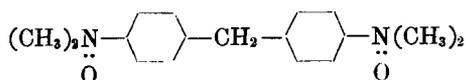




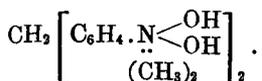
und Triphenylmethan-Gruppe, weil das Studium dieser Substanzen auf die ihrem Wesen nach noch nicht hinreichend bekannten Vorgänge der Oxydation von Leukokörpern zu Farbstoffen ein Streiflicht zu werfen versprach<sup>1)</sup>.

Wir berichten im Folgenden über das Verhalten des Tetramethyldiaminodiphenylmethans, des Tetramethyldiaminotriphenylmethans und des Hexamethyltriaminotriphenylmethans gegen Hydroperoxyd bzw. gegen Sulfomonopersäure<sup>2)</sup>.

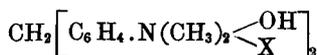
I. Tetramethyl-*p, p'*-diamino-diphenylmethan,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , läßt sich durch jedes der genannten Oxydationsmittel in ein prächtig krystallisierendes, leicht zerfließendes Dioxyd von der Formel



verwandeln, welches sowohl als solches, wie in Verbindung mit zwei Molekeln Wasser besteht. Ob letztere die Funktionen von Krystallwasser besitzen oder aber dem engeren Verband der Aminoxyd-Molekel angehören, ist zunächst nicht entscheidbar. Die relativ große Haftfestigkeit dieser Wassermolekeln, ferner der Umstand, daß sowohl im vorliegenden Fall, wie bei dem nachher zu besprechenden Leukomalachitgrün<sup>3)</sup> auf je eine N:O-Gruppe ein Molekül Wasser entfällt, spricht vielleicht zugunsten der Formel



Tetramethyldiaminodiphenylmethandioxyd ist eine schwach, aber deutlich alkalisch reagierende Base, welche gut krystallisierte Salze vom Typus



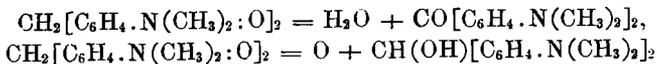
bildet und ebenso leicht wie Dimethylanilinoxyd ihren gesamten Sauerstoff abwirft, sich dabei in Tetramethyldiaminodiphenylmethan zurückverwandelt. Bewirkt man die Reduktion mit Zink und Salzsäure, so lassen sich neben dem Oxyd (mittels Farbreaktionen) Spuren von Tetramethyldiaminobenzophenon und Tetramethyldiaminobenzhydrol

<sup>1)</sup> Die diese Berichte 34, 15 [1901] (Fußnote) ausgesprochene Vermutung hat sich nicht bestätigt.

<sup>2)</sup> Näheres in der Dissertation von Leo Rudolf, Zürich 1902.

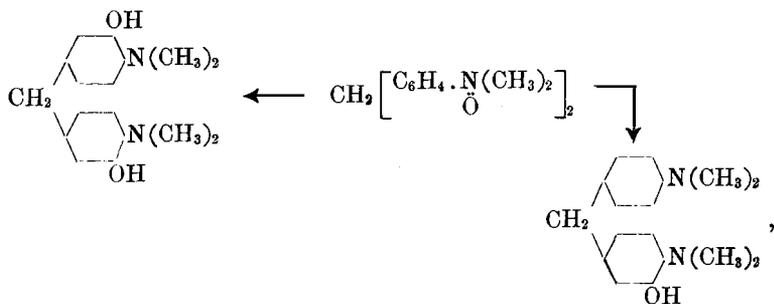
<sup>3)</sup> Auch vom Dioxyd dieser Base haben wir einmal ein Dihydrat erhalten. Siehe Rudolfs Dissertation.

mit einiger Wahrscheinlichkeit nachweisen; es scheint demnach, daß der Reduktionsvorgang von Umlagerungserscheinungen:



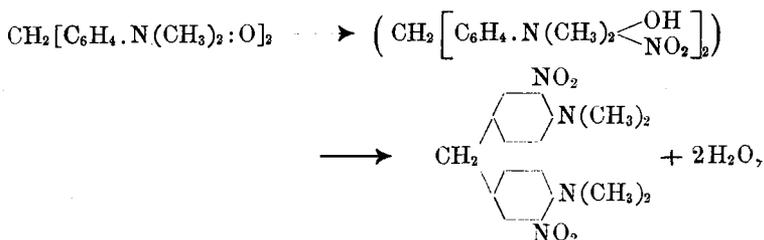
begleitet wird.

Diese Umlagerungsprozesse treten — wenn überhaupt — nur ganz akzessorisch auf; dagegen lassen sich intramolekulare Sauerstoffverschiebungen anderer Richtung in erheblicherem Betrag herbeiführen. Erwärmt man das Dioxyd mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure, so isomerisiert es sich teils zu *m, m'*-Dioxy-tetramethyldiaminodiphenylmethan, teils — unter partieller Selbstreduktion — zu *o*-Monoxy-tetramethyldiaminodiphenylmethan,



bisher unbekannte Stoffe, deren Formeln sich mit hinreichender Sicherheit aus den Ergebnissen der Analyse und aus ihren (*o*-aminophenolartigen) Reaktionen ergeben<sup>1)</sup>.

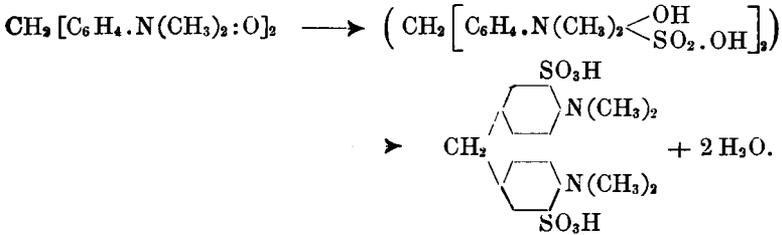
Salpetrige Säure führt das Tetramethyldiaminodiphenylmethandioxyd in das bereits von Pinnow<sup>2)</sup> auf anderem Wege dargestellte *m, m'*-Dinitro-tetramethyldiaminodiphenylmethan über:



<sup>1)</sup> Vergl. Bamberger und Tschirner, diese Berichte **32**, 1882 [1899], sowie Bamberger und Leyden, diese Berichte **34**, 12 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 3161 [1894].

während schwellige Säure die entsprechende Disulfonsäure erzeugt:

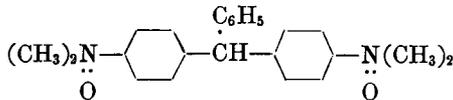


Der Bildung dieser Säure geht die Abscheidung von Öltröpfchen voraus, in welchen vermutlich das Dianhydrid<sup>1)</sup>

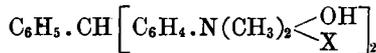


vorliegt — ein Analogon der von Auerbach und Wolfenstein<sup>1)</sup> beschriebenen »Alkyloxypiperidinsulfosäureanhydride«.

II. Tetramethyl-*p,p'*-diamino-triphenylmethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , verhält sich bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure wie die eben besprochene Diphenylmethanbase, indem es unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome in das Leukomalachitgrün-dioxyd

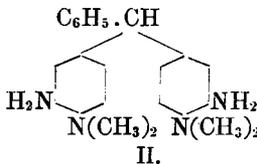
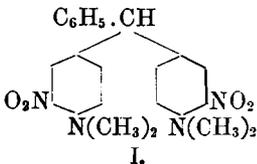


übergeht, eine prächtig krystallisierende, zweisäurige, leicht in Wasser lösliche Base von alkalischer Reaktion, deren Salze dem Typus



entsprechend zusammengesetzt sind. Auch dieses Diaminoxid ist sowohl als solches wie als Hydrat isoliert worden. Reduktionsmittel verwandeln es mit größter Leichtigkeit in Leukomalachitgrün zurück.

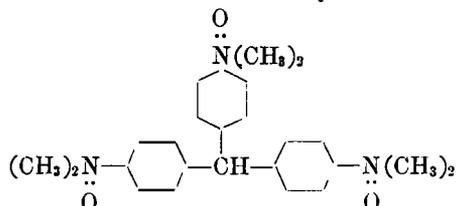
Salpetrige Säure erzeugt das *m,m'*-Dinitro-tetramethyl-*p,p'*-diaminotriphenylmethan (I), welches leicht zum entsprechenden Tetramin (II) reduzierbar ist:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2507 [1899].

Ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure lagert Leukomalachitgrün-dioxyd in *m,m'*-Dioxy-tetramethyldiaminotriphenylmethan (III) um, ohne daß zugleich Salze des Malachitgrüns entstehen.

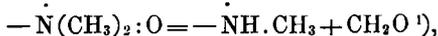
III. Hexamethyl-*p,p',p''*-triamino-triphenylmethan,  $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ , nimmt unter der Einwirkung des Caroschen Reagens drei Atome Sauerstoff auf. Das LeukokrySTALLVIOLETT-trioxyd



ist, wenn auch schwierig, in gut kristallisierter Form erhältlich, löst sich, wie die meisten Aminoxyde, spielend leicht in Wasser, erteilt demselben alkalische Reaktion und bildet mit 3 Äquivalenten Säure Salze vom Typus  $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{X} \end{smallmatrix} \rangle]_3$ . Es ist äußerst leicht zum LeukokrySTALLVIOLETT reduzierbar, geht unter der Einwirkung salpetriger Säure in *o,o',o''*-Trinitro-hexamethyltriaminotriphenylmethan (I) über, aus welchem mittels Zinnchlorür das entsprechende Hexamin dargestellt werden kann. Unter der gemeinsamen Wirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure lagert sich das Trioxyd des LeukokrySTALLVIOLETTs in *m,m',m''*-Trioxy-hexamethyltriaminotriphenylmethan (II) um.



Wie man aus der vorangehenden Charakteristik der Aminoxyde der Di- und Triphenylmethan-Klasse ersieht, schließen sich dieselben in ihrem ganzen Chemismus aufs engste dem einfachsten Vertreter aromatischer Aminoxyde, dem Dimethylanilin-oxyd, an — so in ihren Reaktionen gegenüber Reduktionsmitteln, gegen salpetrige Säure, schweflige Säure und umlagernde Agenzien wie Essigsäureanhydrid. Auch ihr Verhalten beim Erhitzen kennzeichnet sie als Verwandte des Dimethylanilin-oxyds, denn sie zersetzen sich gleich diesem bei erhöhter Temperatur unter reichlicher Entwicklung von Formaldehyd,

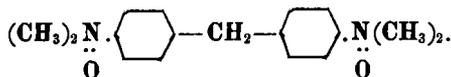


1) Diese Berichte **32**, 1901 [1899]; **34**, 14 [1901]; **35**, 715 u. 704 [1902]; s. dort auch S. 69. Die erste derartige Beobachtung wurde von Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. **75**, 793 [1899] beim Trimethylaminoxyd gemacht.

— eine Reaktion von anscheinend so allgemeiner Gültigkeit, daß sie zum Nachweis der Atomgruppe  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2:\text{O}$  benutzt werden kann.

### Experimenteller Teil.

#### I. Tetramethyl-*p, p'*-diamino-diphenylmethan-Dioxyd.



A. Darstellung mittels Sulfomonopersäure. 680 ccm annähernd neutralisierte und auf  $0^\circ$  abgekühlte Sulfomonopersäurelösung (= 5.1 g aktivem Sauerstoff) wurden allmählich — im Verlauf von etwa 10 Minuten — mit 50 g feingepulvertem Tetramethyldiaminodiphenylmethan versetzt und kräftig in eiskaltem Wasser geschüttelt; die Oxydation erfolgte so rasch, daß die jedesmal eingetragenen Krystalle sich im Verlauf einer Minute unter vorübergehender Grünfärbung vollständig auflösten. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht im Eisschrank gestanden hatte, wurde sie vorsichtig (Sauerstoffentwicklung!) mit 33-prozentiger Natronlauge schwach alkalisiert und durch Ausäthern von 0.1 g eines gelben Öles befreit; ob letzteres unoxydierte Base enthielt, ist nicht festgestellt worden. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbad auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und die dadurch bewirkte Abscheidung des zunächst öligen Diaminooxyds durch Zusatz geglühten, pulverisierten Natriumsulfats bei  $35^\circ$  vervollständigt, nachdem die Lauge fast ganz abgestumpft war. Der aus einer farblosen, wäßrigen Lösung und aus einer auf dieser schwimmenden, rotbraunen Ölschicht bestehende Schaleninhalt wurde von einem Bodensatz überschüssigen Sulfats abgegossen, noch warm in einen Scheidetrichter entleert und in diesem der Ruhe überlassen, bis sich sämtliche Öltröpfchen über der gesättigten Salzlösung zu einer homogenen Schicht vereinigt hatten.

Letztere ließ sich leicht abheben und mittels heißem Alkohol verlustlos in eine Krystallisierschale überführen, in welcher sie — im luftverdünnten Raum über konzentrierter Schwefelsäure und Stangenkali stehend — im Verlauf weniger Tage vollständig zu langen, farblosen Nadeln erstarrte. Geringe, anorganische Verunreinigungen blieben zurück, als die alkoholische Lösung der Base filtriert wurde; diese selbst krystallisierte beim Verdunsten unter den oben bezeichneten Umständen in nunmehr fast reinem Zustand (Schmp. direkt  $138^\circ$ ) in einer Menge von 54 g (= 94.6% der Theorie). Sollte die ölige Base nicht freiwillig erstarren, so fälle man ihre absolut-alkoholische Lösung fraktioniert mit wasserfreiem Äther; nach Beseitigung der ersten

ölgigen Abscheidungen krystallisiert die Base aus dem alkoholisch-ätherischen Filtrat nach einigem Stehen in weißen, glänzenden Nadeln.

B. Darstellung mittels Wasserstoffsuperoxyd. 50 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan, 1000 ccm 5.5-prozentiger, mit Magnesia usta neutralisierter und filtrierter Hydroperoxydlösung und 300 ccm Aceton wurden 48 Stunden lang mittels eines Schulzeschen »Intensivrührers« bei einer konstant auf 50—60° gehaltenen Temperatur durcheinandergerührt, die alsdann bis auf wenige anorganische Partikeln klare Lösung filtriert, mit Äther ausgeschüttelt [der nur 0.2 g stechendes Öl (Acetonperoxyde?) aufnahm] und mit einer heißen Lösung von 91 g Pikrinsäure in 1650 g Wasser unter starkem Umrühren versetzt. Das sich zuerst ausscheidende Pikrat war gelbbraun und etwas harzig, wurde aber beim Erkalten körnig krystallinisch (Schmp. 141°), die folgenden Anteile bildeten direkt gelbe, glasglänzende Nadeln (Schmp. 151°). Man saugte das gesamte Salz nach 12-stündigem Stehen auf der Porzellannutsche ab, wusch es mit kaltem Wasser aus, trocknete und pulverisierte es und extrahierte das 145 g wiegende Rohprodukt zur Entfernung von Beimengungen mit 400 ccm bis zu beginnendem Sieden erwärmtem Alkohol. Das in der Hitze abfiltrierte Pikrat war rein, denn sein bei 151° liegender Schmelzpunkt<sup>1)</sup> wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol nicht geändert. Das alkoholische Filtrat lieferte eine weitere, durch Umlösen aus heißem Sprit leicht zu reinigende Partie. Ausbeute an reinem Salz: 140 g = 96% der Theorie.

*Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Dioxyd* wird am bequemsten in oben beschriebener Weise bei der direkten Oxydation des Tetramethyldiaminodiphenylmethans mit Sulfomonopersäure erhalten. Will man es aus dem Pikrat darstellen, so verwandle man dieses zunächst ins Hydrochlorid (s. u.) und verarbeite die Lösung von 10 g des letzteren in 5 ccm Wasser mit einem Überschuß frisch gefällten Silberoxyds eine Minute lang in einem Mörser. Dann filtriere man das Chlorsilber ab, wasche es mit 10 ccm Wasser nach, entferne Spuren von Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit Äther, dampfe die Flüssigkeit bei 30—40° auf dem Wasserbad ein, bis alles zu Nadeln erstarrt ist und trockne diese im Vakuumexsiccator; zur Entfernung von etwas beigemengtem Silberoxyd müssen die Krystalle in Alkohol aufgenommen und die Lösung filtriert werden. Dunstet man nun bei der oben angegebenen Temperatur ein, so scheidet sich die in der Überschrift bezeichnete Base in reiner Form ab. Zum Zweck der Analyse

---

<sup>1)</sup> Sämtliche Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.



0.1240 g<sup>1)</sup> Sbst.: 0.2128 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O. — 0.2642 g Sbst.: 0.4515 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>O<sub>16</sub>. Ber. C 46.77, H 3.76.  
Gef. » 46.79, 46.61, » 4.04, 3.76.

*Hydrochlorid* CH<sub>2</sub> [ C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> . N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <  $\frac{OH}{Cl}$  ]<sub>2</sub>. 90 g ganz reines, fein-

gepulvertes Pikrat wurden mit 130 ccm konzentrierter Salzsäure eine Viertelstunde auf kochendem Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten von der Pikrinsäure abgesaugt, letztere nochmals mit 50 ccm Salzsäure 5 Minuten erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert und mit 20 ccm Salzsäure ausgewaschen. Die vereinigten, rotbraun gefärbten Filtrate, zunächst durch erschöpfendes Ausäthern von der gelösten Pikrinsäure befreit, wurden auf dem Wasserbad bei 60° auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und dann im Fraktionierkolben bei 25–30 mm Druck im scharf getrockneten Luftstrom weiter konzentriert. So lange noch Salzsäure und Wasser anwesend waren, stellte sich die Temperatur auf etwa 30° ein, dann stieg sie ziemlich rasch bis auf 80°. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde der zähflüssige, rotbraun gefärbte Kolbeninhalt in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol gelöst und in ein Becherglas übergeführt. Beim Erkalten gestand die Lösung zu einem Brei farbloser Krystalle, welche abgesaugt und mit 10 ccm gekühltem absolutem Alkohol ausgewaschen wurden. Um das (wohl durch anhaftenden Alkohol bedingte) Zerfließen zu verhüten, muß man das Salz rasch in einen mit Schwefelsäure und Ätzkali beschickten Vakuumexsiccator bringen. Aus dem im luftverdünnten Raum auf die Hälfte des Volumens eingengten Filtrat sind durch natriumtrocknen Äther braune, beim Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol rein werdende Flocken fällbar.

Gesamtausbeute 39.5 g = 91% der Theorie.

Das Hydrochlorid — farblose, diamantglänzende, nicht hygroskopische Nadeln — bräunt sich gegen 150° und schmilzt bei 165.5–166° (Bad 145°) unter Zersetzung. Es löst sich (mit saurer Reaktion) äußerst leicht in Wasser, sehr leicht in heißem, leicht in kaltem Alkohol und nicht in Äther.

0.1226 g Sbst.: 0.2557 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.0574 g Sbst.: 0.1200 g CO<sub>2</sub>, 0.0344 g H<sub>2</sub>O. — 0.0852 g Sbst.: 0.0682 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 56.82, H 6.68, Cl 19.77.  
Gef. » 56.88, 57.01, » 6.67, 6.66, » 19.81.

*Chloroplatinat*, [CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH)<sub>2</sub>]PtCl<sub>6</sub>, orangegelber, flockiger Niederschlag.

0.1167 g Sbst.: 0.0326 g Pt.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.99. Gef. Pt 27.98.

*Chloraurat*, [CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH)<sub>2</sub>](AuCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, fällt teils als gelber, voluminöser Niederschlag, teils als allmählich erstarrendes Öl aus.

---

<sup>1)</sup> Sämtliche Analysenpräparate sind, wenn nichts Besonderes angegeben ist, bei 250 mm Druck über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1088 g Sbst.: 0.0442 g Au.

$C_{17}H_{24}N_2O_2Au_3Cl_3$ . Ber. Au 40.81. Gef. Au 40.62.

*Saures Ferrocyamid*,  $[CH_2(C_6H_4.N(CH_3)_2.OH)_2]H_2FeC_6$ .

Auf Zusatz einer Lösung von 3 g gelbem Blutlaugensalz in 15 ccm angesäuertem Wasser zur Lösung von 0.5 g Chlorhydrat in 5 ccm Wasser fallen 0.8 g des Salzes in Form weißer, krystallinischer Flocken aus. Es ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich.

0.1745 g Sbst.: 0.0272 g  $Fe_2O_3$ .

$C_{23}H_{26}N_8O_2Fe$ . Ber. Fe 11.15. Gef. Fe 10.91.

Die Salze des Tetramethyldiaminodiphenylmethan-dioxyds sind — so wurde wenigstens beim Hydrochlorid festgestellt — nicht unbegrenzt haltbar. Etwa 8 g des aus farblosen Nadeln bestehenden Präparats zerfielen im Verlauf von 8 Monaten im verkorkten Glas zu einem braunen, nicht mehr vollständig in Wasser löslichen Pulver, aus welchem annähernd 0.3 g reines, bei 86—87° schmelzendes Tetramethyldiaminodiphenylmethan isoliert werden konnten. Es hatte also beim Aufbehalten *Selbstreduktion* stattgefunden.

Gleiche Wirkung übt kochendes Wasser bei längerer Berührung aus. Eine Lösung von 5 g des Chlorhydrats in 250 ccm siedendem Wasser hatte sich innerhalb 30 Stunden unter Bildung von etwa 50% der bei 86—87° schmelzenden Diphenylmethanbase zersetzt.

#### *Reduktion des Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Dioxyds.*

A. Mit Zink und Salzsäure. Die Lösung von 1 g Hydrochlorid in 5 ccm Wasser und 2 Tropfen verdünnter Salzsäure färbte sich, als sie mit Zinkstaub versetzt und dann erwärmt wurde, nacheinander grünblau, blauviolett, blaugrün und verblaßte zum Schluß. Bei der Verarbeitung ergaben sich 0.6 g reines *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*, durch den Schmelzpunkt und eine Reihe charakteristischer Farbreaktionen<sup>1)</sup> zur Genüge gekennzeichnet.

B. Mit Schwefelnatrium. Die Lösung von 1 g des Hydrochlorids in 3 ccm Wasser wurde mit Natronlauge stark alkalisiert und unter gelindem Erwärmen mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die ausgeschiedenen Flocken wurden filtriert, durch Lösen in warmer verdünnter Salzsäure vom Schwefel getrennt, mit Natron wieder gefällt und aus Ligroin (Tierkohle) umkrystallisiert. Sie erwiesen sich als *Tetramethyldiaminodiphenylmethan*.

C. Mit Eisen. Als die Lösung von 2 g Hydrochlorid in 80 ccm Wasser nach Hinzufügung von 3 g Eisenstaub 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt wurde, nahm sie eine braunrote, beim Erhitzen dunkler werdende Farbe an. Man gab überschüssige

<sup>1)</sup> Vergl. die Rudolfsche Dissertation, Zürich 1902.

Salzsäure hinzu, kochte über freier Flamme, bis die Flüssigkeit gelbgrün war, filtrierte nach dem Erkalten, fällte mit Kaliumacetat und nahm die sich ausscheidenden weißen Flocken mit Äther auf. Der Rückstand des Extraktes — rötliche, von wenig Öl durchtränkte Krystalle — schmolz, auf Ton getrocknet, bei 78—82° und bestand zur Hauptsache wiederum aus *Tetramethyldiamino-diphenylmethan*, das sich nach der Krystallisation aus kochendem Ligroin leicht in reinem Zustand (Schmp. 87—88°) isolieren ließ. Vor dieser Reinigung schien es ganz geringe Beimengungen von *Tetramethyldiamino-benzhydrol* und *Tetramethyldiamino-benzophenon* zu enthalten, denn

1. es färbte sich mit Eisessig blau — gerade so wie eine mit Hydrol verunreinigte Probe des Tetramethyldiaminodiphenylmethans;

2. es färbte sich mit Eisessig viel intensiver blau, nachdem es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert worden war (Hinweis auf Michlers Keton).

*Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Dioxyd.*

Die Lösung von 10 g Hydrochlorid in 50 ccm verdünnter Salzsäure färbte sich, als sie unter Eiskühlung tropfenweis mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit (2 Mol.) in 20 ccm Wasser versetzt wurde, rot und schied gleichgefärbte Flocken aus, deren Menge bei Vermehrung des Nitritquantums (um etwa 1 Mol.) noch zunahm. Dieselben ballten sich zu einem, beim Auswaschen mit Eiswasser erhärtenden, teilweise krystallinischen Harzklumpen zusammen. Zerkleinert und auf Ton getrocknet, wog er 9.5 g; Schmp. 97°.

Zum Zweck der Reinigung erwies es sich als vorteilhaft, die warme, konzentrierte Acetonlösung dieses Rohprodukts fraktioniert mit Wasser zu fällen. Die erste Ausscheidung — prächtig glänzende, rote Nadeln — schmolz bei 114—116° (6.3 g), die folgende ebenfalls schön krystallisierte bei 86—106° (2.3 g), die letzte (0.8 g) war rotbraun und harzig. Die zwei ersten ließen sich leicht durch Krystallisation aus heißem Alkohol auf den konstanten Schmp. von 123—124° bringen.

0.1402 g Sbst.: 0.3026 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.0758 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 719 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.30, H 5.81, N 16.33.

Gef. » 58.86, » 5.72, » 16.46.

Das Nitrosierungsprodukt ist identisch mit Pinnow's<sup>1)</sup> *o,o'*-Dinitrotetramethyldiamino-diphenylmethan

$$\text{CH}_2 \left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_2.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3161 [1894].

*Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Dioxyd.*

Die Lösung von 2 g des Diamindioxyds in 20 ccm Wasser wurde bei 0° mit Schwefeldioxyd gesättigt; sie färbte sich anfangs violett, später dunkelrot und schied bald neben wenig Harzflocken Öltröpfchen ab, wurde aber dann wieder klar. Nachdem sie 12 Stunden unter dichtem Verschluss im Eisschrank gestanden hatte, säuerte man sie mit verdünnter Schwefelsäure an und entfernte den Überschuss der schwefligen Säure durch einen Strom von Kohlendioxyd.

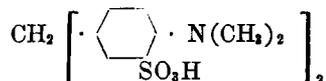
Die darauf mit Baryt alkalisierte Lösung wurde von etwas braunem Pulver filtriert, letzteres mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate ausgeäthert. Das Extrakt hinterließ nur 0.1 g farblose Nadeln, den Farbreaktionen nach wohl ein Gemisch von Tetramethyldiaminodiphenylmethan und einem der später zu beschreibenden Oxytetramethyldiaminodiphenylmethane. Nachdem der überschüssige Baryt aus der wäßrigen Lösung mittels Kohlensäure beseitigt war, wurde zur Trockne eingedampft, das rückständige rote Pulver (2.4 g) durch Zusatz der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure barytfrei gemacht und das Filtrat des Bariumsulfats auf dem Wasserbad vollständig vom Lösungsmittel befreit. So erhielt man die Sulfosäure als glasige, kirschrote Masse; da sie allen Krystallisationsversuchen trotzte, mußten wir uns damit begnügen, sie in wenig warmem Wasser zu lösen und in der Hitze durch Zusatz absoluten Alkohols wieder auszufällen. Das auf diese Weise dargestellte, schwach rosa gefärbte, in Wasser spielend leicht lösliche und Carbonate unter Aufbrausen zersetzende Pulver sprechen wir auf Grund der folgenden Analyse:

0.0729 g Sbst.: 4.5 ccm N (21°, 730 mm). — 0.0730 g Sbst.: 0.0837 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 6.76, S 15.45.

Gef. » 6.74, » 15.71.

und mit Rücksicht auf analoge Vorgänge als Tetramethyldiaminodiphenylmethan-*m-m'*-disulfonsäure



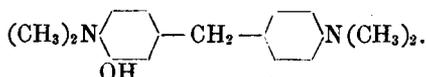
an.

*Umlagerung von Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Dioxyd mittels Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure.*

10 g des salzsauren Diamindioxyds wurden in 25 g Essigsäureanhydrid suspendiert und unter Schütteln mit 10 Tropfen konzen-

trierter Schwefelsäure versetzt, wobei eine gelbe, bald in Gelbgrün umschlagende Farbe auftrat. Um eine klare Lösung zu erhalten, erwärmten wir die Flüssigkeit 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde auf 70°; sie war alsdann blaugrün, im durchfallenden Licht braunrot. Nach der angegebenen Zeit blieb sie noch 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, um alsdann durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol vom Essigsäureanhydrid befreit zu werden. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit 80 ccm Wasser versetzt, über Nacht aufbewahrt und nach Zusatz von 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure ausgeäthert, wodurch 0.1 g eines dunkeln, dickflüssigen (den Reaktionen nach Mono- oder Dioxytetramethyldiaminodiphenylmethan<sup>1)</sup> enthaltenden) Öles beseitigt wurden. Als nun 33-prozentige Natronlauge zugefügt wurde, fielen hellbraune, im Überschuß des Fällungsmittels lösliche Flocken aus. Die stark alkalisierte, klare Lösung wurde ausgeäthert (Extrakt A) und unter Eiskühlung mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich braune, zu Klumpen zusammenbackende Flocken abschieden; dieselben wurden aus der Lösung entfernt, möglichst mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen pulverisiert (Substanz I, 5 g). Das schließlich verbleibende carbalkalische Filtrat wurde nochmals ausgeäthert (Extrakt B).

*m*-Monoxy-tetramethyldiamino-diphenylmethan,



Der über geglühtem Natriumsulfat getrocknete Auszug A hinterließ, bis auf etwa 25 ccm auf dem Wasserbad konzentriert und dann in einer Krystallisierschale zeitweiliger Verdunstung überlassen, schwach rosa gefärbte Nadeln neben dunkleren, rotbraunen Randpartien. Erstere wurden durch Krystallisation aus 4 ccm heißem Alkohol entfärbt und auf den Schmp. 105—106° gebracht, die Mutterlauge aber zum Umlösen der unreineren Randpartien verwendet, welche auf diese Weise ebenfalls farblos wurden und schließlich den erwähnten Schmelzpunkt erreichten. Alle Anteile von gleichem Reinheitsgrad wurden vereinigt und wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Das schließlich erhaltene Analysenmaterial betrug nicht mehr als 1.5 g.

Die Base bildet weiße, seideglänzende, bei 111—111.5° (Bad 100°) schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Mineralsäuren, weniger leicht in Essigsäure und, wenn sie krystallisiert ist, kaum in Ätzlauge. Daß sie gleichwohl schwach sauren Charakter besitzt, zeigt sich, wenn man ihre Acetonlösung in verdünnte Natronlauge gießt, denn

<sup>1)</sup> S. weiter unten.

unter diesen Umständen tritt keine Fällung ein; übrigens löst sich auch das durch Eingießen der Acetonlösung in Wasser als feine Trübung ausgeschiedene Präparat klar in Lauge auf, wenn man es unmittelbar nach der Ausfällung (bevor sie krystallinisch wird) verwendet. Essigsäure fällt es aus der alkalischen Lösung aus und löst es im Überschuß wieder auf.

Löslichkeit: Wasser: kalt fast garnicht, heiß äußerst schwer. — Alkohol: kalt ziemlich, heiß äußerst leicht. — Aceton und Chloroform: sehr leicht. — Petroläther: schwer. — Ligroin: heiß leicht, kalt mäßig leicht.

0.1127 g Sbst.: 0.3101 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 0.3676 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.0872 g Sbst.: 8.3 ccm N (17°, 730 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.55, H 8.15, N 10.37.  
Gef. » 75.06, 75.27, » 8.69, 8.02, « 10.59.

Reaktionen: Die schwach salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen verdünnten Eisenchlorids in der Kälte nach einigem Stehen, in der Wärme sofort braunrot.

Wenig, in heißem Wasser teils gelöste, teils suspendierte Base wird durch Eisenchlorid gelbbraun, nach kurzem Aufkochen dunkelbraunrot. Die Acetonlösung der Base wird durch etwas Eisenchlorid sofort violettrot, permanganatartig. Auf Zusatz von mehr Reagens scheiden sich unter Entfärbung der Flüssigkeit braune Flocken (Eisenhydroxyd?) ab. Bei Zugabe von noch mehr Eisenchlorid tritt eine dunkel-grünbraune Farbe auf.

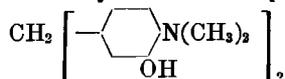
Ein Stäubchen Bleisuperoxyd färbt die essigsäure Lösung erst gelb, später violettrot; Mangansuperoxyd färbt schwach violettrot.

Die alkoholischen Mutterlaugen des Oxytetramethyldiaminodiphenylmethans hinterließen ein rotbraunes, zähes Öl, welches in wenig Aceton gelöst und in eisgekühlte normale Natronlauge gegossen wurde. Unter diesen Umständen blieb sämtliches Oxyamin in Lösung (es konnten noch weitere 0.3 g in reinem Zustand isoliert werden<sup>1)</sup>), während ein nichtsaurer Körper in Form eines dunklen Öls ausfiel. Er wurde abfiltriert und, nachdem er erstarrt war, auf Ton abgepreßt. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Petroläther (Tierkohle) schmolz er konstant bei 87—88° und zeigte auch im übrigen die Eigenschaften des Tetramethyldiamino-diphenylmethans. Ausbeute an analysenreiner Substanz 0.1 g.

Der Rückstand des mit Natriumsulfat getrockneten Extrakts B bildete ein dunkelrotes, innerhalb einer Woche teilweise krystallinisch erstarrendes Öl im Gewicht von 1.1 g. Er löste sich unter Hinterlassung eines Harzes K in siedendem Ligroin auf und enthält

<sup>1)</sup> Näheres in der Dissertation von Rudolf. Zürich 1902. S. 49 u. 50.

*m, m'*-Dioxy-tetramethyldiamino-diphenylmethan,



möglicherweise auch geringe Mengen des entsprechenden Monoxyaminokörpers, denn die sich zunächst am Gefäßrand aus dem erkaltenden Ligroinextrakt absetzenden Öltröpfchen zeigten die dieser Base eigentümliche Eisenreaktion. Die in der Überschrift bezeichnete Substanz krystallisierte beim völligen Eindunsten der vom Öl abgegossenen Ligroinlösung in harten, auf Ton getrocknet bei 107—109° schmelzenden Prismen und ließ sich durch Umlösen aus kochendem Alkohol unschwer reinigen.

Der Hauptanteil der Base befand sich in »Substanz I« und konnte derselben durch gründliches Auskochen mit Petroläther entzogen werden. (Unlösliches U); der Verdunstungsrückstand des Extrakts wurde auf Ton getrocknet (2 g vom Schmp. 100—106°) und aus siedendem Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Ertrag an analysenreiner Substanz 0.5 g.

Farblose, harte, glasglänzende, bei 114.5—115° (Bad 100°) schmelzende Prismen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das oben beschriebene Monoxyamin. Löst sich selbst in krystallisierter Form nicht nur in Säuren, sondern auch in Ätzlauge leicht auf. Die alkalische Lösung wird bald braun.

0.1319 g Sbst.: 0.3429 g CO<sub>2</sub>, 0.0951 g H<sub>2</sub>O. — 0.0915 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 731 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.32, H 7.69, N 9.79.

Gef. » 70.91, » 8.01, » 10.16.

Reaktionen: Eisenchlorid färbt die salzsaure Lösung beim Erwärmen rasch tief rotbraun.

Die Acetonlösung wird auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid permanganatartig violettrot; mehr Eisenchlorid entfärbt und scheidet braune Flocken ab; ein noch größerer Überschuß färbt dunkel-schmutziggrün.

Ein Stäubchen Bleisuperoxyd färbt die essigsäure Lösung erst gelb, dann braunrot; Braunstein färbt erst gelb, dann gelbbraun, beim Erwärmen tief rotbraun.

K, ein dunkelrotes Harz, wurde in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Petroläther in Form brauner Flocken F wieder gefällt; U (2.9 g braunes Pulver) dagegen mit heißem Ligroin ausgezogen, das darin Unlösliche in Chloroform aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Petroläther versetzt. Die sich ausscheidenden Flocken werden mit F vereinigt und durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther »gereinigt«. Hellbraunes, amorphes Pulver vom Schmp. 163—168°, für dessen Reinheit wir nicht bürgen können. Leicht sowohl in Säuren wie in Alkalien, wenig in Wasser löslich.

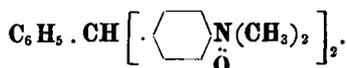
Gef. C 51.91, H 5.21, N 8.15.

Ergebnis: 10 g Tetramethyldiamino-diphenylmethan-dioxyd lieferten unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure:

	roh	rein
<i>m</i> -Monoxy-tetramethyldiamino-diphenylmethan . .	3 g	1.8 g
<i>m,m'</i> -Dioxy-tetramethyldiamino-diphenylmethan . .	2.3 »	1 »
Tetramethyldiamino-diphenylmethan . . . . .	0.5 »	0.1 »
Amorphe Substanz vom Aminophenol-Charakter . .	2 »	— »

Harz.

## II. Tetramethyl-*p,p'*-diamino-triphenylmethan-Dioxyd,



Dieses Dioxyd läßt sich sehr viel besser mit dem Caroschen Reagens als mit Hydroperoxyd<sup>1)</sup> darstellen. Wir beschreiben daher nur ersteres Verfahren:

740 ccm schwach sauer reagierender Sulfomopersäurelösung (= 5.5 g aktivem Sauerstoff) wurde portionenweise in der Kälte mit 50 g gepulvertem Leukomalachitgrün versetzt und kräftig geschüttelt. Die Oxydation erfolgte so rasch, daß sämtliche Base innerhalb 10 Minuten klar gelöst war. Nach 15-stündigem Stehen bei Winterkälte wurde die hellgelbe Flüssigkeit vorsichtig mit 33-prozentiger Natronlauge alkalisiert, mit Äther ausgeschüttelt (der nur 0.1 g Öl aufnahm), auf dem Dampfbad in einer Porzellanschale bis zur Abscheidung von Öltröpfen eingedampft und mit geglühtem Natriumsulfat gesättigt. Die weitere Verarbeitung des ausgesalzenen Oxyds erfolgte nach den im Kapitel I gemachten Angaben. Die im Vakuumexsiccator oder im Dampfschrank bei 30—40° unter häufigem Umrühren eingedunstete alkoholische Lösung hinterließ ein schwach gelbbraunes, fast farbloses Krystallpulver (60 g vom Schmp. 130° = 99% der Theorie), das zum Zweck der Analyse aus siedendem Chloroform umkrystallisiert wurde.

Es schied sich aus der erkalteten Chloroformlösung im Verlauf mehrstündigen Stehens in gut ausgebildeten, glasglänzenden, konstant bei 131.5—132.5° schmelzenden und kurz vorher sinternden Nadeln ab. Die Substanz bleibt im Dunkeln rein weiß; im Licht dagegen, selbst im diffusen Tageslicht, nimmt sie — besonders in feinverteiltem Zustande — einen bläulich-grünen Farbenton an.

Analyse des an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrockneten (garnicht zerfließlichen) Präparats<sup>2)</sup>, ausgeführt von Dr. Reber:

<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation von Rudolf, S. 55.

<sup>2)</sup> Eine gute Reinigungsmethode besteht auch darin, die konzentrierte Chloroformlösung fraktioniert mit Äther zu fällen. Zuerst scheiden sich gelbliche, nachher rein weiße Krystalle vom konstanten Schmp. 131.5—132.5° aus.

0.1374 g Sbst.: 0.3213 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.1391 g Sbst.: 0.3250 g CO<sub>2</sub>, 0.1014 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 713 mm). — 0.1074 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 713 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 63.59, H 7.83, N 6.45.  
Gef. » 63.77, 63.71, » 8.04, 8.09, » 6.45, 6.59.

Demgemäß enthält das Oxyd 4 Moleküle Wasser. Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, daß Hr. Dr. Rudolf bei mehreren, sehr sorgfältigen Analysen genau 2 Moleküle Wasser fand<sup>1)</sup>.

Dieses Hydrat löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther oder Ligroin, schwer in heißem und noch schwerer in kaltem Chloroform. Es bläut rotes Lakmuspapier und entwickelt, trocken erhitzt, unter starkem Aufschäumen reichlich Formaldehyddämpfe. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgendem Wasserzusatz tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Im Vakuum über Schwefelsäure bei 12 mm Druck verloren zwei Substanzproben von 0.7102 g bez. 0.3781 g die unten angegebene Menge Wasser, und blieben dann gewichtskonstant.

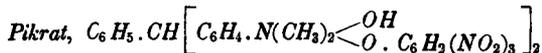
Gewichtsabnahme } Ber. 0.1178, 0.0627 g.  
für 4H<sub>2</sub>O } Gef. 0.1202, 0.0639 g.

Die Analyse des wasserfreien Oxyds ergab:

0.1156 g Sbst.: 0.3230 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O. — 0.1313 g Sbst.: 0.3654 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O. — 0.0827 g Sbst.: 5.9 ccm N (14°, 719 mm). — 0.1037 g Sbst.: 7.4 ccm N (17.5°, 721 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.24, H 7.18, N 7.73.  
Gef. » 76.20, 75.89, » 7.37, 7.36, » 7.88, 7.81.

Das sehr hygroskopische, wasserfreie Oxyd schmilzt bei 188—189° (Bad 175°); der Schmelzpunkt wurde im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt und letzteres möglichst im Exsiccator gefüllt. Die Substanz schmilzt unter Aufschäumen und Bräunung.



fällt in gelben Flocken aus, wenn die Lösung des Hydrats (2 g) mit kalter Pikrinsäurelösung (2.3 g in 250 ccm) versetzt wird. Widerstand allen Krystallisationsversuchen und zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Löslichkeit:

Wasser: kalt sehr schwer, warm schwer. — Alkohol: kalt schwer, warm Zersetzung (Grünfärbung, Vorharzung). — Aceton: sehr leicht.  
— Äther und Ligroin: sehr schwer.

Pyridin löst das Salz leicht, indem es ihm die Säure entzieht; auf Zusatz von Wasser fallen die bekannten Nadeln des Pyridinpikrats vom Schmp. 168° aus.

<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation, S. 58—60.

$C_{11}H_8N_4O_7$ . Ber. C 42.86, H 2.59.  
Gef. » 42.79, » 2.58.

Da das Aminoxydpikrat nicht in krystallisierte Form zu bringen war, wurde es zum Zweck der Analyse nur mit Wasser ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Analysenergebnisse waren dementsprechend wenig zufriedenstellend.

0.1733 g Sbst.: 0.3115 g  $CO_2$ , 0.0609 g  $H_2O$ . — 0.1114 g Sbst.: 0.2065 g  $CO_2$ , 0.0380 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{33}N_8O_{16}$ . Ber. C 51.22, H 3.90.  
Gef. » 49.03, 50.55, » 3.90, 3.79.

*Chloroplatinat* [ $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot N[CH_3]_2 \cdot OH)_2 PtCl_6$ ,

orangerote Flocken, in einer Menge von 0.85 g ausfallend, wenn die Lösung von 0.6 g Platinchlorid in 10 ccm Wasser in eine solche von 0.5 g Hydrat in 25 ccm Wasser hineinfiltrierte wird. Nicht in krystallisierter Form erhältlich; die Analyse zeigt, daß es nicht rein war.

0.2113 g Sbst.: 0.0502 g Pt. — 0.234 g Sbst.: 0.0557 g Pt. — 0.1221 g Sbst.: 3.7 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{23}H_{28}N_2O_2PtCl_6$ . Ber. Pt 25.16, N 3.63.  
Gef. » 23.76, 23.80, » 3.35.

*Saures Ferrocyamid*, [ $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot N[CH_3]_2 \cdot OH)_2 H_3FeCy_6$ .

Gießt man die Lösung von 4 g Ferrocyankalium in 200 ccm angesäuertem Wasser in die Lösung von 3 g Hydrat in 20 ccm Wasser + 20 ccm verdünnter Salzsäure, so fällt obiges Salz in weißen Flocken aus. Es wurde abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet (5.4 g). In heißem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich.

0.0890 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 720 mm). — 0.1497 g Sbst.: 0.0209 g  $Fe_2O_3$ .

$C_{29}H_{30}N_8O_2Fe$ . Ber. N 19.38, Fe 9.69.  
Gef. » 19.69, » 9.77.

*Reduktion des Tetramethyldiamino-triphenylmethan-Dioxyds.*

Sie konnte mittels Schwefelnatriumlösung auch bei schwachem Erwärmen nicht bewirkt werden, wohl aber mit

Zink und Salzsäure: 2 g Dihydrat in 30 ccm verdünnter Salzsäure wurden mit Zinkstaub versetzt, 10 Minuten schwach erwärmt, alkalisiert, ausgeäthert usw. Ausbeute an Rohprodukt: 1.6 g vom Schmp. 80–90°. Durch Krystallisation aus heißem Ligroin erhält man farblose, bei 102–103° schmelzende Blättchen, in allen Stücken identisch mit Leukomalachitgrün.

Ganz ähnlich verlief die Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure.

Ferrohydroxyd: Die Lösung von 2 g Dihydrat in 50 ccm verdünntem Ammoniak wurde so lange tropfenweis mit Ferrosulfatlösung versetzt, bis der jedesmal zunächst auftretende schwarze Niederschlag sich nicht mehr rotbraun färbte. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, vom Ferrohydroxyd abgesaugt usw.

Das Rohprodukt (1.5 g vom Schmp. 80—90°) scheint etwas Tetramethyldiamino-triphenylcarbinol zu enthalten, denn es färbt sich mit Eisessig schwach grün. Nach der Krystallisation aus Benzol stellt es reines Leukomalachitgrün vom Schmp. 102—103° dar.

Natrium-amalgam: Die Lösung von 2 g Dihydrat in 25 ccm absolutem Alkohol + 4 ccm Eisessig färbte sich zusehends grüner, als sie nach Zusatz von 10 g 4-prozentigem Amalgam langsam zum Sieden erhitzt wurde. Nachdem das Maximum der Färbung erreicht schien, wurde sie mit 150 ccm Wasser verdünnt, alkalisiert und die ausgeschiedenen grünen Flocken mit Äther aufgenommen. Dieselben zeigten im rohen Zustand die oben angeführte Malachitgrün-carbinol-Reaktion und verwandelten sich bei zweimaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin in reines Leukomalachitgrün vom Schmp. 102—103°.

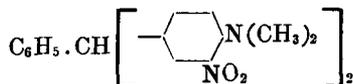
*Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamino-triphenylmethan-Dioxyd.*

Wir ließen zur Lösung von 5 g Dihydrat in 15 ccm konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung und fortwährendem Umrühren 2 g Natriumnitrit in 10 g Wasser hinzutropfen und die klare Flüssigkeit nach viertelstündigem Stehen bei Winterkälte in feinem Strahl in 150 ccm in kräftiger Bewegung gehaltener, doppelnormaler Natriumacetatlösung einfließen. Sofort schieden sich orangegelbe, voluminöse Flocken aus, welche abgesaugt, gründlich gewaschen und auf Ton getrocknet wurden (5.2 g). Da alle Krystallisationsversuche fehlschlagen, reinigten wir das Rohprodukt in der Weise, daß wir es in 10 ccm konzentrierter Salzsäure aufnahmen und so lange mit Wasser versetzten, bis der ausfallende Niederschlag nicht mehr schmutzigrün, sondern orangegelb war. Nachdem die ersten, unreineren Anteile entfernt waren, wurde das Filtrat in eine verdünnte Lösung von essigsauerm Natrium gegossen und die dadurch bewirkte orangegelbe Fällung noch zweimal in gleichartiger Weise behandelt. So erhielt man ein orangegelbes, nicht krystallisierbares Präparat von folgender Zusammensetzung:

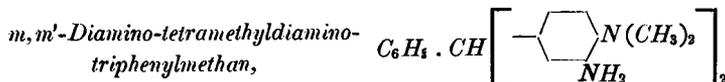
0.1431 g Sbst.: 0.3393 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O. — 0.1412 g Sbst.: 0.3341 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 18.4 ccm N (16°, 710<sup>mm</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 65.71, H 5.71, N 13.33.  
Gef. » 64.67, 64.53, » 5.74, 5.63, » 13.72.

Aus Analogiegründen ist es höchst wahrscheinlich, daß das vorliegende Nitrosierungsprodukt *m,m'*-Dinitro-tetramethyldiamino-triphenylmethan



ist. Es löst sich in Wasser, Ligroin und Petroläther sehr schwer, sehr leicht in Aceton und leicht in kochendem Alkohol.



5 g des Nitrosierungsprodukts (s. o.) wurden in eine mit Zinn geklärte Lösung von 20 g Zinnsalz in 40 ccm konzentrierter Salzsäure portionenweis unter Wasserkühlung eingetragen, wobei sie — zuerst eine grüne Farbe annehmend — bald mit dunkelrotbrauner Farbe in Lösung gehen. Die Flüssigkeit wurde noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser verdünnt, von 0.2 g rotem Harz abfiltriert, mit konzentrierter Natronlauge alkalisiert und die ausgeschiedenen Flocken mit Äther ausgeschüttelt. Der getrocknete Auszug hinterließ ein schwach rotbraunes Harz im Gewicht von 3.4 g, welches — allen Krystallisationsversuchen trotzend — wiederholt in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt wurde.

Schwach bräunliche, fast farblose, amorphe, in Säuren glatt lösliche Flocken, in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht, in Ligroin selbst in der Hitze schwer löslich.

0.1864 g Sbst.: 0.5210 g CO<sub>2</sub>, 0.1293 g H<sub>2</sub>O. — 0.0770 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 720 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 76.66, H 7.77, N 15.55.

Gef. » 76.23, » 7.71, » 15.50.

Reaktionen: Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Platinchlorid hell braungelbe Flocken aus. Die salzsaure Lösung wird durch Nitrit diazotiert (Kupplungsreaktionen gegenüber Resorcin, den Naphtholen). Die schwach salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid sehr rasch tiefrot, beim Erwärmen violettstichig rot gefärbt.

Das Chloroplatinat (0.8 g aus 0.5 g Tetramin) ist normal, d. h. entsprechend der Formel C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> zusammengesetzt:

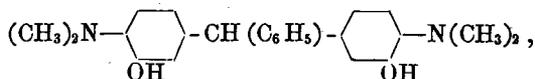
0.2164 g Sbst.: 0.0546 g Pt.

Ber. Pt 25.30. Gef. Pt 25.23.

*Umlagerung von Tetramethyldiamino-triphenylmethan-Dioxyd mit  
Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure.*

In die mit Eis-Kochsalz gekühlte Mischung von 25 g Essigsäureanhydrid und 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurden innerhalb 20 Minuten 15 g Dihydrat eingetragen; nachher wurde die bald grün werdende Lösung noch eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt, 1 Stunde auf 50° erwärmt, 2 Tage sich selbst überlassen und durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol vom Überschuß des Essigsäureanhydrids befreit. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, nach 12-stündigem Stehen ausgeäthert (wodurch nur 0.2 g harzige Materie entfernt wurden), alkalisiert — die ausfallenden Flocken lösten sich bei Zusatz hinreichender Mengen Natron wieder auf — und nochmals mit Äther ausgezogen. Aus der schließlich verbleibenden Lösung konnten keine reinen Stoffe isoliert werden<sup>1)</sup>.

Der mit Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterließ 8.5 g eines in der Kälte teilweise krystallinisch erstarrenden Harzes, welches sich bei mehrfacher Krystallisation aus kochendem Alkohol in farblose, konstant bei 183–184° (Bad 170°) schmelzende Nadeln verwandelte. Auf Grund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften sind dieselben als *m,m'*-Dioxy-tetramethyldiamino-triphenylmethan,



anzusprechen. Aus dem alkoholischen Filtrat ließ sich eine weitere Menge isolieren, so daß im ganzen annähernd 2 g Analysenmaterial zur Verfügung standen.

0.1331 g Sbst.: 0.3734 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.0804 g Sbst.: 5.7 ccm N (15°, 719 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.24, H 7.19, N 7.74.  
Gef. » 76.51, » 7.25, » 7.83.

Löslichkeit: Wasser: selbst kochend äußerst schwer. — Alkohol: kalt sehr schwer, heiß ziemlich leicht. — Aceton: schon kalt leicht. — Petroläther: selbst heiß schwer. — Ligroin: kalt schwer, kochend ziemlich leicht. — Benzol: kalt schwer, kochend ziemlich leicht.

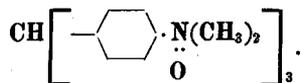
Die Base löst sich leicht in Säuren, dagegen — wenn sie in krystallisierter Form vorliegt — nicht merkbar in Ätzlaugen; gießt man aber ihre konzentrierte Acetonlösung in verdünnte Natronlauge, so entsteht kein Niederschlag. Die durch Eintragen der Acetonlösung in Wasser feinflockig ausgefällte Base löst sich in diesem Zustand

<sup>1)</sup> Vergl. Rudolfs Dissertation, S. 73, 74.

leicht in Alkalien auf. Die Base hat also den Charakter einer schwachen Säure.

Ihre Lösung in wenig verdünnter Salzsäure färbt sich beim Erwärmen mit etwas verdünntem Eisenchlorid tief braunroth; die Acetonlösung wird bei Zugabe geringer Mengen desselben Reagens violettstichig rotbraun; erwärmt man, so scheiden sich unter Aufhellung der Flüssigkeit gelbbraune Flocken aus. Bleisuperoxyd färbt die essigsaure Lösung grünlichgelb, beim Erhitzen tiefrot.

### III. Hexamethyltriamino-triphenylmethan-Trioxyd,



50 g reines, bei 175° schmelzendes Leukokrystallviolett<sup>1)</sup> wurden in 1185 ccm einer schwach sauren, eisgekühlten Sulfomonopersäurelösung (= 7.4 g aktivem Sauerstoff) allmählich eingetragen und auf diese Weise sehr rasch in Lösung gebracht. Nachdem die anfänglich grünlichgelbe, nachher hellgelbe Flüssigkeit über Nacht im Eisschrank aufbewahrt war, wurde sie vorsichtig mit konzentrierter Lauge alkalisiert, ausgeäthert (der Äther enthielt nur 0.2 g Öl), auf die Hälfte des Volumens eingengt, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisiert und das in der Überschrift bezeichnete Trioxyd durch Zusatz geglühten Natriumsulfats als braune Ölschicht ausgesalzen. Die weitere Verarbeitung entsprach den Angaben des Kapitels I. Die absolut-alkoholische Lösung der Base hinterließ — im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali eindunstend — einen rotbraunen, spröden Schellack (55 g = 97% der Theorie), welcher sehr schwer in krystallisierte Form zu bringen ist und für alle folgenden Versuche als solcher verwendet wurde; nur zum Zweck der Analyse wurde er gereinigt, indem er in möglichst konzentrierter, absolut-alkoholischer Lösung mit so viel scharf getrocknetem Äther versetzt wurde, daß sich am Boden ein hellgelbes Öl abschied. Die vom Öl abgegossene Mutterlauge wurde unter Umrühren in viel natriumtrocknen Äther gegossen, 6 Stunden stehen gelassen und dann von einer geringen, öligen Fällung abdekantiert; als die trübe, alkoholisch-ätherische Lösung nun mehrere Tage im Eisschrank stand, klärte sie sich allmählich, und es krystallisierten kugelig zusammengewachsene, haarfeine, farblose, etwas verfilzte Nadeln aus. Sie wurden schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei einem Druck von 15 mm über konzentrierter

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Wichelhaus, diese Berichte 16, 2005 [1883].

Schwefelsäure und Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schmp. 176°<sup>1)</sup>.

0.1915 g Sbst.: 0.4975 g CO<sub>2</sub>, 0.1295 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 0.3326 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O. — 0.1182 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 722 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.25, H 7.36, N 9.98.

Gef. » 70.85, 70.88, » 7.51, 7.51, » 10.00.

Das Trioxyd zieht begierig Wasser an, löst sich sowohl in Wasser wie in Alkohol äußerst leicht, schwer in Chloroform, kaum in Äther oder Ligroin, reagiert gegen Lackmus deutlich alkalisch, bläut Jodkaliumstärkepapper nicht und entwickelt, trocken erhitzt, reichlich Formaldehyddämpfe.

*Pikrat*,  $CH \left[ C_6 H_4 . N(CH_3)_2 \begin{matrix} < OH \\ O . C_6 H_2 (NO_2)_3 \end{matrix} \right]_3$ , fiel in hellgelben, anscheinend nicht krystallisierbaren Flocken aus, als die Lösung von 3 g Trioxyd in 30 g Wasser in die Lösung von 4 g Pikrinsäure in 400 ccm Wasser hineinfiltrierte wurde. Die nach zweistündigem Stehen abgesaugte, mit Eiswasser gewaschene und zur Gewichtskonstanz getrocknete Fällung (5 g) wurde analysiert.

0.1378 g Sbst.: 0.2357 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O. — 0.0968 g Sbst.: 13.3 ccm N (16°, 720 mm).

C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>N<sub>12</sub>O<sub>24</sub>. Ber. C 46.57, H 3.61, N 15.16.

Gef. » 46.65, » 3.83, » 15.14.

*Chloroplatinat*,  $[CH (C_6 H_4 . N(CH_3)_2 . OH)_3]_2 (Pt Cl_6)_3$ , hell bräunlich-gelber Niederschlag. (1.1 g aus 1 g Trioxyd in 30 ccm Wasser + 10 Tropfen verdünnter Salzsäure.)

0.5044 g Sbst.: 0.1380 g Pt.

C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Pt<sub>3</sub>Cl<sub>18</sub>. Ber. Pt 28.21. Gef. Pt 27.36.

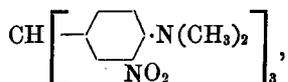
Die Reduktion von Hexamethyltriamino-triphenylmethan-Trioxyd führt zum Leukokrystallviolett. 1 g Trioxyd, 20 g Wasser, 5 ccm verdünnte Salzsäure und 2 g Zinkstaub wurden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei sich die Lösung zuerst grünlich blau, dann schmutziggelb färbte. Nach einer Viertelstunde wurde das Reduktionsprodukt mit Natron gefällt, in Äther aufgenommen und der Rückstand des Extrakts — 0.7 g rötliche Blättchen vom Schmelzpunkt 162° — aus kochendem Ligroin umkrystallisiert. Die so erhaltene Base schmolz konstant bei 176° und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des reinen Leukokrystallvioletts.

*Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethyltriamino-triphenylmethan-Trioxyd.*

Als die Lösung von 2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser allmählich in eine dauernd in Bewegung gehaltene und gekühlte Lösung von

<sup>1)</sup> Wurde nicht auf Konstanz geprüft, da die Base äußerst schwer krystallisiert.

3 g Trioxyd in 5 ccm Wasser + 10 ccm konzentrierter Salzsäure eintröpfte, schied sich nichts aus; erst als die tief rotbraune Flüssigkeit (nach einstündigem Stehen unter Umrühren) in 300 ccm doppeltnormales Natriumacetat gegossen wurde, fielen orangerote Flocken (3.8 g) nieder. Da dieselben nicht in krystallisierte Form zu bringen waren, wurden sie zum Zweck der Analyse in konzentriert-salzsaurer Lösung zuerst mit Wasser und dann — nachdem die grüne Ausscheidung beseitigt war — mit Natriumacetat gefällt. Orangerote Flocken ohne scharfen Schmelzpunkt, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und sehr schwer in Ligroin und Wasser löslich. Das dreimal umgefällte und zur Gewichtskonstanz getrocknete Präparat zeigte die der Formel des *m, m', m''*-Trinitro-hexamethyltriamino-triphenylmethans

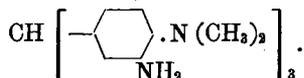


entsprechende Zusammensetzung:

0.1200 g Sbst.: 0.2580 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 722 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 59.05, H 5.51, N 16.53.  
Gef. » 58.64, » 5.75, » 16.20.

*m, m', m''*-Triamino-hexamethyltriamino-triphenylmethan,



5 g des eben beschriebenen Trinitroderivats wurden unter Wasserkühlung portionenweis in eine mit Zinn geklärte Lösung von 20 g Zinnsalz in 50 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen, wobei sie — anfänglich eine grüne Farbe annehmend — bald in Lösung gehen. Nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die hell rotbraune Flüssigkeit unter Kühlung mit konzentriertem Natron versetzt und die sich in schwach bräunlichen Flocken ausscheidende Base mit Äther gesammelt. Beim Einengen des Extrakts krystallisierte sie in langen, farblosen Nadeln aus (2.1 g vom Schmp. 198—210°); das Filtrat ergab weitere 0.8 g von gleichem Reinheitsgrad, als es eingedunstet und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Nochmaliges Umlösen aus letzterem lieferte das konstant bei 221.5—223.5° schmelzende, in glänzenden, etwas verfilzten weißen Nadeln anschließende Analysenmaterial.

0.1435 g Sbst.: 0.3775 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1449 g Sbst.: 0.3800 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O. — 0.0807 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 715 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 71.77, H 8.13, N 20.09.  
Gef. » 71.74, 71.52, » 8.28, 8.37, » 20.15.

Löslichkeit. Alkohol: kalt schwer, heiß ziemlich leicht. — Benzol und Chloroform: kalt leicht, heiß sehr leicht. — Aceton: sehr leicht. — Ligroin: kalt sehr schwer, heiß schwer. — Säuren lösen sehr leicht. — Wasser kaum.

Die alkoholische oder schwach salzsaure Lösung des Hexamins nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid, diejenige in stark verdünnter Essigsäure auf Zusatz von Bleisuperoxyd eine tief rote Farbe an; Chloranil färbt die alkoholische Lösung nacheinander hellgrün, rotviolett, braunrot. Die Base ist diazotierbar, wie das Verhalten der salzsauren, mit Nitrit versetzten Lösung gegen Phenolate zeigt.

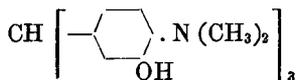
Das Chloroplatinat, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz wäßriger Chloroplatinsäure hergestellt, bildet bräunlich gelbe Flocken, deren Plattingehalt nach der Analyse von Dr. Rudolf der Formel C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>N<sub>12</sub>Pt<sub>3</sub>Cl<sub>18</sub> entspricht. Die Substanz war offenbar nicht ganz rein.

0.2546 g Sbst.: 0.0707 g Pt.

Ber. Pt 28.21. Gef. Pt 27.77.

*Umlagerung des Hexamethyltriamino-triphenylmethan-Trioxyds mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure.*

7 g Trioxyd wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei sie unter beträchtlicher Erwärmung (welcher übrigens durch rechtzeitige Wasserkühlung vorgebeugt wurde) mit violetter Farbe in Lösung gingen. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Alkohol in bekannter Weise entfernt und die Reaktionsprodukte nach dem bei ähnlichen Aufgaben (siehe oben) benutzten Verfahren isoliert. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, die in der Dissertation des einen von uns nachzulesen sind<sup>1)</sup>, begnügen wir uns damit zu erwähnen, daß außer reinem, bei 176° schmelzendem Leukokristallviolett auch eine sowohl in Ätzlauge als in Säuren leicht lösliche Base isoliert werden konnte, welche wegen ihrer Entstehungsweise, ihrer Zusammensetzung und ihrer Reaktionen als *m, m', m''*-Trioxy-hexamethyltriamino-triphenylmethan,



<sup>1)</sup> S. 86—90.

angesprochen werden muß. Es gelang nicht, sie in kristallisierte Form zu bringen; zum Zweck der Analyse wurde sie in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Neutralisation mit Natronlauge als schwach bläulichgrünes, fast farbloses, amorphes, in Aceton und Alkohol leicht, in Ligroin selbst in der Hitze schwerlösliches Pulver wieder gefällt.

0.1165 g Sbst.: 0.3066 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 0.2748 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.0734 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 721 mm).

• C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.26, H 7.36, N 9.98.  
Gef. » 71.77, 71.51, » 7.22, 7.31, » 9.89.

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Eisenchlorid beim Erwärmen tief rotbraun, durch Bleisuperoxyd schon in der Kälte sogleich violettrot gefärbt; die Acetonlösung nimmt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine violette, durch mehr Eisenchlorid in tiefes Rotviolett übergehende Farbe an; allmählich wird die Flüssigkeit unter Abscheidung brauner Flocken schmutzig grün.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.  
Oktober 1903.

### 532. Emil Knoevenagel und James Kenner: Zur Darstellung von Sulbinsäuren.

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Zur Bereitung aromatischer Sulbinsäuren dient mit Vorteil die durch Gattermann erschlossene Methode des Ersatzes der Aminogruppe durch die Sulfigruppe (SO<sub>2</sub>H), der dadurch bewerkstelligt wird, daß Salze der Amine in saurer Lösung diazotiert und in Gegenwart von viel schwefliger Säure mit Kupferpulver<sup>1)</sup> oder auch mit Kupferoxydul<sup>2)</sup> unter Stickstoffentwicklung zerlegt werden, wobei Kupfer oder Kupferoxydul in molekularer Menge die erforderliche Reduktion bewirken.

Später hat die Baseler Chemische Fabrik in Basel<sup>3)</sup> gefunden, daß Alkohol die reduzierende Wirkung zu übernehmen vermag. Danach bedarf es bei Gegenwart von Alkohol nur geringer Mengen von Kupfersulfat, um bei Anwesenheit von viel schwefliger Säure aus Diazoniumsalzen Sulbinsäuren zu erhalten.

<sup>1)</sup> Verhandl. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1897, 83; D. R. P. 95830; diese Berichte 32, 1136 [1899].

<sup>2)</sup> D. R. P. 100702.

<sup>3)</sup> D. R. P. 130119.