist ein Condensationsproduct des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Methylphenyl- α -naphtylamin. Es wird in derselben Weise wie das Victoriablau B dargestellt und unterscheidet sich von diesem äusserlich nur durch einen etwas helleren Metallglanz. Zu unserer Untersuchung diente aus der Industrie bezogenes Präparat, welches durch Krystallisation aus einer Mischung von Weingeist und Benzol in kleinen, hell metallglänzenden Blättchen erhalten, hierauf über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wurde.

Die Analysenergebnisse sprechen für den Ausdruck $C_{34}H_{34}N_3Cl$, der im Sinne etwa folgender Strukturformel gedeutet werden kann:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	78.54	78.44	— pCt.,
Wasserstoff	6.55	6.84	— »
Chlor	6.83	—	6.40 »

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Farbstoffes gleichen sehr denjenigen des Victoriablau B. In heissem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, schwerer in Benzol und noch weniger in Aether.

Farbbase des Victoriablau IV R,
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4]_2\text{COH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$.

Wir vermischten das in Wasser gelöste Blau IV R mit überschüssiger Soda. Sie erzeugte einen schwarzen, dichten, pulverigen Niederschlag, welcher bei wiederholter Aufnahme in Salzsäure und Fällen mit Soda immer heller, schliesslich ziegelroth und flockig wurde. Krystallisationsversuche aus Alkohol, Benzol und anderen Solventien misslangen. Daher ist der sehr sorgfältig ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag direct analysirt worden.

	Ber. für $C_{34}H_{35}N_3O$	Gefunden
Kohlenstoff	81.44	81.31 pCt.
Wasserstoff	6.99	7.25 »

Die Farbbase schmilzt bei 77° . Sie löst sich schwer in Benzol, aber reichlich in Alkohol mit rother Farbe, welche bei längerem Erhitzen an der Luft in Blau übergeht.

Platindoppelsalz, $(C_{34}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Dargestellt mit Victoriablau IV R und Platinchlorid in alkoholischer Lösung. Krystallinischer, schön violetter Niederschlag. Löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether.

Schwefelsäuretrockene Verbindung.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	14.11	14.32 pCt.

Pikrat, $C_{34}H_{33}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Farbbase und von Pikrinsäure scheiden dunkelviolett bis dunkelblaues, feinnadligkrystalli-

nisches Pikrat aus. Dasselbe ist in kochendem Alkohol reichlich, in Aether und Benzol wenig löslich.

Base- und Pikrinsäuregehalt des bei 100° getrockneten Präparats:

	Berechnet	Gefunden
Base	70.03	68.30 pCt.
Pikrinsäure	32.16	31.15 »

Leukobase, $[(\text{CH}_3)_2\text{N C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$.

Reductionsverfahren wie beim Victoriablau B. Die anfangs dunkelbraune Lösung des Blaus entfärbte sich (mit Zink und Salzsäure) mehr und mehr und wird beim Erwärmen schliesslich ganz hellbraun. Wir setzten zur erkalteten Flüssigkeit überschüssige Natronlauge. Reichlicher flockiger, hellblauer Niederschlag, welcher vollständig ausgewaschen wurde. Variirte Krystallisationsversuche blieben erfolglos.

Analysirt schwefelsäuretrockenes Präparat:

	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3$	Gefunden
Kohlenstoff	84.12	83.68 pCt.
Wasserstoff	7.22	7.34 »

Die Leukobase IV R schmilzt bei 87°. Sie löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Benzol, auch bei Siedhitze, nur spärlich.

Pikrat, $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Dargestellt in alkoholischer Lösung. Niederschlag aus saftgrünen Flocken. Sind reichlich löslich in heissem Alkohol und Benzol, spärlich löslich in Aether. Krystallisirte Verbindung unerhältlich.

Base- und Säuregehalt des exsiccatorgetrockneten Präparats:

	Berechnet	Gefunden
Base	67.93	68.20 pCt.
Pikrinsäure	32.07	32.40 »

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_4$.

Beim Vermischen alkoholischer, salzsäurehaltiger Lösungen der Leukobase und von Platinchlorid schlägt sich sofort ein hellblauer, körnig-krystallinischer Körper nieder. Er ist in Alkohol und Aether auch in der Wärme nur ziemlich schwer löslich.

Exsiccatorgetrockene Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Platin	14.09	14.13 pCt.

Zum Schluss erwähnen wir der Spaltungsverhältnisse des Victoriablau B unter dem Einfluss verschiedener Reagentien. Leider allerdings lassen die bisher gemachten Erfahrungen nicht ersehen, worauf am meisten ankommt: die Art und Weise, wie das centrale Kohlenstoffatom im Molekül des Blaus B mit dem Molekularrest des

Phenyl-*a*-naphtylamins zusammenhängt, ob durch Bindung an dessen Phenyl- oder an dessen Naphtylgruppe.

Zunächst die

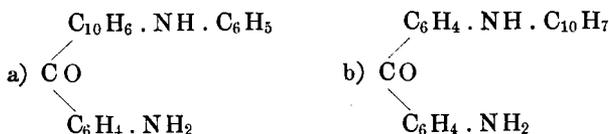
Spaltung mit Salzsäure.

Victoriablau B wurde mit concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 230—250° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und einiger schwarzer, harziger Substanz. Beim Oeffnen des Rohrs entwich sehr viel mit bläulichgrüner Flamme brennbares Gas (Chlormethyl). Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge versetzt. Sofort entstand ein hellgrauer, flockiger, beim Umschütteln dichter werdender Niederschlag. Wir behandelten ihn mit Wasserdampf, wobei ein helles Oel, in der Hauptsache Dimethylanilin (Siedepunkt 192°, charakt. Geruch, Anilinviolettreaction mit Jod nach Weber, diese Berichte X, 765), überging. Der unflüchtige geschmolzene Rückstand im Kolben erstarrte beim Erkalten zu spröden Knollen. Sie sind zerrieben und mit Wasser bis zum Aufhören jeder alkalischen Reaction gewaschen worden. Dieser Körper war in Alkohol, Benzol und Aether nur sehr wenig, aber in heissem Cumol reichlich löslich. Zur Cumollösung gesetzter Petroläther fällte hellgelbe Flocken, welche abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und durch wiederholte Lösung und Fällung von noch hellerer Farbe erhalten wurden. Der gut ausgewaschene Niederschlag ist schliesslich im Vacuum getrocknet worden. So lichtgelb erhalten, färbte er sich an der Luft bald schwach rosenroth.

Seine Analyse ergab auf die Formel $C_{23}H_{18}N_2O$ wenigstens angenähert stimmende Werthe. Genaue Uebereinstimmung liess sich übrigens kaum erwarten, da das Präparat nicht krystallisirte und auch keineswegs luftbeständig war.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O$	Gefunden	
Kohlenstoff	81.66	82.46	— pCt.
Wasserstoff	5.33	5.88	— »
Stickstoff	8.28	—	7.98 »

Nach obiger Formel zu schliessen, scheint ein Keton entstanden zu sein, welchem entweder die sub a) oder sub b) verzeichnete Strukturformel zukommen muss:



Das Keton, $C_{23}H_{18}N_2O$, schmilzt bei 92°. Seine Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Aether ist fast Null; nicht unerheblich löst es sich bei Siedhitze in Toluol und besonders in Cumol.

Condensationsversuche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin ergaben zwar eine Reaction, aber die hierbei gebildeten Substanzen von wenig erquicklichen Eigenschaften liessen sich nicht krystallisiren und nicht rein erhalten. Keinen besseren Erfolg hatten Versuche zur Darstellung einer Acetylverbindung.

Durch Mineralsäuren wird das Keton leicht gelöst; doch waren krystallinische Salze nicht zu erhalten.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_2O \cdot H_2PtCl_6$.

Vermischte Lösungen des Ketons in Salzsäure und von Platinchlorid in Wasser schieden gelbe Flocken aus, welche mit Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden, sich jedoch nicht unerheblich dunkler färbten.

	Berechnet	Gefunden
Platin	26.03	27.07 pCt.

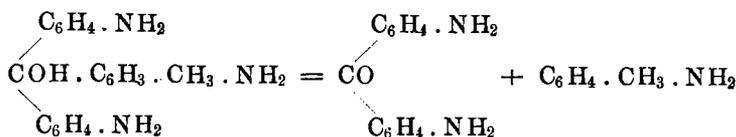
Pikrat, $C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Vermischen der Lösungen des Ketons und von Pikrinsäure in Cumol, wobei sofort ein brauner, dichter Niederschlag ausfiel, der mit Petroläther, dann mit Aether gewaschen, im Exsiccator (über Paraffin) getrocknet und auf seinen Pikrinsäuregehalt untersucht wurde.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	40.38	40.11 pCt.

Nach den Mittheilungen von Wichelhaus¹⁾ werden das Parosanilin und Rosanilin schon beim blossen Rückflusssieden mit Salzsäure zerlegt unter Bildung von *p*-Diamidobenzophenon und Anilin, beziehungsweise Orthotoluidin. Genau analog verhält sich auch das Methylviolett.

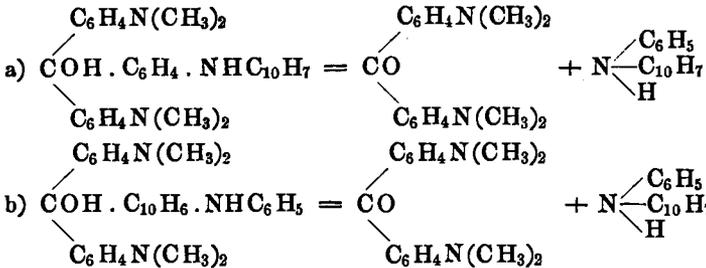
Den einfachsten Ausdruck der Zersetzung, z. B. des Rosanilins, giebt folgende Gleichung:



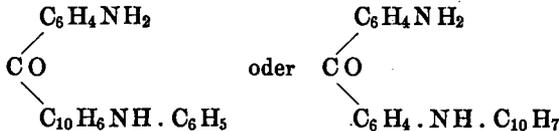
Wir erwarteten unter diesen Umständen, dass die Base des Victoriablaus B, welcher die sub a) oder sub b) aufgeführte Constitutionsformel zukommen muss, noch am ehesten in Tetramethyl-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 110.

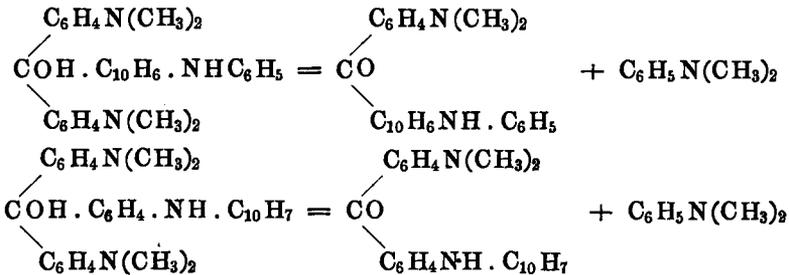
diamidobenzophenon und Phenylnaphtylamin gespalten werden dürfte, gemäss Gleichungen:



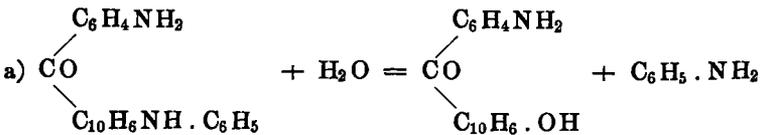
Die Bildung von Dimethylanilin und eines Ketons von der empirischen Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NO}$, aus dem Blau B, wclch letztere sich nur auf die Constitutionsformeln:



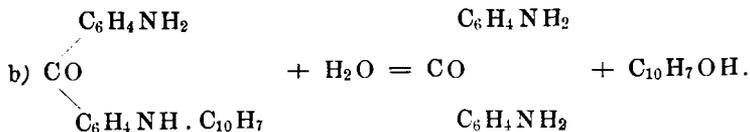
deuten lässt, beweist natürlich das Irrthümliche der vorhin geäusserten Auffassungsweise. In der That kann die Spaltung des Victoriablau nach den mitgetheilten Beobachtungen, und von der Chlormethylbildung zunächst abgesehen, nur im Sinne einer der folgenden Reactionsgleichungen vor sich gegangen sein:



Ist das Keton, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NO}$, ein phenylirtes Diamidonaphtylphenylketon, so müsste eine weitere Spaltung desselben nach den hier zu berücksichtigenden Mittheilungen Friedländer's ¹⁾ gemäss Gleichung a), ist es ein naphtylirtes Diamidobenzophenon, so gemäss Gleichung b) verlaufen:

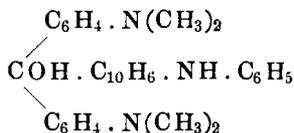


¹⁾ Diese Berichte XX, 2077.



Versuche, das Keton durch anhaltendes Erhitzen bis über 300° einerseits mit concentrirter Salzsäure und anderseits mit Natronkalk zu spalten, blieben ganz ohne Erfolg. Irgendwelche Reaction war nicht zu erkennen. Natürlich ist es unter diesen Umständen unmöglich, über die Constitution von Blau B eine sicher begründete Meinung zu äussern.

Berücksichtigt man übrigens die von Wichelhaus aufgefundene Spaltungsweise der Rosaniline und des Methylvioletts durch Salzsäure (s. o.), so wird immerhin wenigstens wahrscheinlich, dass das Victoria-blau B, wenn der Complex des Phenylnaphtylamins mit seinem Benzolkern an das centrale Kohlenstoffatom gebunden wäre, auch eine diesen Zersetzungen conforme Zerlegung erfahren hätte, d. h. in Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenyl- α -naphtylamin. Die in anderm Sinne erfolgte Reaction unter Bildung von Dimethylanilin und eines hochmolecularen Ketons der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$, spricht dafür, dass das centrale Kohlenstoffatom im Blau B direct mit dem Naphtylcomplex zusammenhängt, gemäss Ausdruck:

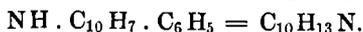


Auch einige weitere Spaltungsversuche am Blau B lassen dessen nähere Constitution noch unermittelt. Sie sollen daher nur in Kürze erwähnt werden.

Victoriablau B wurde:

1. in einer Retorte für sich, anderseits
2. in inniger Mischung mit Natronkalk erhitzt,
3. mit Zinkstaub, unter Durchleiten von Wasserstoff, destillirt.

Wir erhielten bei allen Versuchen in grosser Menge Dimethylanilin, welches bei circa 192° siedete, ferner ein dunkelgelbes, dickflüssiges, an der Luft braun werdendes und bei circa 330° bis 335° destillirendes Oel. Nochmals destillirt, ging dasselbe nahezu constant (330°) und nur noch hellgelb gefärbt über. Auch beim längeren Aufbewahren, und selbst in einer Kältemischung, erstarrte das Oel nicht. Seine Analyse stimmte übrigens auf ein Naphtylphenylamin:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.67	87.11 pCt.
Wasserstoff	5.93	6.40 »

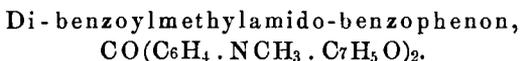
Das Phenyl- α -naphtylamin wird als ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 60° C. beschrieben. Streiff¹⁾ erwähnt, dass dieses secundäre Amin und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen eine krystallisirte Acetylverbindung bilden, welche bei 114 — 115° schmelzen.

Wir erhielten aus unserem Präparate unter gleichen Umständen dasselbe acetylrte Derivat. Hiernach darf der Ausgangskörper mit Sicherheit als das Phenyl- α -naphtylamin bezeichnet werden. Dass dasselbe nicht erstarrte, beruht vermuthlich auf einer geringen Verunreinigung.

Wir haben schliesslich das Blau B durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rothem Phosphor auf 200° zu spalten versucht; doch es entstanden unerquickliche harzige Substanz, Jodmethyl und als Hauptproduct Dimethylanilin.

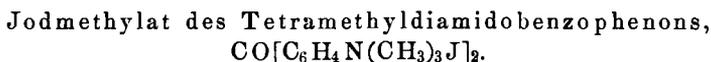
Z u s a m m e n f a s s u n g.

Untersuchungsgegenstand: Derivate und Reactionsverhältnisse des Tetramethyldiamidobenzophenons: $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.



Dargestellt durch Erhitzen der Tetramethyldiamidoverbindung mit Chlorbenzoyl. Nebenproduct Chlormethyl. — Reactionsverlauf bei stark überschüssigem Säurechlorid nicht anders.

Dibenzoylderivat bildet lichtbraune, bei 102° schmelzende Krystallblättchen.



Bereitet aus Keton, Jodmethyl und Holzgeist bei 110 — 120° . Lichtgelbliche Krystallblättchen. Schmelzpunkt 105° . Gegen 150° tritt Jodmethyl aus; rückständig Tetramethyldiamidobenzophenon.

Mit Silberoxyd und Wasser bildet sich aus Jodmethylat eine krystallisirende, doch leicht veränderliche Base.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Bereitet durch Destillation des correspondirenden Ketons mit und über Zinkstaub. Krystallblättchen vom normalen Schmelzpunkt 90° .

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 154.

Tetramethyldiamidotetrabrombenzophenon, $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Bildet sich aus Keton in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom. Gelbliche, feinnadelige Wärrchen; schmelzen bei 172° . Basicität null.

Tetramethyldiamidonitrobenzophenon, $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Dargestellt aus Keton in concentrirter Schwefelsäure mit gleichmolecularer Salpetermenge. Hellgelbe, stark glänzende, feine, bei 144° schmelzende Nadeln.

Daraus durch Zinnsalz-Salzsäurereduction erhalten: Tetramethyltriamidobenzophenon, $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Gelbes, etwas braunstichiges Pulver. Ausgesprochen basischer Körper.

Dessen im Ganzen spärlich lösliches Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, erhalten aus heissem Weingeist in mikroskopischen Blättchen. — Platindoppelsalz $(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hellrothe, krystallinische Fällung.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $\text{CH} \cdot \text{OH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Dargestellt durch Reduction des Ketons in Weingeistlösung mit Natriumamalgam. Bis dahin fehlende Hydrolanalyse nachgeholt. Auch sind die sehr schönen Krystalle des Hydrols gemessen und einlässlich beschrieben worden.

Untersuchte Hydrolderivate: Hydrochlorat, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$; Platindoppelsalz, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, und Pikrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Mehr oder weniger krystallinische Substanzen. Hydrochlorat zerfällt mit Wasser in Hydrol und Chlorwasserstoff.

Jodmethylat des Hydrols, $\text{CH} \cdot \text{OH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_2$. Dargestellt wie Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzophenons. Beinahe farblose, langsam lichtgelblich werdende Krystallblättchen. Schmelzpunkt 195° . Bei stärkerem Erhitzen destillirt Jodmethyl und hinterbleibt grüne, nicht krystallisirende Masse.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Bereitet aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin und concentrirter Salzsäure. Kleine weisse Nadeln. Schmelzpunkt 65° . Relativ starke Base.

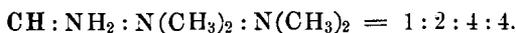
Untersuchte Salze: $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$; $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$; $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Benzoylverbindung, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$. Bereitet mittelst Benzoësäureanhydrid. Schwach blautichige Krystallblättchen. Schmelzpunkt 120° .

Jodmethylat, $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_3$. Dargestellt aus der Tetramethyltriamidobase, Jodmethyl und Holzgeist. Braune Krystallnadelchen. Nicht zu entfärben. Lösen sich leicht in Weingeist. Schmelzpunkt 172° . Bei stärkerem Erhitzen entweicht Jodmethyl; unkrySTALLISIRBARER RÜCKSTAND.

Mit letzterer Jodmethylverbindung isomer Jodmethylat des Para-leukanilins. Dieses löst sich sehr viel weniger in Weingeist, schmilzt erst bei 185°, spaltet viel glatter Jodmethyl ab.

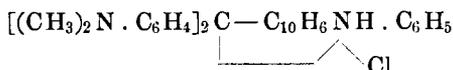
In Anbetracht der Isomerie und dann, weil Benzhydrol und salzsaures Anilin bekanntlich Ortho-Amidotriphenylmethan erzeugen, müssen Substituenten unseres Tetramethyltriamidotriphenylmethans folgende Lagen einnehmen:



Victoriablau B.

Bekanntlich Condensationsproduct aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenyl- α -naphtylamin durch Phosphoroxychlorid.

Analyse stimmte auf vorausgesetzte Formel, $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}$, event.:



Kupfer- bis broncefarbene Blättchen.

Blaubase B, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{COH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ziegelrothe pulverige Substanz. Schmelzpunkt 95°.

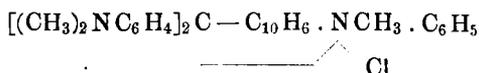
Untersucht deren violettes, krystallinisches Platindoppelsalz, $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$, und das Pikrat, $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Leukobase B, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Erhalten in blauen Flocken. Schmelzpunkt 125°.

Ihr Platindoppelsalz, $(\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist ein hellblauer, körnig krystallinischer Niederschlag; das Pikrat, $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, krystallisirt in mattgrünen Blättern.

Victoriablau IV R.

Condensationsproduct des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Methylphenyl- α -naphtylamin. Nach Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{Cl}$ — und etwa zu deuten:



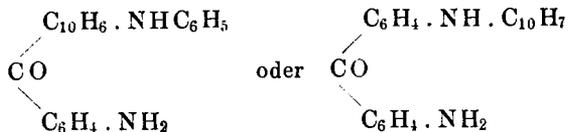
Krystallisirt in kleinen, metallglänzenden Blättchen.

Blaubase IV R, $\text{C}_{34}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{N}_3$. Ziegelrother flockiger, bei 77° schmelzender Körper.

Leukobase IV R, $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hellblaue Flocken. Schmelzen bei 87°.

Die Pikrate und Platindoppelsalze der Farb- und Leukobase IV R besitzen analoge Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate der Victoriablaubase und Victorialeukobase B.

Concentrirte Salzsäure zersetzt oberhalb 200° das Victoriablau B, wobei ausser dunkler, harziger Substanz reichlich Chlormethyl, Dimethylanilin und ein ketonartiger Körper, $C_{23}H_{18}N_2O$, wahrscheinlich:



entstehen.

Die wenig lösliche Substanz, $C_{23}H_{18}N_2O$, bildet hellgelbe Flocken; schmilzt bei 92°. Besitzt basische Eigenschaften. Dargestellt Platindoppelsalz und Pikrat:



Spaltungsversuche am Keton mit Mineralsäuren und Aetzkalken erfolglos.

Bei der Destillation des Victoriablaues B a) für sich, b) mit Natronkalk, c) mit Zinkstaub, wurde als Hauptproduct Dimethylanilin und daneben Phenyl- α -naphthylamin erhalten.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

359. Casimir Wurster: Ueber die Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure im Speichel aus Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor einigen Jahren ¹⁾ machte ich darauf aufmerksam, dass frisch secernirter, in Eisessig aufgefangener Speichel in der Regel keine vorgebildete salpetrige Säure enthält, da die Griess'schen Reagentien keine Nitrite anzeigen, die Farbstoffbildung jedoch auf Zusatz von essigsauerm Ammoniak eintritt.

Da zu gleicher Zeit das Tetramethylparaphenylendiamin durch Speichel oft so intensiv gefärbt wird, wie durch eine $\frac{n}{250}$ Jodlösung, während diese Menge salpetrige Säure das Tetrapapier wieder entfärben würde, so schloss ich daraus, dass der Speichel

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3206.