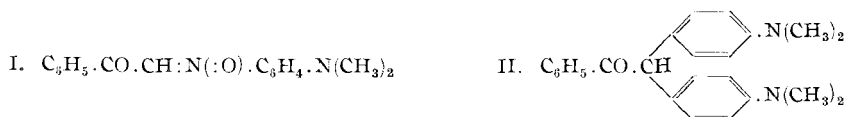


291. Fritz Kröhnke: Über gewisse Acyldiphenylmethane und die Farbstoffe daraus*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 16. August 1939.)

Nach einem neuen Verfahren lassen sich Nitrone vorteilhaft aus bestimmten Pyridiniumsalzen darstellen, indem man auf sie Nitrosoaryl in alkoholisch-alkalischer Lösung einwirken läßt. Da manche Nitrone, insbesondere die mit Nitrosobenzol erhaltenen, gegen Alkali empfindlich sind und bei längerer Reaktionsdauer auch das Nitrosoaryl durch Alkali angegriffen wird, sollte es durch eine geeignete organische Base ersetzt werden. Die Aufgabe der Base besteht im wesentlichen darin, die aus dem Pyridiniumsalz entstehende Säure zu binden; zu diesem Zweck ließen sich Piperidin und Diäthylamin mit Erfolg verwenden. Indes wurden zunächst Dialkylaniline herangezogen. Aber der Versuch, Phenacylpyridiniumbromid, Nitrosobenzol und Dimethylanilin in Alkohol miteinander umzusetzen, führte zu einem anderen Ergebnis: nach langem Stehenlassen schied sich feine Nadeln einer Base $C_{24}H_{26}ON_2$ vom Schmp. 168° ab. Sie entstand auch aus dem erwarteten Ketonitron (I) mit Dimethylanilin, und da dessen Beziehungen zum Phenylglyoxal früher festgestellt worden sind¹⁾, lag es nahe, die Kondensation dieses Ketoaldehyds mit Dimethylanilin unter sonst gleichen Bedingungen zu versuchen. In der Tat führte sie in Alkohol zu derselben Base. Weiter zeigte sich, daß die Kondensation des Phenylglyoxals mit Dialkylanilinen noch rascher und vollständiger gelingt, wenn man sie in heißem Eisessig ausführt. Die so sehr leicht zugängliche Base vom Schmp. 168° erwies sich als identisch mit der, die vor einigen Jahren W. Madelung und M. E. Oberwegner²⁾ aus Phenylglyoxal und auch aus Brombenzoyl-carbinolacetat sowie ω -Dibrom-acetophenon mit Dimethylanilin erhalten haben, wobei sie Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel benutzten. Schon vorher hatte H. Staudinger sie aus *p*-Dimethylaminobenzoin und Dimethylanilin erhalten³⁾ und als Benzoyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-methan (II) erkannt. Dieser Forscher beobachtete auch ihre Blaufärbung mit Bleiperoxyd in Eisessig.



Die leichte Zugänglichkeit der genannten Base veranlaßte einige Versuche mit ihr, die reizvoll erschienen, weil ja Verbindungen der Formel II als Leukobasen von Farbstoffen aufzufassen sind, die sich von denen der Triphenyl-methanreihe nur durch den dazwischen geschalteten Chromophor CO unterscheiden; man kann daher auch hier die Farbstoffe (III) glatt aus den Leukobasen nach den üblichen Methoden gewinnen und sie als Perchlorate oder Zinkchlorid-Doppelsalze abscheiden. Aus ihnen erhält man mit Alkali die Carbinolbasen (IV), die erwartungsgemäß farblos sind und mit Säuren wieder die Farbsalze zurückliefern.

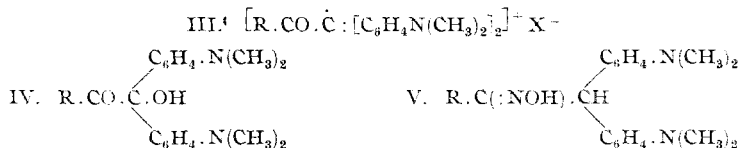
*) Zugleich V. Mitteil. „Über Nitrone“; IV. Mitteil. vergl. B. **72**, 527 [1939].

¹⁾ F. Kröhnke u. E. Börner, B. **69**, 2006 [1936].

²⁾ B. **65**, 931 [1932].

³⁾ B. **46**, 3537 [1912].

Die Leukobase II läßt sich ins Oxim überführen (V), das ebenfalls durch Oxydation mit Bleiperoxyd einen blauen Farbstoff gibt. Die Darstellung eines Phenylhydrazons gelingt dagegen nicht. Die Leukobase reagiert als einsäurige schwache Base und gibt ein Monohydrobromid, das gelegentlich,



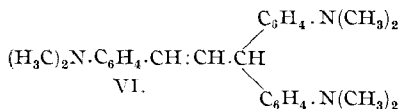
mit der Leukobase vermischt, bei der Darstellung aus Acylcyclammoniumsalzen mit auskristallisiert. Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht bei 100° in der Druckflasche das Dijodmethylat, das sich ins Dimethylperchlorat überführen läßt; es ist noch zu untersuchen, ob es mit Alkali ein — hier natürlich farbloses — Enolbetain bildet.

Es wurden aus verschiedenen Aalkyl-pyridiniumsalzen die Leukobasen hergestellt. Es ist auffallend, daß sie alle blaue Farbstoffe von recht ähnlicher Nuance geben. Der Rest R in R.CO.CH= ist also auf den Farbcharakter ohne spezifischen Einfluß. Auch die Leukobasen mit Nitroso-diäthyl-anilin geben blaue Farbstoffe.

Für die Darstellung kommen nach dem Gesagten vor allem zwei Möglichkeiten in Betracht: man kondensiert Ketoaldehyd und Base in Eisessig oder man läßt Aalkyl-cyclammoniumsalz, Nitrosodimethylanilin und Dialkylanilin in Alkohol aufeinander einwirken. Die zweite Methode gibt schlechtere Ausbeuten, ihre Anwendung ist aber geboten, wo die betreffenden Ketoaldehyde nicht zugänglich sind. Die Kombination beider Methoden liefert nur schlechte Ergebnisse, weil die Nitrosoverbindung in saurer Lösung zu langsam mit den Pyridiniumsalzen reagiert.

Nach freundlicher Feststellung durch die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, und nach eigenen Versuchen färben die erhaltenen Farbstoffe besonders Seide sehr schön mit blauen bis blaugrünen, tannierte Baumwolle mit grünen Tönen an, sind aber kaum echter als die entsprechenden Triphenylmethan-Farbstoffe. Nachteilig ist die leichte Hydrolysierbarkeit; sie wird durch die Abschwächung des basischen Charakters gegenüber dem der Triphenylmethanfarbstoffe verursacht, die die eingeführte Carbonylgruppe mit sich bringt.

Eine Verbindung, in der das Carbonyl der Acyldiphenylmethane durch —CH:CH— ersetzt erscheint und in der alle drei Phenylkerne Dimethylamino-Gruppen tragen, haben W. König und K. Seifert⁴⁾ dargestellt; es ist die Leukobase VI. Interessanterweise führt aber hier die Oxydation mit PbO₂ nicht zur entsprechenden Carbinolbase, sondern



es wird eine Dimethylaminophenylgruppe abgespalten; bei der Bildung der in dieser Arbeit beschriebenen Farbstoffe tritt eine solche Abspaltung nicht ein; man kann aber aus der Arbeit von König und Seifert schließen, daß sie dann erfolgen wird, wenn man in der Leukobase II auch dem dritten Phenylrest die Dimethylamino-Gruppe anfügt und dann oxydiert.

⁴⁾ B. 67, 2112 [1934]; vergl. F. Kehrman u. Mitarbb., Helv. chim. Acta 5, 153 [1922].

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ habe ich wiederum für die Gewährung von Mitteln zu danken, Hrn. cand. chem. H.-J. Bischoff für Hilfe bei den Versuchen.

Beschreibung der Versuche.

Benzoyl-tetramethyldiamino-diphenylmethan (II): a) 10 g Phenyl-glyoxalhydrat und 20 ccm Dimethylanilin (2.4 Mol.) in 100 ccm Eisessig werden 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich die Leukobase zunächst harzig aus und krystallisiert dann ganz durch; 23.5 g (88% d. Th., bezogen auf Ketoaldehyd). Aus 55 Tln. Alkohol erhält man schwach gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 168°. Kein Verlust; löslich in heißem Ligroin, ziemlich leicht löslich in Benzol.

$C_{24}H_{26}ON_2$ (358). Ber. C 80.45, H 7.26, N 7.82. Gef. C 80.68, H 7.11, N 8.06.

b) 1.12 g Phenacyl-pyridiniumbromid, 0.43 g Nitrosobenzol und 1 ccm Dimethylanilin in 30 ccm Alkohol läßt man 6 Tage bei 20° stehen, filtriert dann von den Krystallen (0.55 g) ab und läßt mit weiteren 0.43 g Nitrosobenzol noch 4 Tage stehen. Gesamtausbeute an Base, die aber Hydrobromid (s. unten) enthält, etwa 60% d. Theorie.

c) 5 g Benzoyl-*N*-phenyl-nitron⁵⁾, 11 g Pyridinhydrobromid und 6 ccm Dimethylanilin läßt man 24 Stdn. bei 20° stehen; es haben sich danach 51% d. Th. an Hydrobromid der Leukobase in feinen Nadeln abgeschieden; aus 190 Tln. Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 227—228° (unt. Zers.), kaum löslich in heißem Wasser. Kein Verlust. Monohydrobromid der Leukobase.

$C_{24}H_{27}N_2Br$ (439). Ber. C 65.50, H 6.15, N 6.38. Gef. C 65.18, H 6.25, N 6.34.

Perchlorat des Farbstoffs und Carbinolbase: 12 g Leukobase in 160 ccm *n*-HCl und 640 ccm Wasser versetzt man bei 2° unter mechan. Rühren nach und nach mit 9 g frisch dargestelltem, in Wasser aufgeschlämmttem Bleidioxyd. Nach etwa 50 Min. ist alles PbO₂ verbraucht; es werden nun 5.4 g Natriumsulfat in Wasser hinzugegeben, vom Bleisulfat abfiltriert und die tiefblaue Lösung mit 42 ccm 2-*n*. Natriumperchlorat versetzt. Das Perchlorat wird abgesaugt, mit Wasser digeriert und auf Ton, dann in der Pistole über P₂O₅ getrocknet; Ausbeute sehr gut. Das Perchlorat des Farbstoffs bildet ein tief dunkelblaues Pulver mit kupferfarbenem Oberflächenglanz; Lösung in organischen Mitteln tiefblau.

$C_{24}H_{25}O_3N_2Cl$ (456.5). Ber. N 6.13.

Gef. (bei 68° getrocknet) „ 6.01.

Zur Abscheidung eignet sich auch das Zinkchlorid-Doppelsalz. Durch Zersetzen des Perchlorats mit Ammoniak und Benzol und Aufnehmen des Benzol-Rückstandes in Alkohol erhält man die Farbbase; farblose, kleine, rhombische Täfelchen aus 70—80 Tln. Alkohol vom Schmp. 153—154°; 2% Verlust bei 67°.

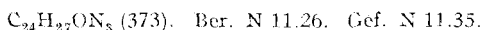
Carbinolbase $C_{24}H_{26}O_2N_2$ (374). Ber. C 77.01, H 6.95. Gef. C 77.44, H 7.40.

Die Carbinolbase löst sich in 50-proz. Essigsäure zunächst hellblau, die Farbe vertieft sich beim Stehenlassen.

Oxim der Leukobase: 1 g Leukobase in 80 ccm Alkohol, 0.6 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 1.6 g Ätzkali in wenig Wasser erhitzt man 3 Stdn.

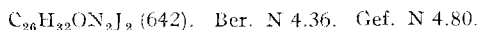
⁵⁾ F. Kröhnke, B. 69, 2009 [1936].

unter Rückfluß. Nach Abkühlen und Wasserzugabe: 0.97 g Nadeln. Aus 120 Tln absol. Alkohol (ohne Tierkohle) schmale gelbliche Spindeln vom Schmp. 160° Sintert ab 158°; kein Verlust. Wird mit Eisessig und Bleidioxid tiefblau

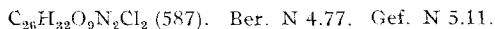


Die Oximierung gelingt nicht, wenn statt des Ätzkalis 0.7 g Kaliumacetat genommen werden. Die Darstellung des Phenylhydrazons gelingt weder in alkalisch-alkoholischer, noch in essigsaurer Lösung, noch durch Erhitzen mit Phenylhydrazin allein.

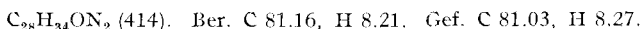
Dijodmethylat der Leukobase: 1 g Leukobase und 5 ccm Jodmethyl in 5 ccm Methanol erhitzt man 30 Min. in der Druckflasche auf dem Wasserbad; danach fügt man noch 5 ccm Methanol hinzu und kühlt auf 0°: 1.49 g rechtwinklige Tafeln. Zur Analyse wird aus 4 Tln. Methanol umkristallisiert. Verlust bei 39° im Vak. in 20 Stdn.: 6%.



Das Diperchlorat daraus, mit Natriumperchlorat-Lösung erhalten, bildet kleine Prismen vom Schmp. 281° unt. Zers. Kaum löslich in Wasser.

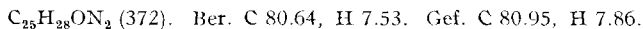


Benzoyl-tetraäthyldiamino-diphenylmethan: 1 g Phenylglyoxalhydrat und 2.5 ccm frisch dest. Diäthylamin in 10 ccm Eisessig erhitzt man 1 Stde. auf dem Wasserbad, gießt dann in Eiswasser und extrahiert 2-mal mit Chloroform: Ausb. 60% d. Th. Aus 20 Tln. Alkohol derbe, domatische Prismen vom Schmp. 111—112°; leicht löslich in kaltem Äther. Kein Verlust.



Manchmal kam das Hydrat: Verlust 4.4%, ber. für 1H₂O: 4.2%. Farbe mit PbO₂/Eisessig: tiefblau. Die Base entsteht auch aus Phenacylpyridiniumbromid, Diäthylanilin und Nitrosobenzol in Alkohol durch 7-tägiges Stehenlassen bei 20°.

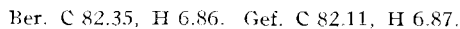
p-Methylbenzoyl-tetramethyldiamino-diphenylmethan: 5 g *p*-Tolyl-glyoxalhydrat erhitzt man 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbad mit 10 g Pyridinhydrobromid und 10 ccm Dimethylanilin in 100 ccm Alkohol; nach Abkühlen und Einengen scheidet sich das Hydrobromid der Base aus: 10.5 g = 77% d. Th.; Schnp. 228—229°. Die freie Base bildet Tafelchen aus Alkohol vom Schmp. 125°, ziemlich löslich in kaltem Äther; kein Verlust.



Das Hydrobromid wird auch durch mehrtägiges Stehenlassen von *p*-Methylphenacyl-pyridiniumbromid in Alkohol mit Nitrosobenzol und Dimethylanilin erhalten.

Die Leukobase aus β -Naphthacyl-pyridiniumbromid⁶⁾, Nitrosobenzol und Dimethylanilin in Alkohol (Ausb. nach 6 Tagen nur 30%) bildet aus Alkohol kleine prismatische Nadeln vom Schmp. 132°. Kein Verlust.

β -Naphthoyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-methan, C₂₈H₂₈ON₂ (408).



Die Base wird mit Eisessig/PbO₂ tiefblau.

⁶⁾ B. 66, 608 [1933].

p-Chlorbenzoyl-bis-dimethylaminophenylmethan: 1.3 g *p*-Chlorphenacyl-pyridiniumbromid⁷⁾, 0.43 g Nitrosobenzol und 1 g Dimethylanilin erhitzt man in 15 ccm Alkohol 1 Stde. auf dem Wasserbad in der Druckflasche: 1 g = 61% d. Th. Gelbliche, prismatische Nadeln aus 50 Tln. Alkohol, Schmp. 148°; mit PbO₂/Eisessig tiefblau. Kein Verlust.

C₂₄H₂₅ON₂Cl (392.5). Ber. C 73.37, H 6.37. Gef. C 73.03, H 6.09.

Bis-*[p*-dimethylaminophenyl]-acetylthiophen: aus 2.26 g ω-Acet-thienonyl-pyridiniumbromid⁸⁾, 2 ccm Dimethylanilin und 1 g Nitrosobenzol in 18 ccm Alkohol durch 1-stdg. Rückfluß-Erhitzen: 1.35 g (46% d. Th.). Aus 125 Tln. Alkohol gelbliche Prismen und Blättchen vom Schmp. 168—169°. Kein Verlust.

C₂₂H₂₄ON₂S (364). Ber. C 72.53, H 6.59. Gef. C 72.33, H 6.94.

Trimethylacetyl-bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-methan: aus Pinakolinyll-pyridiniumbromid⁷⁾ in Alkohol mit Nitrosobenzol und Dimethylanilin durch 5-tägiges Stehenlassen bei 20°. Aus Alkohol feine, farblose Nadeln, leicht löslich in heißem Benzol; Schmp. 158—159°. Auch dieses, durch einen aliphatischen Acylrest substituierte Methan wird mit PbO₂/Eisessig tiefblau.

C₂₂H₃₀ON₂ (338). Ber. C 78.11, H 8.88. Gef. C 78.34, H 9.08.

292. Fritz Zetzsche und Artur Fredrich: Die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide (V. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. August 1939.)

Kürzlich¹⁾ zeigten wir, daß das Carbodicyclohexylimid unter denselben Bedingungen, bei denen aus aromatischen Carbodiimiden (Tolyl- und Dimethylaminophenyl-imid) nahezu ausschließlich Ureide bei Gegenwart von Carbonsäuren gebildet wurden, hauptsächlich unter Übergang der Carbonsäure in Säureanhydrid zu Dicyclohexylharnstoff umgewandelt wurde.

Da schon früher²⁾ beobachtet wurde, daß die Anhydridbildung nicht nur von der Natur des Carbodiimids und der Carbonsäure, sondern auch von der Umsetzungstemperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist, haben wir uns bemüht, auch Carbodicyclohexylimid in Ureide überzuführen, mit dem Ergebnis, daß auch für dieses Carbodiimid die Reaktionsbedingungen weitgehend für die Umsetzungsrichtung maßgebend sind.

So neigt Benzoesäure unter gleichen Bedingungen mehr der Ureidbildung zu als die aliphatischen Säuren wie Buttersäure und Stearinsäure.

Die Ureidbildung ist ferner innerhalb jeder Säuregruppe begünstigt durch höhere Temperatur.

Schließlich ist die Natur des Lösungsmittels von wesentlichem Einfluß, unter denen besonders Pyridin aber auch Alkohole die Ureidbildung fördern. Die Wirkung des Pyridins war schon früher festgestellt und nutzbar³⁾ gemacht worden. Die Anwendung von Alkoholen ist praktisch nur beim

⁷⁾ B. **69**, 933 [1936].

⁸⁾ B. **68**, 1189 [1935].

¹⁾ B. **72**, 1477 [1939].

²⁾ B. **71**, 1089, 1517, 2096 [1938].

³⁾ F. Zetzsche u. H. Lindlar, B. **71**, 2096 [1938].