

600. Richard Willstätter und Max Goldmann:
Ueber Aminoderivate des Tetraphenyl-äthylens.

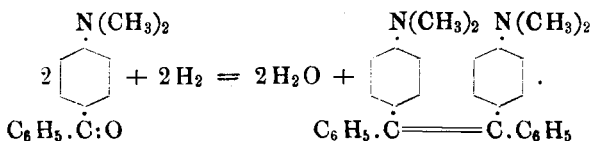
(X. Mittheilung über Chinoide.)

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. October 1906.)

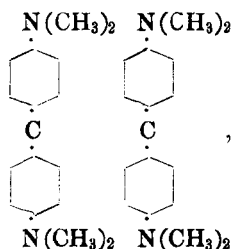
Reduction von Benzophenonen zu Tetraphenyläthylen-
derivaten.

Bei der Reduction von Aminobenzophenonen in salzsaurer Lösung mit Hülfe von Zinn haben wir die reichliche, in mehreren Fällen sogar fast ausschliessliche Bildung von sauerstofffreien Basen beobachtet. *p*-Dimethylamino-benzophenon gab ein schön krystallisirendes Reductionsproduct, in welchem durch Analyse und durch Bestimmung des Molekulargewichts das noch nicht beschriebene Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen erkannt wurde. Es ist nach folgender Gleichung entstanden:



Während das Tetraphenyläthylen selbst farblos ist, zeigt dieses Aminoderivat citronengelbe Farbe.

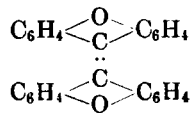
Die Sulfosäure des Aminoketons erfährt die analoge Umwandlung zum Aethylenderivat. Und ebenso verhält sich das Keton von Michler, indem es glatt übergeht in Octomethyltetraamino-tetraphenyläthylen:



welches L. Gattermann¹⁾ bereits durch Erhitzen des entsprechenden Thiobenzophenons mit Kupferpulver erhalten hat.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2869, 2876 [1895].

Das Verhalten der angeführten Ketone ist nichts ganz Neues. Benzophenon allerdings liefert nach dem gleichen Reducionsverfahren das Aethylen nicht, und es ist bisher auf directem Wege nur durch Erhitzen mit Zinkstaub gelungen, daraus den Sauerstoff wegzunehmen; dabei entsteht nach W. Staedel¹⁾ das Tetraphenyläthylen, aber nur in äusserst geringer Menge zusammen mit Tetraphenyläthan neben dem Diphenylmethan. Bei dem Fluorenon ist die Verwandlung in das Aethylen zwar auch nur als Nebenreaction, aber bei gewöhnlicher Temperatur gelungen; H. Klinger und C. Lonnes²⁾ haben bei der Einwirkung von Zinkstaub und Acetylchlorid auf die Aetherlösung des Ketons die Bildung von Dibiphenylenäthen bemerkt (neben Tetraphenylpinakolin und Tetraphenylpinakondiacetat). Indessen ist bei anderen Ketoverbindungen, die sich gleichfalls auf Benzophenon zurückführen lassen, glatte Reduction zu den Aethylenen beobachtet worden. So haben G. Gurgenzanz und St. v. Kostanecki³⁾ aus Xanthon und seinen Homologen in Eisessiglösung mit Zinkstaub und etwas Salzsäure Dixanthylen:



und Derivate desselben erhalten. Auch intramolekular kommt solche Aethylenbildung zu Stande, wie R. Scholl⁴⁾ kürzlich bei der schönen Synthese des Helianthrons aus α -Dianthrachinonyl gezeigt hat.

Von Carbonylverbindungen anderer Art bietet das Phtalsäureanhydrid eine weitere Analogie hinsichtlich der Sauerstoffentziehung; bei seiner Reduction in Eisessiglösung mit Zinkstaub tritt nach J. Wislicenus⁵⁾ unter anderem Diphtalyl auf.

Der Verlauf der Reduction lässt sich bei dem Dimethylaminobenzophenon klarlegen. Die Reaction führt nicht über das Hydrol; aus diesem entsteht nämlich mit Zinn und Salzsäure kein Aethylen. Auch das Methanderivat kommt als Zwischenproduct nicht in Betracht; Dimethylaminodiphenylmethan condensirt sich unter den Bedingungen unserer Reaction nicht mit dem Keton.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 307 [1878].

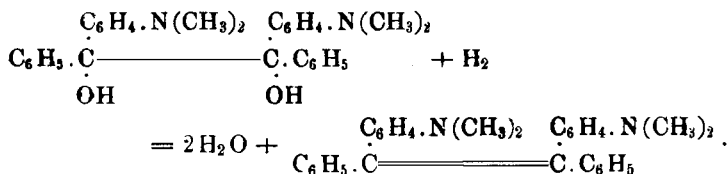
²⁾ Diese Berichte 29, 2154, 2157 [1896].

³⁾ Diese Berichte 28, 2310 [1895].

⁴⁾ Vortrag auf der 78. Versammlung d. Ges. D. Naturforscher u. Aerzte in Stuttgart. Vergleiche den Eigenbericht in der Chemikerzeitung 30, 968 [1906].

⁵⁾ Diese Berichte 17, 2178 [1884].

Zwischenproduct ist vielmehr das Pinakon. Wir haben uns aus Dimethylaminobenzophenon mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte das Pinakon verschafft; digerirt man es mit Zinn und Salzsäure, so entsteht in der That ziemlich glatt das Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen, nach dem Schema:



Die unter reactionsförderndem Einfluss stehenden Hydroxyle an den benachbarten Kohlenstoffatomen werden also wegreducirt.

Farbsalze in der Tetraphenyläthan-Reihe.

Besonderes Interesse gewinnen die erwähnten Abkömmlinge des Tetraphenyläthylens und -äthans dadurch, dass sie merkwürdige Uebergänge in chinoide Derivate zeigen. Nach dieser Richtung ist freilich unsere Untersuchung nur wenig weiter gediehen als zur Kenntniss der Farberscheinungen¹⁾.

Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen und seine Disulfosäure geben in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln, wie mit Eisenchlorid oder Halogenen, prächtige, tiefrothe Färbungen. Das Oxydationsproduct der Base lässt sich in Form von complexen Salzen, z. B. mit Platinchlorid, ausfällen. Weniger schön, nämlich schmutzig violett, ist die Färbung bei der Octomethyltetraaminoverbindung. Bei dieser hat sie L. Gattermann²⁾ schon beobachtet, der auch bei einer Reihe von Alkyläthern der Tetraoxytetraphenyläthylene charakteristische Farbreactionen, die durch Bleisuperoxyd oder Brom hervorgerufen werden, beschrieben hat, übrigens ohne auf eine Deutung der Erscheinungen einzugehen.

Das Verhalten der basischen Tetraphenyläthylene erinnert nun lebhaft an die Bildung der Wurster'schen Salze (Formel I) aus alkylirten *p*-Phenylendiaminen und an die intensiv gelb gefärbten Chininonimoniumsalze³⁾ (Formel II) aus Alkylbenzidinen. Es ist nach

¹⁾ Durch äussere Umstände war ich gezwungen, die im Münchener Laboratorium ausgeführte Arbeit zu unterbrechen und sie in ihrer unvollständigen Form zu veröffentlichen; ich stehe nun im Begriff, sie nach der Richtung der gefärbten Tetraphenyläthanderivate weiter fortzusetzen.

Willstätter.

²⁾ Diese Berichte 28, 2869 [1895].

³⁾ Vergl. R. Willstätter u. L. Kalb, diese Berichte 37, 3761 [1904].

Chloroform isolirt Aus der Chloroformlösung fällt das Reductionsproduct nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Einengen auf Zusatz von Alkohol in fast quantitativer Ausbeute (13.85 g), aber noch in unreinem Zustande, als ein krystallinisches, gelbes Pulver aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Amylalkohol, der eine farblose Beimengung ungelöst lässt, und durch Umfällen aus benzolischer oder Chloroform-Lösung mit Aether oder Petroläther gelingt es am besten, die Verbindung rein zu erhalten in langen, glänzenden, citrongelben Nadeln. Sie schmilzt bei 224—225° (etwas abhängig von der Art des Erhitzens) und zersetzt sich über 300° völlig; sie ist nicht destillirbar.

0.1450 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 716 mm).

C₃₀H₃₀N₂. Ber. C 86.06, H 7.23, N 6.71.

Gef. » 86.24, » 7.42, » 6.98.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode mit Naphthalin als Lösungsmittel.

20.73 g Naphtalin. — 0.3205 g Sbst.: c 0.276°. — 0.6133 g Sbst.: c 0.526°.

C₃₀H₃₀N₂. Ber. M 418. Gef. M 386, 388.

Die Substanz ist in Alkohol (1 g erfordert bei Siedehitze mehr als 1/2 L zur Lösung), Aether, Ligroin, Petroläther sehr schwer löslich, leicht in Chloroform und heissem Benzol, schwerer in kaltem (10 g lösen bei 5° 0.16 g); in Amylalkohol und Anilin leicht in der Hitze, wenig in der Kälte löslich. In Mineralsäuren leicht löslich; Chlorhydrat und Sulfat bilden farblose Nadeln.

In saurer Lösung giebt das Aethylderivat mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Eisenchlorid, prächtige, tiefrothe Färbung; Platinchlorid und Quecksilberchlorid fällen das Oxydationsproduct in Form dunkelrothbrauner, unlöslicher Doppelsalze aus¹⁾.

Pinakon aus *p*-Dimethylamino-benzophenon (Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylenglykol).

Dimethylaminobenzophenon reagirt in ätherischer Lösung mit Natriumpulver unter Bildung eines blaugefärbten Salzes; Zersetzung desselben mit Wasser führte nicht zu reinem Pinakon. Wir erhielten dieses durch Reduction des Ketons in Eisessiglösung mit Zinkstaub;

¹⁾ Präparate des Chlorplatinats verschiedener Darstellungen wiesen nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen Platingehalt auf, der für die Formel C₃₀H₃₀N₂Cl₆Pt + 2H₂O (berechnet Pt 22.60) stimmen würde, während sich für C₃₀H₃₀N₂Cl₆Pt berechnet: Pt 23.59 pCt.

0.3140 g, 0.2092 g, 0.2214 g Sbst.: 0.0716 g, 0.0470 g, 0.0500 g Pt.

Gef. Pt 22.80, 22.47, 22.58.

Zusatz von etwas verdünnter Mineralsäure beeinträchtigte nur die Reinheit des Reactionproductes.

10 g Dimethylaminobenzophenon wurden in 100 ccm Eisessig mit 20 g Zinkstaub einen Tag lang in der Kälte geschüttelt. Wir verdünnten dann die Flüssigkeit mit Wasser, brachten die ausgeschiedenen Flocken mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung und filtrirten vom Zinkschlamm ab. Darauf wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Chloroform extrahirt. Die Chloroformlösung engten wir nach dem Trocknen bis zur beginnenden Krystallisation ein und versetzten sie dann mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols. Das rohe Pinakon (Schmp. 180—182°) krystallisirte langsam in einer Ausbeute von 7 g aus; es lässt sich auf folgende Weise ausgezeichnet reinigen:

Man löst das Rohproduct in verdünnter Salzsäure und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur ein paar Stunden mit Thierkohle. Die filtrirte, fast entfärbte Lösung wird mit Ammoniak versetzt; man filtrirt die Fällung ab und wäscht sie mit Wasser und danach gründlich mit Alkohol aus. Endlich wird die Substanz wieder in Chloroform gelöst und mit Alkohol daraus abgeschieden.

Das Pinakon krystallisirt in mikroskopischen feinen Spiesen. Es schmilzt bei 186—187° scharf, aber nicht unverändert, sondern anscheinend unter Spaltung. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, mässig löslich in Benzol, Toluol, Amylalkohol, leicht in Chloroform, Eisessig, Pyridin. Am Licht färbt sich die Substanz oberflächlich gelb.

0.1454 g Subst.: 0.4228 g CO₂, 0.0927 g H₂O. — 0.1897 g Subst.: 0.5533 g CO₂, 0.1235 g H₂O.

C₃₀H₃₂O₂N₂. Ber. C 79.59, H 7.13.
Gef. » 79.31, 79.55, » 7.13, 7.28.

Es ist charakteristisch für das Pinakon, dass seine Lösung in concentrirter Salzsäure, die zunächst farblos ist, beim Stehen allmählich sehr intensiv rothe Farbe annimmt, rascher beim Erwärmen. Auch mit 50-procentiger Schwefelsäure tritt die Reaction ein, indessen etwas langsamer. Anders mit concentrirter Schwefelsäure: beim Eintragen färbt sich die feste Substanz zwar zunächst oberflächlich roth, aber sie geht mit schwach gelber Farbe in Lösung. Beim Verdünnen und Neutralisiren fällt in gelblichen Flocken eine Substanz aus, die ohne weitere Reinigung den Schmelzpunkt des unten beschriebenen Nebenproductes der Reduction aufweist.

Reduction des Pinakons zum Aethylen.

Wir führten die Reduction beim Pinakon unter ganz ähnlichen Bedingungen aus, wie beim Keton, und erhielten genau dasselbe Resultat: das Aethylenderivat als Hauptproduct, zunächst verunreinigt durch eine höher schmelzende Substanz, die in Amylalkohol viel weniger löslich ist.

2 g Pinakon wurden mit 20 ccm concentrirter Salzsäure und mit 6 ccm Alkohol übergossen, welcher das Auflösen der sich anfangs harzig zusammenballenden Substanz sehr befördert. Wir trugen allmählich 3 g Stanniol ein, dabei entfärbte sich die Flüssigkeit, die sich zunächst schnell orange, dann roth gefärbt hatte. Es bildete sich bald (wie auch bei der Reduction des Ketons) eine halbkristallinische Ausscheidung, die am Ende auch beim Erwärmen zum Theil ungelöst blieb und dabei teigig wurde. Nach dem Stehen über Nacht war das Zinn aufgebraucht. Die Flüssigkeit wurde dann verdünnt und erwärmt, bis alles gelöst war (eventuell unter Zusatz von Salzsäure), darauf alkalisch gemacht und mit warmem Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Die getrocknete und concentrirte Chloroformlösung gab beim Fällen mit Petroläther 1.5 g (statt 1.8 g) gelbes Krystallmehl.

Dieses Präparat sinterte gleichzeitig mit einem Rohproduct der Reduction des Dimethylaminobenzophenons bei 190° und schmolz gleichzeitig mit diesem bei 210° zu einer klaren Flüssigkeit. Zur Reinigung war es nothwendig, durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol die schwerer lösliche Beimischung abzutrennen, die in schönen, farblosen, rhombenförmigen und achteckigen Blättchen vom Schmp. 255–256° krystallisirte, schwächer basisch war und in saurer Lösung keine Eisenchloridreaction gab. Nach dem Umkrystallisiren stimmte das Hauptproduct unserer Reduction im Schmelzpunkt und in allen übrigen Eigenschaften genau mit dem Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen überein.

Pinakolin aus Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen-glykol.

Das Pinakon verwandelt sich leicht unter Verlust von Wasser in ein substituirtes Benzpinakolin, über dessen Constitution nichts Entscheidendes angegeben werden kann. Wir beobachteten die Umwandlung bei längerem Kochen mit Alkohol. 2 g Pinakon gingen bei 30-stündigem Kochen unter Rückfluss mit 200 ccm absoluten Alkohols vollständig in Lösung. Dabei lieferte das Pinakon ein höher und unscharf schmelzendes Gemisch. Man kann dieses leicht zerlegen, da der darin enthaltene neue Bestandtheil sich durch Bildung eines gut krystallisirenden und nur mässig löslichen Chlorhydrates auszeichnet. So wurde das Derivat des Pinakons gereinigt durch wiederholte Krystallisation dieses Salzes, das weisse, seidenglänzende, längliche, sechsseitige Blättchen bildete.

Die aus dem Chlorhydrat isolirte neue Base ist in Chloroform leicht, in Aethyl- und Methyl-Alkohol sehr wenig löslich, aber doch etwas leichter als das Pinakon. Sie krystallisirt aus Chloroform-Alkohol in prächtig ausgebildeten, rhombenförmigen Täfelchen, die

nicht ganz scharf bei 214–217° schmelzen¹⁾ und, anders als das Pinakon, wenig unterhalb der Schmelztemperatur wieder erstarren. Die Analysen weisen, wenn sie auch leider keine gut stimmenden Werthe ergaben, auf die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Pinakon hin.

0.1740 g Sbst.: 0.5241 g CO₂, 0.1119 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 0.4317 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₃₀H₃₀ON₂. Ber. C 82.89, H 6.96.
Gef. » 82.15, 82.29, » 7.19, 6.98.

Die Substanz ist in heissem Benzol und Amylalkohol mässig löslich und daraus krystallisirbar; sehr schwer löslich in Aether und Petroläther. In verdünnten Säuren leicht löslich.

Mit Eisenchlorid giebt das Pinakolin weder selbst, noch nach dem Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine Farbreaction. Mit Hydroxylamin war es nicht in Reaction zu bringen.

p-Dimethylamino-benzhydrol-äthyläther,
C₆H₅.CH(OC₂H₅).C₆H₄.N(CH₃)₂.

Da die beschriebene Reduction des Dimethylaminobenzophenons bei Gegenwart von Alkohol ausgeführt wurde, ist es angebracht, hier auch den Hydroläthyläther zu charakterisiren, der überaus leicht in saurer Flüssigkeit bei der Einwirkung von Alkohol auf das von K. Albrecht²⁾ beschriebene *p*-Dimethylaminobenzhydrol entsteht. Dieser Benzhydroläther ist von den angeführten Umwandlungsproducten des Ketons ganz verschieden.

Der Aether bildet farblose Nadeln vom Schmp. 37–37.5° und siedet unter 14 mm Druck zwischen 206–208°. Er ist spielend löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Man kann ihn umkrystallisiren aus niedrig siedendem Petroläther bei starkem Abkühlen. Er besitzt schwachen, benzaldehydartigen Geruch.

0.1060 g Sbst.: 0.3101 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.0985 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0751 g H₂O.

C₁₇H₂₁ON. Ber. C 79.94, H 8.29.
Gef. » 79.79, 79.85, » 8.50, 8.53.

Der Dimethylaminobenzhydroläthyläther löst sich in concentrirter Salzsäure in der Kälte farblos, in der Hitze intensiv gelb und tingirend. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er intensive Rothfärbung, die auch beim Verdünnen bestehen bleibt.

¹⁾ Nur einmal beobachteten wir 220°; bei Wiederholungen ist es uns aber nicht gelungen, den Schmelzpunkt wieder so hoch zu bringen.

²⁾ Diese Berichte 21, 3293 [1888].

p-Dimethylamino-benzophenon-*m*-sulfosäure,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$.

In dem D. R.-P. 41751 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning¹⁾, das die Darstellung von Dialkylaminobenzophenonen betrifft, ist kurz erwähnt, dass Dimethylaminobenzophenon eine bei 275–276° schmelzende Sulfosäure liefert. Wir führten die Sulfurirung durch 3½-stündiges Erhitzen von 80 g Keton mit 220 g rauchender Schwefelsäure auf 130° aus und isolirten die Sulfosäure durch Eingiessen des Gemisches in ¾ L kaltgesättigter Ammoniumsulfatlösung; die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und A-ther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 100 g (92.5 pCt. der Theorie).

In farblosem Zustand erhält man die Sulfosäure durch Aufnehmen des Rohproductes in concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure, worin sie sich sehr leicht löst, und Verdünnen mit Wasser. Sie scheidet sich in wasserhaltigen Krystallen aus, ebenso wie beim Umkrystallisiren aus Wasser, worin die Säure in der Kälte sehr schwer, in der Siedehitze mässig (in ca. 65 Theilen) löslich ist; das Krystallwasser wird schon über Schwefelsäure abgegeben. Schmp. 296–298° (unter Zersetzung).

0.8977 g Sbst.: 0.0542 g H₂O. — 0.3385 g Sbst.: 0.0202 g H₂O.

$C_{15}H_{15}O_4NS + H_2O$. Ber. H₂O 5.57. Gef. H₂O 6.04, 5.97.

0.2078 g Sbst. (entwässert): 0.4492 g CO₂, 0.0939 g H₂O. — 0.1944 g Sbst. (entwässert): 8.8 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{15}H_{15}O_4NS$. Ber. C 58.98, H 4.95, N 4.60.

Gef. » 58.96, » 5.02, » 4.93.

Die Krystalle hat Hr. Dr. F. Zambonini (Turin) im Institut des Hrn. Prof. Dr. von Groth zu messen die Freundlichkeit gehabt, wofür wir ihm sehr verbunden sind. Wir verdanken ihm die folgenden Angaben:

»Triklin. a : b : c = 1.1310 : 1 : 2.8296, $\alpha = 89^\circ 11' 2''$, $\beta = 83^\circ 40'$, $\gamma = 77^\circ 31'$. Beobachtete Formen: c (001) vorherrschend; b (010); a (100); m (110); q (011). Spaltbarkeit nach a (100) vollkommen«.

Die Sulfosäure ist in Alkoholen, Eisessig und indifferenten Solventien fast unlöslich; ihre wässrige Lösung ist schwach gelb, hingegen zeigen die Lösungen aller Salze sehr intensiv gelbe Farbe. Sie reagirt stark sauer, zersetzt Carbonate und bildet auch mit schwachen Basen Salze. Das Ammoniumsalz reducirt in der Wärme Silberlösung; die sodaalkalische wie die schwefelsaure Lösung der Substanz entfärben Permanganat momentan und sehr reichlich.

Baryumsalz. Schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt daraus wasserfrei in kurzen, schwefelgelben Prismen.

¹⁾ Friedländer I, 44.

0.2557 g Sbst.: 0.0795 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NS})_2\text{Ba}$. Ber. Ba 18.44. Gef. Ba 18.30.

Calciumsalz. Lange, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln, krystallwasserhaltig und rasch verwitternd, sehr wenig löslich in der Kälte, mässig in der Hitze.

0.1768 g Sbst. (bei 110^0 getrocknet): 0.0864 g CaSO_4 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NS})_2\text{Ca}$. Ber. Ca 6.17. Gef. Ca 6.05.

Silbersalz. Schwach gelbe Nadelaggregate, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem.

0.2204 g Sbst.: 0.0768 g AgCl .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NSAg}$. Ber. Ag 26.28. Gef. Ag 26.29.

Oxim der Dimethylamino-benzophenon-sulfosäure.

Wir gewannen die Verbindung durch 3-stündiges Erwärmen der Keton-sulfosäure in ätzalkalischer Lösung mit Hydroxylamin auf dem Wasserbade und vorsichtiges Ansäuern der erkalteten Lösung. Das Oxim bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in der Hitze in ca. 75 Theilen Wasser, wenig in der Kälte löslich sind und fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter Zersetzung bei derselben Temperatur wie die Ketonsulfosäure, unterscheidet sich aber von dieser durch die grössere Löslichkeit des Baryumsalzes und durch die Eigenschaften seiner Alkalisalze. Sie werden nämlich auch durch viel überschüssiges Alkali nicht gefällt, während die Alkalisalze der Dimethylaminobenzophenonsulfosäure schon bei Gegenwart von wenig freiem Alkali sehr schwer löslich sind.

Die Oximsulfosäure krystallisirt wasserhaltig, verwittert aber sehr rasch und wird an der Luft bald wasserfrei.

0.2443 g Sbst. (lufttrocken): 19.9 ccm N (11^0 , 712 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 8.77. Gef. N 9.09.

Tetramethyldiamino-tetraphenyläthylen-disulfosäure,

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{.C.C}_6\text{H}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{.SO}_3\text{H})_2$.

10 g Dimethylaminobenzophenonsulfosäure wurden in 50 g concentrirter Salzsäure gelöst und mit 15 g Stanniol bis zur völligen Auflösung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann fällten wir das Zinn nach Verdünnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff aus, entfernten aus dem eingeeengten Filtrat die Salzsäure mit Hilfe von geschlämmtm Bleihydroxyd und endlich in Lösung gegangenes Blei wiederum durch Schwefelwasserstoff. Beim Concentriren schied sich dann der krystallisirende Antheil der Reactionsproducte im Betrage von 3.1—4.5 g aus, die Mutterlauge hinterliess beim Eindampfen einen rotbgefärbten Syrup. Eine bessere Ausbeute erzielten wir auch unter mannigfach abgeänderten Bedingungen nicht, mitunter war aber dem Reductionsproduct noch unverändertes Ausgangsmaterial beigemischt, das sich abtrennen liess durch Umwandlung der Sulfosäuren in ihre Calciumsalze und fractionirte Krystallisation derselben.

Das Reductionsproduct tritt in zwei Modificationen auf, die sich leicht in einander überführen lassen. Beim langsamen Abkühlen der wässrigen Lösung krystallisirt es (Präp. I) in farblosen Täfelchen und Blättchen von rhombischem Umriss, die sich auch beim Befeuchten der entwässerten Substanz bilden. Hingegen erhält man beim raschen Abkühlen und Anreiben oder Impfen lange, weisse Nadeln (Präp. II). Beide Formen enthalten Krystallwasser und verlieren es zwischen 100° und 120°; bei der anscheinend rhombischen Modification entspricht der Gewichtsverlust zwei Molekülen Wasser, bei der anderen Form liess er sich nicht exact bestimmen, da die voluminösen Nadeln mechanisch viel Wasser zurückhalten und andererseits rasch verwittern.

Präp. I. 0.2666 g Sbst.: 0.0158 g H₂O. — 0.1795 g Sbst.: 0.0106 g H₂O.
C₃₀H₃₀O₆N₂S₂ + 2H₂O. Ber. 2H₂O 5.86. Gef. 2H₂O 5.93, 5.91.

Präp. I. 0.1845 g Sbst.: 0.4191 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

» II. 0.1749 g Sbst.: 0.3979 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₃₀H₃₀O₆N₂S₂. Ber. C 62.25, H 5.23.

Gef. » I. 61.95, II. 62.05, » I. 5.43.

Die Sulfosäure ist in kaltem Wasser mässig löslich, leicht in heissem, schwer in Alkohol; die rhombische Form löst sich in Wasser von 50—60° langsamer auf als die nadelige; die Lösungen zeigen stark bitteren Geschmack.

Mit allen möglichen sauren oder neutralen Oxydationsmitteln, z. B. mit Eisenchlorid, Salpetersäure, Bichromat, Silberoxyd, Brom, giebt die Substanz intensiv blutroth gefärbte Lösungen, die durch Reductions- mittel wie auch durch Alkalien sofort entfärbt werden.

Die Salze sind alle gelb gefärbt; ihre Lösungen sind schwierig filtrirbar. Das Calciumsalz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig löslich und krystallisirt in mikroskopischen Prismen; es nimmt leicht teigige Beschaffenheit an. Für die Analyse bei 150° getrocknet, weist es die Zusammensetzung eines primären Salzes der Disulfosäure auf.

0.1661 g, 0.2197 g, 0.2960 g Sbst.: 0.0154 g, 0.0277 g, 0.0357 g CaSO₄.

(C₃₀H₂₉O₆N₂S₂)₂Ca. Ber. Ca 3.35. Gef. Ca 2.73, 3.71, 3.55.

Octomethyltetraamino-tetraphenyläthylen,
C₂[C₆H₄.N(CH₃)₂]₄.

Michler'sches Keton (5 g) löst man in concentrirter Salzsäure (75 cem) und trägt 9 g Stanniol ein. Nach etwa 2 Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Zinndoppelsalz. Die Auflösung des Metalls wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Masse wird dann mit Wasser angeschüttelt und in überschüssige Natronlauge eingetragen; das Reactionsproduct lässt sich durch Aus-

schütteln mit Chloroform in der Wärme isoliren. Die Chloroformlösung ist roth und zeigt grüne Fluorescenz; man filtrirt sie von etwas blaugefärbtem Niederschlag ab, trocknet mit Chlorcalcium und engt ein. Durch Zufügen von Petroläther wird nun zunächst ein wenig Harz ausgefällt, das sich beim Schütteln fest an das Gefäss ansetzt, sodass man klar abgiessen kann. Danach fällt die Hauptmenge (3.5 g) in krystallinischem Zustand aus; sie wird durch Umfällen aus benzolischer Lösung durch Petroläther vollends gereinigt.

Das in blass grünlichgelben Prismen mit bläulichem Schimmer krystallisirende Reductionsproduct stimmt mit den citirten Angaben von L. Gattermann genau überein. Ergänzend sei nur angeführt, dass das Aethylenderivat in Alkohol, Aether und Ligroin sehr schwer löslich ist, mässig in Aceton, leicht in warmem Chloroform, Benzol und Eisessig.

Bei der Oxydation in sauren Lösungen giebt es, wie Gattermann beobachtet hat, schmutzig violette Färbung. Beim Verdünnen werden die Lösungen trüb gelblich und zeigen schöne blaue Fluorescenz.

601. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Nachtrag zu unserer Abhandlung:
Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. October 1906.)

In unserer Abhandlung über das Pseudodiazoacetamid, welche wir bereits am 21. August an die Redaction abgesandt hatten, konnten wir nicht mehr Bezug nehmen auf die im Ferienheft erschienene Mittheilung von Carl Bülow²⁾: »Ueber das 1-*N* Amido-3.4-triazol (*N*-Amido- β , β' -pyrrodiazol), ein Beitrag zur Kenntniss des sogenannten *N*-Dihydotetrazins (Isobisdiazomethans, Trimethintriazimids).« Nachdem Bülow es wahrscheinlich gemacht hat, dass die bis dahin als Dihydotetrazin (Trimethintriazimid) und dessen Derivate angesprochenen Verbindungen als Amidotriazole aufzufassen sind, glauben wir eine weitergehende Betrachtung der Constitution des Bisdiazomethans und Pseudodiazoacetamids, die wir erst in einer späteren Abhandlung im Anschluss an neues experimentelles Material zu geben gedachten, hier schon anstellen zu müssen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3410 [1906]. ²⁾ Ebenda, 2618.