

Acetylirt man die Base und oxydirt mit Chloranil, so erhält man einen Farbstoff, der tannirte Baumwolle schön roth anfärbt. Durch Entacetyliren bildet sich wieder das Blaugrün.

Hexamethyltriamidodiphenyltolylmethan.

Man löst 3.3 g der Amidobase in Methylalkohol, fügt 6 g Jodmethyl und eine concentrirte Lösung von 5 g Soda hinzu, und erhitzt am Rückflusskühler, bis alles Jodmethyl verschwunden ist. Man verdampft den Alkohol, nimmt mit Säure auf, fällt mit Ammoniak und krystallisirt aus Aether-Ligroin um. Man erhält so weisse Blättchen welche bei ca. 100° schmelzen.

	Berechnet	
für C	$\begin{array}{l} [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2 \\ H \end{array}$	Gefunden
N	10.85	11.2 pCt.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Chloranil erhält man ein blaues Grün.

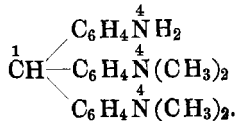
507. E. Noelting: Untersuchungen über die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i/E.]  
(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

9. Ueber Diphenylchinylmethanderivate von E. Noelting und Ch. Schwartz.

Vor etwa zwei Jahren ist kurz mitgetheilt worden<sup>1)</sup>, dass man durch Ueberführen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans in die entsprechende Chinolinverbindung und nachherige Oxydation einen grünen Farbstoff erhält. Im Folgenden sollen die Darstellung und die Eigenschaften einiger bei dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und ein anderes Diphenylchinylmethanderivat etwas näher beschrieben werden.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan



Dieser Körper wurde einerseits nach Otto Fischer<sup>2)</sup>, durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin und nach-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2581.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 2529.

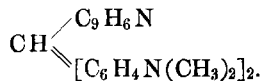


Ein aus Hexamethylparaleukanilin dargestelltes Präparat zeigte genau den gleichen Schmelzpunkt.

Die Ammoniumjodide verbinden sich mit Jod zu Perjodiden; eine Verunreinigung mit einer kleinen Menge des letzteren dürfte den abweichenden Schmelzpunkt von Nathansohn und Müller verursacht haben. Was den viel niedrigeren Schmelzpunkt der Base anbelangt, so muss derselbe ebenfalls auch von Verunreinigungen herrühren, welche jedoch auf die Analyse keinen Einfluss gehabt haben, denn Nathansohn und Müller finden die richtigen Zahlen.

In Beilstein's Handbuch, 2. Auflage, Bd. III, S. 1100, finden sich mehrere Verbindungen  $C_{25}H_{31}N_3 \cdot 3CH_3J$  beschrieben, von denen die bei  $185^\circ$  schmelzende als ein Derivat des  $\beta$ -Hexamethylleukanilin (Schmp.  $250^\circ$ ) angesprochen wird. Die Natur dieses letzteren Körpers bedarf noch der Aufklärung. Was das Jodid von Wichelhaus und E. und O. Fischer anbelangt, so entspricht dasselbe dem bei  $173^\circ$  schmelzenden Hexamethylparaleukanilin; das Jodmethylat von Hofmann und Girard ist dagegen wahrscheinlich ein Abkömmling des Rosanilins  $C_{20}$ . E. und O. Fischer finden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als wir,  $185^\circ$ ; dies rührt wohl jedenfalls von der Art des Erhitzens her; um einen constanten Schmelzpunkt zu erhalten muss man Röhren in bis circa  $180^\circ$  erwärmte Schwefelsäure tauchen.

Tetramethyldiamidodiphenylchinylmethan,



Man erhitzt während 10—12 Stunden auf  $140$ — $150^\circ$ , je 4 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan, 3.8 g Glycerin, 6 g Schwefelsäure und 0.9 g Nitrobenzol. Das Ende der Reaction wird wie in allen analogen Fällen daran erkannt, dass mit Nitrit keine Diazoverbindung mehr erhalten wird. Man giesst in Wasser, filtrirt, neutralisirt in der Kälte mit Ammoniak und trocknet auf porösem Porzellan. Ist man von einer ganz reinen Amidoverbindung ausgegangen, so kann man sofort aus mässig concentrirtem Alkohol krystallisiren; hat man dagegen ein weniger reines Product angewendet, so löst man in Benzol auf, fällt die Schmierer mit Ligroin, filtrirt, zieht die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt mit Ammoniak und krystallisirt jetzt erst um. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei  $165^\circ$  schmelzen und sich an der Luft grünlich färben. Die Base ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Mit Säuren liefert sie leicht lösliche Salze.

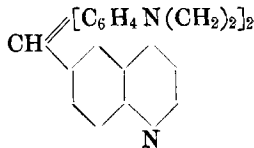
1) Diese Berichte XVII, 1891.

2) Diese Berichte XII, 802.

Aus den nach den beiden oben erwähnten Methoden dargestellten Basen, erhält man das gleiche Chinolinderivat; Analyse I ist mit dem Product aus Paranitrobenzaldehyd, Analyse II mit demjenigen aus Hydrol ausgeführt.

für CH	Berechnet		Gefunden	
	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N	[C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	I.	II.
C	81.86		81.35	81.84 pCt.
H	7.08		6.80	7.27 »
N	11.06		11.02	11.05 »

Aus der Bildungsweise dieser Base ergibt sich die Constitutionsformel:



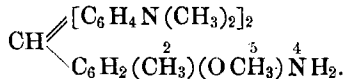
Das Trichlorhydrat, erhalten durch Auflösen der Base in einem geringen Ueberschuss von Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen im Vacuum über Schwefelsäure, ist ausserordentlich leicht löslich.

Ber. für	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> · 3 HCl	Gefunden
HCl	22.32	22.3 pCt.

Mit Platinchlorid giebt es ein schwer lösliches Doppelsalz.

Die Chinolinbase liefert mit Bleisuperoxyd oder Chloranil oxydirt einen grünen Farbstoff.

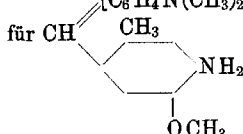
Tetramethyltriamidodiphenylmethoxytolylmethan,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man während 4 Stunden auf dem Wasserbade 10 g Hydrol, 5.3 g Amidokresolmethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>(NH<sub>2</sub>)<sup>2</sup>, und 10.3 g Salzsäure von 36 pCt. Ein kleiner Ueberschluss Salzsäure ist in diesem Falle nicht schädlich. Man giesst in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Man erhält so schöne weisse, bei 158—159° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol sehr leicht löslich sind.

Durch Oxydation erhält man einen schönen blauen Farbstoff.

Die Analyse ergab:

Berechnet		
für $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$		
		
C	77.12	Gefunden
H	7.97	77.25 pCt.
N	10.08	8.32 »
		10.57 »

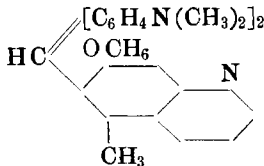
Erwärmt man die Base mit Acetanhydrid, so erhält man eine Acetylverbindung, welche sich zu einem grünen Farbstoffe oxydiren lässt.

#### Tetramethyldiamidodiphenylmethoxytoluchinylmethan.

Die Ueberführung der soeben beschriebenen Base in das Chinolin-derivat wurde in ähnlicher Weise wie bei dem Tetramethyltriamido-diphenylmethan ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass statt Nitrobenzol Pikrinsäure angewendet wurde, was sich, wie auch sonst häufig, hier als vortheilhafter erwies <sup>1)</sup>. Die Chinolinbase wurde zuerst durch fractionirte Fällung gereinigt, sodann aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, woraus man sie in weissen, bei 183° schmelzenden Nadeln erhält.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
C 79.06	79.08 pCt.
H 7.29	7.03 »
N 9.89	10.14 »

Ihre Constitutionsformel ist, ihrer Bildung entsprechend



Bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleisuperoxyd ergiebt sie einen rein grünen Farbstoff. Es wird also auch hier durch die Chinolirung der Einfluss der dritten paraständigen Amidogruppe paralysirt.

<sup>1)</sup> Dieser Versuch ist von Herrn A. Weinzorn durchgeführt worden.