

vermag. Was ferner die übrigen gasförmigen und ölig-flüssigen Zersetzungsprodukte anbetrifft, so war deren Menge so unbedeutend, daß Steinkopf nicht imstande war, sie näher zu untersuchen.

Ich glaube deshalb nicht, daß man von meiner Arbeit, die ein völlig anderes, und zwar ein ganz bestimmtes, Resultat ergab, und bei der ich mich außerdem auch ganz anderer Arbeitsmethoden als Steinkopf bediente, behaupten kann, daß sie nur eine Bestätigung seiner Arbeit darstellt. Ich bleibe nach wie vor der Ansicht, daß die Zersetzung des Cholesterins durch  $\text{AlCl}_3$  nicht nur beweist, daß die Zerfallsprodukte des Cholesterins die optische Aktivität des von mir dargestellten künstlichen Erdöls verursachen, sondern daß auch das Cholesterin selbst, als eine in der Natur so verbreitete Substanz, in den erdöl-bildenden Prozessen die Rolle einer der Muttersubstanzen spielen dürfte.

**196. Hugo Weil, Eugen Sapper, E. Krämer<sup>1)</sup>, Karl Klöter<sup>2)</sup>  
und Hans Selberg<sup>3)</sup>:  
Über Diamino-triphenylmethan und Ähnliches.**

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 7. Mai 1928.)

Das von O. Fischer<sup>4)</sup> zuerst aufgefundene Diamino-triphenylmethan ist im Laufe der folgenden 25 Jahre wiederholt nach verschiedenen Methoden dargestellt worden<sup>5)</sup>, die alle daran leiden, daß die reine Base nur mit Umständlichkeiten erhalten werden kann, und daß die Ausbeuten, soweit sie angegeben sind, geringfügig waren. Zuletzt haben sich v. Baeyer und Villiger<sup>6)</sup> mit dessen Darstellung beschäftigt; sie reinigten die Base auf dem Umwege über die Acetylverbindung. Die Ausbeute an letzterer wird mit 45% d. Th. und deren Schmp. mit 233—234° angegeben.

Die bisher beschriebenen Methoden haben den Fehler, daß die Menge des Anilin-Chlorhydrates viel zu groß ist. Wie wir beobachten konnten, findet dabei eine Phenylierung des primär gebildeten Diamino-triphenylmethans statt, die der Bildung von Diphenylamin aus Anilin analog ist. Sobald man die Menge des Chlorhydrates erheblich verringert, verschwinden die beiden Übelstände, man erhält dann nicht nur vortreffliche Ausbeuten, sondern das Produkt erscheint schon nach ca.  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 130—140° beim Erkalten in Form schöner, großer Krystalle, die die Masse zu einem Brei erstarren machen, die aber nicht die Methan-Base selbst, sondern deren Anilin-Verbindung darstellen und 1 Mol. Krystall-Anilin enthalten.

Nach Werner<sup>7)</sup> soll auch Triphenyl-methan selbst aus Anilin mit 1 Mol. Base krystallisieren, ebenso mit *o*-Toluidin. Da diese Angabe für unsere folgenden Ableitungen

<sup>1)</sup> Dissertat. E. Krämer, Erlangen 1923.

<sup>2)</sup> Dissertat. K. Klöter, Gießen 1924.

<sup>3)</sup> Dissertat. Hans Selberg, Gießen 1925.

<sup>4)</sup> B. **12**, 1693 [1879], **13**, 665 [1880], **15**, 676 [1882]; A. **206**, 147.

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 247; B. **18**, 334 [1885].

<sup>6)</sup> B. **37**, 2860 [1904].

<sup>7)</sup> B. **39**, 1289 [1906].

von einiger Bedeutung ist, haben mehrere von uns diesen Versuch, soweit es nach seiner Beschreibung möglich war, zu den verschiedensten Malen wiederholt, mit dem Ergebnis, daß beim Waschen der Krystallisationen mit Alkohol bis zum Verschwinden des Anilin-Geruches der Kohlenwasserstoff völlig frei von Base erhalten wird (festgestellt durch N-Bestimmung nach Dumas) und den Schmp. 92° besitzt.

Die Anilin-Verbindung des Diamino-triphenylmethans ist recht beständig, sie läßt sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren (Schmp. 126°); durch Wasserdampf wird das Anilin nur sehr langsam und unvollständig abgetrieben, erst nach Zusatz von Natronlauge kann man es der ganzen Menge nach abspalten. Nach dem Abblasen des Anilins hinterbleibt das Diamino-triphenylmethan als krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther den richtigen Schmp. 139° zeigt. Man kann aber auch völlig reine Base ohne Anwendung organischer Lösungsmittel erhalten, wenn man die Rohbase in das in Wasser (nicht nur in Alkohol<sup>8)</sup> schwer lösliche und gut krystallisierende Sulfat der Diaminobase überführt und dieses mit Ammoniak zerlegt.

Beim Umkrystallisieren der Anilin-Verbindung aus Benzol bildet sich unter Verdrängung des Anilins die schon von O. Fischer erhaltene Benzol-Verbindung, und umgekehrt geht diese beim Krystallisieren aus Anilin wieder in die erstere über. Die gleiche Wirkung, wenn auch weniger vollständig, wird erzielt durch längeres Stehen in der Kälte, die Diaminobase erscheint jeweils mit dem Krystall-Molekül derjenigen der beiden Substanzen, die in überwiegender Menge vorhanden war. Man kann also nicht sagen, daß die eine oder andere derselben fester gebunden wäre. Es ist notwendig, sich diese Verhältnisse vor Augen zu halten, weil das Diamino-triphenylmethan und seine Verbindungen mit Krystall-Molekülen in ihrem Verhalten gegenüber einigen Reagenzien verschiedene Typen darstellen, die zahlreiche Analoga nach allen Richtungen besitzen, indem sowohl das Diamino-triphenylmethan durch andere, im unbesetzten Phenylrest substituierte Basen, als auch das Benzol durch andere, nicht-basische Substanzen und das Anilin durch andere, primäre aromatische Basen ersetzt sein kann.

Am sinnfälligsten tritt die Verschiedenheit dieser Typen in dem Verhalten zum Essigsäure-anhydrid in Erscheinung. Löst man einerseits das Diamino-triphenylmethan oder seine Benzol-Verbindung und andererseits die Anilin-Verbindung unter Abkühlen in Eisessig und fügt unter weiterem Kühlen Essigsäure-anhydrid zu, so hat sich im ersteren Falle die Diacetylverbindung nach Verlauf von ca. 4 Stdn. in quantitativer Menge abgeschieden. Sie hat dann einen etwas höheren Schmp., als ihn v. Baeyer und Villiger (a. a. O.) angeben, nämlich 240—241°. Die Benzol-Verbindung beginnt nach dieser Zeit Krystalle abzuschneiden, die sich beim Reiben rasch vermehren, dann ca.  $\frac{2}{3}$  der theoret. Menge betragen und nach kurzer Zeit nahezu quantitativ werden. Scharf unterschieden von beiden ist das Verhalten der Anilin-Verbindung, aus deren Eisessig-Acetanhydrid-Lösung sich nach Verlauf der angegebenen Zeit meist noch keine Spur Acetylverbindung ausscheidet, auch dann nicht, wenn man sie mit Krystall-Fragmenten derselben reibt. Erst nach Verlauf von ca. 24 Stdn. ist hier die Ausscheidung der Acetylverbindung angenähert vollständig. Es handelt sich hier natürlich nicht nur um Unterschiede in der Löslichkeit, denn die fertige Diacetyl-

<sup>8)</sup> B. 13, 668 [1880].

verbindung löst sich in einem Eisessig-Acetanhydrid-Gemisch, das entsprechende Mengen Anilin oder Acetanilid enthält, keineswegs leichter als ohne diesen Zusatz.

Wir haben diese Reaktionen hunderte von Malen unter den verschiedensten Verhältnissen wiederholt, immer mit ähnlichem Ergebnis, und zwar gleichgültig, ob die Acetylierung in Eisessig-Lösung oder in alkohol. Flüssigkeit vorgenommen wurde. Nur dann, wenn man die Lösung der Anilinbase im Acetylierungs-Gemisch in Benzol eingießt, erfolgt die Ausscheidung der Acetylverbindung ebenso rasch, wie bei Anwendung der Benzolverbindung, weil ja das Anilin primär durch das Benzol verdrängt wird.

Gießt man Acetylierungs-Gemische aus Anilinbase, solange sie noch keine Krystalle abgeschieden haben, in Wasser ein, so löst sich der Eisessig auf, und es bleibt eine Lösung der Base und wohl auch von Monoacetylverbindung in Essigsäure-anhydrid als Öl ausgeschieden; die Acetylierung schreitet trotz des umgebenden Wassers fort, die Massen werden allmählich schmierig und nach Tagen schließlich hart. Durch Auskochen mit Alkohol konnte man aus ihnen nur Acetylierungsprodukte vom wechselnden Schmelzpunkt isolieren, deren niedrigster  $187^{\circ}$  und deren höchster  $233^{\circ}$  war.

Auch Eingießen in verd. Salzsäure unterbricht die einmal eingeleitete Acetylierung nicht. Man kann vielmehr umgekehrt eine wäßrig-salzsäure Lösung der Base oder ihrer Anilin-Verbindung durch Essigsäure-anhydrid schon in der Kälte unter Bildung der Diacetylverbindung acetylieren (H. Weil). Dabei verschwinden die zeitlichen Unterschiede völlig, weil die Anilin-Verbindung durch Auflösen in der Salzsäure eine Spaltung erfährt.

Die Behinderung der Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen der Anilin-Verbindung zeigt sich, wenn auch nicht mit so großem zeitlichen Unterschied, auch bei Einwirkung anderer Reagenzien. Versetzt man eine Lösung von Diamino-triphenylmethan und eine solche seiner Anilin-Verbindung mit 1 Mol. Formaldehyd, so erfolgt in ersterem Falle stets nach 1 Min., in letzterem nach 2.5–3 Min. die Ausscheidung der Anhydroverbindung. Bei Vergrößerung der Formaldehyd-Menge werden die Zeitunterschiede geringer, sie sind aber noch bemerklich. Das Gleiche gilt für die Einwirkung von Bittermandelöl.

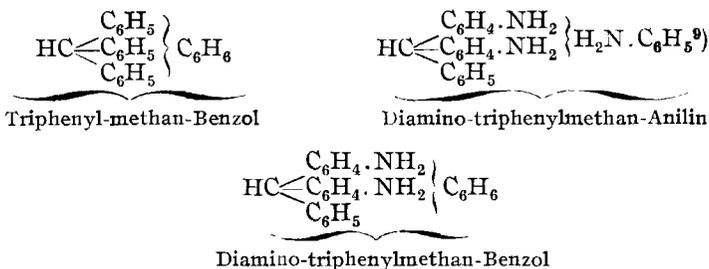
Nach alledem kann es nicht mehr überraschen, daß die Anilin-Verbindung des Diamino-triphenylmethans, trotzdem sie noch eine salzbildende Gruppe mehr enthält als die anilin-freie Verbindung, schwächer basisch ist als die letztere. Ihre essigsäure Lösung wird beim Eingießen in Wasser hydrolytisch gespalten, wobei sich ca. 20% der Anilin-Verbindung als krystallinischer Niederschlag abscheiden, während anilin-freie Base unter gleichen Verhältnissen gelöst bleibt (H. Weil).

Aus den angeführten Tatsachen ergibt sich zweifelsfrei, daß in den Molekularkomplexen des Diamino-triphenylmethans die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen durch die Krystall-Moleküle sterisch behindert ist, und zwar recht bemerklich durch das Krystall-Benzol und scharf ausgeprägt durch das Krystall-Anilin.

Zur Erklärung dieser Molekularkomplexe und noch viel weniger zu der ihres hindernden Einflusses auf Reaktionen des Hauptmoleküls reicht die oft beliebte Heranziehung der Partialvalenzen nicht aus, die schon für den

einfachsten Fall der Addition von Benzol an Triphenyl-methan deshalb etwas gezwungen erscheint, weil den Teilkräften Leistungen unterstellt werden (die gleichzeitige Bindung von Wasserstoff und Benzol durch die 4. Valenz), deren Summe die der ungeteilten Kraft erheblich übersteigt.

In viel vollkommenerer Weise trägt den beschriebenen Erscheinungen die Ansicht Rechnung, daß es die Häufung der Benzol-Kerne ist, die die Anziehung auf das Benzol ausübt, ebenso wie die Häufung der Anilin-Reste, unterstützt durch den dritten Benzol-Kern, das Anilin und das Benzol anzieht, so daß wir uns versucht sehen, die genannten Verbindungen durch folgende Formelbilder zum Ausdruck zu bringen:



Die hier in Frage kommenden Kräfte sind vergleichbar mit der Erscheinung, welche eintritt, wenn man zwei gleichartig, aber verschieden stark elektrisch geladene Körper mechanisch zusammenbringt und diesen Zustand aufrecht erhält. Es wären also die beschriebenen Erscheinungen als Auswirkungen eines Ladungsgefälles anzusehen.

Diese Erklärung ergänzt höchstens, schließt aber keinesfalls aus, daß Anziehungen auch aus anderen Ursachen stattfinden, z. B. solchen, die vergleichbar sind mit den Wirkungen, welche zwei mit entgegengesetzter Polarität geladene Körper aufeinander ausüben.

Es ist zwar bis jetzt noch nicht gelungen, eine Dimethyl-anilin-Verbindung des Leuko-malachitgrüns herzustellen, sei es, daß der dritte Benzol-Kern die Wirkung der Dimethyl-anilin-Reste nicht unterstützt oder ihr entgegenwirkt, oder daß die gedachte Ladung der Dimethyl-anilin-Reste durch die Koppelung zu sehr abweichend von der ursprünglichen des Dimethyl-anilins geworden ist. Es mag aber hier an die vermutlich schon oft beobachtete Tatsache erinnert werden, daß sich Dimethyl-anilin von Leuko-malachitgrün durch Wasserdampf-Destillation nicht vollständig trennen läßt. Man kann hier nicht die mechanische Umhüllung als Ursache bezeichnen, weil Zusatz von Alkali, das die Umhüllung nicht aufhebt, doch das völlige Abtreiben ermöglicht. Der ganze Vorgang ist so überaus ähnlich dem Verhalten der Anilin-Verbindung des Diamino-triphenylmethans bei der Wasserdampf-Destillation, daß es ungezwungen ist, ihn auf die gleichen Ursachen zurückzuführen.

Viel deutlicher sind die Erscheinungen, die auf die Bildung einer Dimethyl-anilin-Verbindung hinweisen, beim Hexamethyl-leukanilin, bei dem der dritte Dimethyl-anilin-Rest die Wirkung der beiden anderen unter-

<sup>9)</sup> In einer weiteren Arbeit „Über *p*-Amino-benzaldehyd und *p*-Leukanilin“ wird der eine von uns (H. Weil) in Gemeinschaft mit Max Birner (Inaug.-Dissertat., Gießen 1924) nachweisen, daß die gleichen Verhältnisse beim Triamino-triphenylmethan vorliegen.

stützt. Löst man Leuko-methylviolett heiß in der 5-fachen Menge Dimethyl-anilin, teilt diese Lösung und läßt erkalten, so kann man in manchen Fällen beobachten, daß die Menge der Krystalle des Anteils, den man länger stehen läßt, geringer ist, als desjenigen, der nach kürzerer Zeit abgesaugt wurde. Die abgesaugten Lösungen, die noch etwa die Hälfte der Leukobase enthalten, geben auf Zusatz von Holzgeist, in dem das Leukoviolett selbst so gut wie unlöslich ist, nur ganz minimale Fällungen; die Bildung einer leichter löslichen Dimethyl-anilin-Verbindung würde dies erklären. Die ausgeschiedenen und sorgfältig mit Holzgeist gewaschenen Krystalle schmelzen zwar wie Leukoviolett bei 173°, man kann aber bei größeren Mengen deutlich das Abdestillieren von Dimethyl-anilin-Tröpfchen bemerken.

Völlig zweifelsfrei ergibt sich aber die Bindung des Dimethyl-anilins daraus, daß beim Behandeln mit Wasserdampf aus diesen Krystallen so gut wie nichts abdestilliert. Setzt man aber Alkali zu oder, besser, löst man sie vorher in Salzsäure und versetzt mit Lauge, so tritt sofort starker Geruch nach Dimethyl-anilin auf, und es gehen Tröpfchen dieser Base über, deren Menge ca. 10% des für eine Dimethyl-anilin-Verbindung berechneten Wertes beträgt, so daß man sagen kann, daß den ausgeschiedenen Krystallen dieser Prozentsatz der Molekularverbindung beigemischt ist.

Es mag mancher Fall schwierigen Abtreibens in Wasserdampf oder schwierigen Auswaschens auf ähnliche Ursachen wie die hier gekennzeichneten zurückzuführen sein, und wir möchten uns für einige Zeit mit dem Studium dieser Erscheinungen beschäftigen.

Zwischen den Extremen Diamino-triphenylmethan-Anilin und Leukomalachitgrün-Dimethyl-anilin gibt es Übergänge. So z. B. gibt das *o*-Chlor-diamino-triphenylmethan zwar eine schön krystallisierte, wohl charakterisierte Anilin-Verbindung, diese verliert aber das Anilin-Molekül schon beim Krystallisieren aus Alkohol. Die Substitution des dritten Benzol-Kerns beeinflußt, wie man sieht, die additionelle Wirkung der beiden anderen Kerne in hohem Grade.

Wir können als weiteres Beispiel das *m*-Nitro-diamino-triphenylmethan anführen, dessen Benzol-Verbindung sich langsam acetyliert, und dessen Diacetylverbindung 1 Mol. Eisessig so fest gebunden hält, daß auch Krystallisation aus Alkohol (wobei Bildung von Essigester sofort durch den Geruch bemerklich wird) es nicht völlig davon befreit.

Die Anziehung des Diamino-triphenylmethans für Dimethyl-anilin ist gegenüber der für Anilin erheblich abgeschwächt; es wird nur 1/2 Mol. der methylierten Base festgehalten.

Außer den genannten Verbindungen haben wir weiter folgende Diamino-triphenylmethan-Derivate, sowie ihre Benzol- und Anilin-Verbindungen dargestellt: *m*-Chlor-, *p*-Chlor-, *o*-Oxy-, *m*-Oxy-, *p*-Oxy-diamino-triphenylmethan. Diese Anilin- und Benzol-Verbindungen verhalten sich bei Acetylierungsversuchen ähnlich wie die der nicht-substituierten Base. Beim *p*-Oxy-diamino-triphenylmethan erfolgt wegen der zu großen Löslichkeit des Acetylproduktes keine Krystallisation. Eine Acetylierung der Oxygruppe fand bei den drei hydroxylierten Verbindungen auch beim Sieden mit Acetanhydrid nicht statt.

Das Diamino-triphenylmethan verbindet sich nicht nur mit Anilin, sondern mit anderen aromatischen Basen, sofern sie keine besetzte *para*-Stellung besitzen. Es wurden hergestellt Verbindungen des Diamino-

triphenylmethans mit *o*-Chlor-anilin, *o*-Toluidin, *m*-Phenylendiamin. Der Verbindung mit Dimethyl-anilin ist schon gedacht. Es haben sich ferner vereinigungsfähig erwiesen: Pyridin, Piperidin und Tetrahydrochinolin. Nicht vereinigungsfähig waren, außer den schon genannten Basen, *o*-Phenylendiamin, die drei Nitraniline, Amino-benzoesäure und beide Naphthylamine; ferner Diphenylamin und Benzyl-anilin. Alle Verbindungen mit primären Basen zeigen bei Acetylierungsversuchen eine der Anilin-Verbindung gleiche oder ähnliche Verzögerung der Reaktion.

Gleich wie das Anilin durch andere Basen, so kann das Benzol durch eine große Zahl nicht-basischer Körper ersetzt werden, nämlich durch Toluol, Chlor-benzol, *o*-Chlor-toluol, Thiophen, Phenol, Kresol und Bestandteile der Solventnaphtha. Nicht additionsfähig haben sich erwiesen alle *p*-Disubstitutionsprodukte, ferner *m*-Chlor-toluol, Benzotrinitril, Diphenyl, Benzol-sulfonsäure und nitrierte Kohlenwasserstoffe.

Das Diamino-triphenylmethan wird bei 130–140° durch Anilin bei einem genügenden Zusatz von salzsaurem Anilin phenyliert, was sich aus der stattfindenden Ammoniak-Entwicklung, sowie daraus ergibt, daß das Produkt sich bei der Oxydation grün färbt. Dieses hat sich nicht in krystallisierter Form isolieren lassen, doch deutet die Analyse auf Entstehung einer Monophenylverbindung<sup>10</sup>).

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Versuche von Hugo Weil und E. Krämer.

Darstellung von Diamino-triphenylmethan: 50 g Anilin, 6 g Benzaldehyd und 1 g Anilin-Chlorhydrat etwa  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 140–150° erhitzen, und zwar im offenen Gefäß, so daß das durch Bildung der Benzylidenverbindung entstehende Wasser entweichen kann; krystallisieren lassen, absaugen, waschen zunächst mit Wasser und dann mit 50-proz. Alkohol. Rückstand (18 g): Große, schwach gelblich gefärbte Krystalle; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 126°

$C_{26}H_{25}N_3$ . Ber. C 81.7, H 6.9. Gef. C 82.0, H 7.2.

Daraus ergibt sich der Gehalt von 1 Mol. Krystall-Anilin.

3.5 g Krystalle, in Wasser suspendiert, mit 10 g ca. 30-proz. Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert, gaben im Destillat nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und Eindampfen 1.1 g Anilin-Chlorhydrat; der Rückstand schmilzt nach Umkrystallisieren aus Äther bei 139°, ist also reines Diamino-triphenylmethan.

2.7 g rohes Diamino-triphenylmethan mit 1.5 g Schwefelsäure in ca. 40 ccm Wasser in das Sulfat übergeführt, geben 3.2 g. Die Base aus Sulfat und Ammoniak schmilzt ohne weiteres bei 139°.

Diamino-triphenylmethan und *o*-Toluidin: Lösen von Diamino-triphenylmethan in ca. der 3-fachen Menge *o*-Toluidin (bei Anwendung von wenig Toluidin krystallisiert Diamino-triphenylmethan ohne Krystallmolekül); beim Erkalten krystallisiert Doppelverbindung. Schmp. 130°, beginnt schon vorher etwas zu sintern. Spaltet mit Lauge Toluidin ab.

$C_{26}H_{27}N_3$ . Ber. C 81.9, H 7.1. Gef. C 82.1, H 7.2.

<sup>10</sup>) B. 43, 2806, 2812 [1910], 45, 900, 903 [1912].

Diamino-triphenylmethan und *p*-Toluidin: Diamino-triphenylmethan mit der 4-fachen Menge der obigen Base geschmolzen. Nach Erkalten waschen mit kaltem Benzol. Schmp. 135—137°. Gibt beim Kochen mit Lauge kein Toluidin.

$C_{26}H_{27}N_3$ . Ber. C 81.9, H 7.1.

$C_{19}H_{18}N_2$ . „ „ 82.2, „ 6.6.

Gef. „ 82.7, „ 6.8.

Diamino-triphenylmethan und Benzol<sup>11)</sup>: Die Benzol-Verbindung hat nur bei raschem Erhitzen den Schmp. 106°; bei langsamem Anwärmen kann man je nach der Dauer höhere Schmp. bis gegen 130° erhalten. Läßt sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren.

Übergang der Anilin-Verbindung des Diamino-triphenylmethans in die Benzol-Verbindung und umgekehrt: Anilin-Verbindung, in der 5-fachen Menge Benzol 3 Wochen stehen gelassen, schmilzt bei 110°, enthält kein Anilin mehr, gibt beim Kochen mit Säure Benzol ab. Umgekehrt: Benzol-Base mit Anilin zeigt nach 3 Wochen den Schmp. 131° und gibt mit Säuren kein Benzol, mit Alkalien aber Anilin ab.

Toluol-Verbindung des Diamino-triphenylmethans: Schmp. 100—101°.

$C_{26}H_{25}N_2$ . Ber. N 7.4. Gef. N 7.7.

*o*-Chlor-diamino-triphenylmethan: 24 g Anilin, 1.0 g Anilin-Chlorhydrat, 3.1 g *o*-Chlor-benzaldehyd  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten zähe, dunkelgrüne Flüssigkeit, die nur ganz allmählich krystallisiert. Kleine Krystalle. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt, mit Wasser mehrfach angeteigt und gewaschen. Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther. Enthält dann kein Krystall-Anilin.

$C_{18}H_{17}N_2Cl$ . Ber. C 73.9, H 5.8. Gef. C 73.7, H 5.6.

Krystallisiert man den Körper aus Anilin und wäscht mit Benzol bis zum Verschwinden des Anilin-Geruches, so ist der Schmp. 92—93°. Es ist die Anilin-Verbindung gebildet.

Ber. für  $C_{19}H_{17}N_2Cl$  N 9.1, für  $C_{25}H_{24}N_3Cl$  N 10.5. Gef. N 10.3.

Benzol-Verbindung des *o*-Chlor-diamino-triphenylmethans: Schmp. 79°, Toluol-Verbindung: Schmp. 73—73°.

*p*-Chlor-diamino-triphenylmethan: 9 g Anilin, 0.3 g salzsaures Anilin, 3 g *p*-Chlor-benzaldehyd im Laufe von 1 Stde. auf 150° erhitzt und noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Tief violettrote Flüssigkeit, in der sich beim Abkühlen große Krystalle abscheiden. Absaugen, waschen mit 50-proz. Alkohol. Krystallisieren aus Alkohol. Schmp. 108°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Anilin Schmp. 109°. Spaltet beim Kochen mit Alkalien Anilin ab.

$C_{19}H_{17}N_2Cl$ . Ber. C 73.9, H 5.8.

$C_{25}H_{24}N_3Cl$ . „ „ 74.7, „ 5.8.

Gef. „ 74.2, „ 5.8.

Benzol-Verbindung des *p*-Chlor-diamino-triphenylmethans: Schmp. 96—98°.

Wegen schwerer Zugänglichkeit des Aldehydes wurde der Körper, sowie auch die *m*-Chlor-Verbindung, deren Darstellung der der *o*-Verbindung ähnlich ist, nicht eingehender untersucht.

<sup>11)</sup> O. Fischer, a. a. O.

Acetylierung des Diamino-triphenylmethans, seiner Anilin- und Benzol-Verbindung: 1.4 g Diamino-triphenylmethan, 1.8 g seiner Anilin- und 1.7 g seiner Benzol-Verbindung wurden in je 12 ccm Eisessig langsam unter Köhlen eingetragen und unter weiterem Abkühlen mit je 3 g Essigsäure-anhydrid versetzt. Ausbeute an auskrystallisierter Acetylverbindung nach 5 Stdn. im ersten Falle 1.6 g, Schmp. 240—241°, bei der Anilin-Verbindung nichts oder nur ganz kleine Mengen, bei der Benzol-Verbindung 1.1 g vom gleichen Schmp. Nach 24 Stdn. aus Anilin-Verbindung auskrystallisiert 1.1 g, Schmp. 238—239°. Vielfach wiederholt mit stets etwa gleichbleibenden Ergebnissen. Weitere Acetylierungen s. a. S. 1304.

Phenylierung des Diamino-triphenylmethans: 10 g Anilin-Base, 40 g Anilin, 10 g Anilin-Chlorhydrat 10 Stdn. auf 130—140° erhitzt, dann das Anilin im Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Salzsäure bis zum Beginn der kongosäuren Reaktion behandelt. Der verbleibende Rückstand noch 4-mal mit ca. 10-proz. Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser getrocknet, in Benzol aufgenommen und dieses abgedunstet. Krystallisationsversuche hatten keinen Erfolg. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Chloranil grün.

$C_{19}H_{18}N_2$ . Ber. C 83.2, H 6.6.

$C_{25}H_{22}N_2$ . „ „ 85.7, „ 6.3.

Gef. „ 84.2, „ 6.4.

## II. Versuche von Hugo Weil und Karl Klöter.

Darstellung von *m*-Nitro-diamino-triphenylmethan: 10 g *m*-Nitro-benzaldehyd, 33 g Anilin, 1.4 g salzsaures Anilin wie gewöhnlich langsam auf 140° erhitzt, so daß sich das durch Bildung der Benzylidenverbindung entstandene Wasser verflüchtigt, und etwa 5 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Es ist zweckmäßig, dann in eine Schale auszugießen und erkalten zu lassen. Nach mehreren Stunden Krystallbrei, den man absaugt. Wegen der sehr großen Löslichkeit in verd. Alkohol muß man hier so verfahren, daß man zunächst durch Waschen mit Wasser von Anilin-Chlorhydrat und möglichst von Anilin befreit, den Rückstand trocknet und ihn mit kaltem Benzol frei von anhängendem Anilin wäscht. Es hinterbleiben 26 g Anilin-Verbindung in gelben Krystallen. Aus sehr konz. alkohol. Lösungen braune, fast durchsichtige Krystalle, Schmp. 108°, die noch das Krystall-Anilin enthalten.

$C_{25}H_{24}O_2N_4$ . Ber. C 72.8, H 5.9. Gef. C 72.8, H 6.1.

Durch wiederholtes Auskochen der Anilin-Verbindung mit Benzol geht allmählich alles in Lösung, und es krystallisiert beim Erkalten des Benzols die darin sehr schwer löslichen Benzol-Verbindung in hellgelben Krystallen vom Schmp. 76°.

$C_{25}H_{23}O_2N_3$ . Ber. C 75.5, H 5.8. Gef. C 75.8, H 5.8.

Durch Abtreiben der Anilin-Verbindung im Wasserdampf unter Zusatz von Alkali erhält man im Rückstand die reine Nitrobase vom Schmp. 157°.

$C_{19}H_{17}O_2N_3$ . Ber. C 71.4, H 5.2. Gef. C 71.3, H 5.2.

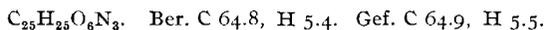
Acetylierung des *m*-Nitro-diamino-triphenylmethans, seiner Benzol- und Anilin-Verbindung.

1.3 g der Anilin-Verbindung, ebenso viel der Benzol-Verbindung, sowie 1.0 g der unverbundenen Methan-Base wurden in je 2.5 g Eisessig unter

Kühlen eingetragen und kalt je 1.0 g Essigsäure-anhydrid zugegeben. Im letztgenannten Falle ist die Acetylverbindung nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auskrystallisiert (1.2 g), bei der Benzol-Verbindung nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. In dieser Zeit hat sich aus der Lösung der Anilin-Verbindung noch nichts abgeschieden.

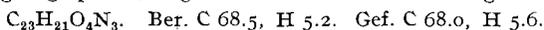
Trägt man die angegebenen Mengen der Methane in je 5 g Essigsäure-anhydrid ein (ohne Anwendung von Eisessig), so krystallisiert die Acetyl-Verbindung des *m*-Nitro-diamino-triphenylmethans noch während des Eintragens aus, bei der Benzol-Verbindung nach etwa 10 Min., bei der Anilin-Verbindung nach etwa 1 Stde.

Man erhält hier Diacetylverbindungen, die 1 Mcl. Eisessig enthalten.

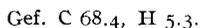


Die Substanz schmilzt zuerst bei  $166^{\circ}$ , wobei unter Aufsieden die Essigsäure entweicht, sie erstarrt dann und schmilzt ein zweites Mal bei  $204^{\circ}$ , das ist der Schmp. der essigsäure-freien Substanz.

Durch Umkrystallisieren des Acetylierungsproduktes aus Alkohol wird die Essigsäure nicht völlig abgespalten, obgleich man sehr deutlich Essigester riecht.



Erst nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol liefert essigsäure-freie Substanz vom Schmp.  $204^{\circ}$ .

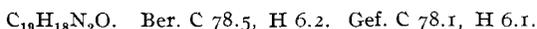


#### *o*-Oxy-diamino-triphenylmethan.

Die Bildung dieser Base bzw. ihrer Anilin-Verbindung aus Salicylaldehyd und Anilin erfolgt viel schwieriger als die der bisher beschriebenen Diamino-triphenylmethane. Bei gleicher Ausführung erfolgte keine Krystallisation. Erst als dazu übergegangen wurde, den Ansatz unter Verringerung der Chlorhydrat-Menge 7 Stdn. auf  $165^{\circ}$  zu erhitzen, erfolgte nach dem Ausgießen desselben in eine Schale bei sehr langem Stehen eine Krystallisation, die hinreichend war, die weitere Untersuchung ohne allzu große Mengen Ausgangsmaterials auszuführen. Angewendet wurden 10 g Salicylaldehyd, 33 g Anilin, 1.2 g Anilin-Chlorhydrat. Wegen der großen Löslichkeit der Ausscheidung in organischen Lösungsmitteln wurde wie bei der Herstellung des *m*-Nitro-diamino-triphenylmethans verfahren. Die zurückbleibende Substanz vom Schmp.  $125^{\circ}$  war die Anilin-Verbindung. Ausbeute 16 g = 51% der Theorie.



Der Körper ist völlig löslich in Ätzalkalien unter Abspaltung des Anilins. Nach dessen Abreiben mit Wasserdampf aus soda-alkalischer Flüssigkeit hinterblieb *o*-Oxy-diamino-triphenylmethan vom Schmp.  $150^{\circ}$ , das sich wegen seiner großen Löslichkeit in Krystallisationsmitteln nicht weiter reinigen ließ.



Ähnlich wie beim *m*-Nitro-diamino-triphenylmethan erfolgte die Herstellung der Benzol-Verbindung durch wiederholtes Auskochen der vorgenannten Substanz oder der Anilin-Verbindung mit Benzol und Abkühlen des Filtrates. Schmp.  $76^{\circ}$ .



Acetylierung des *o*-Oxy-diamino-triphenylmethans, seiner Anilin- und Benzol-Verbindung.

Unterschiede in der Acetylierungsdauer der oben genannten Substanzen zeigen sich nur bei Anwendung von Essigsäure-anhydrid unter Weglassung des Eisessigs, da die Acetyl-Verbindung in letzterem viel zu löslich ist. 1.0 g *o*-Oxy-diamino-triphenylmethan od. 1.3 g Benzol-Verbindung in je 5.0 g Anhydrid geben nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. eine Krystallisation, die nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stdn. die Flüssigkeit breiartig erfüllt, und deren Gewicht nun etwa 0,5 g beträgt. Schmp. 187°. Bei Anwendung der Anilin-Verbindung erfolgte in der gleichen Zeit keine Ausscheidung.

$C_{25}H_{22}N_2O_3$ . Ber. C 73.7, H 5.9. Gef. C 73.4, H 5.8.

*m*-Oxy-diamino-triphenylmethan.

*m*-Oxy-diamino-triphenylmethan: 10 g *m*-Oxy-benzaldehyd 33 g Anilin, 1.4 g salzsaures Anilin wurden 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach 2 Tagen ist die Masse krystallisiert. Aufarbeitung wie beim *m*-Nitro-Derivat. Ausbeute 24 g. Dieses Produkt zeigte, auch wenn es anhaltend mit Wasser, ja sogar mit verd. Ammoniak gewaschen war, immer noch Chlor-Reaktion; dies blieb auch nach Umkrystallisieren aus Anilin bestehen. Infolgedessen ergaben sich keine stimmenden Analysenwerte. Schmp. 138°.

$C_{25}H_{25}N_3O$ . Ber. C 78.3, H 6.7. Gef. C 77.4, H 6.8.

Durch Abtreiben des Anilins in soda-alkal. Lösung erhält man die anilin-freie Base, Schmp. 172°.

$C_{19}H_{18}N_2O$ . Ber. C 78.6, H 6.2. Gef. C 78.3, H 6.0.

Löst sich in Benzol außerordentlich schwer, beim Abkühlen krystallisiert die Benzol-Verbindung in kleinen, gelben Krystallen, die sich bei 106° unter Benzol-Abgabe verflüssigen und dann neuerdings bei 172° schmelzen.

$C_{25}H_{24}N_2O$ . Ber. C 81.4, H 6.6. Gef. C 81.0, H 6.4.

Das *m*-Oxy-diamino-triphenylmethan gleicht mehr als die entsprechende *o*- (und *p*-)Verbindung dem Diamino-triphenylmethan. Es bildet aus nicht zu sauren Lösungen ein schön krystallisierendes Sulfat.

$C_{19}H_{18}N_2O, H_2SO_4$ . Ber. S 8.3. Gef. S 8.5.

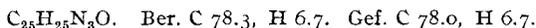
Acetylierung des *m*-Oxy-diamino-triphenylmethans, seiner Benzol- und Anilin-Verbindung: Infolge der großen Löslichkeit der Acetyl-Verbindung in Eisessig zeigen sich zeitliche Acetylierungs-Unterschiede nur bei Anwendung von Anhydrid ohne Eisessig-Zusatz. 1 g Base oder 1.3 g Benzol-Verbindung geben, in 5 g Anhydrid gelöst, nach 2 Tagen eine Krystallisation, Schmp. 216°. 1.3 g Anilin-Verbindung scheidet unter gleichen Verhältnissen nichts aus.

$C_{25}H_{22}N_2O_3$ . Ber. C 73.7, H 5.9. Gef. C 73.4, H 6.2.

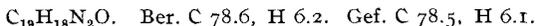
Die Acetyl-Verbindung ist löslich in verd. Alkalien, eine Acetylierung der Oxygruppe hat somit nicht stattgefunden.

*p*-Oxy-diamino-triphenylmethan: 10 g *p*-Oxy-benzaldehyd, 37 g Anilin, 1.4 g salzsaures Anilin werden langsam auf 130° erhitzt. Der Ansatz wird rot, später blauviolett. Nach 5-stdg. Erhitzen erscheinen schon in der Wärme Krystalle, die beim Abkühlen die Masse völlig erstarren

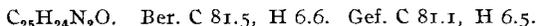
machen. Außerordentlich löslich in den in Betracht kommenden organischen Solvenzien, deshalb Aufarbeitung wie in den 3 letztbeschriebenen Fällen. Läßt sich im Gegensatz zur Oxy-Verbindung mit Leichtigkeit chlor-frei erhalten. Schwach rötliche Krystalle, Schmp. 153<sup>0</sup>; ca. 70% Ausbeute.



Löslich in Natronlauge unter Abspaltung von Anilin. Beim Abtreiben des Anilins aus soda-alkalischer Lösung hinterbleibt eine rasch fest werdende Masse, die in Wasser in geringem Maße löslich ist. Kocht man sie mehrfach damit aus, so zeigt sie nach dem Trocknen den Schmp. 178<sup>0</sup> und ist reines *p*-Oxy-diamino-triphenylmethan.

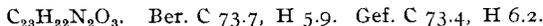


Die alkalische Lösung riecht nun nicht mehr nach Anilin; durch Essigsäure oder nicht überschüssige Mineralsäure wird die Base abgeschieden. Ihre alkoholischen Lösungen oxydieren sich mit Chloranil zu einem Farbstoff, dessen Nüance zwischen Fuchsin und Rosolsäure liegt. Durch wiederholtes Auskochen der Base mit Benzol erhält man nach Abkühlen die in Benzol äußerst schwer lösliche Benzol-Verbindung.



Sie schmilzt bei 121<sup>0</sup> unter Entweichen des Krystall-Benzols, erstarrt dann und zeigt nun den Schmp. 178<sup>0</sup> des *p*-Oxy-diamino-triphenylmethans.

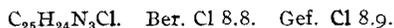
Acetylierung des *p*-Oxy-diamino-triphenylmethans, seiner Benzol- und Anilin-Verbindung: Infolge der überaus großen Löslichkeit des acetylierten *p*-Oxy-diamino-triphenylmethans sowohl in Eisessig als auch in Essigsäure-anhydrid treten hier zeitliche Löslichkeits-Unterschiede nicht auf; man muß zur Isolierung der Acetylverbindung die Acetylierungsmassen in Wasser gießen und ihr Erstarren abwarten, was allerdings bei Anwendung von *p*-Oxy-diamino-triphenylmethan viel rascher eintritt, als bei dessen Anilin-Verbindung. Die erstarrte Masse wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht. In Alkohol ist sie ebenfalls außerordentlich löslich und konnte daraus nicht krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt der wie oben vorbereiteten Acetylverbindung war unscharf 194<sup>0</sup>.



Die Acetylverbindung löst sich in Lauge auf, ein Zeichen, daß die Oxygruppe nicht acetyliert ist; dies gelingt auch nicht durch anhaltendes Kochen mit Acetanhydrid. Die alkalische Lösung scheidet mit stärkerer Natronlauge ein schön krystallisierendes Natriumsalz aus.

### III. Versuche von Hugo Weil und Hans Selberg.

Die Anilin-Verbindung des *o*-Chlor-diamino-triphenylmethans wurde erneut nach den Angaben auf S. 1300 hergestellt und ihre Identität noch weiter durch eine Cl-Bestimmung festgestellt.



Weitere Acetylierungen des Diamino-triphenylmethans und seiner Molekular-Komplexe in Alkohol usw. (s. a. S. 1301 u. 1306).

1. 1.0 g Diamino-triphenylmethan in 20 ccm Alkohol, dazu unter Kühlen 1.2 g Essigsäure-anhydrid. Nach 1 Stde. lebhafte Abscheidung von Acetylverbindung, nach weiteren 2 Stdn. abgesaugt. Ausbeute 1.16 g, Schmp.

237—238<sup>0</sup>. 1,3 g Anilin-Verbindung des Diamino-triphenylmethans werden in gleicher Weise behandelt. Nach 1 Stde. geringe Krystallisation, nach weiteren 2 Stdn. abgesaugt. Ausbeute 0,15 g, Schmp. wie oben. Bis zum anderen Tage hatten sich weitere 0,25 g vom gleichen Schmelzpunkt abgeschieden. 1,3 g Benzol-Verbindung des Diamino-triphenylmethans, wie oben behandelt, gibt nach 1 Stde. beginnende Ausscheidung, nach weiteren 2 Stdn. abgesaugt. Ausbeute 0,7 g, Schmp. wie vorher.

2. 1,0 g Diamino-triphenylmethan, gelöst in 30 g Eisessig und unter Kühlen 1,2 g Essigsäure-anhydrid zugefügt, ebenso mit 1,3 g Anilin-Verbindung verfahren. Nach 2 Stdn. in je 25 ccm Benzol eingegossen. In ersterem Falle schied sich sofort ein dicker Krystallbrei aus. Ausbeute: 1,34 g, Schmp. 243<sup>0</sup>. Im zweiten Falle blieb alles klar, und erst allmählich erschien eine Krystallisation, die sich dann rasch vermehrte. Ausbeute 1,0 g, Schmp. wie vorher.

Diamino-triphenylmethan und *m*-Toluidin (*o*- und *p*-Toluidin, s. S. 1299/1300) verbinden sich bei der Krystallisation von Diamino-triphenylmethan aus der primären Base. Waschen mit Äther.

$C_{26}H_{27}N_3$ . Ber. N 11,0. Gef. N 10,9.

Diamino-triphenylmethan und *m*-Chlor-anilin: Waschen der Verbindung mit Äther (leicht löslich in diesem), Aufstreichen auf Ton und nochmals mit etwas Äther beträufeln. Schmp. 92<sup>0</sup>.

$C_{26}H_{24}N_3Cl$ . Ber. C 74,4, H 6,0. Gef. C 73,8, H 6,3.

Diamino-triphenylmethan und *m*-Phenylendiamin: 1,0 g Diamino-triphenylmethan und 1,5 g *m*-Phenylendiamin wurden jedes für sich in Alkohol aufgelöst und die Lösungen vereinigt. Nach einigen Stehen Krystallisation, waschen mit Alkohol. Schmp. 46,5<sup>0</sup>.

$C_{28}H_{26}N_4$ . Ber. C 78,5, H 6,8, N 14,6. Gef. C 78,6, H 6,9, N 14,8.

*o*- und *p*-Phenylendiamin verbinden sich nicht mit Diamino-triphenylmethan.

Diamino-triphenylmethan und Dimethyl-anilin: Eine Lösung von Diamino-triphenylmethan in der tertiären Base krystallisiert nach 3-tägigem Stehen. Waschen mit Petroläther. Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator. Schmp. 142,5<sup>0</sup>.

$C_{19}H_{18}N_2$ ,  $C_8H_{11}N$ . Ber. C 82,0, H 7,9.  
 $C_{19}H_{18}N_2$ ,  $\frac{1}{2}C_8H_{11}N$ . „ „ 82,8, „ 6,9.  
 Gef. „ 82,3, „ 6,9.

Diamino-triphenylmethan und Pyridin: Lösen von Diamino-triphenylmethan in möglichst wenig Pyridin. Nach 5 Stdn. beginnende Krystallisation, die sich beim Reiben rasch vermehrt. Waschen mit Petroläther, stehenlassen im Schwefelsäure-Exsiccator. Riecht dann nicht mehr nach Pyridin, letzteres wird aber nach dem Lösen in Säure und Alkalischem sehr stark bemerkt. Schmp. 142<sup>0</sup>.

$C_{24}H_{23}N_3$ . Ber. N 11,9. Gef. N 11,2.

Diamino-triphenylmethan und Chlor-benzol: Die mit Petroläther gewaschene Verbindung hat den Schmp. 108—109<sup>0</sup>.

$C_{25}H_{23}N_2Cl$ . Ber. C 77,6, H 6,0. Gef. C 77,8, H 6,3.

Diamino-triphenylmethan und *o*-Chlor-toluol: Die ganz analog dargestellte Verbindung schmilzt bei 108–112° je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens.

$C_{26}H_{25}N_2Cl$ . Ber. C 77.9, H 6.3. Gef. C 77.9, H 6.2.

*p*- und *m*-Chlor-toluol verbinden sich nicht mit Diamino-triphenylmethan.

Diamino-triphenylmethan und Thiophen: Das Diamino-triphenylmethan wird aus möglichst wenig Thiophen krystallisiert. Waschen mit Petroläther. Das Produkt sintert bei 86°, schmilzt unter Aufsieden bei 110° und dann ein zweites Mal bei 139°.

$C_{23}H_{22}N_2S$ . Ber. C 77.0, H 6.2, S 8.9, N 7.8. Gef. C 76.6, H 6.4, S 9.3, N 8.0.

Diamino-triphenylmethan und Phenol: Durch Zusammenschmelzen und Wegwaschen des überschüssigen Phenols mit Wasser erhält man eine Phenol-Verbindung vom Schmp. 110°.

Ber. für  $C_{19}H_{18}N_2$  N 10.2, für  $C_{25}H_{24}N_2O$  N 7.6. Gef. N 8.2.

Diamino-triphenylmethan und *o*-Kresol: Die Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen und mehrfaches Auskochen mit Petroläther. Schmp. 97–89°.

$C_{26}H_{26}N_2O$ . Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Diamino-triphenylmethan und Piperidin: Beim Zusammenbringen der Komponenten scheidet sich auch bei langem Stehen nichts aus. Erst bei vorsichtigem Zusatz von Petroläther erfolgt reichliche Krystallisation. Waschen mit Petroläther, stehen lassen im Schwefelsäure-Exsiccator. Schmp. 112–116° je nach der Dauer des Erhitzens.

$C_{24}H_{29}N_3$ . Ber. C 80.2, H 8.1, N 11.7. Gef. C 80.1, H 7.5, N 11.3.

#### IV. Versuche von Hugo Weil.

Acetylierung des Diamino-triphenylmethans usw. in salzsaurer Lösung: 1.3 g Diamino-triphenylmethan, gelöst in 1.5 ccm ca. 32-proz. Salzsäure und etwa 20 ccm Wasser. Die Flüssigkeit reagiert stark kongosauer. Dazu 10 ccm Eisessig und 3 g Essigsäure-anhydrid; schon nach ungefähr 1 Stde. begann die Flüssigkeit, sich zu trüben und die Acetyl-Verbindung abzuscheiden, deren Menge nach 12 Stdn. 0.7 g betrug. Schmp. 237°. In gleicher Weise erfolgte die Acetylierung von 1.8 g der Diamino-triphenylmethan-Anilin-Verbindung, zu deren Auflösung 2 ccm der obigen Salzsäure verwendet waren. Ausbeute und Schmelzpunkt wie vorher.

Hydrolytische Spaltung der essigsäuren Lösung des Diamino-triphenylmethans und seiner Anilin-Verbindung: Je 1 g der genannten Substanzen wurde in je 5 ccm Eisessig aufgelöst und in je 50 ccm Wasser eingegossen. Beim Diamino-triphenylmethan schieden sich nur einige Flocken aus, deren Gewicht nicht zu bestimmen war. Die Lösung der Anilin-Verbindung wurde stark getrübt, die Trübung ballte sich krystallinisch zusammen. Gewicht 0.2 g, Schmp. 124°. Riecht beim Kochen mit Lauge nach Anilin.

Leuko-krystallviolett und Dimethyl-anilin: 10 g Leukokörper in 50 g Dimethyl-anilin gelöst. Beim Erkalten krystallisieren 4.5 g aus. Bei langem Stehen wurden oft nur 4 g erhalten. Waschen mit Holzgeist. Schmp. 173° unter deutlicher Bildung eines Destillates (Dimethyl-anilin).

Beim Übertreiben mit Wasserdampf riecht man kaum Dimethyl-anilin. Nach Lösen in Säure und Alkalisich-machen gehen mit Wasserdampf Öltröpfchen über. Säure-Verbrauch bei Anwendung von Kongo als Indicator entsprechend 0.1 g Dimethyl-anilin.

### 197. Erich Gebauer-Fülneegg und Paul Schwarz: Zur Darstellung der Dimethylamino-diarylsulfone.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. April 1928.)

F. Bergel und H. Döring haben im soeben ausgegebenen Heft der „Berichte“<sup>1)</sup> festgestellt, daß einem von K. Michler<sup>2)</sup> aus *N*-Dimethyl-anilin und Toluol-*p*-sulfochlorid erhaltenen Produkt nicht die ihm zugesprochene Formel eines 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons zukommt, sondern daß dieses Produkt ein *N*-Methyl-anilid der Toluol-*p*-sulfonsäure darstellt. Weiter beschreiben die genannten Autoren eine synthetische Darstellung des wahren 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Darstellung von Dimethylamino-diarylsulfonen. Hierbei wurde in Übereinstimmung mit der Feststellung von Bergel und Döring gefunden, daß die in der Literatur von Michler als Sulfone bezeichneten Verbindungen die Methyl-anilide der Sulfonsäuren sind.

Die von uns zur Bereitung der wirklichen Dimethylamino-diarylsulfone verwendete Reaktion ist jedoch wesentlich einfacher als die von den vorgenannten Autoren angeführte Darstellungsmethode und von allgemeiner Anwendbarkeit. Arylmono- und -polysulfochloride werden in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach dem zur Kondensation von Sulfochloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen angewendeten Verfahren<sup>3)</sup> in Reaktion gebracht, wobei Gewicht darauf gelegt wird, die unerwünschte Bildung von Methylviolett, die teilweise auftritt, weitmöglichst zu verhindern. Dies gelingt durch Einhaltung bestimmter Reaktions-Temperaturen, und zwar vorteilhaft durch Anwendung jeweils geeigneter Lösungsmittel. Die Produkte sollen entsprechend substituiert als Komponenten für Farbstoffe Verwendung finden. Hierfür sind, wie wir uns überzeugen konnten, sowohl die aus *N*-Dimethyl-anilin und Arylmono- und -polysulfochloriden erhältlichen Sulfonsäure-methylanilide, als auch die wirklichen Dimethylamino-diarylsulfone von Interesse.

Als typisches Beispiel möge die Darstellung des 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons (A), sowie des 4'-Dimethylamino-diphenylsulfons (B) beschrieben werden.

10 g Toluol-*p*-sulfochlorid bzw. Benzol-sulfochlorid werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der doppeltmolaren Menge *N*-Dimethyl-anilin, sowie der molaren Menge Aluminiumchlorid versetzt und am

1) B. **61**, 844 [1928].      2) Michler, B. **12**, 1793 [1879].

3) z. B. Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 244.