

zum Volumen von 220 ccm. Der ganze Apparat stand in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz.

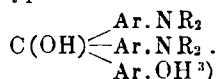
Man arbeitete mit einem Strome von 3 Amp., indem die doppelte der berechneten Strommenge eingeleitet wurde, die Temperatur konnte bei dieser Anordnung auf 15° gehalten werden, gegen Ende der Reaktion machte sich schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar. Die Lösung aus dem Kathodenraume wurde alkalisch ausgeäthert, der Äther über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Destillation (nach Verarbeitung von 40 g Carvoxim) gingen 14 g sogleich bei 105—106° unter 14 mm Druck als ein farbloses, angenehm nach Dihydro-carvon riechendes Öl über, zurück blieb etwas Harz. Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Substanz lieferte mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat sofort ein sehr schön krystallisierendes Semicarbazon, es zeigte nach einmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 189—191°; es ist dies der zuerst von Baeyer¹⁾, später von Wallach²⁾ gefundene Schmelzpunkt des Dihydro-carvon-Semicarbazons, ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Der vom Dihydro-carvon befreite alkalische Teil der Kathodenflüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert, das Extrakt wurde der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, unter 12 mm Druck destillierten bei 135—136° 5.2 g reines Carvoxim, zurück blieben 4 g Harz. Ein anderes Reduktionsprodukt als Dihydro-carvon ließ sich nicht auffinden.

302. Max Wenzig: Über Dimethylamino-dioxy-benzophenon.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

Tetraalkylierte Diamino-benzophenone geben mit Phenolen Kondensationsprodukte vom Typus:



Als Kondensationsmittel diente Chlorzink, während für die technisch wertvollen, beizenfärbenden Farbstoffe, die aus alkylirten Diamino-benzophenonen und Dioxy-naphthalinen oder Pyrogallol erhalten werden, Phosphoroxchlorid verwendet wurde⁴⁾.

¹⁾ Baeyer, B. 27, 1923 [1894]. ²⁾ Wallach, B. 28, 1960 [1895].

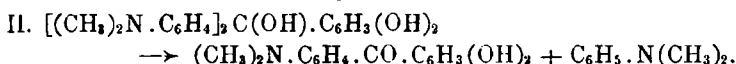
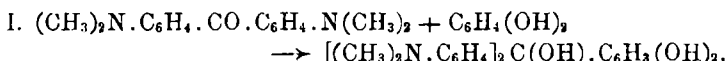
³⁾ Winter, Patente der organ. Chemie II, 109; D. R.-P. 31321.

⁴⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation III, 147 ff.; D. R.-P. 59868.

Ich habe mit Chlorzink unter etwas abgeänderten Bedingungen ein andres Resultat erhalten und diesen Vorgang zunächst an der Einwirkung von Resorcin auf das Michlersche Keton (Tetramethyl-diamino-benzophenon) näher studiert.

Verreibt man 28 g Michlersches Keton, 28 g trocknes Chlorzink und 11 g Resorcin zu einem innigen Gemisch und erwärmt dies im Ölbad, so macht sich bald intensive violette Färbung bemerkbar, während sich Proben der Schmelze in verdünnter Salzsäure mit rotvioletter Farbe lösen. Steigert man die Temperatur auf 220°, so erfolgt Farbumschlag unter deutlich wahrnehmbarer Abspaltung von Dimethyl-anilin. Die Lösung in verdünnter Salzsäure zeigt nunmehr rein gelbe Farbe.

Der Vorgang, der offenbar in zwei Phasen verläuft, kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Wie durch die nachfolgenden Analysen bestätigt wird, hat sich Dimethylamino-dioxy-benzophenon gebildet.

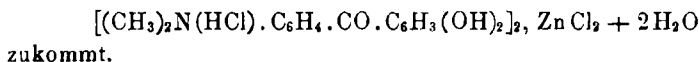
Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen auf 215—220° ist die anfangs dünnflüssige Schmelze zu einem Brei orangefarbener Krystalle erstarrt, die sich auf dem Wasserbade in ca. 150 ccm verdünnter Salzsäure leicht in Lösung bringen lassen. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert das Chlorzinkdoppelsalz der neuen Base in schwach rotbraun gefärbten Blättchen. Zweckmäßig werden die Krystalle vor dem vollständigen Erkalten kräftig abgesaugt, da die Bildung öligler Farbkörper sich nicht vermeiden läßt, deren Ausfällen auf diese Weise größtenteils umgangen werden kann.

Zur Reinigung des Salzes wäscht man es dreimal mit je 10 ccm verdünnter Salzsäure, dreimal mit je 10 ccm gut abgekühlten Methylalkohols und endlich dreimal mit je 10 ccm Äther aus, welcher letzterer nunmehr farblos ablaufen muß. Unterläßt man das Auswaschen mit Methylalkohol, so bleiben die Krystalle, mitunter sehr stark gefärbt und es gelingt selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht, den Farbstoff völlig zu entfernen.

Das methylalkoholische Filtrat hinterläßt beim Verdunsten ein gelbes Öl, das in sehr verdünnter alkalischer oder ammoniakalischer Lösung intensive grüne Fluorescenz zeigt.

Das so erhaltene Präparat ist nahezu rein und kann zur Darstellung der Base ohne weiteres verwendet werden.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, stellt das Salz schwach gelblich gefärbte Blättchen dar, denen nach der Chlorbestimmung die Formel



0.6618 g Sbst.: 0.4994 g AgCl.

$C_{30}H_{36}O_8N_2Cl_4Zn$. Ber. Cl 18.7. Gef. Cl 18.7.

Beim Erhitzen des Salzes findet Wasser- und Salzsäure-Abgabe, bei ca. 225° lebhaftere Zersetzung statt. Wasser zerlegt den Körper schon in der Kälte; erhitzt man zum Kochen, so krystallisieren beim Erkalten die charakteristischen Nadelbündel der freien Base.

In Alkohol löst sich das Salz, namentlich in der Wärme, leicht; in Äther und Benzol ist es unlöslich.

Ausbeute: ca. 30 % der Theorie.

Dimethylamino-dioxy-benzophenon,
 $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Das Keton läßt sich bequem in reinem Zustand aus seinem Chlorzinkdoppelsalz gewinnen, wofür letzteres in oben erwähnter Weise gereinigt worden ist. Man löst es am besten in wenig Methylalkohol und gießt die Lösung in Wasser. Dabei scheidet sich eine schwach gelb gefärbte Masse ab, die bald krystallinisch erstarrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser sehr gut ausgewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisiert das Keton meist in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln, die den unscharfen Schmp. 165—167° aufweisen. Daß der Körper auch nach wiederholtem Umkrystallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt, dürfte dadurch zu erklären sein, daß das Keton, gleich dem Benzophenon, in zwei Modifikationen von verschiedenem Schmelzpunkt aufzutreten vermag. Wiederholt resultierten beim Umkrystallisieren eines reinen, in schönen Nadeln erhaltenen Präparates etwas dunkler gefärbte Blättchen von höherem Schmelzpunkt (171—172°). Bei weiterem Umkrystallisieren erschienen die ursprünglichen Nadeln wieder. Letztere scheinen sich vorwiegend beim Krystallisieren aus verdünnter Lösung zu bilden; gelingt es dagegen, eine konzentrierte Lösung unter den Sättigungspunkt abzukühlen, so erfolgt bei geringfügigem Austoß plötzlich Ausfallen des Körpers in Blättchenform.

Nach der Analyse kommt ihm die Formel des Dimethylamino-dioxy-benzophenons zu, das sich aus Tetramethyldiamino-benzophenon durch Ersatz eines Dimethylanilin-Restes durch den Resorcin-Rest gebildet hat.

I. 0.1250 g Sbst.: 0.3198 g CO_2 , 0.0677 g H_2O . — 0.1284 g Sbst.: 6.55 ccm N (18.5°, 719 mm).

II. (Mikroanalyse). 4.716 mg Sbst.: 12.08 g CO_2 , 2.58 g H_2O . — 3.628 mg Sbst.: 0.188 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$. Ber. C 70.0, H 5.8, N 5.45.

Gef. > 69.76, 69.86, > 6.02, 6.08, > 5.58, 5.72.

Dimethylamino-dioxy-benzophenon ist in kaltem Wasser kaum löslich, krystallisiert aber aus der kochenden Lösung in schönen Nadeln. Durch Kochen der wäßrigen oder salzsauren Lösung wird der Körper nicht verändert; er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und kann besonders schön aus verdünntem Alkohol erhalten werden. Aceton und Eisessig lösen die Base schon in der Kälte mit größter Leichtigkeit. Verdünnt man die Eisessiglösung mit Wasser, so fällt die freie Base aus.

In Alkalien erfolgt vollständige Lösung unter intensiver Gelbfärbung, ebenso in wäßrigem Ammoniak. Die verdünnten Lösungen des reinen Ketons zeigen keine Fluorescenz. Kohlensäure Alkalien, sowie kohlensaures Ammonium lösen den Körper nur in geringem Maße.

Mit Säuren bildet die Base farblose, gut krystallisierende Salze, von denen besonders das schwefelsaure und oxalsaure Salz zu erwähnen sind. Ersteres krystallisiert aus der heißen Lösung in verdünnter Säure in Spießen, letzteres in Nadeln. Mit Wasser werden die Salze rasch zersetzt unter Ausscheidung der freien Base.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich letztere mit intensiv gelber Farbe. Erwärmt man schwach, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so tritt hellgrüne Fluorescenz auf, die am schönsten beim Durchschütteln mit Äther, nach erfolgtem Absetzen derselben sichtbar wird.

Mit Phenylhydrazin konnte kein Einwirkungsprodukt erhalten werden, vielmehr wurde die Base unverändert zurückgewonnen. Sie zeigte den ursprünglichen Schmp. 165—167°.

Erhitzt man Dimethylamino-dioxy-benzophenon neuerdings mit Chlorzink und Resorcin auf 220°, so wird abermals Dimethylauilin abgespalten, und es tritt starke, grüne Fluorescenz der ammoniakalischen Lösungen auf; doch konnte das erwartete Tetraoxy-benzophenon, das von Richard Meyer und A. Conzetti aus Fluoresceinchlorid erhalten wurde¹⁾, bisher nicht gefaßt werden.

In der Literatur findet sich die Erwähnung eines Analogons der eben beschriebenen Base, des Dimethylamino-oxy-benzophenons von Limpricht²⁾. Möglicherweise kann es aus dem Michlerschen Keton und Phenol erhalten werden, was einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben möge.

Salzsaures Dimethylamino-dioxy-benzophenon.

Löst man die Base in verdünnter Salzsäure, eventl. unter Zusatz von Methylalkohol, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung das Salz. Konzentrierte Salzsäure befördert die Krystallisation. Auch aus der ätherischen Lösung der Base kann das salzsaure Salz mit gasförmiger oder alkoholischer

¹⁾ B. 32, 2103 [1899]. ²⁾ A. 307, 307 [1899].

Salzsäure erhalten werden. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, stellt es farblose Prismen dar.

0.3500 g Sbst.: 0.1730 g AgCl.

$C_{15}H_{16}O_3NCl$. Ber. Cl 12.1. Gef. Cl 12.2.

Bei langsamem Erhitzen findet Gasentwicklung, gegen 230° lebhaftere Zersetzung statt. Platindoppelsalz scheint nicht gebildet zu werden, vielmehr wurde lediglich das salzsaure Salz zurückerhalten.

Obige Versuche sollen auf weitere Phenole ausgedehnt werden. Ferner haben Versuche ergeben, daß auch in andren Fällen die Dimethylanilin-Gruppe durch Phenol-Reste ersetzt werden kann.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Scholl für die gütige Aufnahme in sein Laboratorium auch an dieser Stelle tiefgefühlten Dank zu sagen.

Graz, Chem. Laboratorium der Universität, Juni 1914.

303. F. Kehrman: Einige Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der in den Tabellen der III. Mitteilung von Kehrman, Havas und Grandmougin¹⁾ angeführten Verbindungen.

(Eingegangen am 17. Juni 1914.)

1. Über die Salze des Phenazthioniums.

Die Neubearbeitung der einfachsten Phenazthionium-Verbindungen hat kurz nach Abfassung der in der Überschrift zitierten Mitteilung zur Auffindung unerwarteter Tatsachen geführt. Da deren Untersuchung, welche ich gemeinsam mit Hrn. Diserens durchführe, noch nicht abgeschlossen ist, so soll darüber später berichtet werden.

2. Über 1-Amino-phenazthionium.

Zur Darstellung der grünen Lösung wurde mit Schwefelsäure deutlich angesäuertes Eiswasser benutzt; die orangefarbene Lösung erhielt man durch Eintragen des Chlorids unter Eiskühlung in reine, konzentrierte Schwefelsäure, Abblasen der entwickelten Salzsäure-Dämpfe und vorsichtiges Verdünnen mit Eis. So dargestellt nimmt die orangefarbene Lösung auf Zusatz von viel Eiswasser wieder die ursprüngliche grüne Farbe an.

¹⁾ B. 47, 1881 [1914].