

öffnet und das Reactionsproduct nach Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade unter Umrühren mit der Turbine eingedampft.

Aus 50 g Chlorammonium wurden so durchschnittlich 70–80 g salzsaures Trimethylamin erhalten, sodass man mit einem Autoclaven von 1 L Inhalt, bei täglich zweimaliger Beschickung, in einer Woche leicht ca. 1 kg salzsaures Trimethylamin herstellen kann.

Das salzsaure Salz wurde dann in Portionen von 70 g in einem Kupferkolben von 2 L Inhalt (es tritt sehr starkes Schäumen ein) mit einem Ueberschuss von gepulvertem Aetznatron überschichtet. Der Kupferkolben war an einen Rückflusskühler angeschlossen, dessen oberes Ende durch ein absteigendes Rohr mit einem mit Aetzkalk gefüllten Trockenthurm in Verbindung stand. Vom Trockenthurm kommend, wurde das Trimethylamin dann entweder in drei hinter einander geschalteten U-Röhren in Kochsalm-Eis-Gemisch condensirt, oder direct in Lösungsmittel geleitet. Nachdem alle Theile dicht mit einander verbunden waren, wurde durch vorsichtiges Schütteln des Kupferkolbens das Trimethylaminchlorhydrat mit dem Aetznatron gemischt und die sofort eintretende Reaction durch weiteres Schütteln und durch gelindes Erwärmen des Kolbens unterstützt und zu Ende geführt.

Das auf diese Weise gewonnene Trimethylamin ist durchaus rein und einheitlich, wie aus der Analyse des Chloroplatinates hervorgeht.

0.2692 g Chloroplatinat (bei 100° getrocknet): 0.0993 g Pt.

$(C_3H_{10}NCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 36.87. Gef. Pt 36.88.

In der Methylierung des Chlorammoniums mit Formaldehyd im Autoclaven bietet sich also eine sehr bequeme Methode zur Darstellung beliebiger Mengen reinen Trimethylamins.

Hrn. Professor Eschweiler möchte ich auch an dieser Stelle für die Ueberlassung des Themas meinen herzlichsten Dank sagen.

Danzig-Langfuhr.

#### 149. G. v. Georgievics: Zur Kenntniss der Ketonspaltung bei den Carbinolen.

(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

Die im Januarhefte dieser Berichte unter dem obigen Titel veröffentlichte Arbeit von Otto Fischer und W. Hess, in welcher die Spaltung verschiedener Triphenylcarbinole in Benzophenonderivate beschrieben wird, giebt mir die Veranlassung, einige Beobachtungen, die ich vor Jahren in dieser Hinsicht gemacht hatte, zu publiciren.

Eine solche Spaltung von Triphenylmethanderivaten, wie sie zuerst von Wichelhaus<sup>1)</sup> beim Fuchsin und Krystallviolett durch tagelanges Kochen mit verdünnter Salzsäure und neuerdings von O.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 109 [1886].

Fischer und W. Hess bei Nitro- und Halogen-Derivaten des Triphenylcarbinols durch energische Oxydation mit Chromsäure resp. Salpetersäure durchgeführt worden ist, tritt bei Fuchsin und ähnlichen Farbstoffen unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar scheint diese Reaction dann am leichtesten vor sich zu gehen, wenn die genannten Farbstoffe als chinoide Farbbasen vorhanden sind. So bildet sich *p,p'*-Diamidobenzophenon stets beim Fällen von Parafuchsinlösungen mit Lauge; allerdings nur in so geringer Menge, dass man diese Operation oftmals wiederholen muss, um greifbare Mengen von Diamidobenzophenon zu erhalten.

Nimmt man aber diese Fällung bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd vor, dann tritt eine fast vollständige Spaltung des Farbstoffes, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, ein.

Ich verfuhr folgendermaassen: Eine kalte, wässrige Lösung von Parafuchsin wurde zunächst mit etwas Wasserstoffsperoxyd, dann mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und hierauf unter Rühren tropfenweise Wasserstoffsperoxydlösung bis zur Ausscheidung eines flockigen Niederschlages zugesetzt. Der Niederschlag, der, je nach der Menge des zugesetzten Alkalis, mehr oder weniger stark roth gefärbt war, wurde zunächst mehrmals aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt; dann wurde aus dem in flachen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden Sulfat die Base abgeschieden und diese aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisirte in schwach gelblich bis grau gefärbten, feinen, prismatischen Nadeln, schmolz bei  $244^{\circ}$  (*p,p'*-Diamidobenzophenon schmilzt nach Wichelhaus bei  $237^{\circ}$ ) und gab ein in Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat. Beim Liegen an der Luft trat keine Veränderung ihrer Farbe ein<sup>1)</sup>.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die auf Diamidobenzophenon schliessen liessen:

0.2459 g Sbst.: 0.6648 g CO<sub>2</sub>, 0.1276 g H<sub>2</sub>O. — 0.2413 g Sbst.: 29.7 ccm N ( $19^{\circ}$ , 730 mm).

CO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.2.

[Gef. » 73.73, » 5.76, » 13.6.

Da diese Daten zur sicheren Identificirung der erhaltenen Base mit *p,p'*-Diamidobenzophenon doch nicht ausreichend waren, so wurde dieselbe durch Diazotiren und Verkochen mit Wasser nach den Angaben von Staedel und E. Sauer<sup>2)</sup> in das entsprechende Dioxy-

<sup>1)</sup> Die Angabe von Wichelhaus (l. c. S. 110), dass sich das *p,p'*-Diamidobenzophenon an der Luft rosa färbt, bezieht sich wohl nur auf ein durch Rosanilin verunreinigtes Präparat.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1748 [1878].

benzophenon verwandelt. Die Reaction verlief unter Rothfärbung und lebhafter Stickstoffentwicklung genau so, wie sie die genannten Autoren beschrieben haben. Die erhaltene Lösung trübte sich nach einiger Zeit durch Abscheidung eines röthlichgelb gefärbten Harzes; es wurde daher zunächst einige Zeit lang stehen gelassen, dann filtrirt und abkühlen gelassen. Es schieden sich lange, haarfeine Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $211^{\circ}$  schmolzen (Staedel und E. Sauer geben den Schmelzpunkt des *p,p'*-Dioxybenzophenons zu  $210^{\circ}$  an).

Hiermit ist erwiesen, dass bei der Behandlung von Parafuchsin mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd thatsächlich als Hauptproduct *p,p'*-Diamidobenzophenon entstanden war. Mit besserer Ausbeute erhält man dasselbe, wenn statt Ammoniak Natronlauge angewendet wird.

Viel glatter als bei Parafuchsin verläuft diese Reaction beim Krystallviolett. Hier wurde das Reactionsproduct zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus fast absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Es resultirten silberglänzende Plättchen, die bei  $175^{\circ}$  zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

Die Elementaranalyse der Substanz gab folgende Zahlen:

0.2475 g Sbst.: 0.6849 g  $\text{CO}_2$ , 0.1664 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2566 g Sbst.: 0.7081 g  $\text{CO}_2$ , 0.1718 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2665 g Sbst.: 26.5 ccm N ( $20^{\circ}$ , 726.6 mm).

$\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Ber. C 76.11; H 7.45, N 10.44.

Gef. > 75.47, 75.25, > 7.47, 7.44, > 10.85.

Da der Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzophenons noch unsicher ist (nach Michler und Dupertuis<sup>1)</sup>  $179^{\circ}$ , nach Wichelhaus<sup>2)</sup>  $178^{\circ}$ , nach Fehrmann<sup>3)</sup>  $172-174^{\circ}$ , nach Graebe<sup>4)</sup>  $174^{\circ}$ ) und auch die Elementaranalyse keine gut stimmenden Zahlen geliefert hatte, so wurde noch das Pikrat der Base dargestellt. Es wurde aus Alkohol in purpurrothen, radial gruppirten, kleinen Prismen vom Schmp.  $156-157^{\circ}$ , genau entsprechend den diesbezüglichen Angaben von Fehrmann (l. c. S. 2846), erhalten. Somit war die aus Krystallviolett durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak in guter Ausbeute entstandene Base identisch mit Tetramethyldiamidobenzophenon.

Prag, Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. Deutschen technischen Hochschule.

1) Diese Berichte 9, 1900 [1876]. 2) Diese Berichte 19, 109 [1886].

3) Diese Berichte 20, 2845 [1887]. 4) Diese Berichte 20, 3262 [1887].