Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe
und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen;

von

Fritz Reitzenstein und Walther Schwerdt.

Reitzenstein und Runge¹⁾ haben systematisch den Einfluß von Nitrogruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Amidogruppen auf die Nuance von Triphenylmethanfarbstoffen geprüft.

Wir vervollständigten diese Untersuchungen und zogen außerdem noch die Chlor- und Sulfogruppe in den Kreis der Betrachtung. Zum weiteren Ausbau der Arbeit von Reitzenstein und Rothschild²⁾ wurden von uns sodann die neu erhaltenen Leukoverbindungen mit Dinitrophenylpyridinchlorid kombiniert und durch die Zusammenkettung zweier Triphenylmethanreste durch den Glutaconaldehydest die Verstärkung der Farbintensität einerseits und der Einfluß der Nitro-, Chlor- und Sulfogruppe andererseits festgelegt.

Der chemischen Untersuchung der neugewonnenen Verbindungen gliederten wir ihre spektroskopische Untersuchung an.

Der Vorgang der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit einem der erwähnten Toluidine läßt sich nach folgender Gleichung formulieren:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 80.

²⁾ Das. 73, 192.

unter Zugrundelegung der von Noelting¹⁾ gegebenen Deutung, wonach bei besetzter Parastellung im Amin die Amidogruppe in Orthostellung (Salzsäurekondensation) oder in Meta-stellung zum Fundamentalkohlenstoff tritt (Schwefelsäurekondensation).

Bezüglich des Ergebnisses der Nitrogruppen ist folgendes zu konstatieren gewesen, wobei unter A die Kondensationsprodukte verstanden werden sollen, welche Tetramethyldiamidobenzhydrol, während unter B diejenigen gemeint sind, welche Tetramethyldiamidoditolylhydrol als eine Komponente und die betreffenden Amine als andere enthalten.

A.

1. Bei orthoständiger Nitrogruppe wird der Ton von Dunkelgrün resp. Blau nach Hellgrün verschoben. Es findet also eine Schwächung der Farbe statt, was mit den Ergebnissen von Reitzenstein und Runge übereinstimmt.²⁾ [Tab. II, 1, 2.]

2. Bei metaständiger Nitrogruppe erfährt der Farbstoff eine Verstärkung. [Tab. II, 3, 4.]

3. Farbstoffe mit paraständiger Nitrogruppe wurden schon von Reitzenstein und Runge³⁾ beschrieben.

Die Wirkung, welche der Eintritt von Chlor in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoffatom in Farbstoffen der Malachitgrünreihe auf die tinktoriellen Eigenschaften derselben

¹⁾ Noelting, Ber. 22, 2580.

²⁾ Der Dissertation von Walter Schwerdt (Würzburg 1907) sind mehrere Farbtafeln beigegeben, auf welche hier verwiesen sei. Die Angaben in eckiger Klammer beziehen sich auf diese Farbtafeln.

³⁾ Dies. Journ. [2] 71, 80.

ausübt, wurde zuerst beim Setoglaucin und Setocyanin¹⁾ dargestellt und in vielen anderen Fällen bestätigt.²⁾

Ein weiteres treffliches Beispiel ist das Guineagrün B bzw. Nachtgrün 2 B³⁾.

Das Chlor in Orthostellung zieht den Farbton auffallend stark nach Blau. Chlor in Parastellung liefert ein gelbstichiges Grün⁴⁾.

Ein zu einem orthoständigem Chlor hinzutretendes meta-ständiges scheint den Einfluß des Orthochloratoms nicht mehr besonders zu verstärken⁵⁾.

Aug. Kaeswurm⁶⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß der Einfluß substituierender Gruppen oder Atome in Triphenylmethanfarbstoffen weit mehr von ihrer relativen Stellung zum bindenden Methankohlenstoff, als ihrer chemischen Natur abhängig ist.

Verfolgen wir nunmehr den Einfluß des Chlors auf die Farbnuance der neugewonnenen Verbindungen.

1. Chlor in Orthostellung: das stumpfe Blau wird in ein reineres und intensiveres verwandelt. [Tab. I, 1, 2.]

2. Chlor in Metastellung verstärkt die Nuance und macht den Farbton klarer. [Tab. I, 3, 4, 5, 6.]

3. Chlor in Parastellung macht den Farbton ebenfalls tiefer und klarer. [Tab. I, 7, 8.]

Eine in das Malachitgrün in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoffatom eingeführte Sulfogruppe zieht ähnlich wie Chlor den Ton nach Blau.⁷⁾ In Meta- und Parastellung dagegen ist kein besonderer Einfluß wahrzunehmen.⁸⁾

Mit Toluolsulfosäuren hergestellte Farbstoffe der Malachit-

¹⁾ D. R. P. 94126. (Friedländer, Fortschritte der Teerfarb-fabrikation IV, 189).

²⁾ D. R. P. 90771. (Friedländer IV, 194). D. R. P. 88338 (Friedländer IV, 193). D. R. P. 25827 (Friedländer I, 42).

³⁾ G. Schultz, Tabellar. Übersicht künstl. organ. Farbstoffe 1902, Nr. 409 u. 414.

⁴⁾ Aug. Kaeswurm, Ber. 19, 742.

⁵⁾ H. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, III. Aufl., S. 140.

⁶⁾ Aug. Kaesmann, Ber. 19, 742.

⁷⁾ Friedländer IV, 213; Ber. 13, 2226.

⁸⁾ D. R. P. Nr. 87176.

grünreihe sind technisch wertlos. Dagegen bewirkt eine Toluoldisulfosäure ein starkes Hinüberziehen des Tones nach Blau.¹⁾

Bezüglich der Sulfogruppe ergaben sich folgende Resultate:

1. In Orthostellung findet eine bedeutende Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen desselben nach Grün statt. [Tab. III, 1.]

2. In Metastellung ist ebenfalls eine Schwächung der Nuance zu erkennen. [Tab. III, 3.]

3. In Parastellung dagegen fällt eine bedeutende Kräftigung der Nuance auf. [Tab. III, 4.]

Die sulfurierten Farbstoffe stehen also auch hier, wie in vielen anderen Fällen, den ursprünglichen an Farbkraft nach.

B.

Sämtliche Farbbasen zeigen ein viel weniger ausgeprägtes Färbevermögen, als die mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (A) erzeugten.

Schon die Lösungen der Basen in Wasser zeigen eine nur schwach blaugrüne bzw. bräunliche Färbung, die dann wenig charakteristische Ausfärbungen geben. Diese Befunde stehen im Einklang mit denen von Reitzenstein und Runge.²⁾

Der Einfluß, den in diesen Beispielen die Chlor-, Nitro- und Sulfogruppen ausüben, läßt sich wegen der schlechten Farbstoffeigenschaften der betreffenden Verbindungen nicht verfolgen.

Die Untersuchung des Einflusses, welchen Nitro-, Chlor- und Sulfogruppen auf die Nuance von einfachen Triphenylmethanfarbstoffen haben, dehnten wir nunmehr auf zwei solche durch den Glutaconaldehydest (fünfgliedrige Kohlenstoffkette) verknüpfte Triphenylmethanfarbstoffe aus.

¹⁾ Friedländer VI, 260.

²⁾ Dies. Journ. [2] 71, 89.

Beim Versuch, die Leukobasen aus den Hydrolen und den Chlor-, Nitro-¹⁾ und Sulfotoluidinen mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu kombinieren, ergab sich nur für die Chlortoluidine die Fähigkeit, Dianilide zu liefern.

Reitzenstein und Rothschild²⁾ wiesen bereits darauf hin, daß die Verkuppelung zweier Triphenylmethanfarbstoffe durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette eine Verstärkung der Farbnuance im Gefolge hat.

Wir kamen zum gleichen Ergebnis. [Tab. Ib verglichen mit Tab. IV b.] Im Speziellen machte sich bei den neuhergestellten Körpern noch der Einfluß des Chlors in den verschiedenen Stellungen bemerklich, indem unverkennbar bei ortho-, meta- und paraständigem Chlor eine Vertiefung des Farbtons und eine klarere Nuance auftritt. [Tab. IV a und b.]

Die Verkuppelung zweier Triphenylmethankerne durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette brachte uns auf den Gedanken, zu untersuchen, wie die Intensität der Farblösung sich ändert, wenn die Kohlenstoffbrücke nur aus drei Kohlenstoffatomen besteht:

¹⁾ Nach einer Beobachtung von Zincke reagieren auch die drei Nitraniline nicht mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Zincke, Ann. Chem. 330, 333.

²⁾ Dies. Journ. [2] 73, 193.

Realisiert werden konnte dieser Gedanke in Hinsicht auf eine von Claisen¹⁾ angegebene Reaktion, nach welcher durch Einwirkung von Anilin auf Propargylaldehyd das Dianilid des β -Oxy-Acroleins erhalten wurde.

Nachdem Herr Geheimrat Prof. Dr. Claisen so liebenswürdig war, sein Einverständnis zu erklären, wofür wir auch an dieser Stelle nochmals bestens danken, untersuchten wir, ob sich die Reaktion auch auf Leukobasen²⁾ ausdehnen lasse. Dies ist in der Tat der Fall; wir gelangten so zu Verbindungen, deren Entstehung sich folgendermaßen formulieren läßt:

¹⁾ Claisen, Ber. 36, 3667.

²⁾ Die Herren Breuning und Bönitsch sind zur Zeit mit der weiteren Verfolgung dieser Reaktion auf Leukobasen beschäftigt. R.

Die Ausfärbung auf tannierte Baumwolle liefert ein Zeisiggrün. Der die fünfgliedrige Kette auszeichnende blaue Ton ist vollständig zu Verlust gegangen. [Tab. VII, 2, 3.]

Die Beobachtungen von Absorptionsspektren verschiedener Farbstofflösungen sind zahlreich. Jedoch wurden sie mit Spektroskopen ohne Meßvorrichtung durchgeführt, resp. als solche wurde eine willkürliche Skala angewandt; auch blieb oft die Konzentration der Lösung bzw. die Dicke der beobachteten Schicht unberücksichtigt, wodurch viele Arbeiten an Bedeutung verloren.

Erst H. Krüss hat zur Bezeichnung der Absorptionsspektren die Wellenlängen des Lichtes und ein sogenanntes Dunkelheitsmaximum der Absorptionsstreifen eingeführt, welche unter Mitberücksichtigung der sogenannten Grenzverdünnung ein exaktes Messen gestatten.

In konzentrierten Lösungen nämlich sieht man gewöhnlich nur einen starken Absorptionsstreifen, welcher sich je nach der Konzentration der Lösung oft fast über das ganze Spektrum ausdehnt. Verdünnt man nun allmählich, so nimmt in demselben Maße die Absorption ab und gestaltet sich zu einem oder mehreren ausgeprägten Absorptionsstreifen.

In konzentrierten Lösungen fließen natürlich, wenn das Absorptionsspektrum aus mehreren Streifen besteht, die Absorptionsstreifen zu einem starken, breiten Streif zusammen. Solche Spektren haben gar keine Bedeutung, weil sie keinen Schluß über die Form und richtige Lage der Streifen gestatten. Um sich ein wahres Bild von dem Spektrum des betreffenden Farbstoffes zu machen, muß man allmählich so

weit verdünnen, bis der resp. die Streifen scharf auftreten, durch weitere Verdünnung jedoch zu verblassen anfangen. In diesem Moment zeigt sich erst ein charakteristisches Bild des Spektrums.

Diesen Punkt nennt man Grenzverdünnung.¹⁾ Unter „Dunkelheitsmaximum“ versteht man die dunkelste Stelle dieses auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Streifens.

J. Formánek hat unter Zugrundelegung dieser Definitionen sehr viele Farbstoffe untersucht und dabei nachgewiesen, daß zwei Farbstoffgruppen, welche verschiedene Konstitution besitzen, auch verschiedene Absorptionsspektren aufweisen.

Es stellte sich heraus, daß die Zahl der Formen der Absorptionsstreifen beschränkt ist. Es gibt ungefähr zwölf verschiedene Formen, die bei allen bisher untersuchten Farbstoffen wiederkehren. Wurden scheinbar andre Formen beobachtet, so hat sich stets herausgestellt, das Gemische vorlagen.

Man kann also stets erkennen, ob ein Gemisch vorliegt oder ein reiner Farbstoff. In unserem Falle, wo es sich um Triphenylmethanfarbstoffe handelt, tritt ein einziger Streifen auf mit einem Schatten rechts.

Dieses Verhalten zeigen alle von uns untersuchten Körper. Unterschiede, die bei unseren durchaus ähnlich gebauten Körpern vorhanden sind, können, da die Form überall die gleiche ist, sich nur durch die Lage der Streifen kenntlich machen.²⁾ Dies ist tatsächlich der Fall.

Bei Betrachtung der beigegebenen Kurvenbilder kann man eine Verschiedenheit in der gegenseitigen Lage wahrnehmen.

So sicher man total verschiedene Klassen von Farbstoffen erkennen kann, ist es bisher noch nicht möglich, aus der Lage der Absorptionsstreifen bei Isomeren auf die Stellung der einzelnen Gruppen mit Sicherheit zu schließen.

Hierzu ist vorerst die völlige Aufklärung der Grundkörper erforderlich, d. h. es sind Beziehungen zu finden zwischen der

¹⁾ Formánek, Qualitative Spektralanalyse, S. 251 (1905).

²⁾ Formánek, Spektralanalyse, S. 225.

Stellung der Gruppen im Molekül und der Lage der Absorptionsspektren.¹⁾

Eines läßt sich auch jetzt schon sagen, das nämlich, daß man es mit identischen Farbstoffen zu tun hat, wenn die Absorptionsstreifen sich decken. Diese Tatsache wurde in zwei Fällen nutzbringend verwertet, indem festgestellt wurde, daß die Kondensation von Hydrol mit Parachlororthotolidin in Salzsäure und Schwefelsäure in demselben Sinne verlaufen sein muß.

Außer der gleichen Färbung gibt die Spektralanalyse folgenden Aufschluß²⁾:

Absorptionsstreifen bei³⁾

$$\lambda = 617,50$$

$$\lambda = 617,64.$$

Für die zugehörigen Dianilide ergab sich:

$$\lambda = 514,20$$

$$\lambda = 514,20.$$

¹⁾ Eine eingehende Untersuchung darüber nehmen Formánek und Reitzenstein z. Z. vor, über deren Ergebnisse sie später berichten werden.

²⁾ Die Untersuchungen wurden mit einem von J. Formánek empfohlenen und von der Firma Krüss in Hamburg bezogenen Spektralapparat ausgeführt.

³⁾ Immerhin wird durch die Schmelzpunktsdifferenzen bekundet, daß es sich wenigstens in einem Falle nicht um eine einheitliche Verbindung handelt.

Experimenteller Teil.**Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
und Metanitroparatoluidin in konzentrierter
Schwefelsäure.**

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₃-nitro-3₃-amido-6₃-methyltriphenylmethan.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden unter Kühlung in ca. 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Hierauf wurden 1,52 g Metanitroparatoluidin hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Kondensation, d. h. wenn kein Hydrol mehr nachweisbar war, wurde das überschüssige Toluidin, nach dem Alkalischemachen mit Natronlauge, im Dampfstrom abgetrieben, angesäuert, einige Zeit mit Tierkohle gekocht und das Filtrat in der Kälte mit Natriumacetat gefällt. Die Leukobase fiel als grünes Pulver aus. Zur Reinigung wurde wiederholt in Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat gefällt. Schließlich wurde der Körper aus Toluolligroin umkristallisiert. Schmelzp. 208°.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

**Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und
Metanitroparatoluidin in Salzsäure.**

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₃-amido-3₃-nitro-5₃-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in verdünnter Salzsäure (0,95 g) gelöst, 1,52 g Metanitroparatoluidin zugegeben und 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde mit Natronlauge übersättigt, im Dampfstrom übergetrieben, die zurück-

bleibende Base in Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Ammoniak gefällt. Es wurde ein gelblicher Körper erhalten. Das Produkt fällt bedeutend schöner aus, wenn man die Fällung unter Schütteln in kleinen Portionen bewerkstelligt; bei letzterem Verfahren resultiert ein reingelber Körper. Auf dem Filter, auf Ton und im Exsikkator nahm er indessen beim Versuch, ihn zu trocknen, schmierige Beschaffenheit an, bzw. es trat teilweise Verharzung ein. Bei einem Ansatz gelang es, durch Äther einen violetten Körper zu isolieren, doch blieben alle weiteren Versuche, letztere Verbindung wieder zu gewinnen, erfolglos. Die Kondensation in alkoholisch-salzsaurer Lösung führte zu keinem besseren Resultat.

Der Verlauf der Kondensation ist auch kein quantitativer. Der größte Teil des angewandten Nitrotoluidins (Schmelzp. 116°) wurde zurückgewonnen.

Bei einem weiteren Ansatz wurde das Kondensationsprodukt, um ein Verharzen zu vermeiden, in viel Wasser gegossen (nach dem Entfernen des Toluidins), mit Ammoniak gefällt und ohne Druck filtriert. Aber auch hier trat nach kurzer Zeit Verharzung ein.

Durch Oxydation der Leukobase in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein blauer Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metanitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₁, 2₂-methyl-2₃-nitro-3₃-amido-6₃-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation beanspruchte mehrere Tage. Die Weiterbehandlung schließt sich an die bei Tetramethyldiamido-

benzhydrol und Metanitroparatoluidin gegebene an. Die als bräunliches Pulver gefällte Leukobase wurde durch Umlösen gereinigt.

Durch Oxydation entstand ein grüner Farbstoff.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolyhydrol mit Metanitroparatoluidin in Salzsäure.

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₁, 2₂-methyl-2₃-amido-3₃-nitro-5₃-methyltriphenylmethan.

Nach 8 Stunden war die Kondensation beendet. Nach dem Übertreiben und Kochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle wurde mit Ammoniak gefällt, und die Leukobase so als gelbes Pulver erhalten, das an der Luft beim Abfiltrieren grün wurde und dabei harzige Beschaffenheit annahm. Die zähflüssige grüne Masse konnte nicht in kristallinischer Form erhalten werden.

Durch Oxydation mit Chloranil entstand ein blauer Farbstoff, der tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

Kombination der eben beschriebenen vier Leukobasen mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

In allen Fällen verlief der Versuch, eine Kondensation herbeizuführen, resultatlos.

Ebenso verliefen diejenigen Versuche negativ, die darauf ausgingen, die Kondensationsprodukte aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und:

1. Paranitroorthotoluidin in Salzsäure,
2. Paranitroorthotoluidin in Schwefelsäure,
3. Orthonitroparatoluidin in Schwefelsäure

mit Dinitrophenylpyridinchlorid zu verkuppeln. Auch die Versuche mit den übrigen Nitroleukobasen führten zu keinem anderen Ergebnis.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrometatoluidin in Schwefelsäure.

4,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-nitro-3₃-amido-5₃methyltriphenylmethan.

Die Kondensation war nach dreitägigem Erwärmen beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Leukobase in der Kälte mit Ammoniak gefällt und aus Toluolligroin (Siedep. 50°—80°) umkristallisiert. Auf diese Weise gereinigt, stellte die Substanz ein weißgraues Pulver dar.

0,1353 g Substanz ergaben 16,0 ccm N bei 16,7° und 759 mm Druck.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
N	13,85	13,70 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrometatoluidin in Salzsäure.

4,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-methyl-4₃-amido-5₃-nitrotriphenylmethan.

Das Reaktionsgemisch (2,7 g Hydrol in 0,95 g 40 prozentiger Salzsäure gelöst und 1,52 g Paranitrometatoluidin) wurde

bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt, was ca. 4 Wochen in Anspruch nahm. Die Base wurde durch Natriumacetat als grünlicher Körper gefällt, nachdem sie vorher in salzsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht war. Aus Toluolligroin ließ sie sich umkristallisieren und stellte dann ein mattgrünes Pulver dar.

0,1750 g Substanz ergaben 21,8 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_4O_2$:		Gefunden:
N	13,86	13,88 %.

Durch Oxydation entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle blau anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolyhydrol mit Paranitrometatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,2'-methyl-2,2'-nitro-3,3'-amido-5,5'-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation erforderte achtstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Durch Fällen mit Natriumacetat wurde ein bräunlicher Niederschlag gewonnen, der durch Lösen in Toluol und Fällen mit Gasolin rein erhalten wurde.

Bei der Oxydation entstand eine sehr schwach grüne Lösung, die tannierte Baumwolle mit dieser schwach hellgrünen Nuance anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paranitrometatoluidin in Salzsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₂-methyl-2₃-methyl-4₃-amido-5₃-nitrotriphenylmethan.

Die Kondensation mit den berechneten Mengen an Ausgangsmaterial war nach zwölfköigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Das Kondensationsprodukt wurde in Wasser gegossen, in einer Kältemischung abgekühlt und von festen Nebenprodukten abfiltriert. Hierauf wurde vorsichtig mit Soda, die sich am geeignetsten erwies, in geringem Überschuß die Base gefäñt. Auf diese Weise wurde dieselbe als braunes Pulver erhalten, das nach dem Trocknen mehrmals mit Petroläther ausgekocht und bei 60° getrocknet wurde.

Durch Oxydation wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-3₃-amido-5₃-chlor-6₃-methyltriphenylmethan.

Zur Beendigung der Kondensation war ein sechstägiges Erwärmen bei Wasserbadtemperatur nötig. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung die Fällung der Leukobase mit Natriumacetat vorgenommen.

Aus Toluol und Ligroin (Siedep. 50° — 80°) umkristallisiert, resultierte ein bräunliches Pulver.

- I. 0,1683 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.
 II. 0,1889 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{24}H_{28}N_4Cl$:		I.	II.
N	10,68	10,53	10,37 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand eine Farblösung, welche tannierte Baumwolle grün färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Salzsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,3-amido-4,3-chlor-5,3-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in Salzsäure eingetragen, die 0,95 g (40 %) in ca. 30 ccm Wasser enthielt und das Ganze bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt. Dies war nach Ablauf von acht Tagen der Fall. Aus der salzsauren Lösung wurde mittelst Natriumacetat die Leukobase als hellgrauer Körper gefällt, der an der Luft bald grüne Färbung annahm. Im trocknen Zustand präsentierte er sich als olivgrünes Pulver. Zur weiteren Reinigung wurde in folgender Weise verfahren. Es wurde in wäßriger schwefliger Säure gelöst und mit essigsauerm Natrium gefällt. Das so gewonnene hellgraue Pulver, das durch oberflächliche Oxydation blaßgrau wurde, ließ sich dann aus Äthylalkohol umkristallisieren. Schmelzp. 100° (unscharf).

0,0825 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.

0,1251 g Substanz gaben 0,3352 g CO₂ und 0,0815 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl:	Gefunden:
C	73,28	73,07 %
H	7,12	7,23 „
N	10,68	10,64 „

Durch Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,2'-methyl-3,3'-amido-5,5'-chlor-6,6'-methyltriphenylmethan.

2,9 g Tolyhydrol wurden in ca. 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und nach Zugabe von 1,4 g des Toluidins vier Wochen lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von Verunreinigungen bzw. festen Nebenprodukten abfiltriert und mit Ammoniak gefällt. Nach längerem Stehen entstand ein brauner Niederschlag, der durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure und Eisessig, Kochen mit Tierkohle und Fällen rein erhalten wurde.

0,1126 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 19° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{32}N_3Cl$:

Gefunden:

N 9,97

9,73 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle mattgrün färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Salzsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₂-methyl-2₃-amido-4₃-chlor-5₃-methyltriphenylmethan.

Nach 17tägigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt und die Base mit Soda als klebrige braune Masse gefällt. Alle angewandten Versuche zu einer weiteren Reinigung schlugen fehl.

Durch Oxydation der Leukobase in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde eine mattgrüne Farblösung erhalten.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

In benzolalkoholischer Lösung wurden 2 g der Leukobase mit der berechneten Menge Dinitrophenylpyridinchlorid (0,71 g) in Reaktion gebracht. Nach Zugabe des Dinitrophenylpyridinchlorids trat sogleich Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Es wurde nun noch kurze Zeit gekocht, sodann Benzol und Alkohol abgedampft. Der rote Rückstand bestand im Wesentlichen aus einem Dianilid und Dinitranilin laut folgender Gleichung:

Obiges Dianilid ist in Schwefelkohlenstoff löslich, während Dinitranilin darin unlöslich ist. Der rote Rückstand wurde daher mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und das Extraktionsmittel verdampft. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff wurde mit Alkohol aufgenommen und nach dem Filtrieren mit Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen setzte sich das zur Beurteilung der eingetretenen Reaktion wichtige Dinitranilin ab, das nach der Umkristallisation den Schmelzp. 182° zeigte. Die Leukobase selbst ließ sich aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge konnte sie rein als freie Base erhalten werden. Das reine salzsaure Dianilid stellt ein schön kristallinisches rotes Pulver vor.

I. 0,1208 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 22° und 749 mm Druck.

II. 0,1284 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 15,5° und 735 mm Druck.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}$:

Gefunden:

(freie Base)

I. II.

N

9,90

10,16

10,05 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine dunkelgrüne Farblösung, die tannierte Baumwolle mit dieser Farbe anfärbte.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthochlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Interessant ist die Tatsache, daß die einfachen Chlortoluidine und zum Teil die Leukobasen schon in der Kälte beim trockenen Zusammenbringen reagierten, indem aus den beiden weißen Komponenten ein rotes Reaktionsprodukt entstand. Die Reaktion wurde selbstverständlich stets, trotz dieser Tatsache, unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels bewirkt; in diesem Falle wurde eine äthyl-amyalkoholische Lösung angewandt. Die eingetretene Reaktion machte sich durch die Farbenveränderung der Flüssigkeit bemerklich. Es wurde dann noch 10 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten und erkalten lassen.

Als bald schied sich eine geringe Menge eines violett-schimmernden Körpers ab; das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und auf diese Weise eine zähe, grüne Masse erhalten. Der grüne Rückstand, der aus der neuen Leukobase und Dinitranilin besteht, wurde mit Schwefelkohlenstoff, in welchem Dinitranilin unlöslich ist, extrahiert, und letzteres nach seiner Isolierung und Reinigung durch den Schmelzp. 182° identifiziert. Der Rückstand vom Schwefelkohlenstoff-Auszug wurde mit Äthylalkohol aufgenommen und mit wäßriger Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit orangefarben wurde; nach längerem Stehen schieden sich orangefarbene Kristalle ab.

0,1652 g Substanz gaben 14 ccm N bei 19° und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_3$:		Gefunden:
N	9,51	9,72 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylylhydrol und Orthochlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid gegeben. Das Ganze wurde $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Sieden erhalten und darauf das Lösungsmittel verdampft.

Da das Dianilid in Schwefelkohlenstoff löslich war, wurde mit diesem Mittel aufgenommen und nach dem Verjagen desselben die Base als roter Rückstand erhalten. Derselbe wurde in salzsäurehaltigem Methylalkohol gelöst und nach dem Filtrieren mit Natronlauge als freie Base gefällt. Diese Verbindung stellte einen gelborangefarbenen Körper vor.

0,1865 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{55}H_{54}N_6Cl_2O$:		Gefunden:
N	9,39	9,53 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine Farblösung, die tannierte Baumwolle grün färbte.

0,1314 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_8Cl$:		Gefunden:
N	10,68	10,63 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde eine Farblösung erzeugt, welche tannierte Baumwolle blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydryl mit Parachlormetatoluidin in Salzsäure.

4,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-methyl-4₃-amido-5₃-chlortriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 0,95 g Salzsäure gelöst und mit 1,41 g Parachlormetatoluidin versetzt. Nach achttägigem Erwärmen auf 100° wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert und unter Eiskühlung mit Natriumacetat die Leukobase als hellgraues Pulver gefällt. Sie ließ sich aus Toluolligroin (Siedep. 50°) umkristallisieren und stellte so ein braunes Pulver vor. Die Ausbeute war indessen sehr gering. Schön kristallinisch wurde die Base erhalten durch Lösen in Toluol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels. Schmelzp. 177°. Graublaues Pulver.

0,1312 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 19° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_8Cl$:		Gefunden:
N	10,68	10,81 %.

In alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil oxydiert, entsteht ein blauer Farbstoff.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure.

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₁, 2₂-methyl-2₃-chlor-3₃-amido-5₃-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation erforderte 14 Tage. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde in der Kälte mit Natriumacetat gefällt. Das Fällungsprodukt sah grau aus, wurde aber beim Stehen schwärzlich und behielt diese Farbe auch nach mehrmaligem Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und darauf folgendem Fällern.

Tannierte Baumwolle wurde von der oxydierten Lösung nur bräunlich angefärbt.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlormetatoluidin in Salzsäure.

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₁, 2₂-methyl-2₃-methyl-4₃-amido-5₃-chlortriphenylmethan.

Auch hier waren 14 Tage zur Beendigung der Kondensation erforderlich. Durch Fällern in der Kälte konnte die Base nur teerartig erhalten werden. Durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und abermaliges Fällern wurde sie in besserer Form erhalten. Hier, wie in anderen Beispielen, erwies sich ein Lösen in kalter, wäßriger schwefeliger Säure und nachheriges Ausfällen als ein gutes Mittel, die gewünschte Verbindung rein zu erhalten.

0,1342 g Substanz gaben 12,05 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{32}N_3Cl$:

Gefunden:

N

9,97

10,09 %.

Durch Oxydation entstand ein mattgrüner Farbstoff.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in alkoholisch-benzolischer Lösung einige Zeit in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und dieser verdampft. Die hinterbleibende bräunliche, klebrige Masse, die im Wesentlichen aus dem neuen Dianilid bestand, wurde durch Aufnehmen in Methylalkohol und Fällen mit verdünnter Natronlauge in reiner Form als freie Base gewonnen. Die Base fiel als schön rotes Pulver aus. Es wurde getrocknet und dann durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von anhaftender Natronlauge befreit. Nach dem abermaligen Trocknen stellte die Verbindung ein orangerotes Pulver dar. Es sintert bei 75° und schmilzt bei 110°.

0,1420 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 16° und 761 mm Druck.

Berechnet für $C_{55}H_{59}N_6Cl_2.OH$: Gefunden:
 N 9,90 10,37 %.

Bei der Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle dunkelblau färbte.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlormetatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und mit 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol versetzt. Geschah dies in der Wärme, so trat sofort Reaktion ein, die durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen vervollständigt wurde.

Da das neue Dianilid in Schwefelkohlenstoff löslich war, wurde mit ihm aufgenommen und der Rückstand so lange ausgezogen, bis das Extraktionsmittel farblos blieb.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Teil, der größtenteils aus Dinitranilin bestand, verunreinigt durch gefärbte Körper, wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt; nach längerem Stehen schied sich Dinitranilin ab. Schmelzp. 182°.

Die Leukobase stellte nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs einen roten, glasigen Rückstand dar, aus welchem die freie Base durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Fällen mit verdünnter Natronlauge gewonnen wurde. Sie sintert bei 95° und schmilzt bei 105° (unscharf).

0,1154 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{53}H_{59}N_6Cl_2.OH$: Gefunden:
 N 9,90 10,28 %.

Tannierte Baumwolle wurde von der oxydierten Lösung dunkelblau angefärbt.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlormetatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die berechneten Mengen der Komponenten wurden zur Einwirkung gebracht. Eine deutliche Farbenänderung konnte nicht beobachtet werden. Der bräunliche Rückstand löste sich fast vollständig in Schwefelkohlenstoff. Dinitranilin konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Oxydation entstand nur eine schwach braune Lösung.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlormetatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in Benzol gelöst und hierzu 0,71 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gegeben. Nach kurzem Sieden war die Reaktion zu Ende. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgedampft, wobei ein roter Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, filtriert, und die Lösung wieder abgedampft. Das reine Dianilid stellt ein rötlich-braunes Pulver dar, das bei 85° sintert.

0,1620 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{57}H_{68}N_6Cl_2O$:

Gefunden:

N

9,29

9,40 %.

Durch Oxydation entstand eine schwachgrüne Lösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
mit Metachlorparatoluidin in Salzsäure.

4,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-amido-3₃-chlor-5₃-methyltriphenylmethan.

Nach 8 Tagen wurde die saure Lösung mit Tierkohle und etwas Zinkstaub gekocht und nach dem Filtrieren mit essigsaurem Natron in der Kälte gefällt. Die Base fiel klebrig aus und konnte durch Umlösen nicht anders erhalten werden. Dagegen ließ sie sich gut aus Alkohol umkristallisieren, in welchem sie sich mit rotvioletter Farbe löst. Der Körper sintert bei 95° und schmilzt bei 105°.

0,1233 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 15° und 744 mm Druck.

Berechnet für C ₂₄ H ₂₃ N ₃ Cl:		Gefunden:
N	10,68	10,89 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung wurde eine blaue Farblösung erzeugt.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
mit Metachlorparatoluidin in konzentrierter
Schwefelsäure.

4,4₂-Tetramethyldiamido-3₃-amido-4₃-chlor-6₃-methyltriphenylmethan.

2,7 g Hydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 1,41 g Metachlorparatoluidin zugefügt. Nach achttägigem Erwärmen bei Wasserbadtemperatur wurde die starksaure Lösung mit Ammoniak abgestumpft und schließlich mit essigsaurem Natrium gefällt. Die Leukobase fiel als blaß blaues Pulver aus. Durch Lösen in absolutem Alkohol und längeres Stehenlassen, bezw. Reiben an den Glaswänden, ließ sie sich analysenrein erhalten in Form eines blaugrauen Pulvers vom Schmelzp. 170°.

0,2355 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 16° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3Cl$:	Gefunden:
N	10,68	10,77 %.

Durch Oxydation wurde eine blaugrüne Farbstofflösung erhalten, die tannierte Baumwolle grün anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolyhydrol
mit Metachlorparatoluidin in konzentrierter
Schwefelsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₂-methyl-3₃-amido-4₃-chlor-
6₃-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation [war nach zwei Wochen beendet. Die Base wurde mit Ammoniak gefällt, dann nochmals mit Eisessig und Tierkohle behandelt.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand nur eine bräunliche Lösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol
mit Metachlorparatoluidin in Salzsäure.

4₁, 4₂-Tetramethyldiamido-2₁, 2₂-methyl-2₃-amido-3₃-chlor-
5₃-methyltriphenylmethan.

In die Lösung von 2,9 g Tolyhydrol in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure wurden 1,4 g obigen Toluidins eingetragen und das Ganze acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Es wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Tierkohle gekocht.

Die Fällung der Base wurde mit Ammoniak vorgenommen. Beim Absaugen, sowie beim Stehen an der Luft wurde sie teerartig.

Am besten gelang es noch, sie in annehmbarer Form zu erhalten, durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und etwas Zinkstaub, und darauf folgende fraktionierte Fällung mit Soda.

Die Base sieht bräunlichgelb aus und liefert bei der Oxydation eine schwach blaue Farbstofflösung.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Komponenten wurden in alkoholisch-benzolischer Lösung zusammengegeben und am Rückflußkühler bis zum Eintritt einer deutlichen Farbenänderung gekocht. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, filtriert, und die Lösung wieder verdampft. Als Rückstand blieb ein rötlicher Körper.

Fein zerrieben konnte er durch längeres Kochen zum größten Teil in Methylalkohol gelöst werden und kristallisierte daraus in gelblichen Flocken. Schmelzp. 175°. Die freie Base wurde durch Fällen der salzsauren Lösung mittelst Kalilauge gewonnen.

0,0846 g Substanz gaben 7,3 ccm N bei 16° und 761 mm Druck.

Berechnet für $C_{33}H_{59}N_6Cl_2.OH$: Gefunden:
N 9,90 10,07 %.

Die Leukobase wurde in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil oxydiert. Die Farblösung färbte tannierte Baumwolle dunkelgrün.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metachlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reaktion wurde in einer Lösung von absolutem Alkohol und Toluol bewerkstelligt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene bräunlichrote Rückstand wurde in der schon erwähnten Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt, und nach dem Verjagen desselben in Alkohol gelöst und mittelst Natronlauge die Base gefällt.

0,1145 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 17° und 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{53}H_{59}N_8Cl_2.OH$:		Gefunden:
N	9,90	10,13 %.

Die Farblösung färbte tannierte Baumwolle blau.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolyhydrol und Metachlorparatoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g obiger Base wurden in Alkohol und Toluol gelöst und mit einer alkoholischen Dinitrophenylpyridinlösung versetzt. Das entstandene braune Kondensationsprodukt wurde, wie in den anderen Fällen, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, und zuletzt durch Toluol-Ligroin gereinigt.

Durch Oxydation wurde eine schwach grünn Farblösung erhalten.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolyhydrol und Metachlorparatoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Behandlung vollzog sich wie im vorhergehenden Fall. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs resultierte die Base als braunroter Körper, der nach dem Reinigen als gelbrote Substanz erhalten wurde. Sie sintert bei 65° und schmilzt bei 95°.

0,1220 g Substanz gaben 10 ccm N bei 15° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{57}H_{67}N_8Cl_3$: Gefunden:
N 8,93 9,89 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil wurde ein blauer Farbstoff gebildet.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Parachlororthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-methyl-3₃-amido-5₃-chlortriphenylmethan.

Die Kondensation beansprucht bis zu ihrer Beendigung 14tägiges Erwärmen bei Wasserbadtemperatur. Aus der schwefelsauren Lösung wurde die Leukobase in Form eines bläulichen Pulvers erhalten, das sich aus Alkohol umkristallisieren ließ. Schmelzp. 154°.

0,0990 g Substanz gaben 9,2 ccm N bei 17° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_5Cl$: Gefunden:
N 10,68 10,44 %.

Durch Oxydation entsteht eine blaue Farbstofflösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
mit Parachlororthotoluidin in Salzsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-chlor-4₃-amido-5₃-methyltriphenyl-
methan.

Die Kondensation ist in zwei Tagen beendet. Aus der von geringen Mengen fester Produkte abfiltrierten und gekühlten Lösung wurde die Base mittelst Natriumacetat als weißer Niederschlag gefällt, der beim Abfiltrieren blaßblaue Farbe annahm. Die Base ließ sich gut aus Toluol umkristallisieren. Schmelzp. 210°.

0,1387 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

Berechnet für C₂₄H₂₈N₃Cl:
N 10,68

Gefunden:
10,48 %.

Durch Oxydation mittelst Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand eine Farblösung, die tannierte Baumwolle blau mit einem Stich ins Rötliche anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol
mit Parachlororthotoluidin in konzentrierter
Schwefelsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₃-methyl-2₃-methyl-3₃-amido-
5₃-chlortriphenylmethan.

Der Versuch war nach zwei Wochen beendet. Die neue Verbindung stellte nach der Isolierung ein bräunliches Pulver dar, das aus Toluol-Ligroin umkristallisiert wurde.

Durch Oxydation in der üblichen Weise entstand eine schwachgrüne Farbstofflösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Parachlororthotoluidin in Salzsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₂-methyl-2₃-chlor-4₃-amido-5₃-methyltriphenylmethan.

Nach einigen Tagen war die Kondensation beendet. Durch Natriumacetat entstand ein brauner Niederschlag, der jedoch stets harzig ausfiel. Es gelang schließlich, ihn analysenrein zu erhalten, indem in äußerst verdünnter alkoholisch-wäßriger Lösung mittelst Natriumacetat gefällt wurde. Die Fällung bestand aus hellgrauen Flocken; durch längeres Stehenlassen resultierte ein kristallinisches bräunliches Pulver.

0,0921 g Substanz gaben 8,0 ccm N bei 16° und 758 mm Druck.

Berechnet für C₂₆H₃₂N₃Cl:
N 9,97

Gefunden:
10,10 %.

Bei der Oxydation mit Chloranil wurde eine mattgrüne Farbstofflösung gebildet.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die berechneten Mengen Leukobase und Dinitrophenylpyridinchlorid wurden in absolut alkoholisch-benzolischer Lösung zur Reaktion gebracht, die durch kurzes Kochen vervollständigt wurde. In Schwefelkohlenstoff löste sich die Base mit intensiv roter Farbe. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb das Dianilid als roter Rückstand, aus welchem nach dem Umlösen und Reinigen mittelst Kalilauge die freie Base gewonnen wurde. Sie sintert bei 75° und schmilzt bei 105°.

0,1211 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.

Berechnet für $C_{38}H_{59}N_6Cl_2 \cdot OH$:	Gefunden:
N 9,90	10,10 %

Durch Oxydation entstand ein blauer Farbstoff.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

2 g Leukobase wurden in absolutem Alkohol und wasserfreiem Benzol gelöst und die berechnete Menge Dinitrophenylpyridinchlorid zugegeben. Beim Erwärmen trat augenblicklich Reaktion ein, die sich durch Farbumschlag der blauen Lösung in Rot kennzeichnete. Es wurde nunmehr noch $\frac{1}{4}$ Stunde unter Rückfluß gekocht und dann das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung verdunsten lassen. Der hinterbleibende rote Rückstand wurde in absolutem

Alkohol gelöst und mittelst Kalilauge die freie Base erzeugt.
Schmelzp. 184°.

0,1103 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 22° und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{63}H_{59}N_6Cl_2 \cdot OH$: Gefunden:
N 9,90 10,22 %.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Chloranil entstand eine tiefblaue Farbstofflösung, die tannierte Baumwolle dunkelblau anfärbte.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylylhydrol und Parachlororthotoluidin in Schwefelsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reaktion wurde mit den berechneten Mengen obiger Komponenten während 20 Minuten zu Ende geführt und das neue Kuppelungsprodukt in der bereits beschriebenen Weise in Gestalt der freien Base als braungelbes Pulver isoliert.

0,1426 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{57}H_{87}N_6Cl_2.OH$:		Gefunden:
N	9,10	9,34 %.

Durch Oxydation wurde eine schwach grüne Farblösung erzeugt.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Parachlororthotoluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Versuchsanordnung entsprach der in früheren Beispielen gegebenen. Es entstand ein rötlichbraunes Pulver.

0,1311 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 17° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{57}H_{87}N_6Cl_2.OH$:		Gefunden:
N	9,10	9,38 %.

Die Leukobase wurde zum Farbstoff oxydiert, der tannierte Baumwolle schwach blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Parasulfoorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₃-methyl-3₃-amido-5₃-sulfotriphenylmethan.

Bei Wasserbadtemperatur verlief die Kondensation resultatlos. Erst durch Erhitzen im Ölbad auf 150° gelang es, das Hydrol in Reaktion zu bringen.

Durch vorsichtiges Abstumpfen mit Natriumacetat wurde nach längerem Stehen die im Überschuß zugesetzte Sulfosäure zurückgewonnen.

Die Leukobase selbst wurde mit Ammoniak unter Eiskühlung als grauer Niederschlag gefällt. Aus Toluol-Gasolin konnte er rein erhalten werden. Schmelzp. 70°.

0,0904 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 21° und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3SO_3$:		Gefunden:
N	9,56	9,84 %.

Bei der Oxydation wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
mit Parasulfoorthotoluidin in Salzsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,2'-sulfo-4,4'-amido-5,5'-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation benötigte 14 Tage zur Beendigung. Die Leukobase ließ sich am besten mit konzentriertem Ammoniak als mattgrünes Pulver fällen. Wegen der Löslichkeit der Sulfosäuren muß die Fällung in möglichst konzentrierter Lösung vorgenommen werden. In den gewöhnlichen Mitteln ist die Sulfosäure schwer löslich; sie wurde durch Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln gereinigt. Schmelzp. 210°.

408 Reitzenstein u. Schwerdt: Über Beziehungen etc.

0,1509 g Substanz gaben 12,2 ccm N bei 12° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{28}N_3SO_3$:	Gefunden:
N	9,56	9,44 %.

Bei der Oxydation mit Chloranil wurde eine blaugrüne Farbstofflösung erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolyhydrol
und Parasulfoorthotoluidin in konzentrierter
Schwefelsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,2'-methyl-2,3'-amido-
5,5'-sulfo-1,1'-diphenylmethan.

Nach 14tägiger Einwirkung wurde die Leukobase mittelst Ammoniak als brauner Niederschlag gewonnen. Aus Alkohol umkristallisiert stellte der neue Körper ein hellbraunes Pulver dar.

0,0716 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 17° und 737 mm Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{33}N_3SO_3$:	Gefunden:
N	8,99	9,10 %.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolyhydrol
mit Parasulfoorthotoluidin in Salzsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,2'-methyl-2,3'-sulfo-4,3'-amido-
5,5'-methyl-1,1'-diphenylmethan.

Die berechneten Mengen Hydrol und Toluidin wurden acht Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Base wurde mit Ammoniak als grauer Niederschlag gefällt, zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht und zuletzt aus Benzol-Ligroin umkristallisiert.

0,1126 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei 17° und 751 mm Druck.

Berechnet für $C_{26}H_{33}N_5SO_3$:		Gefunden:
N	8,99	9,26 %.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
mit Orthosulfoparatoluidin in konzentrierter
Schwefelsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-3,3'-amido-5-sulfo-6-methyltriphenyl-
methan.

Einige Wochen waren zur Beendigung der Kondensation
erforderlich. Die Leukobase wurde unter Kühlung mittelst
Ammoniak als grauweißer Niederschlag gefällt und mit Toluol-
Ligroin weiter gereinigt.

Durch Oxydation in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit
Chloranil entstand eine grüne Farbstofflösung.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol
mit Orthosulfoparatoluidin in Salzsäure.

4,4'-Tetramethyldiamido-2,3-amido-4-sulfo-5-methyltriphenyl-
methan.

Nach einigen Wochen wurde unter Kühlung mit Natrium-
acetat gefällt. Die Base sintert bei 130°.

0,1172 g Substanz gaben 10,06 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3SO_3$:		Gefunden:
N	9,56	9,66 %.

Die Farbstofflösung färbte tannierte Baumwolle blau.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Schwefelsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₂-methyl-3₃-amido-5₃-sulfo-6₃-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation beanspruchte zwei Wochen. Die Base wurde mit Ammoniak als braunes Pulver gefällt und mit Toluol-Ligroin weiter gereinigt. Schmelzp. bei 140° (unschärf).

Durch Oxydation mit Chloranil wurde eine grünliche Lösung erzielt.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthosulfoparatoluidin in Salzsäure.

4₁,4₂-Tetramethyldiamido-2₁,2₂-methyl-2₃-amido-4₃-sulfo-5₃-methyltriphenylmethan.

Die Kondensation war nach drei Tagen beendet. Aus der salzsauren Lösung, welche geringe Mengen fester Neben-

produkte enthielt, von denen abfiltriert wurde, wurde unter Eiskühlung mittelst Ammoniak die Base als hellgraues Pulver gefällt. Dieselbe wurde aus Toluol-Gasolin umkristallisiert; sie schmilzt über 220°.

0,1326 g Substanz gaben 10,3 ccm N bei 20,5° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{33}N_3SO_3$:		Gefunden:
N	8,99	8,72 %.

Einwirkung von Propargyldiacetal auf 4₁,4₂-Tetramethyldiamido-3₃-amido-6₃-methyltriphenylmethan.

Der Zweck dieses Versuches war, analog den Dianiliden aus Dinitrophenylpyridinchlorid und Leukobasen obiger Konstitution, die eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette enthalten, eine solche von nur drei Kohlenstoffatomen herzustellen und die Farbnuance dieser Verbindung mit der entsprechenden aus fünf Kohlenstoffatomen zu vergleichen, sowie auch ihre spektroskopische Untersuchung gegenüber zu stellen.

Es wurden 10 g Leukobase (aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure) mit der berechneten Menge Propargylacetal (0,8 g) und 3,9 g (38prozent.) Salzsäure in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Als Kriterium für die Beendigung der Reaktion wurde das Verschwinden bezw. bedeutende Nachlassen des charakteristischen Diacetalgeruches angesehen. Die Komponenten wurden einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Reaktion beendet war. Nach längerem Stehen schied sich ein gelbgrüner Körper ab, das salzsaure Salz der gewünschten Base.

Aus dem Filtrat konnten mittelst Ammoniak noch beträchtliche Mengen der freien Base erhalten werden.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin, mittelschwer in Wasser und verdünnter Salzsäure. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig absolutem Alkohol wurde er rein erhalten. Er sintert bei 140° und schmilzt bei 170° .

0,1021 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 22° und 746 mm Druck.

0,1136 g Substanz gaben 0,3304 g CO_2 und 0,0792 g H_2O .

0,2017 g Substanz gaben 0,0352 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{OH}$:		Gefunden:
C	79,26	79,32 %
H	7,64	7,74 „
N	10,88	10,88 „

Berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{Cl}$:		Gefunden:
Cl	4,43	4,33 %

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle grasgrün färbte.

Spektroskopische Untersuchungen.

Die spektroskopische Untersuchung der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit den einzelnen Toluidinen ergab für λ die Werte: .

¹⁾ Siehe beigegebene Kurventabelle.

Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und

I. Chlortoluidine.

[Tab. I b 1]	Parachlormetatoluidin	kondensiert in	H ₂ SO ₄	λ = 614,50
[" " 2]	Parachlororthotoluidin	" "	HCl	λ = 617,50
[" " 3]	Orthochlorparatoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 632,15
[" " 4]	Metachlorparatoluidin	" "	HCl	λ = 594,60
[" " 5]	Parachlormetatoluidin	" "	HCl	λ = 611,50
[" " 6]	Parachlororthotoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 617,64
[" " 7]	Orthochlorparatoluidin	" "	HCl	λ = 613,40
[" " 8]	Metachlorparatoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 620,38

II. Nitrotoluidine.

[Tab. II b 1]	Metanitroparatoluidin	kondensiert in	H ₂ SO ₄	λ = 617,50
[" " 2]	Paranitroparatoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 661,36
[" " 3]	Metanitroparatoluidin	" "	HCl	λ = 595,38
[" " 4]	Paranitrometatoluidin	" "	HCl	λ = 602,14

III. Sulfotoluidine.

[Tab. III b 1]	Parasulfoorthotoluidin	kondensiert in	HCl	λ = 617,20
[" " 2]	Parasulfoorthotoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 632,50
[" " 3]	Orthosulfoparatoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 632,15
[" " 4]	Orthosulfoparatoluidin	" "	HCl	λ = 590,75

Für die Dianilide, welche aus Dinitrophenylpyridinchlorid und der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol nebst:

[Tab. IV b 1]	Parachlormetatoluidin	kondensiert in	H ₂ SO ₄	λ = 620,70
[" " 2]	Parachlororthotoluidin	" "	HCl	λ = 514,20
[" " 3]	Orthochlorparatoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 639,50
[" " 4]	Metachlorparatoluidin	" "	HCl	λ = 605,50
[" " 5]	Parachlormetatoluidin	" "	HCl	λ = 612,10
[" " 6]	Parachlororthotoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 514,20
[" " 7]	Orthochlorparatoluidin	" "	HCl	λ = 655,60
[" " 8]	Metachlorparatoluidin	" "	H ₂ SO ₄	λ = 640,20

gewonnen sind, ergaben sich obige Werte.

Das Dianilid mit dreigliedriger Kohlenstoffkette ergab für λ = 625,18. [Tab. VII 2.]

Zusammenfassung.

I. In einfachen Triphenylmethanfarbstoffen, deren eine Komponente

A) Tetramethyldiamidobenzhydrol ist, übt die

1. Nitrogruppe bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Amido- und Methylgruppe folgenden Einfluß aus:

- a) in Orthostellung findet Schwächung der Farbe statt.
- b) in Metastellung wird der Farbton verstärkt.

2. Chlor

- a) in Orthostellung: die Farbe wird reiner und intensiver,
- b) in Metastellung: es findet Verstärkung der Nuance statt,
- c) in Parastellung: der Farbton wird tiefer und klarer.

3. die Sulfogruppe:

- a) in Orthostellung: Schwächung des Farbtons mit Hinüberziehen nach Grün,
- b) in Metastellung: es tritt Schwächung der Nuance ein und der Farbton verliert an Klarheit,
- c) in Parastellung: Verstärkung des Farbtones.

B) Bei den mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol erzeugten Farbstoffen ist eine deutliche Schwächung des Farbtones zu erkennen, während gegenüber den unmethylierten Verbindungen ein Einfluß der Nitro-, Chlor- oder Sulfogruppe selbst wegen der schwachen Farbeigenschaften nicht mehr verfolgbar ist.

II. Werden zwei Moleküle der vorstehenden Verbindungen durch eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette verknüpft, so tritt im Ganzen eine Verstärkung der Nuance gegen die einfachen Verbindungen ein; vergleicht man sie mit den zugehörigen Grundkörpern ohne Chlor, so ist ebenfalls eine Verstärkung des Tones wahrnehmbar.

III. Verbindet man zwei Moleküle durch eine dreigliedrige Kohlenstoffkette, so verschwindet die blaue Nuance vollständig und es resultiert ein hellgrüner Farbton.

IV. Die Untersuchung sämtlicher Absorptionsspektren legte die Identität von vier Verbindungen nahe.

Kurventabelle I (Chlorhaltige Leukobasen)

Tab. I b 1

" 2

" 3

" 4

" 5

" 6

" 7

" 8

Kurventabelle II (Nitroderivate)

Tab. II b 1

" 2

" 3

" 4

Kurventabelle III (Sulfoderivate)

Tab. III b 1

" 2

" 3

" 4

Kurventabelle IV (Chlorhaltige Dianilide)

Tab. IV b 1

" 2

" 3

" 4

" 5

" 6

" 7

" 8

Kurventabelle V (Dianilid mit dreigliedriger Kohlenstoffkette)

Tab. V b 2