

97. E. Noelting: Untersuchungen über die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

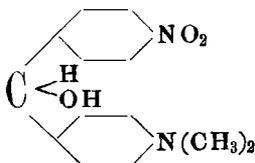
4. Condensationsproducte aus Paranitrodimethylamidobenzhydrol mit Metatoluidin und dessen Derivaten.

[Von E. Noelting und Th. v. Skawinsky.]

Es ist von dem Einen von uns nachgewiesen worden, dass Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen eine Methylgruppe in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff, und folglich in Meta-stellung zu einer Amidgruppe steht, durch Oxydationsmittel sich in Farbstoffe überführen lassen ¹⁾.

Es schien uns nun interessant, zu untersuchen, wie sich Diamidotriphenylmethanderivate, in welchen sich ebenfalls eine Methylgruppe in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff befindet, verhalten würden. Der Versuch zeigte, dass dieselben mit Oxydationsmitteln gleichfalls glatt Farbstoffe liefern.

Zur Darstellung dieser Verbindungen, wählten wir als Ausgangsmaterial das Paranitro-dimethylamidobenzylhydrol



von Albrecht ²⁾, welches sich mit Metatoluidin und dessen Alkylderivaten sehr leicht zu Diamidodiphenylmethanbasen der gewünschten Constitution condensiren lässt.

Paranitrodimethyldiamidodiphenyltolylmethan.

Man erwärmt 26 g Paranitrodimethyldiamidobenzhydrol, 20 g Metatoluidin, 40 g concentrirte Salzsäure und 40 g Wasser einige Stunden auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, und das überschüssige Metatoluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Die so erhaltene Base wird wieder in Säure gelöst, mit Alkali in der Kälte ausgefällt, und bei

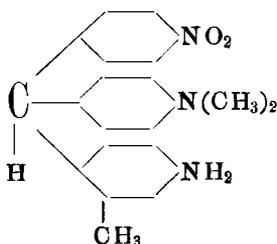
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2573.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3294.

nicht zu hoher Temperatur (50—60°) getrocknet. Zur Reinigung wird sie sodann mit wenig heissem Alkohol extrahirt, wobei etwa noch unverändertes Hydrol und sonstige Unreinigkeiten in Lösung gehen, und endlich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, woraus man sie in gelben, bei 169° schmelzenden Nadeln erhält. Die Base ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Das salzsaure Salz bildet weisse Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind. Man erhält es am besten durch Fällen der Lösung der Base in absolutem Aether mit Salzsäuregas. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

	Berechnet	
für C	C ₆ H ₄ NO ₂	
	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	
	C ₆ H ₃ (CH ₃)(NH ₂)	Gefunden
	H	
C	73.13	72.96 pCt.
H	6.37	6.57 »
N	11.63	11.85 »

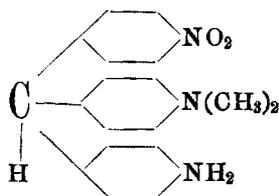
Da bei Benzhydrolcondensationen die Condensation stets in Parastellung stattfindet, wenn dieselbe frei ist, muss unserer Base folgende Constitutionsformel zukommen:



Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch essigsaurer Lösung in der Hitze, oder mit Bleisuperoxyd in wässrig essigsaurer Lösung in der Kälte, erhält man einen schönen gelbstichig grünen Farbstoff, welcher Seide, Wolle und tannirte Baumwolle ebenso leicht anfärbt wie Malachitgrün, aber auf tannirter Baumwolle weit seifenbeständiger ist als letzteres. Mit dem 0.02 g Leukobase entsprechenden Farbstoffe färbt sich 1 g Baumwolle intensiv grün.

Die Gegenwart eines Methyls in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff hindert also die Oxydation nicht im geringsten. Gleichzeitig zeigt dieser Versuch auch, dass schon dimethylirte Diamidotriphenylmethanderivate bei der Oxydation Grün liefern, während unsubstituirtes Diamidodiphenylmethan sich wenig glatt zu einem Violett oxydirt.

Gerade so verhält sich auch die Base:



(aus Nitrobenzhydrol und Anilin erhalten); dieselbe liefert mit Oxydationsmitteln einen grünen Farbstoff.

Die aus Metatoluidin erhaltene Leukobase geht durch Erwärmen mit Acetanhydrid leicht in eine Acetylverbindung über, welche sich mit Bleisuperoxyd nicht, leicht aber mit Chloranil oxydiren lässt. Das dieser Acetylverbindung entsprechende Oxydationsproduct färbt tannirte Baumwolle intensiv orangeroth, gerade wie das Oxydationsproduct des Dimethylmonamidotriphenylmethans. Durch Acetyliren wird also die Wirkung der zweiten Amidogruppe paralysirt.

Entacetylirt man das orangerothe Oxydationsproduct durch Erhitzen mit Säure und neutralisirt sodann die Lösung mit Natriumacetat, so färbt dieselbe wieder grün.

Dimethyltriamidodiphenyltolylmethan.

Wird aus der Nitrobase durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Krystallisirt aus Aether-Ligroin in weissen Nadelchen, welche sich an der Luft violett färben.

Berechnet		
für C	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	
	H	
C	74.78	74.61 pCt.
H	7.46	7.64 >

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung erhält man ein rothstichiges Violet. Durch Kochen mit Acetanhydrid wird eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Diacetverbindung erhalten, welche gegen 130° schmilzt.

Berechnet		
für C	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{H}$	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{H}$	
	H	
N	10.12	10.64 pCt.

Mit Bleisuperoxyd giebt diese Acetverbindung keinen gefärbten Körper, mit Chloranil dagegen erhält man einen Farbstoff, welcher

tannirte Baumwolle violettroth färbt. Wird dieser Farbstoff durch Erhitzen mit Salzsäure entacetylirt, so regenerirt er das oben erwähnte Violett.

Paranitrotetramethyldiamidodiphenyltolylmethan.

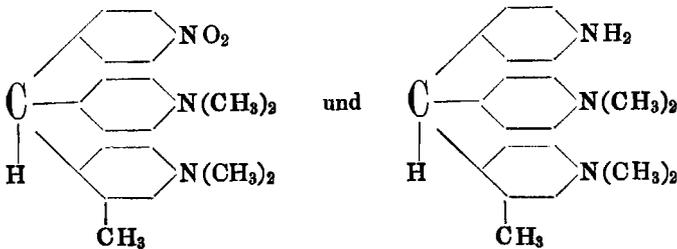
Wird erhalten durch etwa zehnstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 6g Nitrodimethylamidobenzhydrol, 15g Dimethylmetatoluidin, 10g concentrirter Salzsäure und 10g Wasser. Isolirung wie oben. Das rohe Reactionsproduct ist schon deutlich krystallinisch und wird aus Aether in schönen gelben Blättchen erhalten, welche bei 193° schmelzen. Es löst sich auch leicht in Alkohol und Benzol.

		Berechnet	
für C	{	$C_6H_4NO_2$	Gefunden
		$C_9H_4N(CH_3)_2$	
		$C_6H_3(CH_2)N(CH_3)_2$	
		H	
N		10.53	10.55 pCt.

Durch Oxydation sowohl mit Bleisuperoxyd als auch mit Chloranil erhält man ein sehr schönes gelbstichiges Grün.

Reducirt man diese Nitroenkobase und oxydirt das Reductionsproduct mit Bleisuperoxyd, so erhält man ein Violett, welches in Nüance dem gewöhnlichen Methylviolett nahe steht.

Der Nitrobase und dem Reductionsproducte kommen folgende Constitutionsformeln zu:



Paranitrodimethyldiäthyldiamidodiphenyltolylmethan.

6g Nitrodimethylamidobenzhydrol, 15g Diäthylmetatoluidin, 10g concentrirter Salzsäure und 10g Wasser wurden etwa 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct, aus Alkohol krystallisirt, bildet schöne, gelbe, bei 165—166° schmelzende Nadeln.

		Berechnet	
für C	{	$C_6H_4NO_2$	Gefunden
		$C_9H_4N(CH_3)_2$	
		$C_6H_3(CH_2)N(C_2H_5)_2$	
		H	
C		74.82	74.75 pCt.
H		7.43	7.49 »
N		10.07	10.15 »

Sowohl die Nitrobase als wie auch das aus derselben erhaltene Reductionsproduct oxydiren sich glatt zu Farbstoffen, das erstere zu einem Grün, das letztere zu einem Violett, welche den aus den Dimethylmetatoluidinderivaten erhaltenen durchaus analog sind.

5. Condensationsproducte aus Benzaldehyd und den Nitrobenzaldehyden mit dialkylierten Metatoluidinen.

[Von E. Noeltig und Th. von Skawinsky.]

Diamido- und Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen zwei Methylgruppen zum Fundamentalkohlenstoff in Ortho- und zu den Amidogruppen in Metastellung stehen, sind bereits in O. Fischer's Laboratorium von Riedel und von Kock dargestellt worden. Das Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Dimethylmetatoluidin soll sich, nach den publicirten Angaben, weder mit Chloranil noch mit Mangan- oder Bleisuperoxyd oxydiren lassen; mit dem Condensationsproducte von Paranitrobenzaldehyd und Dimethylmetatoluidin sind Oxydationsversuche überhaupt nicht angestellt worden.

Durch die oben erhaltenen Resultate ermuthigt, haben wir das Studium dieser Reaction wieder aufgenommen, und gefunden, dass die besagten Leukobasen in der That sehr leicht und glatt Farbstoffe liefern, wenn man sie mit Chloranil in ziemlich concentrirt alkoholisch essigsaurer Lösung in der Hitze, oder mit Bleisuperoxyd in wässrig essigsaurer Lösung in der Kälte oxydirt. Von Chloranil in verdünnter Lösung oder in der Kälte werden sie nicht oxydirt.

Tetramethyldiamidophenylditolylmethan.

Die Base wurde nach dem Verfahren von Riedel¹⁾ aus Benzaldehyd und Dimethylmetatoluidin dargestellt, jedoch mit dem Unterschiede, dass nur auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Zur Reinigung wurde aus Ligoïn und nachher aus Alkohol umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher, nämlich bei 123°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
N	7.82	7.36 pCt.

Das Oxydationsproduct von 0.02 g Leukobase färbte 1 g tannirte Baumwolle intensiv grün.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XIII, 807.

²⁾ Herr O. Fischer, den ich von diesen Thatsachen in Kenntniss setzte, theilte mir mit, dass er schon vor längerer Zeit die Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylmetatoluidin wiederholt und gefunden habe, dass das

Paranitrotetramethylamidophenylditotylmethan.

Ist von Kock ¹⁾ aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylmetatoluidin durch Condensation mit Chlorzink und Salzsäure dargestellt worden. Wir fanden es vortheilhaft, in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure zu arbeiten. 12 g Paranitrobenzaldehyd, 100 g absoluter Alkohol, 25 g Dimethylmetatoluidin und 15 g concentrirte Schwefelsäure wurden etwa 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestillirt, die Masse mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethyltoluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Das gelbe krystallinische Rohproduct wird mit wenig kaltem Alkohol extrahirt, welcher etwas Schmiere auflöst und sodann aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Wir erhielten so, übereinstimmend mit Kock, schöne gelbe, bei 224° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich sind:

Berechnet		Gefunden
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	
C	74.44	74.65 pCt.
H	7.19	7.26 »
N	10.42	10.65 »

Durch Oxydation erhält man ein schönes Grün, welches dem Paranitrobittermandelölgrün ähnlich ist.

Tetramethyltriamidophenylditotylmethan.

Ist ebenfalls schon von Kock dargestellt worden, dessen Angaben wir bestätigen können. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 140° (Kock 139°)

Condensationsproduct sich leicht und glatt zu einem grünen Farbstoffe oxydire, dass er jedoch keine Zeit gefunden habe, diese Verhältnisse einem näheren Studium zu unterziehen. Dass bezüglich der Farbbildung zwischen den zweimal in Meta substituirten und den anderen Triphenylmethanderivaten kein principieller Unterschied besteht, erhellt auch aus den Versuchen von

E. Kock (loc. cit.) mit Metanisidin. Die Verbindung $\overset{1}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NH}_2)_2 \\ \text{H} \end{array}$

oxydirt sich leicht zu einem blauvioletten Farbstoffe.

Erwähnt möge auch noch sein, dass Benzotrithlorid mit Dimethylmetatoluidin, ebenso leicht wie mit Dimethylanilin, einen grünen Farbstoff liefert.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1562.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH}_2 \\ \text{---} \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{CH}_3) \text{N} (\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Gefunden
	C 80.43	80.25 pCt.
	H 8.31	8.52 »
	N 11.26	11.49 »

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure erhält man ein schönes Violett. Das Oxydationsproduct von 0.02 g der Leukobase färbt 1 g Baumwolle äusserst intensiv violett. Wolle und Seide werden ebenso gefärbt. Kock giebt an, mit Chloranil keinen Farbstoff, sondern nur eine weinrothe Färbung erhalten zu haben. Dies ist in der That der Fall, wenn man, wie Kock es wohl gethan, in verdünnter Lösung und in der Kälte arbeitet. Nimmt man jedoch eine concentrirte alkoholisch essigsaurer Lösung und erhitzt, so erhält man dasselbe Violett wie mit Bleisuperoxyd.

Acetylirt man die Amidoleukobase, und oxydirt in der Kälte, so erhält man ein Grün, gerade wie bei dem acetylirten Tetramethyl-

triamidotriphenylmethan, $\begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH} (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}) \\ \text{---} \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Diese Acetylverbindung wird durch Alkalien oder Säuren, ja selbst durch Erhitzen mit verdünnter Seifenlösung entacetylirt, und regenerirt alsdann den violetten Farbstoff.

Paranitroteträthyldiamidophenylditolylmethan.

Man erhitzt 6 g Paranitrobenzaldehyd, 15 g Diäthylmetatoluidin, 50 g absoluten Alkohol und 9 g concentrirte Schwefelsäure, und arbeitet im Uebrigen ganz wie bei der Base aus Dimethylmetatoluidin.

Aus Alkohol erhält man schöne, gelbe, bei 155° schmelzende Nadeln.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NO}_2 \\ \text{---} \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{CH}_3) \text{N} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \end{array}$	Gefunden
	C 75.81	75.70 pCt.
	H 8.06	8.22 »
	N 9.15	9.22 »

Die Oxydation verläuft genau so wie bei der methylylirten Base und liefert ein schönes Grün. Eine Probe der Leukobase, reducirt und nachher oxydirt, lieferte auch hier ein Violett.

Metanitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan.

Zur Anwendung kamen: 6 g Metanitrobenzaldehyd, 15 g Dimethylmetatoluidin, 50 g absoluter Alkohol und 9 g concentrirte Schwefel-

säure. Die Base ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und krystallisirt in kleinen, gelben, bei 170° schmelzenden Nadeln.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
C	74.44	74.22 pCt.
H	7.19	7.40 »
N	10.42	10.96 »

Durch Oxydation erhält man ein schönes Grün; das Oxydationsproduct aus nur 0.015 g Leukobase färbte 1 g tannirte Baumwolle intensiv grün. Die Farbe zeichnet sich durch ihre Seifenbeständigkeit aus.

Tetramethyltriamidophenylditolylmethan.

Wird durch Reduction der vorherigen Nitroleukobase erhalten. Weisse Nadelchen, Schmelzpunkt 131°.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
C	80.43	80.25 pCt.
H	8.31	8.50 »
N	11.26	12.29 »

Durch Oxydation erhält man ebenfalls einen grünen Farbstoff, gerade wie bei dem tetramethylirten Pseudoleukanilin (aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin und nachherige Reduction).

Orthonitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan.

Zur Condensation wurden angewendet: 6 g Orthonitrobenzaldehyd, 15 g Dimethylmetatoluidin, 50 g absoluter Alkohol und 9 g concentrirte Schwefelsäure. Die wie gewöhnlich isolirte Leukobase krystallisirt aus Benzol-Ligroin in gelben bei 146° schmelzenden Nadeln.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
N	10.42	10.77 pCt.

Oxydationsmittel verwandeln diese Leukobase in ein sehr bläuliches Grün von ähnlicher Färbekraft wie die Isomeren. Durch Reduction erhält man eine Triamidverbindung, welche leicht zersetzlich zu sein scheint und sich nicht oxydiren lässt. Wird dieselbe jedoch durch Erhitzen ihres Chlorhydrates mit Acetanhydrid und Natriumacetat in die Acetylverbindung übergeführt und diese letztere mit Bleisuperoxyd oxydirt, so erhält man einen grünen Farbstoff.

Hexamethyltriamidophenylditolylmethan.

Wurde erhalten durch Condensation von 3 g Dimethylparamidobenzaldehyd, 6 g Dimethylmetatoluidin, 4 g concentrirter Schwefelsäure und 25 g absolutem Alkohol. Die Leukobase ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und in Folge dessen schwer zu reinigen. Am besten reinigt man sie durch Ueberführen in das Pikrat, welches in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, und welches man in schönen gelben Nadeln erhält, wenn man heisse Lösungen der Base und Pikrinsäure in absolutem Alkohol mischt und das Gemisch langsam erkalten lässt. Durch Behandeln des Pikrates mit Ammoniak gewinnt man die Base in weissen Flocken von nicht ganz constantem Schmelzpunkte, jedoch ergab sie bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Berechnet		Gefunden
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	
C	80.8	80.95 pCt.
H	8.73	9.04 »
N	10.47	10.84 »

Oxydationsmittel verwandeln die Base in ein schönes Violett, welches noch viel bläulichiger als Krystallviolett (Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol) ist.

6. Condensationsproducte aus Orthoameisensäureester mit Dimethylmetatoluidin und Dimethyl-*s*-Metaxylydin.

[Von E. Noelting und E. Trautmann.]

Angesichts der in dem vorherigen Abschnitte mitgetheilten That-sachen schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, auch Triphenylmethanderivate zu erhalten, in welchen in allen drei Kernen der Wasserstoff in Meta zur Amidogruppe, und folglich in Ortho zum Fundamentalkohlenstoff substituirt wäre. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben in der That den gewünschten Erfolg gehabt.

Condensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethylmetatoluidin. — Hexamethyltriamidotritolylmethan.

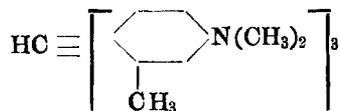
O. Fischer und G. Körner¹⁾ haben durch Condensation von Orthoameisenäther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, und Dimethylanilin das Hexamethylparaleukanilin $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ dargestellt. Mit Dimethylmetatoluidin erhält man in ganz analoger Weise das Hexamethyltriamidotritolylmethan.

¹⁾ Diese Berichte 17, 99.

Man erhitzt während einiger Stunden auf dem kochenden Wasserbade 4 g Orthoameisenäther, 12 g Dimethylmetatoluidin und 10 g Chlorzink. Die Masse färbt sich zuerst blau, nach einiger Zeit verschwindet diese Färbung wieder. (Intermediäre Bildung eines Hydrols?) Das Reactionsproduct wird mit Wasserdampf destillirt, um nicht in Reaction gegangene Ausgangsproducte zu entfernen, sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung unter guter Kühlung in überschüssiges Ammoniak eingetragen. Der weisse, flockige Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol, in dem er in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so kleine weisse, bei 190—191° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$		
C	80.96	81.57 pCt.
H	8.91	9.28 »
N	10.12	10.50 »

Ihrer Bildungsweise nach hat die neue Base folgende Constitutionsformel:



Mit Säuren bildet sie leicht lösliche Salze. Durch Oxydation dieser Base in verdünnter salzsaurer oder essigsaurer Lösung erhält man einen schönen blauen Farbstoff, welcher Seide, Wolle, und mit Tannin gebeizte Baumwolle gut anfärbt und an Ausgiebigkeit dem Hexamethylrosanilin (Krystallviolett) gleichkommt.

Man gewinnt den gleichen Farbstoff, wenn man Dimethylmetatoluidin mit etwas Chloraluminium und einer Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht, das Toluol und unzersetztes Dimethyltoluidin mit Dampf abgetrieben. Die Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt genau wie das vorher beschriebene Oxydationsproduct des Hexamethyltriamidotritolylmethans. Durch Reductionsmittel wird er in eine Leukobase übergeführt, welche aus Alkohol in bei 190—191° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und überhaupt mit dem Hexamethyltriamidotritolylmethan in jeder Beziehung übereinstimmt.

Condensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethyls-metaxylidin. — Hexamethyltriamidotrixylylmethan.

Die Condensation wurde wie für das Dimethylmetatoluidin ausgeführt und die Base in derselben Weise gereinigt.

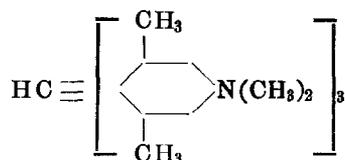
Die Reaction scheint weniger glatt zu verlaufen, denn es wurden immer nicht unerhebliche Mengen der Ausgangsmaterialien wieder gewonnen; dementsprechend war auch die Ausbeute keine sehr bedeutende. Versucht man dieselbe durch höheres Erhitzen zu verbessern, so erhält man ein schmieriges, schwer zu reinigendes Product.

Das Hexamethyltriamidotrixylylmethan krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 134—135° schmelzen.

Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_3$	
N 9.19	9.35 pCt.

Durch Oxydationsmittel liefert es einen grünen Farbstoff.

Seine Constitutionsformel ist



Drei Methylgruppen in Meta führen demnach das violette Hexamethylrosanilin in ein Blau, sechs führen dasselbe in ein Grün über ¹⁾.

¹⁾ Das Dimethyl-*s*-metaxylylidin ist noch nicht beschrieben worden. Wir stellten es auf folgende Weise dar: 20 g *s*-Metaxylylidin, 70 g Jodmethyl, 47 g Soda und 500 g Wasser wurden am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Jodmethyl verschwunden war. Beim Erkalten krystallisirte das, im kalten Wasser sehr schwer lösliche, Trimethylxylylammoniumjodid in prächtigen weissen Nadeln. Aus demselben erhält man die Base entweder mit Silberoxyd, oder durch Ueberführung in das saure Ferrocyanür, Zersetzen desselben mit Kupfersulfat, Fällen der Schwefelsäure mit Baryt, Entfernen des letzteren mit Kohlensäure und Destilliren. Das Dimethyl-*s*-Metaxylylidin siedet bei 226.5—227.5°. Sein Geruch erinnert an denjenigen des Dimethylmetatoluidins. (Berechnet N = 9.39; gefunden 9.49 pCt.) Mit Nitrit in salzsaurer Lösung behandelt, liefert es ein Nitrosodimethylxylylidinchlorhydrat, welches sich in schönen gelben Nadeln ausscheidet.