

## 24. Franz Sachs und Ernst Appenzeller: Über den Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd.

(VI. Mitteilung über *o,p*-substituierte Benzaldehyde.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Januar 1908.)

Die drei Aminobenzaldehyde sind bereits seit langer Zeit bekannt, auch ihre Alkylierungsprodukte sind gut untersucht und, insbesondere der *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, eingehend erforscht worden. Dieser Aldehyd dient nämlich teils zur Darstellung von Farbstoffen, teils findet er in der Medizin, hauptsächlich bei der Harnuntersuchung<sup>1)</sup>, Anwendung. Bei der großen Reaktionsfähigkeit, die den Aminobenzaldehyden zukommt, war es erwünscht, auch solche Aldehyde kennen zu lernen, die die Aminogruppen mehrfach im Molekül enthielten. Solche Polyaminobenzaldehyde waren bisher noch nicht bekannt. Die einzige Verbindung, welche hierher zu gehören scheint, ist von dem einen von uns (Sachs) in Gemeinschaft mit R. Kempf vor einigen Jahren erhalten worden. Sie entstand bei der Reduktion des 2.4-Dinitrobenzaldehyds mittels einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Schwefelammonium<sup>2)</sup>. Hierbei bildete sich eine Substanz, welche die Zusammensetzung und Molekulargröße des Diaminobenzaldehyds,  $C_7H_8ON_2$ , besaß, aber weder die Eigenschaften eines Aldehyds, noch die eines *m*-Diamins aufwies. Vermutlich liegt in dieser Verbindung ein inneres Aldehydammoniak vor. Hierfür spricht die Tatsache, daß sie sich bei Gegenwart von Säuren, auch schon von heißem Eisessig, insbesondere nach der Acetylierung (Aufnahme von zwei Acetylgruppen) in ein Phenylhydrazon überführen ließ. Das Diaminobenzaloxim konnte übrigens glatt durch Reduktion des Dinitrobenzaloxims erhalten werden (loc. cit.).

Um nun eine derartige innere Kondensation von vornherein unmöglich zu machen, haben wir es unternommen, einen Diaminobenzaldehyd darzustellen, dessen sämtliche Aminwasserstoffatome substituiert waren. Da der Dimethylaminobenzaldehyd am zweckmäßigsten vom Dimethylanilin aus hergestellt wird, war für uns als Ausgangsmaterial ein völlig alkyliertes Phenylendiamin gegeben. Aus mehreren Gründen lag es uns daran, einen in den Stellungen 2 und 4 substituierten Aldehyd zu erhalten, darum gingen wir vom Tetramethyl-*m*-phenylendiamin aus. Diese Base gehört nicht zu den

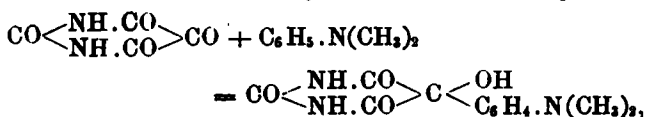
<sup>1)</sup> Diese von P. Ehrlich aufgefundene Reaktion ist kürzlich von Dr. K. Thomas eingehend untersucht worden (Dissertation, Freiburg i. Br. 1907).

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1234, 2704 [1902].

durch Laboratoriumsversuch leicht zugänglichen Verbindungen. Durch die Freundlichkeit der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-fabrik zu Ludwigshafen a. Rh. wurde uns indessen eine größere Menge dieser Substanz zur Verfügung gestellt, mittels welcher wir dann unser Ziel erreichen konnten. Wir erlauben uns, der genannten Firma auch an dieser Stelle für die Überlassung des Präparats unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zur Einführung der Aldehydgruppe in den Kern von alkylierten Aminen stehen mehrere Wege offen, von denen sich indessen nicht alle als gangbar für unseren Zweck erwiesen. So gelang es uns nicht, durch Anwendung der folgenden beiden Verfahren, den amidierten Aldehyd zu gewinnen: Verfahren von Ullmann und Frey (Erhitzen von Dimethylanilin mit Formaldehyd und *p*-Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure) und Verfahren von J. R. Geigy (Dimethylanilin, Formaldehyd und ein aromatisches Hydroxylamin oder dessen Sulfosäure). Bei Versuchen, nach diesen beiden Methoden einen neuen Aldehyd zu gewinnen, blieb die Ausgangsbasis unverändert. Offenbar vermag der Formaldehyd nur schwierig in das Molekül des Tetramethylphenylendiamins einzugreifen. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, daß es uns bisher nicht gelang, die Base mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure zu einem Diphenylmethan-derivat zu kondensieren, während sich diese Kondensation bekanntlich beim Dimethylanilin mit quantitativer Ausbeute vollzieht.

Nach einem Patent der Firma C. F. Böhringer & Söhne kann man zum Dimethylaminobenzaldehyd durch Kondensation von Dimethylanilin und Alloxan gelangen. Diese beiden Körper vereinigen sich nach Pellizari zu einem krystallisierten Additionsprodukt:

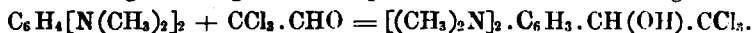


das durch Eintragen in ca. 150° heiße, konzentrierte Schwefelsäure nach der Gleichung:

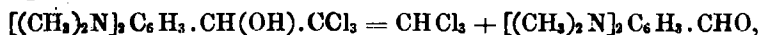


unter Bildung des Dimethylamino-benzaldehyds gespalten wird. Bei der Übertragung dieser Reaktion auf das Tetramethylphenylendiamin erhielten wir in der Tat den gewünschten Aldehyd, aber in sehr geringer Ausbeute, so daß wir auch dieses Verfahren bald verließen, zumal wir inzwischen gefunden hatten, daß sich die gesuchte Verbindung nach einer anderen Methode mit weit besserem Resultat herstellen läßt. Diese beruhte auf der Anwendung des Verfahrens von

Bössneck-Zierold: Tetramethyl-*m*-phenylendiamin wird mit Chloralhydrat oder mit Chloralanhydrid, am besten ohne Anwendung von Lösungs- oder Kondensationsmitteln, bei im Verlauf mehrerer Tage ansteigender Temperatur zur Kondensation gebracht:

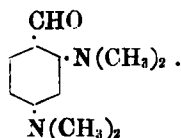


Das gebildete Tetramethyl-2.4-diaminophenyl-oxytrichloräthan konnte zwar nicht isoliert werden, denn sein salzsaures Salz ist anscheinend sehr leicht löslich im Gegensatz zur großen Krystallisationsfähigkeit des Dimethylaminophenyl-oxytrichloräthans. Die Spaltung mit Alkalien lieferte aber in guter Ausbeute neben Chloroform:



den Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd, den ersten bekannten freien Diaminobenzaldehyd.

Da die Kondensation von Alkylanilinen mit Chloral resp. Alloxan in den vielen bisher untersuchten Fällen stets zur Einführung der CHO-Gruppe in *p*-Stellung zur Aminogruppe führte, so darf man dem neuen Aldehyd wohl mit Sicherheit die folgende Konstitutionsformel zuschreiben:

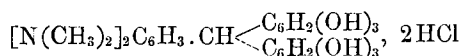


Die Eigenschaften der neuen Substanz, deren Darstellung in guter Ausbeute eine große Zahl von Versuchen erforderte, sind im experimentellen Teil beschrieben. In seinen Reaktionen entspricht er völlig dem einfacheren Dimethylaminobenzaldehyd, nur reagiert er manchmal etwas träger. So bereitet z. B. schon die Darstellung von Phenylhydrazon und Oxim Schwierigkeiten, während mit Hydrazin ein Monosubstitutionsprodukt entsteht. Gegen alkoholisches Ammoniak ist er indifferent, der monosubstituierte Aldehyd liefert hiermit leicht ein sogenanntes Hydrobenzamid. Die Kondensation mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen vollzieht sich glatt. Die hierbei entstehenden Körper sind meist löslicher als die Dimethylaminoderivate, in der Farbe sind sie von ihnen nicht wesentlich verschieden.

Sachs und Michaelis erhielten aus 1 Mol.-Gew. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Phloroglucin in alkoholischer Lösung auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure einen carmoisinroten Körper, ein salzsaures Salz.

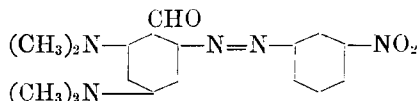
Der Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd gibt mit Phloroglucin ebenfalls eine sehr charakteristische Reaktion. Die Bildung eines rot gefärbten, salzsauren Salzes von deutlich krystallisierter

Struktur erfolgt bereits beim Erwärmen einer wäßrig-salzsaurer Lösung der Komponenten. Die Reaktion ist eine empfindliche Probe auf den Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd; sie tritt in den verdünntesten Lösungen noch deutlich auf. Das erhaltene salzsaure Salz ist unschmelzbar, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln außer Pyridin und Eisessig; in kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Kochen mit Wasser verliert es Salzsäure und geht in amorphe Flocken über, die sich ein wenig lösen. Leicht löslich ist der Körper in Alkalien mit intensiv roter Farbe, die Lösung fluoresciert grün. Beim Trocknen im Vakuum, aber auch schon ein wenig bei Atmosphärendruck, verliert der Körper Salzsäure. Die Analyse gab Zahlen, die angenähert auf die Formel:



stimmen. Die daraus hergestellte freie Base ließ sich aus Pyridin unlösen, ohne deutlich zu kristallisieren. Sie ist unschmelzbar und äußerst schwer verbrennlich. Beim Trocknen zur Analyse bei 110° nahm die Substanz ganz allmählich an Gewicht ab, und ihre dunkelbraune Farbe hellte sich dabei eine Nuance auf; es liegt daher die Annahme nahe, daß die Base  $C_{23}H_{26}O_6N_2$  (C = 64.8 %, gef. 66.3 %) langsam Wasser abspaltet und in einen Körper  $C_{23}H_{24}O_5N_2$  übergeht, welcher 67.65 % Kohlenstoff enthält, indem vielleicht zwischen zwei benachbarten Hydroxylgruppen je eines der Phloroglucinkerne Ringschluß eintritt. Solche Kondensationen zu Fluoronen sind beobachtet worden bei der Einwirkung von Aldehyden auf Oxyhydrochinon<sup>1)</sup> und Dimethylphloroglucin<sup>2)</sup>.

Im Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd ist nur die eine der beiden Para-Stellen im Verhältnis zu den Aminogruppen besetzt. Daher läßt er sich noch mit einer Diazolösung von *m*-Nitranilin zu einem Azofarbstoff kuppeln:



Es wurde ferner das Verhalten des neuen Aldehyds gegen die bekannten Grignardschen Organomagnesiumverbindungen studiert. Das Verhalten des Dimethylaminoaldehyds in dieser Reaktion ist erst vor kurzem von F. Sachs und W. Weigert<sup>3)</sup> eingehend beschrieben

<sup>1)</sup> Vergl. Liebermann, diese Berichte **37**, 1171 und 2728 [1904].

<sup>2)</sup> Wenzel, Wiener Monatshefte **21**, 62; **25**, 311.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 4361 [1907].

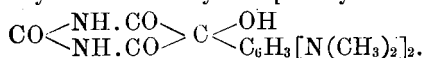
worden. Unser Aldehyd verhielt sich genau ebenso, es konnten sowohl die sekundären Alkohole, wie die daraus durch Wasserabspaltung entstehenden ungesättigten Verbindungen erhalten werden; endlich ließ sich auch der Aldehydsauerstoff durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste ersetzen.

Schließlich haben wir die Verwendbarkeit des neuen Aldehyds für die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen untersucht. Dabei ergab sich, was ja nach den Untersuchungen von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> zu erwarten war, daß die *o*-ständige Dimethylaminogruppe auf die Nuance keinen Einfluß ausübte; nur die Löslichkeit der hierbei entstehenden Farbstoffe ist eine etwas größere.

### Tetramethyl-2.4-diamino-benzaldehyd.

Herstellung nach D. R. P. 108026.

Alloxanyl-tetramethyl-*m*-phenylendiamin,



Analog der Vorschrift von Pellizari zur Herstellung von Alloxanyl-dimethylanilin wurden 14.2 g Alloxan in 20 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und dazu die äquivalente Menge, 16.4 g, Tetramethyl-*m*-phenylendiamin gegeben. Letzteres löst sich alsbald klar auf. Bei weiterem Erwärmen färbt sich die Lösung tief blaurot, und nach einiger Zeit beginnt das gebildete Kondensationsprodukt auszukristallisieren. Beim Abkühlen vermehrt sich dessen Menge noch etwas. Es wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol zur Entfernung der violett gefärbten Verunreinigungen gewaschen; Ausbeute 13 g. Die Mutterlauge ergab nach erneutem Erhitzen zum Sieden und Wiederabkühlen eine stärker verunreinigte zweite Krystallmenge (5 g). Sie wurde durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt. Die Gesamtausbeute betrug alsdann 17 g = 57 % der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper dreimal aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiert; man erhält ihn so in feinen, glänzenden Krystallflittern von weißer Farbe mit einem Stich ins Bläuliche. Sie sind sehr schwer löslich bis unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, in heißem Alkohol wenig, etwas leichter in siedendem Wasser löslich. Der Schmelzpunkt ist unscharf; beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz von 180° an allmählich sich dunkler zu färben, bei ca. 205° tritt Erweichen ein, bei raschem Erhitzen zer-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **354**, 152 [1907].

setzt sie sich, auch ohne vorher zu schmelzen, unter Aufschäumen bei 223°.

$C_{14}H_{18}N_4O_4$ . Ber. N 18.34. Gef. N 18.19<sup>1)</sup>.

#### Spaltung des Alloxanyl-tetramethyl-*m*-phenylendiamins.

10 g dieses Kondensationsproduktes wurden in 50 g Schwefelsäure (1.8 spez. Gew.), welche auf 155° erwärmt war, rasch eingetragen. Unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd (Schwefligsäure nur schwach am Geruch wahrnehmbar) trat Lösung ein, wobei sich die Schwefelsäure bräunte. Während 10 Minuten wurde bis 160° erwärmt, dann erkalten gelassen, in die 10fache Menge Eiswasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurden durch Vakuumdestillation 0.6 g reiner Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd gewonnen von gleichen Eigenschaften, wie wir ihn inzwischen nach dem Chloralverfahren (s. u.) erhalten hatten. Ausbeute 10 %, auf Tetramethyl-*m*-phenylendiamin bezogen nur ca. 5 %.

#### Herstellung des Tetramethyl-2.4-diamino-benzaldehyds nach Boessneck-Zierold.

##### Kondensation von Tetramethyl-*m*-phenylendiamin mit Chloralhydrat und Chloral.

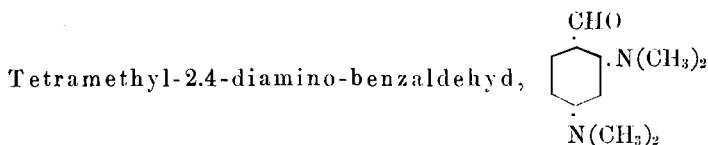
Die ersten Versuche wurden entsprechend den Vorschriften von O. Knöpfler und P. Boessneck zur Darstellung des Dimethylaminobenzaldehyds angesetzt. 5 g Chloralhydrat wurden in 6 g Tetramethyl-*m*-phenylendiamin unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurden 2.5 g wasserfreies Chlorzink eingetragen und gut durchgemischt. Die Masse erwärmte sich dann von selbst bis gegen 50°; dabei trat grünviolette Färbung ein. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei ca. 50° sich selbst überlassen, wobei es zähflüssige Konsistenz annahm. Zur Isolierung des Kondensationsproduktes wurde die Masse in kalter verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung war stark violettrot gefärbt; unter Eiskühlung wurde sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und die ausfallenden, halbfesten, harzigen Flocken mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schmieriges, braunes Öl, das mit einer konzentrierten alkoholischen Kalilösung auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt wurde, wobei der Geruch von Chloroform auftrat.

<sup>1)</sup> Die analytischen Daten sind in der Dissertation des Hrn. Dr. E. Appenzeller, Zürich 1908, nachzusehen.

Über die Isolierung des Aldehyds mittels der Bisulfitverbindung und einige Versuche zur Verbesserung der 1—1½ g betragenden Ausbeute vergl. man die Dissertation von Hrn. E. Appenzeller (Zürich). An der gleichen Stelle wolle man eine große Reihe von Versuchen nachlesen, den Aldehyd aus der Base und Chloral darzustellen; aus ihnen entwickelte sich folgende Vorschrift, nach der wir den Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd in einer Ausbeute von über 50 % erhielten.

50 g frisch destilliertes Tetramethyl-*m*-phenylendiamin und 50 g anhydrisches Chloral werden in einen, von Eis umgebenen Erlenmeyerkolben in kleinen Mengen nach und nach eingetragen, so daß die Temperatur in der Masse höchstens auf 10—15° ansteigt. Man rührt die bald zäher werdende Masse gut durch, verschließt das Kölbchen zur Vermeidung von Wasseranziehung, und läßt es, von Eis umgeben, etwa 10 Stunden in der Kälte stehen. Nach dieser Zeit ist der Inhalt in der Kälte bereits hart; beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wird er wieder zähflüssig und läßt sich durch langsames Drehen des Kölbchens nochmals durchmischen. Nun läßt man 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bringt dann das Kölbchen in einem Wärmeschrank im Laufe eines Tages auf ca. 40° und beläßt bei dieser Temperatur noch ca. 3 Tage. Das Kondensat ist jetzt selbst in der Wärme fast hart, durchsichtig grünlich gefärbt. In einem Rundkolben mit weitem Hals erhitzt man nun ca. 200 ccm Natronlauge (30-proz.) zum Sieden und trägt das feingepulverte Kondensationsprodukt ein, jedesmal sofort kräftig umschüttelnd und stets im Kochen erhaltend. Unter starkem Aufschäumen entweichen Ströme von Chloroform. Ist im Verlaufe einer Viertelstunde alles eingetragen und entweicht kein Chloroform mehr, so läßt man erkalten. Der gebildete Aldehyd und die Nebenprodukte schwimmen als gelb gefärbte, harzig riechende Schicht auf der Natronlauge. Man spült mit Wasser in einen Scheidetrichter und schüttelt 3—4-mal mit je 150 ccm Äther aus, bis die folgende Phloroglucinprobe negativ ausfällt. Man verdampft einige Kubikzentimeter des letzten Ätherauszuges nebst etwas vom ungelösten Harze, löst den Rückstand in einigen Kubikzentimetern ziemlich konzentrierter Salzsäure und erwärmt nach Zusatz einiger Tropfen wäßriger Phloroglucinlösung. War noch Aldehyd anwesend, so färbt sich die Lösung rot, bezw. dunkler, da sie meist schon vorher von verunreinigenden Farbstoffen etwas rot gefärbt ist. Um sicher zu gehen, daß die rote Farbe vom gebildeten Aldehydphloroglucinderivat herrührt, gibt man Ammoniak im Überschuß hinzu. Bei Anwesenheit von Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd bleibt die intensiv rote Färbung mit schwach grüner Fluorescenz bestehen.

Die vereinigten filtrierten Ätherauszüge werden mit Pottasche gut getrocknet, der Äther auf dem Dampfbad angetrieben und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert, zur Vermeidung geringer Oxydation zweckmäßig im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom. Anfänglich stößt die Flüssigkeit stark, nachher tritt ruhiges Sieden ein; bei einem Druck von 10 mm Quecksilber geht zunächst zwischen 140—150° ein Vorlauf über, welcher in der Hauptmenge aus der Ausgangsbasis, Tetramethyl-*m*-phenyldiamin, besteht (ca. 10 g). Dann steigt das Thermometer rasch auf 195° und bis 205° geht fast reiner Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd über als ein gelb gefärbtes Öl (32 g = 54.7 %). Zur völligen Reinigung fraktioniert man den Aldehyd nochmals im Wasserstoffstrom. Es wurden so 28 g konstant bei 198° (i. D.) (10 mm Druck) übergehendes Produkt erhalten.



Der so erhaltene reine Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd ist eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, harzigem Geruch und beißend bitterem Geschmack. Sein Siedepunkt beträgt 203° bei 14 mm Quecksilberdruck. Die Flüssigkeit läßt sich beim Abkühlen nur träge zum Erstarren bringen; bei längerem Verweilen in einer Eiskochsalzmischung und häufigem Reiben der Gefäßwände beginnt die Krystallisation. Es zeigen sich gut ausgebildete Krystalle, die rasch wachsen, und schließlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer gelblich weißen, harten Krystallmasse. Schmp. + 8°.

0.2358 g Sbst.: 0.5944 g CO<sub>2</sub>, 0.1737 g H<sub>2</sub>O. — 0.3652 g Sbst.: 47 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 68.68, H 8.38, N 14.61.

Gef. » 68.75, » 8.24, » 14.63.

Der Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd löst sich nur spurensweise in Wasser, mit den organischen Lösungsmitteln ist er mischbar, spielend löslich in jedem Verhältnis in Alkohol und Äther. An der Luft färbt er sich rasch dunkelgelb und verharzt schließlich zu einer braunen Schmiere. Gegen Alkalien ist er sehr beständig; man kann eine Probe längere Zeit mit Natronlauge kochen, ohne eine Veränderung zu konstatieren oder die Bildung der betreffenden Säure nachweisen zu können. In Säuren ist der Aldehyd spielend löslich: Von seinen Salzen sind Sulfat und Nitrat so leicht löslich, daß sie nicht fest erhalten werden konnten. Wenn man einige Tropfen des Aldehyds längere Zeit in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas beläßt, so bilden sich Krystalle des salzsauren Salzes; sie sind aber



so hygroskopisch, daß sie nicht zur Wägung gebracht werden können. — Mit Mercurichlorid geht der Körper eine additionelle Verbindung ein: löst man den Aldehyd in verdünnter Salzsäure und versetzt mit einem Überschuß von konzentrierter, wäßriger Sublimatlösung, so bilden sich nach längerer Zeit tafelig krystallisierte Schüppchen, durchsichtig, schwach grüngelb gefärbt. In konzentrierter Lösung von Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd gibt Sublimat sofort eine Fällung der Verbindung als ein Brei feiner Nadeln.

Der Körper ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Er wurde zur Analyse zweimal daraus umkrystallisiert. Schmp. 197° unter Zersetzung.

$C_{11}H_{16}ON_2$ ,  $HgCl_2$ . Ber. Hg 43.15. Gef. Hg 43.07.

Der Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd zeigt die gewöhnlichen Aldehydreaktionen: er reduziert Fehlingsche Lösung und gibt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung leicht einen Silber Spiegel. Mit Natriumbisulfit geht er eine Verbindung ein, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. In fester Form erhält man sie nur, wenn man eine alkoholische Lösung des Aldehyds zu einer konzentrierten Bisulfitlösung gibt und die Krystallisation durch Reiben einleitet. Es scheidet sich ein grauweißes Pulver ab; zur Reinigung wurde es mit Alkohol mehrere Male, dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Beim Erwärmen mit Wasser findet Abspaltung von Aldehyd statt, welcher sich in Tröpfchen abscheidet; beim Abkühlen und Durchschütteln geht er wieder in Lösung; erweicht bei ca. 100° und schmilzt bei 105°; durch Soda oder Ätzalkalien wird der Aldehyd aus der wäßrigen Lösung der Bisulfitverbindung regeneriert.

Wiederholte Versuche, das Oxim und Phenylhydrazon des Aldehyds darzustellen, mißlingen stets: mit Hydroxylamin reagiert der Aldehyd unter keinen Bedingungen und kann stets unverändert zurückerhalten werden. Beim Erhitzen von Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd und Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung oder ohne Lösungsmittel trat eine rotgelbe Färbung auf; eine einigermaßen erhebliche Einwirkung konnte jedoch nicht beobachtet werden. In essigsaurer Lösung mit Anilin, *p*-Toluidin oder  $\beta$ -Naphthylamin erwärmt, gibt der Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd ähnliche Farbenreaktionen; es treten intensiv gelbe bis gelbrote Färbungen auf, herrührend von der Bildung der betreffenden Benzylidenverbindungen. In alkoholischer Lösung mit Chloranil versetzt, gibt der Aldehyd in der Kälte eine rotviolette Färbung, die bei schwachem Erwärmen fast blau wird; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erfolgt Umschlag in schwärzlich-grün.

Gegen Ammoniak verhält sich der Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd indifferent: 2 g Aldehyd wurden in konzentrierter, alkoholischer Ammoniakflüssigkeit gelöst und lange Zeit sich selbst überlassen. Danach war der Aldehyd unverändert geblieben.

Pikrat,  $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CHO$ ,  $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . 1 g Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd, in 10 ccm Alkohol gelöst, wurde mit einem geringen Überschuß von alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Beim Reiben der Gefäßwände begann das Pikrat auszukristallisieren. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol und nachher Äther betrug die Rohausbeute 1.6 g. Zur Reinigung wurde der Körper aus heißem Wasser zweimal umkristallisiert, worauf er konstant bei 161—162° schmolz, unter vorherigem Sintern bei 145°. Er ist in kaltem Wasser, Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, reichlich dagegen beim Erwärmen. In Äther, Petroläther, Ligroin ist er fast unlöslich.

$C_{17}H_{19}O_8N_5$ . Ber. N 16.68. Gef. N 16.66.

Semicarbazon,  $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : N.NH.CO.NH_2$ . Eine Lösung von 1 g Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd in 20 ccm Alkohol wurde mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 0.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.7 g Natriumacetat versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich bereits in der Kälte das Semicarbazon und schied sich als gelblich weißer Brei feiner Krystallnadelchen aus. Die Rohausbeute war quantitativ. Die Substanz wurde abgesaugt, etwas mit kaltem Wasser gewaschen und zur Analyse dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert, worin sie in der Wärme leicht, in der Kälte nur wenig löslich ist. Der Körper ist in Wasser schwer, in Äther und Ligroin unlöslich. Er schmilzt konstant bei 215° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich alsbald unter Aufschäumen zersetzt.

$C_{12}H_{19}ON_5$ . Ber. C 57.78, H 7.68, N 28.18.

Gef. » 58.03, » 7.79, » 27.98.

Tetramethyl-diaminobenzal-Hydrazin,  $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : N.NH_2$ .

Eine alkoholische Lösung des Tetramethyl-*m*-diaminobenzaldehyds wurde mit einem geringen Überschuß an alkoholischer Hydrazinlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Allmählich nahm die Lösung intensiv gelbe Farbe an, und beim Abkühlen schied sich das Produkt in gelben, glitzernden Kryställchen ab; Schmp. 212°, zweimal aus Alkohol, der mit dem halben Volumen Wasser versetzt war, umkristallisiert.

$C_{11}H_{18}N_4$ . Ber. N 27.23. Gef. N 27.23.

Es haben sich also je ein Molekül Aldehyd und Hydrazin zur Benzylidenverbindung kondensiert. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, leicht löslich in Alkohol, in Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol. In verdünnten Säuren ist er mit orangeroter Farbe löslich und fällt auf Alkalizusatz sofort wieder in gelben Flocken aus. Beim Erwärmen der sauren Lösung tritt Spaltung in die Komponenten ein, die Lösung wird entfärbt, und beim Alkalisieren tritt erst beim Erwärmen allmählich wieder die gelbe Farbe und dann Abscheidung ein. Konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure lösen farblos.

## Versuch zur Darstellung des Azins.

0.3 g der eben beschriebenen Benzylidenhydrazinverbindung wurden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Aldehyd längere Zeit am Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten schied sich die Benzylidenverbindung unverändert aus.

*Benzal-Kondensationen des Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyds.*

Tetramethyl-*m*-diaminobenzal-Cyan-essigsäureäthylester,  
 $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2.CH:C(CN).COOC_2H_5.$

0.99 g Aldehyd und 0.7 g cyanessigsäures Äthyl (kleiner Überschuß) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und 3 Tropfen konzentrierte wäßrige Sodalösung als Kondensationsmittel zugefügt. Beim Erwärmen bis zum Sieden des Alkohols trat rasch intensiv gelbe Färbung ein. Beim Abkühlen und Reiben wollte zunächst keine Krystallisation eintreten. Eine Probe ließ, mit etwas Wasser verdünnt, das Kondensationsprodukt ölig ausfallen; beim Reiben und starken Abkühlen erstarrte dieses krystallinisch, und eine Spur davon leitete nach dem Einimpfen dessen Krystallisation ein. Die Rohausbeute betrug 0.8 g; aus der Mutterlauge ließen sich durch Konzentration noch 0.1 g gewinnen. Die Substanz wurde zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert; gelbe, glänzende Kryställchen, die nicht ganz scharf bei 110—112° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester.

$C_{16}H_{21}O_2N_3.$  Ber. N 14.66. Gef. N 14.72.

## Tetramethyl-2.4-diaminobenzal-Acetophenon,

$C_6H_3[N(CH_3)_2]_2.CH:CH.CO.C_6H_5.$

0.5 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd und 0.4 g Acetophenon wurden in 10 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt; nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge färbt sich die Lösung orange gelb; beim Abkühlen fiel auf Zusatz von Wasser ein rotgelbes Öl aus, welches nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Wasser durchgeschüttelt und zwecks Analyse in das Pikrat übergeführt. Beim Lösen in Alkohol und Zugabe der ungefähr berechneten Pikrinsäure bildete sich das Pikrat leicht und krystallisierte in feinen, orangefarbenen Nadelchen aus. Rohausbeute 0.8 g. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Alsdann schmilzt der Körper bei 163°, unter geringem Sintern bei 158°. Er ist in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich; reichlicher lösen ihn Alkohol, Methylalkohol und Essigester, sehr schwer Benzol und Chloroform; unlöslich ist er in Äther und Ligroin. Verdünnte Essigsäure löst ihn mit orangegelber Farbe, kon-

zentrierte Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe, konzentrierte Salzsäure farblos; beim Verdünnen tritt die gelbe Farbe wieder auf.

Analyse des Pikrats:

$C_{25}H_{25}O_6N_5$ . Ber. N 13.41. Gef. N 13.19.

Schüttelt man das Pikrat mit verdünnter Natronlauge, so wird es gespalten, und das in Freiheit gesetzte Tetramethyl-*m*-diaminobenzal-Acetophenon scheidet sich wieder in öligen Tröpfchen ab, die nicht erstarren.

Tetramethyl-diaminobenzal-Malonitril,  
 $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C(CN)_2$ .

Molekulare Mengen beider Komponenten, 0.5 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd und 0.17 g Malonitril, wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von einem Tropfen Piperidin schwach erwärmt. Die Lösung färbte sich orange und erstarrte schon in der Wärme zu einem Krystallbrei. Die Rohausbeute war quantitativ: 0.6 g.

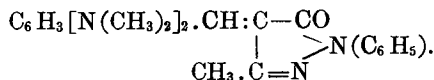
Zur Reinigung krystallisierte man zweimal aus wenig Alkohol um und erhielt so die Substanz in orangegelben Nadeln vom Schmp. 166°. Der Körper ist kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Äther und Ligroin, leicht dagegen in den übrigen gebräuchlichen Solvenzien. Verdünnte Säuren nehmen ihn mit gelber Farbe auf, konzentrierte Schwefelsäure farblos.

$C_{14}H_{16}N_4$ . Ber. C 69.91, H 6.70, N 23.37.  
 Gef. » 69.81, » 6.73, » 23.21.

Tetramethyl-2.4-diaminobenzal-*p*-Nitrobenzylcyanid,  
 $C_6H_3[N(CH_3)_2]_2 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

0.5 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd und 0.45 g *p*-Nitrobenzylcyanid wurden in wenig Alkohol siedend gelöst. Auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge trat Rotfärbung ein; beim Erkalten schied sich ein Brei von leuchtend rot gefärbten Nadeln ab. Die Rohausbeute (0.4 g) betrug 50%. Durch Konzentration der Mutterlauge ließ sich noch 0.1 g des Körpers gewinnen, der Rest verharzte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol war die Substanz analysenrein; sie zeigte den Schmp. 170°. Der Körper ist leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton und Benzol; von siedendem Alkohol und Methylalkohol wird er reichlich gelöst und beim Erkalten in schönen Krystallen ausgeschieden; in Petroläther und Ligroin, sowie Äther ist er sehr schwer, in Wasser nicht löslich. Verdünnte Säuren lösen mit gelbroter Farbe, auf Zusatz von Alkali fällt der Körper unverändert wieder aus. In konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure ist er farblos löslich.

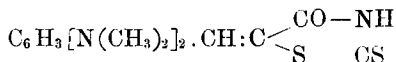
$C_{19}H_{20}O_2N_4$ . Ber. N 16.70. Gef. N 16.64.

4-[Tetramethyl-2.4-diaminobenzal]-1-phenyl-3-methyl-  
pyrazolon,

0.99 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd und 0.87 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon (molekulare Mengen) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst. Schon in der Kälte trat Kondensation ein, erkenntlich am Auftreten einer rotgelben Farbe. Es wurde eine Viertelstunde am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei rötlichgelber, feiner Nadeln. Sie wurden abgesaugt und zuerst mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen: 0.5 g. Die Mutterlauge wurde wieder zum Sieden erhitzt, mit heißem Wasser bis zum Beginn einer Trübung versetzt; beim Erkalten lieferte sie nochmals 0.7 g des Kondensationsproduktes. Zur Analyse wurde die erste Fraktion nochmals aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Feine, verfilzte, rötlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 181°, im siedenden Eisessig ziemlich leicht löslich, in den übrigen Lösungsmitteln schwer bis nicht löslich.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ON}_4$ . Ber. N 16.12. Gef. N 15.93.

## Tetramethyl-2.4-diaminobenzal-Rhodaninsäure,



0.99 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd und die äquivalente Menge, 0.6 g, Rhodaninsäure wurden für sich in einem Kölbchen im Ölbad erhitzt. Von 80° an färbt sich die Schmelze rot, während die Kristalle der Rhodaninsäure langsam verschwinden. Bei 110° entweichen Dämpfe des bei der Kondensation austretenden Wassers; es wurde langsam auf 150° erhitzt und bei dieser Temperatur eine halbe Stunde belassen. Die Schmelze war hart geworden und wurde nun in 25 ccm siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schieden sich 0.8 g des Kondensationsproduktes aus. Die Mutterlauge ließ auf Zusatz von Wasser noch 0.4 g fallen. Ausbeute 83%. Zur Analyse wurde zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Mikroskopisch feine Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol mit orange gelber, sehr schwer in Benzol mit gelber Farbe; siedender Eisessig löst ziemlich gut mit blutroter Farbe. Beim Schmelzen zeigt der Körper eine Eigenschaft, die auch anderen Derivaten der Rhodaninsäure<sup>1)</sup> zukommt: im Capillarrohr erhitzt, tritt bei 198° Sintern ein, das Schmelzröhr-

<sup>1)</sup> Bondzynsky, Wiener Monatsh. 8, 361.

chen beschlägt sich tiefrot, bei weiterem Erhitzen erweicht die Substanz, bei 208° schmilzt sie träge.

$C_{14}H_{17}ON_3S_2$ . Ber. N 13.71. Gef. N 13.57.

Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd und Phloroglucin,  
 $[(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_2(OH)_3]_2 \cdot 2HCl$  (?).

0.99 g Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd (1 Mol.-Gew.) wurden in 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und zu einer Lösung von 1.6 g Phloroglucin 2 aq. in 10 ccm Wasser gegeben. Beim Erwärmen der Lösung tritt alsbald rote Färbung ein, und plötzlich, bei beginnendem Sieden, scheidet sich die Gesamtmenge des gebildeten Kondensationsproduktes als prächtig glitzernder, hellroter, krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgewaschen, dann an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.25 g. Bei einem zweiten Versuche wurde zu einer Lösung von 1.6 g Phloroglucin in 150 ccm mäßig konzentrierter Salzsäure so lange Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd zugetropft, als sich noch rotes Kondensationsprodukt bildete; es waren hierzu 2.4 g Aldehyd erforderlich; die Ausbeute betrug dann 2.5 g, war somit unter Annahme des Zusammenschlusses von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Phloroglucin quantitativ in Bezug auf das Phloroglucin. Der erforderliche Überschuß an Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd ist von der Konzentration abhängig, wie ein dritter Versuch zeigte, als wir die 1.6 g Phloroglucin in 100 ccm konzentrierter Salzsäure lösten. Hierbei waren nur 1.6 g Aldehyd nötig, um alles Phloroglucin in das Kondensationsprodukt überzuführen.

Der so erhaltene Körper erwies sich als chlorhaltig, unschmelzbar und unlöslich in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Eisessig und Pyridin. Von kochendem Wasser wird er langsam verändert: er verliert zunächst seine krystallinische Beschaffenheit, nimmt flockig-amorphes Aussehen an und wird dann teilweise gelöst, das Wasser reagiert danach von aufgenommener Salzsäure sauer. In überschüssigem Alkali löst sich der Körper mit intensiver blutroter Farbe auf; die Lösung fluoresciert, besonders bei Anwesenheit von Ammoniak und auf Zusatz von Alkohol, schön grün.

Da es nicht gelang, den Körper umzukrystallisieren, wurde er ohne weitere Reinigung analysiert. Die Analyse konnte keine zuverlässigen Resultate ergeben; es war nicht möglich, den Körper gewichtskonstant zu erhalten. Beim Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure verliert er, selbst bei Atmosphärendruck, Salzsäure, und an der Luft scheint er völlig trocken zu werden, während auch etwas Salzsäure verloren geht. Die lufttrockne Substanz wurde zur Analyse mit Bleichromat verbrannt, da sie äußerst schwer verbrennlich ist.

$C_{23}H_{28}O_6N_2Cl_2$ . Ber. C 55.31, H 5.65, Cl 14.41.

Gef. » 54.84, » 5.80, » 13.08, 13.27.

Die Reaktion zwischen Tetramethyl-2.4-diaminobenzaldehyd und Phloroglucin ist sehr empfindlich. Selbst in sehr verdünnten Lösungen, die nur Spuren der Komponenten enthalten, tritt

sie ein, wenn man die Lösung ziemlich stark salzsauer macht. Beim Stehenlassen setzen sich nach einiger Zeit die roten Krystallschüppchen des salzsauren Salzes ab; in höchst verdünnten Lösungen tritt nur eine Rosafärbung auf, die beim Alkalisieren mit Ammoniak deutlicher wird.

Zur Herstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz in Wasser suspendiert und mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Die Substanz löste sich klar auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure fielen braunrote amorphe Flocken aus; sie wurden abgesaugt, mit heißem Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung erwies sich siedendes Pyridin als einigermaßen geeignetes Lösungsmittel. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz daraus in braunen, nicht deutlich krystallisierten Krusten aus. Zur Analyse wurde zweimal aus Pyridin umkrystallisiert, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Beim Trocknen bei  $110^{\circ}$  verlor die Substanz ganz langsam an Gewicht, und die dunkelbraunrote Färbung hellte sich etwas auf.

Gef. C 66.25, H 6.34, N 6.01.

Für  $C_{23}H_{20}O_6N_2$ , freie Base des vorhin beschriebenen salzsauren Salzes, berechnet sich:

C 64.81, H 6.12, N 6.59.

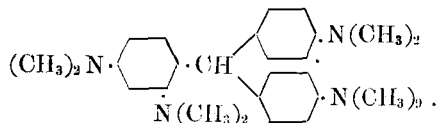
Für  $C_{23}H_{24}O_5N_2$ , entstanden durch Austritt eines Mol. Wasser:

C 67.65, H 5.92, N 6.88.

Der Körper ist unschmelzbar; beim Erhitzen auf einem Platinblech färbt er sich dunkel, zersetzt sich langsam und hinterläßt eine harte, fast unbrennliche Kohle. In Alkohol und Aceton ist der Körper sehr wenig löslich mit rosa Farbe und grüner Fluorescenz, reichlich löslich in heißem Eisessig und Pyridin, in Wasser und den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Alkalien lösen mit roter Farbe auf. Gibt man zu den aus alkalischer Lösung durch Essigsäure ausgefällten braunen Flocken der freien Base starke Salzsäure, so nehmen sie momentan die krystallinische Struktur und rote Farbe des salzsauren Salzes wieder an. Die aus Pyridin umkrystallisierte und getrocknete Base zeigt dieses Verhalten nicht mehr; man muß sie schon längere Zeit mit Salzsäure kochen, um das gleiche Resultat zu erzielen.

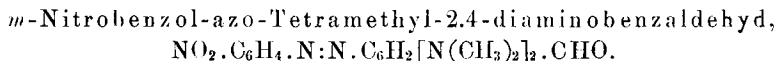
### Kondensation von Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd mit Dimethylanilin.

#### Versuch der Darstellung von *o*-Dimethylamino-leukokrystallviolett.

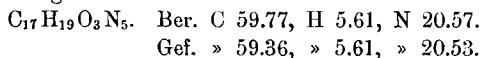


In eine Mischung von 1.9 g Aldehyd und überschüssigem, 5 g, Dimethylanilin wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Mischung färbte sich rot, erwärnte sich stark und nahm allmählich zähe Konsistenz an. Als

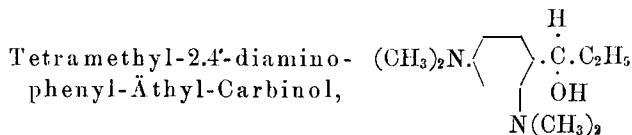
keine Selbsterwärmung mehr auftrat, wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wurde mit Wasser verdünnt, schwach mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen. Schon die Menge des zurückgewonnenen Dimethylanilins, 3,5 g, ließ erkennen, daß die gewünschte Kondensation nur in geringem Maße eingetreten sei. Als Rückstand bei der Dampfdestillation blieb ein zähes, halb erstarrtes Harz. In verdünnter Essigsäure löste es sich mit gelbroter Farbe und intensiv grüner Fluorescenz auf. Beim Versetzen mit Natronlauge unter Kühlung fiel ein flockiger, grauer Niederschlag aus, der aber auf dem Filter sofort wieder verharzte. Er wurde nochmals mit verdünnter Essigsäure gelöst und der Versuch gemacht, ob sich die Lösung zu einem Krystallviolett oxydieren lasse. Bei der Zugabe von Bleisuperoxydpaste färbte sich die Lösung prächtig violett, wobei die grüne Fluorescenz fast ganz verschwand. Auf Zusatz von Chlorzink und festem Kochsalz fiel der Farbstoff in feinen Flocken aus. Die Menge war jedoch verschwindend klein, zur Reinigung und Analyse nicht ausreichend. Die wäßrige Lösung färbte Seide schön violett an.



0,7 g *m*-Nitrilanilin wurden mit der erforderlichen Menge Salzsäure und Natriumnitrit diazotiert und zu einer Lösung von 0,99 g Tetramethyl-*m*-diaminobenzaldehyd in möglichst wenig stark verdünnter Essigsäure gegeben. Unter tropfenweisem Zufügen von verdünntem Ammoniak bis zur neutralen Reaktion vollzog sich die Kupplung, und der gebildete Azofarbstoff schied sich in lebhaft roten Flocken aus. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet. Rohausbeute fast quantitativ (1,6 g). Zur Reinigung wurde dreimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält den Körper so als undeutlich krystallisiertes, braungelbes Pulver vom Schmp. 158°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Acetou, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. In verdünnter Essigsäure gelöst und stark mit Wasser verdünnt, färbt der Farbstoff tannierte Baumwolle rötlichgelb an.



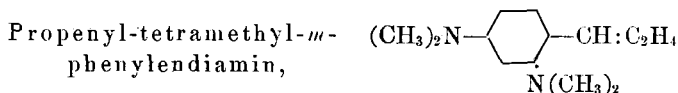
#### Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd und Grignardsche Reaktion.



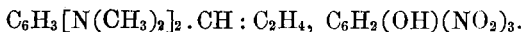
6,6 g Äthylbromid und 0,4 g Magnesium wurden in 10 ccm absolutem Äther in bekannter Weise zur Reaktion gebracht und dann langsam zu einer



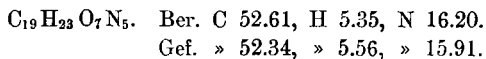
Lösung von 4 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd in 10 ccm absolutem Äther zugetropft, unter Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit (die Gewichtsmengen entsprechen einem Verhältnis von 3 Mol.  $C_2H_5MgBr$  auf 1 Mol. Aldehyd). Jeder einfallende Tropfen erzeugte unter geringer Temperaturerhöhung einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Umschütteln teilweise wieder löste. Zur Beendigung der Reaktion wurde eine Viertelstunde zu schwachem Sieden erwärmt. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt und im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Ätherschicht, welche die Nebenprodukte enthält, wurde abgehoben. Die schwefelsaure wäßrige Schicht wurde nun unter Kühlung mit Ammoniak alkalisch gemacht, wodurch sich das gebildete Tetramethyl-*m*-diaminophenyl-äthyl-carbinol in öligen Tröpfchen abschied. Das Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit calciniertem Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Es hinterblieben 3 g einer öligen, nicht krystallisierbaren, ganz schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Das so erhaltene Carbinol war nicht rein, es zeigte z. B. mit Phloroglucin noch schwach, aber deutlich die Anwesenheit von Tetramethyl-*m*-diaminobenzaldehyd an, der also trotz des Überschusses an Grignardscher Verbindung nicht ganz in Reaktion getreten war. Eine Reinigung des Carbinols zur Analyse war bei seiner flüssigen Beschaffenheit nicht angängig; daher wurde es sogleich der Destillation unterworfen.



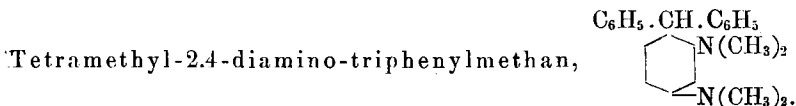
Bei der Destillation des rohen Carbinols unter vermindertem Druck von 15 mm Quecksilber trat zunächst bei  $105^\circ$  starkes Aufschäumen ein, und es entwichen Dämpfe des abgespaltenen Wassers. Nach kurzer Zeit hörte das Sieden auf, bis die Temperatur auf  $170-172^\circ$  gestiegen war, wobei dann die Hauptmenge, 1.5 g, eines gelb gefärbten Öles überging. Als Rückstand blieb ein zähes, schwarzes Harz im Kölbchen. Das Destillat erstarrte beim Kühlen mit Eiskochsalzmischung und Anreiben krystallinisch, beim Erwärmen auf Zimmertemperatur schmolz es aber wieder. Zur Reinigung zwecks Analyse stellten wir das Pikrat her, indem wir in wenig Alkohol lösten und mit überschüssiger Pikrinsäure versetzten. Nach kurzem Stehenlassen krystallisierte das Pikrat aus. Ausbeute 1.6 g.



Zur Schmelzpunktskonstanz wurde noch dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Mikroskopisch feine Kryställchen von intensiv gelber Farbe. Mäßig löslich in den meisten Lösungsmitteln, in Äther und Petroläther nur spurenmäßig. Schmp.  $142^\circ$  (Sintern bei  $138^\circ$ ).



Zur Regenerierung der freien Base wurde eine Probe mit Ammoniakwasser geschüttelt; die Pikrinsäure geht in Lösung, und es bleibt das Propenyl-tetramethyl-*m*-phenyldiamin zurück. Es wurde in absolutem Äther aufgenommen, dieser zur Entfernung der Pikrinsäure noch ein paarmal mit Ammoniakwasser durchgeschüttelt, dann getrocknet und verdampft. Der nunmehr wohl reine Körper schmolz, in Eis zum Krystallisieren gebracht, bei Zimmertemperatur wieder.



Zu einer Grignardschen Lösung, hergestellt aus 6.2 g Brombenzol und 0.96 g Magnesium in 20 ccm absolutem Äther, wurden 1.9 g Tetramethyl-diaminobenzaldehyd, in 10 ccm absolutem Äther gelöst, zuge tropft (die Gewichtsverhältnisse entsprechen 4 Mol.-Gew. Grignardscher Verbindung auf 1 Mol.-Gew. Aldehyd). Es trat schwache Erwärmung ein, und vorübergehend bildete sich ein gelber Niederschlag, der wieder in Lösung ging. Nachdem die ätherische Aldehydlösung ganz zuge tropft war, wurde eine halbe Stunde zum Sieden des Äthers erwärmt, alsdann der Äther auf dem Wasserbad abgetrieben. Der Kolben mit seinem nunmehr sirupösen, klaren Inhalt wurde alsdann in ein Ölbad gesetzt und langsam erhitzt, anfänglich mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Bei 105° beginnt die Flüssigkeit plötzlich zu schäumen, man entfernt rasch das Chlorcalciumrohr, damit die sich entwickelnden Ströme von Äther gut entweichen können. Die Masse wird dick, bläht sich in kurzer Zeit auf, nach halbstündigem Erwärmen auf 110° entweicht kein Äther mehr. Zur Vorsicht wurde noch eine weitere Stunde auf 120° erhitzt. Beim Erkalten war die Masse hart, porös. Nun wurde durch Zugeben von Eisstückchen und von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Wasser verdünnt und im Scheidetrichter dreimal mit wenig Äther durchgeschüttelt. Die vom Äther getrennte wäßrige Schicht wurde nun mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei sich die gebildete Triphenylmethanbase in grauen Flocken ausschied. Sie wurde abfiltriert und die auf dem Filter zurückbleibende, etwas harzige Substanz nach dem Auswaschen mit Wasser durch Aufgießen von siedend heißem Methylalkohol in Lösung gebracht. Die alkoholische Lösung wurde mit einer Spur Tierkohle aufge kocht, filtriert und auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Erkalten krystallisierte der Körper in kleinen, undeutlich krystallisierten Aggregaten aus. Rohausbeute 2.9 g. Zur weiteren Umkrystallisation eignet sich am besten Petroläther, aus welchem der Körper beim Abkühlen der gesättigten Lösung in hübschen Krystallen anschießt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel blieb der Schmelzpunkt konstant; er liegt bei 122—123°. Klare, ganz schwach bräunlich gefärbte Krystalle von tafeligem Habitus, nicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

$C_{23}H_{26}N_2$ . Ber. N 8.50. Gef. N 8.45.