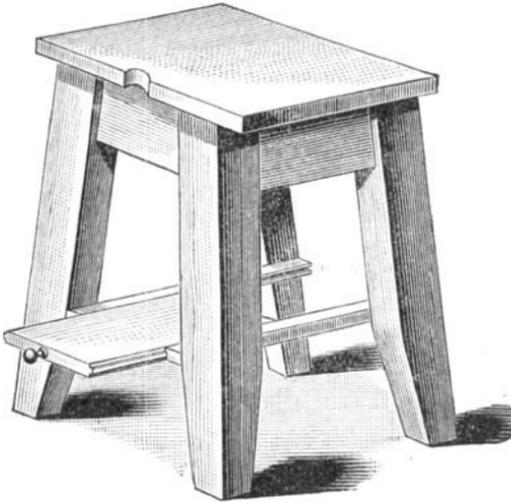


des Tisches angebrachten Schiebers erhält man eine bequeme Unterlage zum Aufstellen der Gefäße. Den Tisch selbst befestigt man mittels Bankhaken an Wand und Fussboden.

Fig. 5.



Während des Nichtgebrauches der Presse entfernt man den Presscylinder, bringt an dessen Stelle ein mit Paraffinöl gefülltes in einem Kork steckendes Glasröhrchen an und lässt den Pressbolzen soweit nieder, dass er vom Oel bedeckt bleibt.

Eine derartige Presse ist im hiesigen Laboratorium für angewandte

Chemie seit zwei Jahren andauernd zur Zufriedenheit des Hrn. Beckmann in Gebrauch.

Erlangen, den 7. Februar 1895.

**70. R. Möhlau und A. Neubert: Ueber die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf tertiäre und secundäre aromatische Amine in Gegenwart von concentrirter Salzsäure (und Formaldehyd).**

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die Veröffentlichungen von H. Weil<sup>1)</sup> und von F. Bender<sup>2)</sup> veranlassen uns zu der folgenden Mittheilung:

Vor 2 Jahren haben Möhlau und Fritzsche<sup>3)</sup> über zwei Farbstoffe berichtet, welche ihre Entstehung der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart eines Ueberschusses von concentrirter Salzsäure (und von Formaldehyd) verdanken. Die eine der Farbbasen wurde vorläufig als Hexamethyltriamidophenylacridin, die andere als Octomethyltetramidophenylacridin angesprochen. Zugleich aber wurden die Bedenken hervorgehoben, welche einer derartigen Auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3316.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 109.

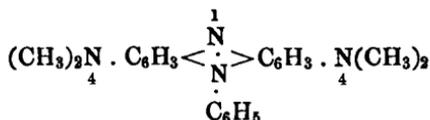
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1034.

fassung entgegenstanden. Dieselben waren einerseits durch die mangelnde Fluorescenz der Lösungen dieser Körper, andererseits durch die bei Acridinen noch nicht beobachtete leichte Spaltbarkeit des Moleküls durch Wasserstoffzufuhr veranlasst, welche hier zu Dimethyl-*p*-toluidin und *p*-Phenylendiamin bezw. *p*-Amidodimethylanilin als Spaltungsproducten führte. Beide Thatfachen glaubten Möhla u und Fritzsche auf die Metastellung der basischen Gruppen zum die Benzolkerne verkettenden Kohlenstoffatom im Phenylacridinmolekül zurückführen zu sollen.

Inzwischen haben wir bei der Fortsetzung der Untersuchung einige Beobachtungen gemacht, welche die Auffassung der in Rede stehenden Verbindungen als Phenylacridinderivate nicht länger zulassen.

Zunächst fanden wir, dass die aus der farblosen concentrirten, salzsauren Lösung des sogen. Hexamethyltriamidophenylacridins sich abscheidenden Krystalle <sup>1)</sup> zum Theil aus *p*-Phenylendiamin bestanden. Vorher <sup>2)</sup> war schon die Abscheidung von Chinondichloridiimid auf Zugabe von Chlorkalksolution zur salzsauren Lösung der Farbbase bemerkt worden.

Sodann blieb der Versuch, die Synthese <sup>3)</sup> des Farbstoffes durch Condensation von Dimethylphenylengrün, Dimethylanilin und Ameisensäure zu bewirken, ohne das gewünschte Resultat. Den gleichen Misserfolg hatte der Versuch, die Synthese einer um die Gruppe N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minus H ärmeren Verbindung durch Condensation des aus Benzoylchlorid und Leukodimethylphenylengrün gebildeten Benzoyltetramethyl-di-*p*-diamidodiphenylamins zu einem Tetramethyldiamidophenylacridin von der Constitution



nach der Methode von Bernthsen auszuführen.

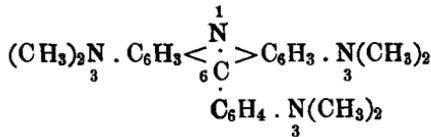
Die Ausdehnung der Reaction, bestehend in der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin und Diäthylanilin bezw. Monoäthyl-*o*-toluidin mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure (und Formaldehyd) liess uns zudem Farbkörper kennen lernen, deren analytische Daten sich mehrfach mit den von der Theorie verlangten Werthen nicht in Uebereinstimm befanden.

Der Wunsch, das sogen. Hexamethyltriamidophenylacridin von Möhla u und Fritzsche mit der ihr isomeren Farbbase von der Constitution

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1040.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1039.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1036.



zu vergleichen, veranlasste uns, letztere nach der Methode von Rudolph aus Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd und *m*-Amidodimethylanilin darzustellen. Es ergab sich, dass diese Farbbase in ihrem Verhalten von der angeblichen Isomeren wesentlich durch die starke grünlich gelbe Fluorescenz ihrer Lösungen, durch die leichte Löslichkeit und Stabilität ihrer gelben Salze (die mehrsaurigen sind in Lösung lachs- bis fuchsinroth und werden durch Wasser dissociirt), insbesondere aber durch die Beständigkeit gegenüber Reductionsmitteln, welche nur die Bildung des Leukokörpers herbeiführen, verschieden war.

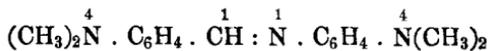
Da nun Möhlau und Fritzsche gefunden hatten, dass ihre Farbbasen durch nasirenden Wasserstoff in *p*-Phenylendiamin bzw. *p*-Amidodimethylanilin und Dimethyl-*p*-toluidin gespalten werden, so konnte letzteres Amin durch Reduction primär gebildeten Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyds entstanden sein. War dies aber der Fall, so waren die in Rede stehenden Farbbasen vermuthlich als Benzylidenverbindungen zu betrachten.

Die Versuche, den Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit *p*-Phenylendiamin und *p*-Amidodimethylanilin zu condensiren, so wie sie F. Bender näher beschrieben hat, ergaben zu unserer Ueberraschung in der That die auf andere Weise gewonnenen Farbstoffe.

Es steht nunmehr fest, dass die früher als Phenylacridinderivate aufgefassten Farbbasen jetzt als Anhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,



und als Anhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-amidodimethylanilin,



zu bezeichnen sind. Mit dieser Auffassung befinden sich alle That-sachen in genügender Uebereinstimmung.

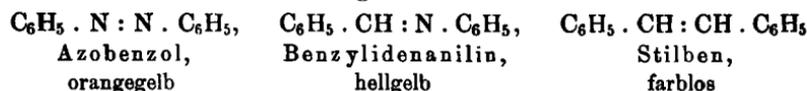
Was die Entstehung dieser Verbindungen bei der Wechselwirkung von Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin, concentrirter Salzsäure (und Formaldehyd) anbetrifft, so beruht dieselbe einerseits auf der interessanten Synthese des Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyds aus Dimethylanilin und Formaldehyd bzw. Ameisensäure, andererseits auf der Bildung von *p*-Phenylendiamin und *p*-Amidodimethylanilin aus Nitrosodimethylanilin und Salzsäure <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2010.

Dass die aus der Condensation des Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyds mit den *p*-Diaminen hervorgehenden Körper ausgeprägten Farbstoffcharakter besitzen, dürfte entgegen der Ansicht Bender's<sup>1)</sup> nichts Auffallendes bieten, wenn man bedenkt, dass dieselben ihre Chromogene im hellgelben Benzylidenanilin,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$  und, wie wir gefunden haben, gleichfalls hellgelben Anhydrobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$  finden. Es kann nicht befremden, dass durch den Eintritt des stark basischen (auxochromen) Dimethylaminrestes der Farbstoffcharakter dieser Benzylidenverbindungen wesentlich gehoben wird.

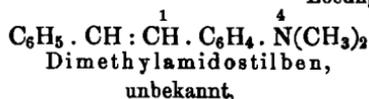
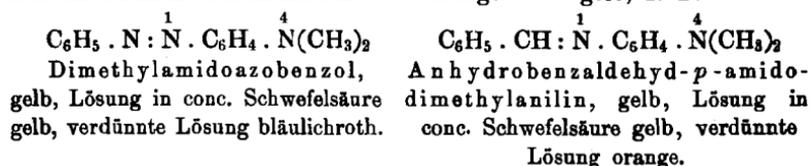
Interessante Beziehungen ergeben sich aus dem Vergleich derjenigen Substanzen, welche durch successiven Ersatz des Stickstoffs durch die gleichwerthige Methingruppe aus Azoverbindungen hervorgehen.

Aus der Zusammenstellung



ergibt sich eine Abnahme der Färbung im Verhältniss zum wachsenden Kohlenstoff- bzw. abnehmenden Stickstoffgehalt. Sämmtliche drei Verbindungen lösen sich jedoch in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Einführung auxochromer, z. B. basischer Gruppen führt zu analogfarbigen Verbindungen mit Farbstoffcharakter. Die Lösungen der entsprechenden Farbstoffe in der Folge Azokörper  $\rightarrow$  Benzylidenverbindung  $\rightarrow$  Stilbenderivat mit einander verglichen, zeigen die Farben bläulich- bis lachsroth  $\rightarrow$  orange  $\rightarrow$  gelb, z. B.



aber Diamidostilben ist als Base und als Salz gelb.

Sobald der eine von uns (N.) mit seiner Untersuchung zum Abschluss gelangt sein wird, werden wir über die experimentellen Ergebnisse eingehender berichten.

Dresden, im Februar 1895.

Laboratorium für Farbenchemie der Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 111.