

Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol und über das Pinakon des Michler'schen Ketons

von

S. Fischl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der
deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1912.)

I.

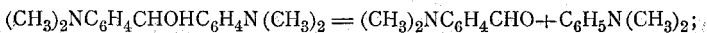
Durch mehrtägige Einwirkung von verdünnten Mineral-
säuren auf das Tetramethyldiamidobenzhydrol bei Wasserbad-
temperatur erhielten A. Rosenstiehl¹ und H. Weil² Hexa-
methyltriamidotriphenylmethan.³ Eine Wiederholung dieses
Versuches unter den Versuchsbedingungen von Rosenstiehl
bestätigte dessen Angaben.

4 g Hydrol, in der theoretischen Menge (1.3 cm^3) HCl (sp. Gew. 1.18)
gelöst und auf 500 cm^3 verdünnt, wurden 1 Tag am Wasserbad erhitzt und
hierauf mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die zuerst intensiv
blaue Lösung ist dann nur mehr schwach gefärbt; an der Wand des Kolbens
zeigt sich eine Krystallabscheidung. Letztere, fein zerrieben und zweimal aus
wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schmolz bei 174
bis 175° , der Mischungsschmelzpunkt mit Leukokrystallviolett (durch Konden-

¹ Bull. Soc. Chim. Par. [3], 11, 405 (1894); 13, 275 (1895).

² Ber., 27, 3316 (1894).

³ Das Hydrol erfährt die Spaltung:



das Dimethylanilin kondensiert sich mit unzersetztem Hydrol sowie mit *p*-Di-
methylamidobenzaldehyd zu Leukokrystallviolett.

sation von Dimethylanilin und Michler's Hydrol dargestellt) war 175 bis 177°. Das Spektrum des durch Oxydation mit Chloranil in alkoholischer Lösung entstandenen Farbstoffs erwies sich mit dem des durch Oxydation von Leukokrystallviolett erhaltenen identisch.

Ganz anders verläuft die Einwirkung bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure, worüber im folgenden berichtet werden soll.

24 g Hydrol wurden in etwa 60 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln und schwachem Erwärmen gelöst und am Wasserbad erhitzt. Ein Tropfen der braungelben Lösung zeigt noch nach 8 Stunden mit Ammoniak und Essigsäure die Hydrolreaktion; dieselbe ist nach zirka 36 Stunden vollständig verschwunden. (Durch Erhöhung der Temperatur wird zwar die Ausbeute erhöht, doch war bei einem 10 Stunden bei 130 bis 140° durchgeführten Kondensationsversuch die unten beschriebene Base nicht mehr krystallisiert zu erhalten.) Die abgekühlte Lösung wird in viel Wasser gegossen und mit verdünntem Ammoniak, doch so, daß die Flüssigkeit noch sauer bleibt, versetzt.

Es entsteht eine krystallinische Fällung (I), nach dem Trocknen rund 10 g, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol silberglänzende, ganz schwach grünliche, teilweise zu Drusen vereinigte Blättchen darstellt. Schmelzpunkt 173 bis 174°, neben Michler's Keton, welches 173° zeigte. Der Körper gibt die charakteristische Hydrolreaktion mit Zink und Essigsäure und durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung das Hydrol vom Schmelzpunkt 96°; I ist danach als Tetramethyldiamidobenzophenon identifiziert. Auch Rosenstiehl¹ hat übrigens gefunden, daß durch Erhitzen einer schwefelsauren Lösung des Hydrols auf 125° Michler's Keton, und zwar in etwa zwei Dritteln der theoretischen Ausbeute entsteht.

Nach dem Abfiltrieren fällt man mit konzentriertem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und nimmt die grünlichweiße klumpige Fällung sofort in Äther auf. Aus letzterem krystallisieren nach freiwilligem Verdunsten Drusen von

¹ Bull. Soc. Chim. Par., 13, 273 (1895).

schwach grünlichen Nadeln, welche nach Umkrystallisation aus Benzol-Ligroin und schließlich mehrmals aus Alkohol fast farblos erhalten werden.

Die Base bildet aus Methylalkohol Büschel von feinen, seidenglänzenden Nadeln, aus heißem, mit wenig Ligroin versetztem Benzol farblose, kurze, schief abgeschnittene, kleine Prismen, welche konstant bei 212 bis 213° (Apparat von Roth) schmelzen.¹ Sie ist leicht löslich in Benzol, weniger in Aceton, noch schwieriger in Äthyl- und Methylalkohol. Die Löslichkeit in heißem Alkohol ist ungefähr zehnmal geringer als die von Michler's Keton, so daß durch Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel Reinigung leicht zu erzielen ist.

Die Analysen der zuletzt aus Alkohol krystallisierten, schwefelfreien Substanz ergaben:²

- I. 0·1717 *g* 0·1165 *g* H₂O, 0·4949 *g* CO₂.
 - II. 0·1802 *g* 0·1268 *g* H₂O, 0·5209 *g* CO₂.
 - III. 0·1736 *g* 0·1228 *g* H₂O, 0·5018 *g* CO₂.
 - IV. 0·1732 *g* 0·1239 *g* H₂O, 0·4982 *g* CO₂.
 - V. 0·1722 *g* 0·1195 *g* H₂O, 0·4964 *g* CO₂.
 - VI. 0·1939 *g* 19·1 *cm*³ N (*t* = 20·5°, *b* = 749·5 *mm*).
 - VII. 0·2162 *g* 21·05 *cm*³ N (*t* = 20·0°, *b* = 754·5 *mm*).
- CH₃-Bestimmung nach Herzig und Hans Meyer:
- VIII. 0·1521 *g* 0·5059 *g* AgJ.
 - IX. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Bromoform (puriss. Merck) *K* = 144·0:

¹ Während der Korrektur erhielt ich von Herrn Dr. A. Conzetti die Mitteilung, daß derselbe über die Entstehung einer bei 206 bis 207° schmelzenden Leukobase aus Michler's Hydrol und konzentrierter Schwefelsäure (bei 120 bis 125°) auf der 93. Jahresversammlung der Schweiz. Naturforsch. Gesellschaft in Basel 1910 berichtet hat.

² Sämtliche Bestimmungen wurden zur Feststellung der Versuchsfehler unter denselben Bedingungen auch mit reinem Tetramethyldiamidobenzophenon ausgeführt. (Berechnet für Michler's Keton: C 76·06, H 7·51, N 10·47, CH₃ 22·40%, Molekulargewicht 268). Bei den etwas zu hohe C-Werte ergebenden Verbrennungen I bis III war PbO₂ im Porzellanschiffchen vorgelegt worden, doch zeigte sich, daß auf diese Weise die Stickoxyde nicht vollständig absorbiert wurden. (Gefunden für Michler's Keton: C 76·62, H 7·67.) Bei IV und V befand sich die auf 160 bis 180° erhitzte PbO₂-Schicht frei im Rohr; gefunden: C 76·21%. Die weiteren Kontrollwerte für Michler's Keton waren: N 10·92, CH₃ 19·3%, Molekulargewicht (0·2201 *g* in 33·511 *g* Bromoform) *M* = 280.

1. 0·2950 g in 46·397 g Bromoform ergaben eine Erniedrigung $\Delta = 0\cdot170^\circ$ (Mittel aus je 7 Ablesungen).

2. 0·4923 g in 46·397 g Bromoform ergaben eine Erniedrigung $\Delta = 0\cdot265^\circ$ (Mittel aus je 7 Ablesungen).

In 100 Teilen:

	Gefunden								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
C	78·60	78·83	78·82	78·44	78·61	—	—	—	—
H	7·60	7·87	7·91	8·00	7·77	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	11·15	11·12	—	—
CH ₃	—	—	—	—	—	—	—	21·22	—
Mol. Gew. ...	—	—	—	—	—	—	—	—	$\left. \begin{array}{l} 1\cdot539 \\ 2\cdot577 \end{array} \right\}$

	Berechnet für	
	$C_{34}H_{40}ON_4(C_{17}H_{20}ON_2 + C_{17}H_{22}ON_2 - H_2O)$	
C	78·39	
H	7·74	
N	10·79	
CH ₃	23·09 (7 CH ₃ = 20·2)	
Mol. Gew. ...	520·5	

Die Analysen stimmen also auf die Werte 1 Keton + 1 Hydrol—H₂O. Der Körper 2 Hydrol—H₂O, das Anhydrid des Tetramethyldiamidobenzhydrols, ist bereits von Möhlau und Heinze¹ und O. Fischer und Weiss² dargestellt worden. Das von mir nach der etwas abgeänderten Vorschrift von Möhlau und Heinze (Michler's Hydrol wird 4 Stunden auf 110° erhitzt, zur Entfernung von unverändertem Hydrol mit kaltem Alkohol, in welchem das Anhydrid sehr schwer löslich ist, digeriert und der bereits krystallinische getrocknete Rückstand aus Benzol-Ligroin krystallisiert) erhaltene Anhydrid, schöne prismatische Krystalle, Schmelzpunkt 202 bis 204° (Apparat von Roth), ist sicher von der obigen Base verschieden; durch Essigsäure wird es schon in der Kälte, besonders leicht bei schwachem Erwärmen unter prachtvoller Blaufärbung in das Hydrol zurückverwandelt.

Daß bei der obigen Kondensation das durch die konzentrierte Schwefelsäure gebildete Michler'sche Keton in Reaktion

¹ Ber., 35, 361 (1902).

² Zeitschr. Farbenind., 1, 1 (1902).

getreten ist, zeigt folgender Versuch: Setzt man bei der Kondensation von vornherein Keton hinzu, bei sonst unveränderten Versuchsbedingungen, so wird die Ausbeute ganz wesentlich erhöht. So wurden aus 10 g Hydrol und 10 g Keton 7·1 g einmal aus Äther umkrystallisierter Base, d. i. über 70% des Hydrols, erhalten, während unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Keton, die Ausbeute höchstens 38%, meist aber um 20% betrug. Bei den späteren Darstellungen wurden deshalb vorteilhaft Gemenge von 1 Teil Hydrol und 1 Teil Keton verwendet (vgl. auch p. 342, Fußnote 1).

Aus Tetramethyldiamidobenzophenon allein konnte durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Versuchsbedingungen wie früher) keine Spur der Base erhalten werden.

Demnach ist die Bruttoformel 1 Keton + 1 Hydrol — H₂O sichergestellt.

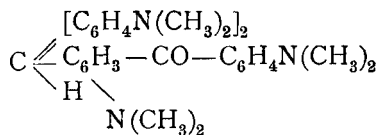
Durch das im folgenden beschriebene Verhalten ist die Base weiter als Leukobase eines Farbstoffs der Triphenylmethanreihe charakterisiert.

Der Körper löst sich fast farblos in verdünnten Säuren. Durch zehnstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ebenso durch 14stündiges Erhitzen mit dreiprozentigem alkoholischen Kali bleibt er unverändert. Im ersten Versuche werden nach Fällen der Lösung mit Alkali und Umkrystallisieren des weißen flockigen Niederschlages aus Äther oder Methylalkohol, im zweiten direkt aus der erkaltenden alkoholischen Lösung die farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 212 bis 213° zurückerhalten.

Erwärmt man die alkoholische Lösung der Base mit Chloranil, so erhält man ein intensives grünstichiges Blau. Ebenso leicht erfolgt die Oxydation mit PbO₂. 0·5 g Base, in Essigsäure und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, wurden mit der theoretischen Menge PbO₂ versetzt und eine Viertelstunde auf 30 bis 40° erwärmt. Die schön grünlichblaue Lösung, mit Natriumsulfat gefällt und vom Bleisulfat filtriert, schied durch Zusatz von Zinkchloridlösung 1 : 1 und Kochsalz das Zinkchloriddoppelsalz des Farbstoffes in Form von grünlichblauen Flocken aus, die nach dem Trocknen kupferigen Glanz annehmen. Die wässrige Lösung

des Zinkchloridsalzes färbt auf tannierte Baumwolle, auf Wolle und Seide ein stark grünstichiges Blau. Die Ausfärbungen zeigen das Verhalten von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe: sie werden durch Hydrosulfitlösung beim Kochen entfärbt, die Farbe kehrt nicht an der Luft, wohl aber durch Kaliumpersulfat wieder.¹

Mithin ist die Formel



für die Leukobase anzunehmen. Die CO-Gruppe dürfte sich hierbei in *o*-Stellung zum Methankohlenstoff befinden; dafür sprechen folgende Gründe:

1. Nach Noelting² findet die Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrol mit *p*-substituierten Aminen in schwefelsaurer Lösung in *m*-Stellung zur NH₂-Gruppe statt.

2. Die starke Verschiebung der Farbe nach Blau gegenüber Malachitgrün deutet auf *o*-Substitution im nicht amidierten Kerne des Malachitgrüns.³

3. Die Leukobase konnte weder mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung⁴ noch mit salzsaurem Phenyl-

¹ Ergänzend sei erwähnt, daß auch die Kondensation mit dem nicht substituierten Benzophenon bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt werden konnte, doch gelang es bisher nicht, die Leukobase (hellgrünliches Pulver) krystallisiert zu erhalten, weshalb eine Analyse unterblieb. Ich bemerke daher nur noch, daß die Base durch Oxydation mit Chloranil eine dem Chromgrün (aus Hydrol und Benzoësäure) in der Nuance sehr ähnliche dunkelgrüne Farbstofflösung gibt. Kondensationsversuche mit anderen aromatischen Ketonen sind in Aussicht genommen.

² Ber., 24, 3126, 3136 (1891).

³ Noelting und Gerlinger, Ber., 39, 2041 (1906); Bielecki und Koloniew, Zentr., 1908 — II, 876; O. Fischer und Schmidt, Ber., 17, 1889; siehe auch z. B. D. R. P. Nr. 90881. — Bemerkenswert ist noch die Alkaliechtheit der Wollfärbungen, welche etwa der des damit verglichenen Cyanols AB (Cass.) gleichkommt.

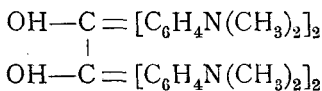
⁴ Es wurden zwei Versuche angestellt: a) 8 stünd. Erwärmen der alkoholischen Lösung von 1 Mol Base und 1½ Mol salzsaurem Hydroxylamin am Rückfluß bei Gegenwart einiger Tropfen konzentrierter HCl; b) 10 stünd. Erwärmen bei Gegenwart von überschüssigem Kali.

hydrazin in salzsaurer Lösung in Reaktion gebracht werden. In beiden Fällen wurde die unveränderte Base, charakterisiert durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt, zurück- erhalten. Tetramethyldi-*o*-amidobenzophenon liefert ebenfalls kein Oxim und Phenylhydrazon.¹

II.

Da nach Feststellung der Bruttoformel der beschriebenen Base vom Schmelzpunkt 212 bis 213° zunächst mit der Möglichkeit gerechnet worden war, daß ein Pinakolin des Tetramethyldiamidobenzophenons von derselben empirischen Formel vorliege, welches sich nach der Gleichung $C_{17}H_{20}ON_2 + C_{17}H_{22}ON_2 - H_2O = C_{34}H_{40}ON_4$ gebildet haben könnte (obzwar die direkte Bildung von Benzpinakolinen aus Benzhydrol und Benzophenon mit wasserentziehenden Mitteln von Thörner und Zincke² vergeblich versucht wurde), wurde das Pinakon des Michler- schen Ketons dargestellt; es zeigte sich, daß dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure einen von der Leuko- base gänzlich verschiedenen Körper gibt.

Pinakon des Tetramethyldiamidobenzophenons



Für die Reduktion des Ketons kamen in Betracht:

1. Zink in essigsaurer Lösung nach Zagoumenny.³

In eine Lösung von 10 g Michler's Keton (Kahlbaum) in 100 cm³ Essig- säure (5 Teile Eisessig, 1 Teil Wasser) wurden 20 g Zn innerhalb einer Viertel- stunde eingetragen und 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde eine starke krystallinische Fällung von unverändertem Keton erhalten; der abfiltrierte Niederschlag wurde in derselben Weise 2 Stunden am Rückflußkühler reduziert und dies ein drittes Mal wiederholt, doch war noch immer reichlich unverändertes Keton vorhanden, weshalb diese Darstellungsmethode nicht weiter verfolgt wurde.

2. Zink und Schwefelsäure.⁴ Zu einer Lösung von 30 g Keton in 120 cm³ 37 volumprozentiger Schwefelsäure und 150 cm³

¹ Bertram, J. pr. Chem., 65, 327 (1902).

² Ber., 11, 65.

³ Ber., 14, 1402; Elbs und Schmitz, J. pr. Chem., 51, 591 (1895).

⁴ Linnemann, Ann., 133, 1.

H₂O wurden 30 g 78prozentiger Zinkspäne innerhalb einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur¹ zugesetzt; die Flüssigkeit wird unter lebhafter Wasserstoffentwicklung grünlich, schließlich blaugrün. Die filtrierte Lösung wird nun mit konzentriertem überschüssigen Ammoniak bis zur Lösung des Zinkhydroxyds versetzt und der getrocknete Niederschlag mit Benzol erschöpft. Durch starkes Konzentrieren der benzolischen Lösung wurden 24·2 g krystallinischer gelblicher Rückstand erhalten; derselbe wurde nach Extraktion mit Alkohol im Soxleth (wodurch das bei der Reduktion gleichzeitig entstehende Tetramethyldiamidobenzhydrol quantitativ entfernt wird) schneeweiß (8·3 g Rohpinakon, Schmelzpunkt 190 bis 195°). Durch Krystallisation aus Benzol-Alkohol und schließlich aus Chloroform-Alkohol resultierten so weiße, stark glänzende, millimeterlange Nadeln, die sich bei längerem Verweilen am Licht gelb färben.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung, der Schmelzpunkt zeigte sich also von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig; bei Bestimmungen, in welchen die Temperaturerhöhung um 1° in etwa 10 Sekunden erfolgte (Apparat von Roth), schmolzen 3 Fraktionen aus Chloroform-Alkohol (die exsikkator-trocken für die folgenden Analysen verwendet wurden) gleichzeitig unter vorheriger Gelbfärbung bei 193 bis 195° u. Z.

3. Derselbe Körper entsteht durch Reduktion des Ketons mit Zink und Salzsäure. (20 g Keton, in 150 cm³ konzentrierter HCl gelöst, 40 g Zinkspäne innerhalb einer Viertelstunde eingetragen, 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen lassen.) Die Ausbeute ist etwas höher (30 bis 40% Rohpinakon).

4. Endlich wurde die Darstellung des Pinakons durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung nach den Versuchsbedingungen von Escherich und Moest (Zeitschr. Elektroch., 8, 849) wiederholt.

Die angewandte Lösung enthielt 20 g Keton (Kahlb.) in 80 cm³ 37 gewichtsprozentiger Schwefelsäure und 100 cm³ H₂O; die Kathode bildete ein mit Methylalkohol reduziertes Kupferblech von 60 cm² Oberfläche, die Anode ein

¹ Durch separate Versuche wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der Zinkmenge die Ausbeute nicht vergrößert und Temperaturerhöhung (halb-stündiges Erhitzen unter Rückfluß) durch Bildung schmieriger Reaktionsprodukte die Krystallisation erschwert.

Platinblechstreifen. $D_{100} = 1.5$ A. Die bei Zimmertemperatur ausgeführte Elektrolyse wurde nach Durchgang der $1\frac{1}{2}$ fachen theoretischen Strommenge unterbrochen, die verdünnte Lösung mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak gefällt und der getrocknete gelbliche Niederschlag wie früher mit Alkohol extrahiert.

Der durch Umkrystallisieren des weißen Extraktionsrückstandes aus Chloroform-Alkohol erhaltene Körper erwies sich mit dem früheren identisch:¹ Er zeigte die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure (siehe p. 346), war (auch nach weiterem zweimaligen Krystallisieren aus Benzol) bei 195° klar geschmolzen, der Mischungsschmelzpunkt mit dem obigen nach Reduktionsmethode 2 dargestellten Pinakon lag bei 192 bis 195° u. Z.

I. 0.1753 g ... 0.1226 g H_2O und 0.4896 g CO_2 .

II. 0.1726 g ... 0.1209 g H_2O und 0.4797 g CO_2 .

III. 0.1715 g ... 0.1209 g H_2O und 0.4777 g CO_2 .

IV. 0.2097 g ... 19.6 cm^3 N ($t = 20.0^\circ$, $b = 741$ mm).

V. 0.2224 g ... 20.8 cm^3 N ($t = 18.5^\circ$, $b = 745$ mm).

VI. Molekulargewichtsbestimmung:

1. 0.2046 g in 43.013 g Bromoform $\Delta = 0.147^\circ$ (Mittel aus je fünf Ablesungen).

2. 0.3102 g in 70.549 g Bromoform $\Delta = 0.127^\circ$ (Mittel aus je fünf Ablesungen).

In 100 Teilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C	76.17	75.80	75.97	—	—	—
H	7.83	7.84	7.89	—	—	—
N	—	—	—	10.48	10.60	—
						1. 2.
Mol. Gew. ...	—	—	—	—	—	466. 499
				Berechnet für		
				$C_{34}H_{42}O_2N_4$		
C				75.77		
H				7.86		
N				10.43		
Mol. Gew. ...				538.5		

¹ Escherich und Moest, welche den Schmelzpunkt des von ihnen dargestellten Körpers zu 210 bis 211° angeben, erwähnen nicht die charakteristische Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure.

Das Pinakon ist ziemlich löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, praktisch unlöslich in Alkohol. Durch Lösen in soviel heißem Benzol, daß nach dem Versetzen mit Ligroin die Flüssigkeit noch klar bleibt, erhält man nach längerem Stehen besonders schön ausgebildete Nadeln. In Essigsäure ist es in der Kälte fast farblos, beim Erhitzen blau löslich. Charakteristisch ist seine tief dunkelrote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure.

2 g des nach Methode 4 dargestellten, aus Benzol-Petroläther umkrystallisierten Pinakons wurden mit 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden auf 115 bis 120° erhitzt. Die zuerst tiefrote Lösung hellt sich nach kurzer Zeit auf und wird schließlich hellbräunlich. Nach Verdünnen wird mit Ammoniak gefällt, der bräunlichweiße Niederschlag in Äther aufgenommen, der ätherische krystallinische Rückstand in heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und die eingedampfte Lösung mit Petroläther versetzt. Nach Absetzen eines feinkrystallinischen Bodensatzes, von welchem abgegossen wurde, krystallisieren nach längerem Stehen gut ausgebildete Drusen gelblicher glänzender Prismen, welche nach vorherigem Zusammensintern bei 232 bis 233° (unkorr.) klar geschmolzen sind. Die Abscheidung derselben Krystalle war aus den beim Umkrystallisieren des Rohpinakons nach Darstellung 2 bis 4 durch Eindampfen erhaltenen benzol-alkoholischen und chloroformalkoholischen Mutterlaugen beobachtet worden.

So hatten sich bei Darstellung 2 nach längerem Stehen der benzol-alkoholischen Mutterlaugen schön ausgebildete, stark glänzende gelbliche Prismen ausgeschieden, deren Mischungsschmelzpunkt mit obigem Körper bei 232° lag. Aus den eingeengten benzol-alkoholischen Mutterlaugen bei Darstellung 4 waren dieselben Krystalle angeschossen, welche, nochmals aus Benzol-Ligroin krystallisiert, bis $\frac{1}{2}$ cm lange, farblose, zu Drusen angeordnete Prismen (Schmelzpunkt zirka 231° nach vorheriger schwacher Bräunung und Sinterung) ergaben, deren Mischung mit obigem Körper, nach starker Zusammensinterung bei 228°, ebenfalls bei zirka 232° klar geschmolzen war.

Durch nochmalige Krystallisation aus Aceton, in welchem der Körper schwer löslich ist, konnte er farblos vom selben Schmelzpunkt erhalten werden; er löst sich im Gegensatz zum

Pinakon vollständig farblos in konzentrierter Schwefelsäure.

Die folgenden vorläufigen Analysen sind mit den aus Benzol-Ligroin erhaltenen lufttrockenen Krystallen, welche Krystallbenzol enthalten, ausgeführt, und zwar wurde für IV das bei der Pinakondarstellung 2 aus der Mutterlauge gewonnene, für I bis III das nach p. 346 durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Pinakon dargestellte Präparat verwendet.

- I. 0·1694 g 0·1184 g H₂O und 0·5006 g CO₂.
 II. 0·1729 g 0·1207 g H₂O und 0·5081 g CO₂.
 III. 0·2206 g 19·2 cm³ N (24·0°, 744·5 mm).
 IV. Gewichtsabnahme von 0·2983 g bei 95 bis 100°: 0·0403 g.

Qualitativer Nachweis von Krystallbenzol: Etwa 0·7 g wurden in einem in einer Röhre befindlichen Schiffchen unter Überleiten eines getrockneten Luftstromes auf 110 bis 120° erhitzt, wodurch die stark glänzenden Nadeln matt werden, ohne ihre Form zu ändern; vorgelegt war eine mit Nitriersäure (1 Teil konzentrierte H₂SO₄, 1 Teil konzentrierte HNO₃) beschickte, durch fließendes Wasser gekühlte Kühlschlange. Nach einigen Stunden wurde das Säuregemisch mit Wasser verdünnt, wonach der Nitrobenzolgeruch sehr deutlich zu konstatieren war, besonders intensiv nach Verdampfen des ätherischen Auszugs; mit dem aus dem gelblichen Rückstand des letzteren durch Zusatz von konzentrierter HCl und Zn, Verdünnen, Alkalischemachen, Ausäthern und Verdampfen des Auszugs erhaltenen Anilin wurde schließlich die Chlorkalkreaktion ausgeführt.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{34}H_{40}ON_4 + C_6H_6$
	I	II	III	IV	
C	80·59	79·96	—	—	80·20
H	7·82	7·81	—	—	7·74
N	—	—	9·67	—	9·38
C ₆ H ₆	—	—	—	13·51	13·04

Nach der Entstehungsweise und den Analysenresultaten dürfte also ein Pinakolin des Michler'schen Ketons vorliegen; die nähere Untersuchung dieses Körpers, welche aus Materialmangel bisher nicht durchgeführt wurde, sei vorbehalten. — Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Körper von der aus dem Hydrol erhaltenen Base vom Schmelzpunkt 212 bis 213° verschieden ist; erwähnt sei noch, daß seine essigsäure Lösung, mit PbO₂ versetzt, nach Auftreten einer schwach braungrünen Verfärbung hellbräunlich und durchsichtig bleibt (vgl. dagegen

den unter gleichen Bedingungen ausgeführten Parallelversuch mit der Leukobase p. 341). —

Die oben gegebene Konstitution des Pinakons wird durch die glatt erfolgende Spaltung mit alkoholischem Kali, bei welcher Tetramethyldiamidodiphenylketon und -hydrol entstehen, bestätigt.

Spaltung des Pinakons mit alkoholischem Kali.

1·5 g wurden mit 150 cm^3 zehnpromzigem alkoholischen Kali 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Pinakon löst sich schon nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Die filtrierte Lösung wurde eingeengt, mit viel Wasser gefällt und der krystallinische Niederschlag filtriert; letzterer, auf dem Filter sorgfältig mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet, wog 1·38 g.

Da Vorversuche ergeben hatten, daß das Hydrol bedeutend leichter als das Keton in Alkohol löslich ist, wurde die hydrolhaltige Fällung (dieselbe löst sich noch ziemlich stark blau in heißem Eisessig) aus Alkohol umkrystallisiert und so farblose, silberglänzende Blättchen erhalten, welche durch die folgenden Eigenschaften als Michler's Keton gekennzeichnet werden konnten:¹ 1. Schmelzpunkt 173·5 bis 175°; 2. Erwärmen mit Zn und Essigsäure: charakteristische Färbung des Hydrols; 3. überdies wurde nach der Vorschrift von Münchmeyer² das Oxim dargestellt (1 Teil Keton, 1½ Mol. salzsaures Hydroxylamin, 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure 10 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erhitzt) und mit dem aus reinem Michler'schen Keton bereiteten verglichen. Die alkoholische Lösung scheidet gut ausgebildete makroskopische Krystalle aus, welche aus Alkohol-Ligroin (ebenso wie das aus dem Keton dargestellte Präparat) umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt genau gleichzeitig bei 231 bis 233° unter Zersetzung.

¹ Eine Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt, weil die Unterschiede in den Prozentgehalten gegenüber dem Pinakon sehr gering, sämtlich unter 0·4% sind.

² Ber., 19, 1845; 20, 228 (1887).

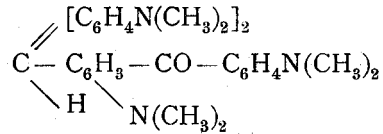
Das verdünnt alkoholische Filtrat der obigen Fällung mit Wasser wurde auf ein kleines Volum eingedampft und schied eine geringe Menge eines bräunlichgelben krystallinischen Niederschlages aus, der sich als das in Alkohol viel leichter lösliche Hydrol erwies: 1. Aus Benzol-Ligroin krystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 99 bis 101°; 2. Eisessig löste schon in der Kälte mit intensiv blauer Farbe; 3. einprozentige ätherische Pikrinsäurelösung, mit der ätherischen Lösung der Base vermischt, gab sofort den charakteristischen malachitgrünen, aus mikroskopischen (in der Aufsicht dunkelvioletten) Nadelchen bestehenden Niederschlag des von Natanson und Müller¹ beschriebenen Pikrats.

Natriumamalgam reduziert das Pinakon in alkoholischer Suspension zu Hydrol: 1 Teil Pinakon wurde in der etwa 500fachen Menge Alkohol aufgeschwemmt und mit 100 Teilen dreiprozentigem Natriumamalgam zirka 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Schon nach einer Viertelstunde erfolgt vollständige Lösung unter Gelbfärbung. Durch Versetzen der stark eingedampften alkoholischen Lösung mit viel Wasser fällt ein aus unregelmäßigen Nadeln bestehender Niederschlag vom Schmelzpunkt 97 bis 100°, welcher in Essigsäure schon in der Kälte intensiv blau, in konzentrierter Schwefelsäure (wie das Hydrol) mit stark gelber Farbe löslich ist. Weiter wurde das oben beschriebene charakteristische Pikrat des Hydrols dargestellt.

Zusammenfassung.

Die Angabe in der Literatur, daß aus Tetramethyldiamidobenzhydrol durch verdünnte Mineralsäuren Leukokrystallviolett entsteht, wurde bestätigt. Dagegen bewirkt überschüssige konzentrierte Schwefelsäure unter den angeführten Versuchsbedingungen zunächst die Bildung von Michler's Keton, welches sich mit unverändertem Hydrol zu einer bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff gebenden Leukobase der Triphenylmethanreihe von der Formel

¹ Ber., 22, 1875 (1889).



kondensiert. — Das Pinakon des Tetramethyldiamidobenzophenons wurde durch Reduktion des letzteren mit Zink in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung sowie durch elektrolitische Reduktion dargestellt und seine Konstitution durch Spaltung in Keton und Hydrol mittels alkoholischen Kalis nachgewiesen.

Es ist mir schließlich eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G. v. Georgievics für vielfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.