

# Über das Oktomethyltetramino- $\beta$ -benzpinakolin und dessen umgekehrte Pinakolinumlagerung

von

S. Fischl.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

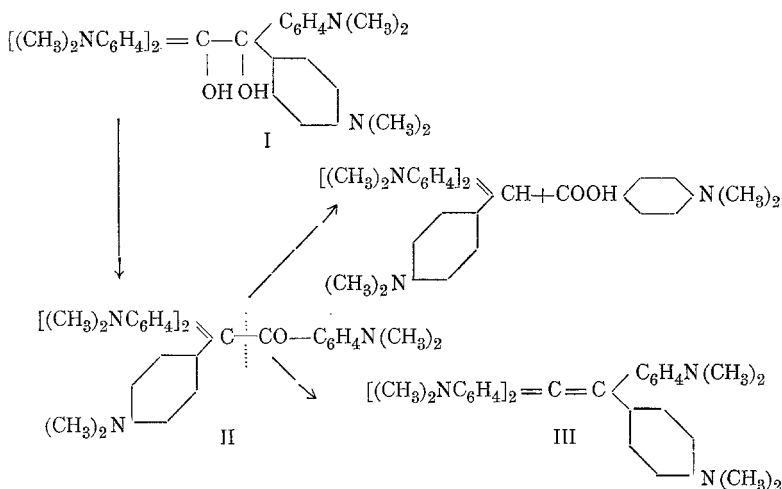
Vor kurzem<sup>1</sup> wurde über die Bildung eines Pinakolins  $C_{34}H_{40}ON_4$  aus dem Oktomethyltetramino-tetraphenyläthandiol (I) (Pinakon des Michler'schen Ketons) durch Schwefelsäure berichtet, dessen nähere Untersuchung nun nach Verbesserung der Darstellungsmethoden durchgeführt wurde. Die Umlagerung zum Pinakolin erfolgt hier mit bemerkenswerter Leichtigkeit<sup>2</sup> schon beim Erhitzen in benzolalkoholischer Lösung durch Zusatz sehr geringer Mengen verdünnter Säuren. Die Base erwies sich als  $\beta$ -Pinakolin (II), da sie durch siedendes amyalkoholisches Kali fast quantitativ in Hexamethyltri-*p*-aminotriphenylmethan und *p*-Dimethylaminobenzoessäure gespalten wird. Hierdurch ist, wie dies schon von Montagne<sup>3</sup> für *p*-halogensubstituierte Benz-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 346 (1913).

<sup>2</sup> Bei di-*p*-substituierten symmetrischen Benzpinakonen ist nach Montagne (Rec. des trav. chim., 26, 253 [1907], 29, 150 [1910]) die Wanderungsleichtigkeit von 4-Chlorphenyl und 4-Bromphenyl kleiner, nach Acree (Amer. Chem. Journ., 33, 180 [1905]) von *p*-Tolyl größer als die der Phenylgruppe; siehe auch die Zusammenstellung von H. Meerwein, Ann., 396, 200 (1913).

<sup>3</sup> Montagne, Rec., 24, 105 (1905); 26, 253 (1907), 29, 150 (1910); Elbs, Journ. prakt. Chem., 35, 465 (*p*-Xylylphenyl- $\beta$ -pinakolin); Acree (l. c.) (*p*-Tolylphenyl- $\beta$ -pinakolin).

pinakone gezeigt wurde, auch bei einem alkamidierten Benzpinakon der Nachweis erbracht, daß nach der Pinakolinumlagerung die neue Bindung des wandernden aromatischen Kerns an derselben Stelle wie früher, also in *p*- zur Alkylamino-gruppe stattgefunden hat:



Wie bereits Montagne hervorhob, wird dadurch die Theorie der intermediären Trimethylderivate,<sup>1</sup> wenigstens in ihrer Übertragung auf die Umlagerung der Benzpinakone, hinfällig.

Durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure geht das  $\beta$ -Pinakolin II in eine in schönen grünlichgelben Prismen krystallisierende Base über, welche sich mit Sicherheit als Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen (III) erwies. Diese Base ließ sich nämlich mit dem Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen identifizieren, welches nach Willstätter und Goldmann aus dem Michler'schen Keton erhältlich ist<sup>2</sup> und das

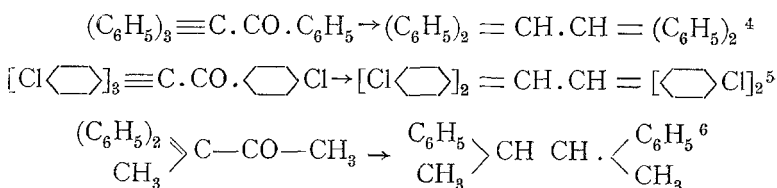
<sup>1</sup> Siehe z. B. J. U. Nef, *Ann.*, 318, 37; Zelinsky und Zelikow, *Berl. Ber.*, 34, 3249 (1901).

<sup>2</sup> Willstätter und Goldmann, *Berl. Ber.*, 39, 3765 (1906); dasselbe ist auch mit dem von Gattermann, *Berl. Ber.*, 28, 2869 (1895) aus dem Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Kupfer synthetisierten identisch, besitzt also ohne Zweifel die Formel III.

auch aus dem Pinakon I durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt wurde.

Zur Charakterisierung des Oktomethyltetraminotetraphenyläthylens wurde weiterhin die nach Willstätter und Goldmann erhaltene, sowie die aus dem  $\beta$ -Pinakolin entstandene Verbindung mit Natrium und Amylalkohol reduziert und der gleiche Körper, das Oktomethyltetraminotetraphenyläthan, gewonnen; das  $\beta$ -Pinakolin liefert bei derselben Behandlung Leukokrystallviolett.

In der Umwandlung des unsymmetrischen Pinakolins II in das symmetrische Äthylen III liegt demnach ein Fall der verhältnismäßig wenig studierten, sogenannten umgekehrten Pinakolinumlagerung<sup>1</sup> vor, bei welcher durch Reduktion aus Derivaten des zweifellos asymmetrischen  $\beta$ -Benzpinakolins<sup>2</sup> (wohl unter intermediärer Bildung des entsprechenden Benzpinakolinalkohols<sup>3</sup>) durch Phenylwanderung Tetraphenyläthylen-, beziehungsweise durch weitergehende Reduktion symmetrische Tetraphenyläthanderivate entstehen:



<sup>1</sup> H. Biltz und Seydel, Berl. Ber., 46, 138 (1913).

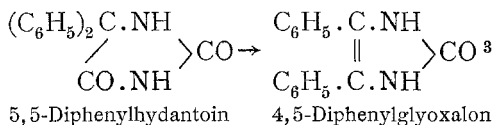
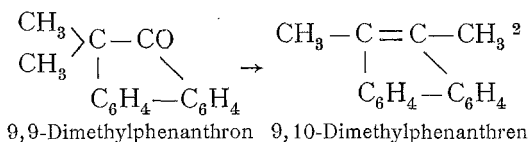
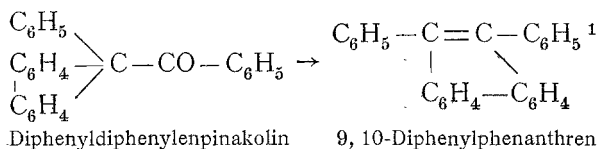
<sup>2</sup> Vgl. besonders die Synthesen des  $\beta$ -Benzpinakolins aus Triphenylessigsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid, sowie aus der  $\beta$ -Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans und Benzaldehyd von J. Schmidlin (Berl. Ber., 43, 1137 (1910); 39, 4183 (1906); siehe dagegen Wertheimer, Monatshefte für Chemie, 26, 1533 (1905).

<sup>3</sup> Der nach Delacre (Bull. Par. [3], 4, 470 [1890]) durch Säuren in Tetraphenyläthylen übergeht. Über die Dehydratation des Pinakolinalkohols zu Tetramethyläthylen siehe z. B. Delacre, Recherches sur la notion de l'indiv. chim. à propos de la const. de la pinacoline, Brüssel 1905, 212; Zelinsky und Zelikow, l. c.

<sup>4</sup> Thörner und Zincke, Berl. Ber., 11, 65 (1878); Anschütz, Ann., 235, 225 (1886); siehe auch Schmidlin, Berl. Ber., 40, 2316 (1907).

<sup>5</sup> Montagne, Centr., 1907, I, 475.

<sup>6</sup> Thörner und Zincke, Berl. Ber., 11, 1988 (1878).



Aus der Überführung des Pinakolins II in das Äthylen III ergibt sich, daß auch hier, ebenso wie bei der »normalen« Pinakolinumlagerung I→II, die Bindung des gewanderten aromatischen Kerns an der früheren Stelle (in *p*- zur Alkylaminogruppe) erfolgt ist.<sup>4</sup> —

Es sei noch folgendes bemerkt. Schoop<sup>5</sup> hatte aus Acetyltetrabromid und Dimethylanilin eine Base vom Fp. 90° erhalten, welche er als Oktomethyltetraminotetraphenyläthan ansprach. Schon der niedrige Schmelzpunkt<sup>6</sup> machte diese Auffassung zweifelhaft und die Untersuchung, besonders die Molekulargewichtsbestimmung ergab auch tatsächlich, daß der Verbindung nicht diese Formel zukommt; sie erwies sich als Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Fp. 90°), das z. B. auch von Heumann und Wiernick<sup>7</sup> bei der Einwirkung von Hexachlorkohlenstoff und Perchloräthylen auf Dimethylanilin beobachtet wurde.

<sup>1</sup> H. Klinger und Lonnes, Berl. Ber., 29, 2152 (1896); A. Werner und Grob, Berl. Ber., 37, 2887 (1904).

<sup>2</sup> Zincke und Tropp, Ann., 362, 242 (1908); H. Meerwein, Ann., 396, 200 (1913).

<sup>3</sup> H. Biltz und Seydel, Berl. Ber., 46, 138 (1913).

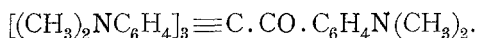
<sup>4</sup> Vgl. Montagne, Centr., 1907, I, 475.

<sup>5</sup> P. Schoop, Berl. Ber., 13, 2196 (1880).

<sup>6</sup> Fast sämtliche bisher bekannten tetrasubstituierten Tetraphenyläthan-derivate schmelzen über 200°.

<sup>7</sup> Heumann und Wiernick, Berl. Ber., 20, 2421 (1887).

## Experimentelles.

Oktomethyltetra-*p*-amino- $\beta$ -benzpinakolin<sup>1</sup>

Für die Darstellung des Oktomethyltetraminotetraphenyläthandiois<sup>2</sup> wird zweckmäßig verkupfelter Zinkstaub verwendet. 20 g Zinkstaub werden nach Straus<sup>3</sup> mit 80 cm<sup>3</sup> 20prozentiger Kupfersulfatlösung unter Turbinieren verkupfert und nach Absaugen noch feucht in kleinen Partien in die Lösung von 10 g Michler's Keton in 80 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl bei Zimmertemperatur innerhalb einer Stunde unter Rühren eingetragen. Nach Verdünnen macht man stark ammoniakalisch und erschöpft mit Chloroform. Der Rückstand der Chloroformauszüge wird im Apparat von Poupě mit Alkohol extrahiert, bis letzterer farblos abläuft; das so als schneeweißer Rückstand erhaltene Rohpinakon (Ausbeute etwa 50%) kann für die folgende Umlagerung direkt verwendet werden.

Umlagerung des Pinakons. Partien von 4 g Pinakon werden heiß in 400 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol und 2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 : 4 versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt; die Flüssigkeit wird schließlich dunkel smaragdgrün. Man neutralisiert mit alkoholischem Ammoniak, filtriert nach längerem Stehen von einer geringen krystallinischen Fällung ab, dampft das gelbe Filtrat auf etwa 50 cm<sup>3</sup> ein und versetzt mit dem gleichen Volum Petroläther. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Pinakolin in den früher (l. c.) beschriebenen, warzenförmig angeordneten Drusen prismatischer Nadeln aus (Ausbeute etwa 65 bis 75%), die am besten durch Lösen in der zehnfachen Menge Benzol und Zusatz des gleichen Volums Petroläther umkrystallisiert werden.

Die Umlagerung erfolgt in benzolalkoholischer Lösung auch durch Erhitzen mit Ameisensäure oder alkoholischer Salzsäure, sowie durch mehrtägige Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur.

Chloroplatinat des Pinakolins. Die Lösung von 2 g Pinakolin in 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge (10 cm<sup>3</sup>) 33prozentiger Platin-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 346 (1913).

<sup>2</sup> Eigenschaften und Analysen l. c.

<sup>3</sup> Straus, Ann., 342, 238.

chlorwasserstoffsäure versetzt und der orangegelbe, aus mikroskopischen, zu Rosetten angeordneten rhombenförmigen Täfelchen bestehende Niederschlag nochmals aus der zehnfachen Menge heißer HCl (1 : 1) umkrystallisiert.

- I. 0·3164 g Substanz (im Exsikkator über Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet): 0·0923 g Pt.  
 II. 0·3737 g Substanz: 0·1089 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{34}H_{40}ON_4 \cdot 2 H_2PtCl_6$
Pt . . . . .	29·17	29·14	29·09

### Spaltung des Pinakolins in Hexamethyltri-*p*-aminotriphenylmethan und *p*-Dimethylaminobenzoesäure.

Je 1 g Pinakolin wurden mit 80  $cm^3$  einer achtprozentigen Lösung von KOH in vorher über Kali destilliertem Isoamylalkohol (Siedepunkt 128 bis 132°) 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde erfolgt vollständige Lösung. Nach langsamem Erkalten ist die Flüssigkeit von zentimeterlangen, haarfeinen, zu Büscheln vereinigten farblosen Nadeln erfüllt (*A*) (bei zwei halbquantitativen Versuchen aus 0·98 g und 1 g nach Waschen und Trocknen erhalten 0·49 g und 0·5 g; berechnet 0·62 g), die nach nochmaliger Krystallisation aus Äthylalkohol glänzende violettstichige Blättchen bilden; Fp. 177 bis 178°, Mischung mit Leukokrystallviolett Fp. 176 bis 177°.<sup>1</sup>

0·1333 g Substanz (exsikkatortrocken): 0·3926 g CO<sub>2</sub>, 0·0999 g H<sub>2</sub>O.<sup>2</sup>

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{25}H_{31}N_3$
C . . . . .	80·33		80·37
H. . . . .	8·39		8·37

<sup>1</sup> Wichelhaus, Berl. Ber., 16, 2005: Fp. 176°.

<sup>2</sup> Alle Verbrennungen sind von Anfang im Sauerstoffstrom, mit vorgelegter Bleisuperoxydschicht ausgeführt.

Die Spektren der mit Chloranil in alkoholischer Lösung oxydierten Base *A* und von Leukokrystallviolett aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und Dimethylanilin waren identisch.

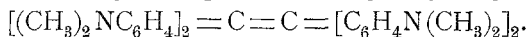
Das amyalkoholische Filtrat von *A* wurde fünfmal mit HCl 1 : 1 ausgeschüttelt, aus der salzsauren Lösung mit KOH der Rest des Leukovioletts gefällt und das eingedampfte alkalische Filtrat mit Essigsäure angesäuert; man erhält eine aus mikroskopischen Büscheln von Nadelchen bestehende Fällung (bei Versuch 1 erhalten 0·2 g, berechnet 0·27 g), welche nach Umlösen in Kalilauge, Fällern mit Essigsäure und schließliche Krystallisation aus Aceton Drusen fettglänzender, platter, farbloser Nadeln bildet. Fp. 234 bis 235°, Vergleichspräparat, nach Bischoff<sup>1</sup> dargestellt Fp. 235 bis 236°, beide nach Sintern bei 232°. Mischung Fp. 235 bis 236°.

0·1737 g Substanz (aus Aceton, bei 80° getrocknet): 0·4168 g CO<sub>2</sub>, 0·1064 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N
C .....	65·44	65·41
H .....	6·86	6·71

### Oktomethyltetra-*p*-aminotetraphenyläthylen



*a)* Aus dem Pinakon. Die Lösung von 5 g Rohpinakon in 150 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl wird mit 15 g in kleine Stücke zerschnittenem Stanniol (Merck) versetzt und hierauf 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit ist alles Zinn gelöst, die Flüssigkeit ist stark grünlichgelb und es erfolgt reichliche Abscheidung des Zinndoppelsalzes des Äthylens, das nach dem Abkühlen einen dicken Krystallbrei bildet. Man verdünnt, fällt mit Kalilauge, trocknet den grüngelben Niederschlag und extrahiert mit Benzol. Die nach dem Stehen von einer geringen weißen krystallinischen Abscheidung filtrierte benzolische Lösung gibt nach starkem Konzentrieren und Versetzen mit Petroläther eine grünlichgelbe Krystallausscheidung (etwa 3 g).

<sup>1</sup> Bischoff, Berl. Ber., 22, 341 (1889).

Durch nochmalige Krystallisation aus Benzol und Petroläther erhält man bei rascher Abscheidung Drusen feiner Prismen, durch längeres Stehen Umwandlung derselben in einzelne, gut ausgebildete, sechsseitige, grünlichgelbe Prismen mit schiefer Endfläche, wahrscheinlich monoklin (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. O. Großpietsch), welche beim Schmelzen bei 295 bis 300° (unkorr.)<sup>1</sup> Meniskusbildung zeigen, nachdem schon gegen 290° starke Sinterung und Zersetzung unter Dunkelbraunfärbung eintritt.

- I. 0·1478 g Substanz (bei 105 bis 110° getrocknet): 0·4390 g CO<sub>2</sub>,  
0·1055 g H<sub>2</sub>O.  
II. 0·1425 g Substanz: 0·4235 g CO<sub>2</sub>, 0·1024 g H<sub>2</sub>O.  
III. 0·2178 g Substanz: 21·3 cm<sup>3</sup> N (*b* = 747 mm, *t* = 15°).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub>
C .....	81·01	81·05	—	80·88
H .....	7·99	8·04	—	7·99
N .....	—	—	11·25	11·13

Das Vorliegen von Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen wird neben Schmelzpunkt und Analysen weiter auch bestätigt durch das mit den Angaben von Willstätter und Goldmann (l. c.) übereinstimmende Verhalten der Verbindung gegen Lösungs- und Oxydationsmittel (schmutzig dunkelviolette Färbung mit Eisenchlorid in Aceton u. a.). Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base fast farblos. Beim Überleiten von Sauerstoff zeigt dieselbe vor der Verbrennung eine schön moosgrüne Lumineszenz.

b) Die Darstellung aus dem Keton haben Willstätter und Goldmann beschrieben. Die Annahme derselben, daß bei der Reduktion des Ketons zum Äthylen das Pinakon als Zwischenprodukt auftritt, wird durch die Darstellung a), weiter durch folgenden Versuch bewiesen: 5 g Keton in 75 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl wurden mit 9 g Sn bei Zimmertemperatur reduziert und nur zum Schluß kurze Zeit zur Lösung des Zinns auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Fällung mit Lauge und Ausschüttelung mit Chloroform ließen sich aus der roten, schön grün fluoreszierenden Chloroformlösung durch Fällen mit Petroläther als erste Fraktion etwa 1·8 g Pinakon (seidenglänzende farblose Nadelchen, Fp. 192°, dunkelrot in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löslich) isolieren; erst durch

<sup>1</sup> Gattermann, Berl. Ber., 28, 2876 (1898): Fp. 310 bis 315°.



Erhitzen unter Rückfluß (10 g Keton in 200 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl und 30 g Sn 5 Stunden gekocht,<sup>1</sup> Ausbeute nach wie früher durchgeführter Aufarbeitung etwa 60%) verschwindet dasselbe vollständig.

Choroplatinat. C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Die Lösung des Äthylens in der siebenfachen Menge konzentrierter HCl gab mit wässriger Platinchlorwasserstoffsäure (1 : 3) versetzt, sofort eine orangegelbe Krystallfällung, aus mikroskopischen, sechsseitigen Prismen bestehend, nach nochmaliger Krystallisation aus HCl (1 : 1) prächtige orangegelbe, millimeterlange, glänzende Nadeln.

I. 0·2318 g Substanz (über KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0·0681 g Pt.

II. 0·2070 g Substanz: 0·0606 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Pt . . . . .	29·38	29·28	29·44

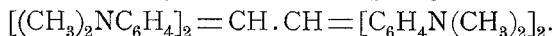
Versetzt man die konzentriert salzsaure Lösung des Äthylens mit 20prozentiger Zinnchlorürlösung in konzentrierter HCl, so entstehen fast sofort schöne Büschel farbloser Nadeln des Zinndoppelsalzes; nach einigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

Vermittels dieses schwerlöslichen Salzes läßt sich das Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen bequem sofort vom  $\beta$ -Pinakolin, aber auch von den anderen durch Reduktion aus dem Tetramethyldiaminobenzophenon entstehenden Abkömmlingen unterscheiden: je zehnprozentige Lösungen des Methans, Ketons, Hydrols, Pinakons,  $\beta$ -Pinakolins, Äthylens und des unten beschriebenen Äthans in konzentrierter HCl wurden mit dem 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen 20prozentiger Zinnchlorürlösung in konzentrierter HCl versetzt; die Lösung des Äthylens ist nach etwa 3 Minuten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, die übrigen sind auch nach Stunden noch vollkommen klar.

Amylalkoholisches Kali ist unter den für die Spaltung des  $\beta$ -Pinakolins angewendeten Versuchsbedingungen ohne Einwirkung auf das Äthylen.

<sup>1</sup> Nach einer Stunde noch deutlich positive Reaktion auf Pinakon mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Oktomethyltetraminotetraphenyläthan



Die Lösung des Äthylens in 100 Volumteilen Isoamylalkohol wird in kleinen Portionen mit der dreifachen Natriummenge versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs gelbgrün fluoreszierende Lösung scheidet unter starker Aufhellung schon in der Hitze eine dichte weiße, aus mikroskopisch feinen Nadelchen bestehende Fällung ab, welche mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und schließlich aus Xylol umkrystallisiert wurde; aus letzterem erhält man schöne, vollkommen farblose millimeterlange haarfeine glänzende Nadeln. Die Base zersetzt sich stark unter Schwarzfärbung und Sintern oberhalb  $300^\circ$ , eine Meniskusbildung ist bis gegen  $330^\circ$  (Thiele-Block) nicht zu beobachten. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Benzol, Chloroform, leichter in Pyridin,  $\text{CCl}_4$ ; zum Umkrystallisieren wird am besten Xylol oder Pseudocumol verwendet.

- I. 0·1461 g Substanz (aus Xylol, mit Alkohol gewaschen und bei 120 bis  $130^\circ$  getrocknet): 0·4339 g  $\text{CO}_2$ , 0·1095 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·1426 g Substanz: 0·4209 g  $\text{CO}_2$ , 0·1061 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4$
C .....	80·99	80·50	80·56
H .....	8·39	8·33	8·36

Bei der Verbrennung zeigt sich nicht die beim Äthylen beobachtete Lumineszenzerscheinung.

Chloroplatinat.  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure 1 : 3 zur konzentrierten salzsauren Lösung des Äthans erhält man sofort eine aus mikroskopischen strahlig angeordneten Prismen bestehende orangegelbe Krystallfällung, welche aus  $\text{HCl}$  1 : 1 umkrystallisiert wurde.

0·2227 g Substanz (über  $\text{KOH}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet): 0·0651 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{PtCl}_6$
Pt .....	29·23	29·39

## Über das vermeintliche Oktomethyltetraminotetraphenyläthan von Schoop.<sup>1</sup>

Nach den Angaben dieses Autors entsteht durch Kondensation von Dimethylanilin und Acetyltetrabromid eine bei 90° schmelzende, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Base, deren Analyse, sowie die des Platindoppelsalzes und Pikrats auf die obige Formel gut stimmende Werte lieferten. Die Base mit den angeführten Eigenschaften wurde auch bei Wiederholung des Versuches von mir erhalten.

48·4 g Dimethylanilin (Merck, monofrei) und 34·6 g Acetyltetrabromid (Kahlb.) wurden 90 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Verarbeitung erfolgte nach Schoop mit dem Unterschied,<sup>2</sup> daß aus dem nach Wasserdampfdestillation, Ausschütteln mit Äther und Verdampfen des letzteren erhaltenen Reaktionsprodukt nicht durch Destillation, sondern durch Stehenlassen über Eis die Trennung der krystallisierenden Base von harzigen Nebenprodukten vorgenommen wurde. Die Base wurde nach dem Aufstreichen der halbfesten Masse auf Ton durch Umlösen und Füllen mit Alkali und durch dreimalige abwechselnde Krystallisation aus Methylalkohol und Petroläther in sehr geringer Ausbeute rein erhalten.

Sie bildet aus Methylalkohol farblose atlasglänzende Drusen und erwies sich als Tetramethyldiaminodiphenylmethan: 1. sie schmolz bei derselben Temperatur wie ein gleichzeitig geprüftes Präparat von Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Fp. 89 bis 90°) und erniedrigte durch Mischung dessen Schmelzpunkt nicht; 2. eine Analyse konnte wegen der zu geringen Differenzen der Prozentgehalte der freien Base, des Platinsalzes und Pikrats vom Methan, beziehungsweise Äthan (welche 0·4% nicht erreichen) keine Entscheidung herbeiführen; diese ließ sich aber leicht durch die von Schoop nicht durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung erbringen:

0·3191 g Substanz in 18·34 g Benzol gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0·376°.

	Gefunden	Berechnet für	
M. ....	231	$C_{17}H_{22}N_2$	$C_{34}H_{42}N_4$
		254	506

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Vgl. auch Heumann und Wiernick, Berl. Ber., 20, 909 (1887).

### Reduktion des Oktomethyltetramino- $\beta$ -benzpinakolins unter Umlagerung zum Oktomethyltetraminotetraphenyläthylen.

Partien von 2 g Pinakolin wurden zu 8 g nach Clemmensen<sup>1</sup> mit 16 cm<sup>3</sup> fünfprozentiger Sublimatlösung amalgamiertem, noch feuchtem Zinkstaub gegeben, 32 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl unter Kühlung in kleinen Anteilen zugesetzt und hierauf 6<sup>h</sup> am Rückflußkühler gekocht. Durch Fällen mit Ammoniak erhält man einen stark grünstichig gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen mit Benzol extrahiert wurde; die intensiv gelbe benzolische Lösung gibt nach Eindampfen und Versetzen mit Petroläther Büschel schöner Nadeln. Bei der Umkrystallisation aus Benzol-Petroläther wurden wie früher beim Äthylen zunächst glitzernde Drusen feiner Prismen erhalten, welche sich durch längeres Stehen in die charakteristischen derben grünlichgelben sechsseitigen schiefen Prismen verwandeln. Beim Schmelzen tritt gleichzeitig mit dem aus dem Pinakon erhaltenen Äthylen und der Mischung mit demselben, je nach der Raschheit des Erhitzens nach vorherigem starken Sintern bei 295 bis 300° Meniskusbildung auf.

0·1435 g Substanz (bei 105° getrocknet): 0·4276 g CO<sub>2</sub>, 0·1033 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub>
C.....	81·27	80·88
H.....	8·05	7·99

Bei der Verbrennung wurde wieder vor dem Schmelzen die intensiv moosgrüne Lumineszenz beobachtet.

Das Reduktionsprodukt zeigt bei der nach den früheren Angaben ausgeführten Zinnchlorürreaktion nach einigen Minuten dicke Krystallfällung, während bei einem Parallel-

<sup>1</sup> Clemmensen, Berl. Ber., 46, 1837 (1913), 47, 51, 681 (1914). Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurden, da nach G. Goldschmiedt (Monatshefte für Chemie, 27, 859 [1906]) aus Michler's Keton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure nach 20 Stunden 24% der CH<sub>3</sub>-Gruppen abgespalten werden, als Reduktionsmittel nicht versucht.

versuch mit  $\beta$ -Pinakolin die salzsaure, mit Zinnchlorür versetzte Lösung desselben nach mehreren Tagen noch vollkommen klar war.

Ammonpersulfat in konzentriert schwefelsaurer Lösung erzeugt (ebenso wie beim Äthylen) sofort die intensiv blutrote Färbung, welche das Pinakon mit konzentrierter Schwefelsäure annimmt.

Durch Natrium und Amylalkohol erhält man unter den früher beschriebenen Versuchsbedingungen in fast quantitativer Ausbeute die feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadelchen des Äthans, während  $\beta$ -Pinakolin, wie ein Parallelversuch zeigte, hierbei in Leukokrystallviolett gespalten wird. —

Es sei noch angeführt, daß mit amalgamiertem Zink das Tetramethyldiaminobenzophenon in salzsaurer Lösung direkt zum Methan reduzierbar ist, was bisher auf direktem Wege nur durch Glühen mit Zinkstaub<sup>1</sup> gelang;<sup>2</sup> die Reduktion wurde mit dem dreifachen Gewicht von wie früher amalgamiertem Zink in der zwölffachen Menge konzentrierter HCl durch sechsständiges Kochen ausgeführt. Der mit Ammoniak aus der fast farblosen Lösung erhaltene Niederschlag bildet nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol glänzende, farblose Blätter vom Fp. 90 bis 91°, Mischung 89 bis 91°. Eisessig löst farblos; Spektrum der mit Chloranil oxydierten und mit Essigsäure versetzten alkoholischen Lösung identisch mit dem von ebenso behandeltem Tetramethyldiaminodiphenylmethan.

0·1580 g Substanz (bei etwa 70° getrocknet): 0·4628 g CO<sub>2</sub>, 0·1241 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>
C .....	79·89	80·25
H .....	8·79	8·72

<sup>1</sup> Natanson und Müller, Berl. Ber., 22, 1875 (1889).

<sup>2</sup> Während durch Natrium und Amylalkohol die von Klages und Allendorff (B., 31, 998 [1898]) untersuchten Ketone der Benzophenonreihe sonst sämtlich in Methane überführbar sind, bleibt die Reduktion des Tetramethyl- und Tetraäthyldiaminobenzophenons beim Carbinol stehen.

Bildung des Methans aus dem Hydrazon, beziehungsweise Ketazin des Michler'schen Ketons: L. Wolff, Ann., 394, 86; Staudinger und Kupfer, Berl. Ber., 44, 2211 (1911).