Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium
der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Untersuchungen
über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols;
von *Adolf Baeyer*.

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 23. März 1907.)

Die von mir im Verein mit V. Villiger im Jahre 1902 begonnenen und in acht Abhandlungen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichten Untersuchungen über das Triphenylcarbinol¹⁾ haben mich zu der Ueberzeugung gebracht, dass die vielen auf diesem Gebiete noch vorhandenen Unklarheiten nur durch eine systematische Untersuchung beseitigt werden können. Ich habe mich daher dieser, einen grossen Aufwand von Zeit und Kraft erheischenden Aufgabe unterzogen in der Hoffnung, dadurch ein sicheres Fundament für den Ausbau der wissenschaftlichen Farbstoffchemie zu gewinnen, welche trotz zahlloser Arbeiten immer noch einen wenig befriedigenden Eindruck macht.

In dieser ersten Abhandlung sollen diejenigen Derivate des Triphenylcarbinols und des Diphenylphtalids besprochen werden,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1189, 3013; **36**, 2774; **37**, 597, 2848, 3191; **38**, 569, 1156.

welche in jedem Benzolkern nur eine Oxy- oder eine Aminogruppe enthalten. Diese werden als singuläre Abkömmlinge bezeichnet. Binäre und ternäre nenne ich solche, welche zwei oder drei Substituenten in einem Benzolkern enthalten.

Bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützte mich Herr Hallensleben in gewohnter trefflicher Weise. Theilgenommen haben daran auch noch die Herren v. Bentheim und Diehl, deren Antheil an der Arbeit bei den einzelnen Kapiteln vermerkt ist.

Theoretischer Theil.

Da die Anilinfarben die wichtigsten Glieder der singulären Derivate des Triphenylcarbinols sind, haben die Chemiker schon seit langer Zeit die Bedingungen erörtert, welche erfüllt sein müssen, wenn aus dem Triphenylcarbinol ein Farbstoff entstehen soll. Ein fester Boden für diese Betrachtungen wurde aber erst gewonnen, als ich im Verein mit Löhr²⁾ und später mit Villiger³⁾ gezeigt hatte, dass das p-Aminotriphenylcarbinol zwar ein Farbsalz liefert, dass dieses aber nur orange gefärbt ist und nicht zu den eigentlichen Anilinfarben gerechnet werden kann.

In Uebereinstimmung damit fanden Bistrzycki und Herbst⁴⁾, dass das durch Wasserabspaltung aus dem p-Oxytriphenylcarbinol zu erhaltende Diphenylchinomethan, welches ich später Fuchson genannt habe, dieselbe orange Färbung besitzt.

Im Widerspruch hierzu stand nun die Angabe von v. Pechmann⁵⁾, dass das p-Oxydiphenylphtalid sich in Alkali mit violetter Farbe löst.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1621 (1890).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 597, 2848 (1904).

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2335 (1903).

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1608 (1880).

Beim Lösen dieser Substanz in Alkali können zwei Fälle eintreten, entweder wird die Lactongruppe gesprengt oder sie bleibt intact. In ersterem Falle entsteht die Carbonsäure des p-Oxytriphenylcarbinols, die Substanz kann sich daher nur entweder farblos, oder in Folge der Bildung einer Fuchsoncarbonsäure mit gelber Farbe lösen, vorausgesetzt, dass die Säuregruppe nicht auxochrom wirkt. Im zweiten Falle ist das Auftreten einer Färbung nur denkbar, wenn die Lactongruppe als Chromophor auftritt. Da nun das Oxydiphenylphtalid nach den Angaben von v. Pechmann sich mit violetter Farbe löst, so habe ich in der siebenten Mittheilung unter der Ueberschrift⁶⁾ „Carboniumisomerie bei den Phtaleinen“ gesucht es plausibel zu machen, dass die Lactongruppe als Chromophor wirkt, indem ich das Natriumsalz des Phenolphtaleins

schrieb, und annahm, dass durch den Eintritt der Natrium-atome die esterartige Lactongruppe sich in ein isomeres, betainartiges und gefärbtes Salz verwandelt.

Diese Theorie hat sich als unrichtig herausgestellt, weil die Thatsache, zu deren Erklärung sie dienen sollte, nicht richtig ist, ich habe nämlich, wie in dem experimentellen Theile auseinandergesetzt wird, gefunden, dass das Oxydiphenylphtalid sich farblos in Alkalien löst, und dass die von v. Pechmann beobachtete violette Färbung auf einer Verunreinigung des nach seiner Methode dargestellten Präparates mit gewöhnlichem Phenolphtalein beruht. Kocht man die Sodalösung des Oxydiphenylphtalids, so tritt eine Gelbfärbung ein, die offenbar der Bildung einer Fuchsoncarbonsäure zuzuschreiben ist, da sie auf Zusatz von Alkali wieder verschwindet. Das Carboxyl wirkt daher, wie zu erwarten war, nicht auxochrom:

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 569 (1905).

Das aus p-Kresol in der nämlichen Weise dargestellte o-Oxyditolylphthalid löst sich ebenfalls farblos in Alkalien auf.

Wenn man von den Säuresalzen der phenolartigen Derivate absieht, was in dieser Abhandlung geschehen soll, so giebt es also von gefärbten Verbindungen der Monoxy- und Monoaminotriphenylcarbinole nur zwei, das Fuchson und das Fuchsonimoniumchlorid:

Complicirter werden nun natürlich die Verhältnisse, wenn auch ein zweites Benzol substituiert wird, da dann, abgesehen von gemischten Verbindungen, sechs Formen möglich sind, nämlich: p, p; p, o; p, m; o, o; o, m; und m, m. Neue Erscheinungen treten aber nur bei den p-Formen auf, da die Substanzen, welche die Substituenten in der Ortho- und Meta-stellung enthalten, ganz indifferent sind.

Die singulären Dioxytriphenylcarbinole.

In Betracht kommen daher nur die p, p; p, o; und p, m-Formen, welche durch Wasserabspaltung in die p-, o- und m-Oxyfuchsone übergehen.

Bemerkenswerth ist zunächst die verschiedene Leichtigkeit, mit der diese Wasserabspaltung erfolgt. Versetzt man die farblosen alkalischen Lösungen der Carbinole mit Essigsäure, so scheidet die p, p'-Verbindung sofort einen gelben Niederschlag ab, weil das Carbinol sich spontan zum p-Oxyfuchson (Benzaurin) anhydrisirt. Die p, o'- und p, m'-Verbindungen liefern dagegen weisse Niederschläge, die erst durch Erwärmen, oder durch Mineralsäuren, unter Gelbfärbung in die Oxyfuchson übergehen. Ebenso ist die Beständigkeit der Oxyfuchson in der alkalischen Lösung eine entsprechende, die violette Lösung des Benzaurins wird erst durch viel Alkali entfärbt, während die blauröthe Farbe der alkalischen Lösung des o-Oxyfuchsons und die blutrothe des m-Oxyfuchsons ausserordentlich leicht verschwindet.

In Bezug auf die Beständigkeit der chinoïden Gruppe findet also nur ein gradueller und nicht ein prinzipieller Unterschied zwischen ihnen statt.

Anders ist es mit dem Absorptionsspectrum der alkalischen Lösungen. Während das Benzaurin einen schmalen nach beiden Seiten scharf begrenzten Balken zwischen gelb und grün zeigt, haben die Spectren der beiden andern isomeren Verbindungen nichts Charakteristisches. Es muss also zwischen dem Hydroxyl in der Parastellung und der chinoïden Gruppe eine bestimmte Beziehung bestehen, welche beim Ortho- und beim Metaoxyfuchson nicht vorhanden ist. Welcher Art diese Beziehung ist, wird weiter unten besprochen werden.

Die singulären Dioxydiphenylphtalide.

Die p, p'-Verbindung dieser Reihe ist das gewöhnliche Phenolphtalein. Dieses löst sich bekanntlich schon in Soda mit violetter Farbe und wird dieser Lösung durch Aether nicht entzogen. Man hat daraus den Schluss gezogen, dass schon Soda den Ring des Lactons sprengt und so eine Carbonsäure des Benzaurins bildet. Dieser Schluss findet durch das optische Verhalten der violetten Lösung eine vollständige Bestätigung,

denn das Spectrum ist mit dem des Benzaurins identisch. Die Gegenwart des Carboxyls hat daher in optischer Beziehung keine Wirkung. Ferner folgt daraus, dass in der Sodalösung eine Dinatriumverbindung enthalten sein muss, weil sonst die Uebereinstimmung des Spectrums mit dem des Benzaurinnatriums nicht erklärlich wäre:

Um einen weiteren Beweis dafür zu erhalten, dass die Lactongruppe bei den Phtaleinen nicht als Chromophor wirkt, wurde das Phenolphthalein der Metareihe in Form des m,m'-Dioxyditotylphtalids dargestellt, es löst sich, wie zu erwarten war, vollständig farblos in Alkalien.

Die singulären Diaminotriphenylcarbinole.

Die sechs möglichen Formen sind alle dargestellt worden und zwar als Tetramethylverbindungen. Ihr Verhalten gegen Salzsäure geht aus folgender Tabelle hervor.

Tetramethyldiaminotriphenylcarbinole.

Carbinole	Verdünnte Salzsäure		Concentrirte Salzsäuren
	kalt	warm	
p p'	Malachitgrün	—	—
p o'	farblos	gelb	gelb
p m'	orange	orange	orange
o o'	farblos	farblos	farblos
o m'	farblos	farblos	farblos
m m'	farblos	farblos	farblos

Nur die p, p'-Verbindung ist ein Farbstoff. Die Carbinole, welche nur eine Amidogruppe in der Parastellung enthalten,

zeigen nur eine dem Fuchsonimoniumchlorid entsprechende orange oder gelbe Färbung. Die Amidogruppe in der Orthostellung wirkt antiauxochrom.

Die drei keine Paragruppe enthaltenden Glieder wurden aus zwei verschiedenen Gründen dargestellt, einmal um zu prüfen, ob orthochinoide Farbstoffe dieser Klasse existiren, und zweitens um zu sehen, ob die Rosenstiehl'sche Formulirung der Anilinfarbstoffe irgend welche Berechtigung hat. Was die Entstehung orthochinoïder Verbindungen betrifft, so hat Bassett⁷⁾ beobachtet, dass o-Aminotriphenylcarbinol und sein Dimethylderivat in Eisessig-Bromwasserstoff gelöst beim Eingiessen in Wasser eine augenblicklich wieder verschwindende Blaufärbung geben. Da, wie im Folgenden gezeigt werden wird, gefärbte Carbinolchloride in dieser Klasse nicht zu existiren scheinen, kann man die Blaufärbung nur der Entstehung eines ausserordentlich unbeständigen o-Fuchsonimoniumchlorids von folgender Zusammensetzung zuschreiben:

Es wurde nun erwartet, dass die o, o'- und o, m'-Diaminocarbinole dieselbe Blaufärbung, aber von grösserer Beständigkeit geben würden, aber nichts Derartiges konnte beobachtet werden.

Das m, m'-Diaminotriphenylcarbinol sollte die Entscheidung bringen, ob die Rosenstiehl'sche Formel zulässig ist. Das Experiment gab eine verneinende Antwort, ausführlich soll darüber aber erst bei der Besprechung der Triaminoverbindungen berichtet werden.

In optischer Beziehung bietet daher nur die p, p'-Verbindung, das Malachitgrün und seine Stammsubstanz Doebner's Violett, ein Interesse dar. Da Methyle etwas modificirend

⁷⁾ VI. Mittheilung, Ber. der deutsch. chem. Ges. **37**, 3191 (1904).

auf das Spectrum einwirken, geht man zweckmässig zum Vergleich mit dem Spectrum der alkalischen Benzaurinlösung von Doeblner's Violett aus. Und da zeigt sich nun die höchst überraschende Erscheinung, dass die beiden Spectra identisch sind. Vergleicht man die gebräuchlichen Formen der beiden Substanzen:

so sieht man, dass die Salzbildung an zwei ganz verschiedenen Stellen stattfindet. Wenn trotzdem derselbe optische Effect erzielt wird, muss beiden Substanzen eine übereinstimmende Constitution zukommen.

Die singulären Trioxy- und Triaminotriphenylcarbinole.

Von den zehn möglichen Formen der Trioxytriphenylcarbinole ist nur die p, p', p''-Form, welche durch spontane Massenabspaltung in das p, p'-Dioxyfuchson — das Aurin — übergeht, bekannt. Das Aurin löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die durch Zusatz von mehr Alkali unter Rückbildung des Carbinols, ebenso wie beim Benzaurin und Phenolphthalein, wieder verschwindet. Das Spectrum der violetten alkalischen Lösung ist dem des Benzaurins ganz ähnlich, nur ist der Streifen etwas gegen das violette Ende verschoben.

Von den zehn möglichen Triaminoverbindungen sind sieben grösstentheils von Herrn v. Benthaim dargestellt worden, und zwar in Form der Hexamethylverbindungen. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über das Verhalten derselben gegen Salzsäure.

Singuläre Triaminotriphenylcarbinole.

Carbinole	Verdünnte Salzsäure		Concentrirte Salzsäure	Grad der Methylierung
	kalt	warm		
p p' p''	Pararosanilin	violett	—	—
p p' o''	o-Amino- malachitgrün	blau	—	Tetra
p o' o''	farblos	fast farblos	fast farblos	Hexa
p o' m''	farblos	gelb	fast farblos	Hexa
o o' o''	farblos	farblos	farblos	Hexa
o o' m''	farblos	farblos	farblos	Hexa
o m' m''	farblos	farblos	farblos	Hexa

Aus der obigen Tabelle ergibt sich, dass bei den Triaminoverbindungen dieselben Regelmässigkeiten stattfinden, wie bei den Diaminoverbindungen. Farbstoffe geben nur diejenigen Carbinole, welche mindestens zwei Aminogruppen in der Parastellung enthalten, die anderen lösen sich in Salzsäure farblos oder höchstens mit gelber Farbe. Die letztere tritt nur dann auf, wenn eine Aminogruppe in der Parastellung steht, die Orthoaminogruppe wirkt abschwächend auf die Farbe. Die Metaaminogruppe ist so gut wie indifferent.

Diese optische Indifferenz der sauren Lösungen der Triaminocarbinole ist in hohem Grade auffallend, wenn man damit das Verhalten der Anisylcarbinole vergleicht. Sowohl p- als auch o- und m-Anisylcarbinole geben intensiv gefärbte Lösungen in starken Säuren und unterscheiden sich von einander nur durch den Grad der Basicität. Es besteht demnach ein principieller Unterschied zwischen den Säuresalzen der Aminocarbinole und den Alkalisalzen der Oxycarbinole einerseits und den Säuresalzen der Oxycarbinole andererseits. Erstere liefern nur gefärbte Verbindungen, wenn der Substituent in der Parastellung steht.

Das Spectrum der Parafuchsinlösung ist dem der alkalischen Aurinlösung ganz gleich. Es wiederholt sich hier also dieselbe Erscheinung, der man in der Reihe der Disubstitutionsproducte begegnet, und man kann daraus den Schluss ziehen, dass das Parafuchsin dieselbe Constitution besitzt wie das Aurin,

und dass zwischen diesen beiden Substanzen dieselben Beziehungen bestehen wie zwischen Doebner's Violett und Benzaurin.

Zusammenfassung der Resultate und Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Constitution bei den singulären Abkömmlingen des Triphenylcarbinols.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist die Lactongruppe in den Phtaleinen ganz ohne Einfluss auf die Färbung, es kommen daher in Bezug auf die Farberscheinungen von den drei Klassen nur die Oxy- und die Aminoderivate des Triphenylcarbinols in Betracht. Diese zeigen folgende Eigenschaften:

1) Alle Carbinole sind, wie man bisher auch immer angenommen hat, farblos. Färbung tritt nur in Folge einer im Molekül stattfindenden Wasserabspaltung ein.

2) Von den Monosubstitutionsproducten sind nur die paraständigen im Stande Wasser abzuspalten. Aus dem p-Oxytriphenylcarbinol entsteht so das orangefarbene Fuchson, aus dem salzsauren Salz des p-Aminotriphenylcarbinols das ebenso gefärbte Fuchsonimoniumchlorid.

3) Die singulären Disubstitutionsproducte verhalten sich in der Sauerstoff- und der Stickstoffreihe verschieden.

3a) Von den Sauerstoffverbindungen verlieren nur diejenigen ein Mol. Wasser, welche mindestens eine Oxygruppe in der Parastellung enthalten.

Es entstehen dabei p- oder o- oder m-Oxyfuchstone, welche dem Fuchson vollständig gleichen. In Alkalien sind sie alle drei mit intensiver Farbe löslich und zwar mit violetter, blauer und blutrother Farbe, von diesen ist aber nur die violette der p,p'-Form beständig. Ebenso zeigt auch nur die alkalische Lösung der p,p'-Form ein charakteristisches Spectrum — das Benzaurinspectrum.

3b) Die salzsauren Salze der singulären Diaminotriphenylcarbinole stimmen darin mit den alkalischen Lösungen der

Oxyfuchson überein, dass nur die p,p'-Form (Doebner's Violett) ein charakteristisches Spectrum giebt, welches noch dazu identisch ist mit dem Benzaurinspectrum. Die p,m'-Verbindung verhält sich wie die mono-p-Aminoverbindung, und in der p,o'-Form ist die tinctorielle Wirkung der paraständigen Aminogruppe sogar abgeschwächt. Die keine p-Aminogruppe enthaltenden Formen geben in saurer Lösung auch nicht die geringste Färbung.

4) Von den singulären Trisubstitutionsproducten ist in der Sauerstoffreihe nur das Aurin bekannt, welches in alkalischer Lösung ein dem Benzaurin sehr ähnliches charakteristisches Spectrum zeigt.

Dem Aurin entspricht in der Stickstoffreihe das p-Fuchsin, dessen Lösung dasselbe Spectrum besitzt, wie die alkalische Aurinlösung. Die Bedingung, dass ein farbiges Salz gebildet wird, ist die Anwesenheit von zwei Aminogruppen in der Parastellung, wie z. B. das o-Aminomalachitgrün von Baeyer und Villiger zeigt. Die zahlreichen anderen von Herrn v. Bentheim dargestellten Triaminverbindungen lösen sich in Säuren entweder ganz farblos, oder doch höchstens mit orangegelber Farbe.

5) Das Gesamtergebnis ist also, dass mindestens zwei Oxy- oder Aminogruppen in der Parastellung stehen müssen, wenn das charakteristische, ein scharf abgegrenztes, schmales Band enthaltende Spectrum entstehen soll. Die typischen Substanzen sind daher: Benzaurinnatrium und Doebner's Violett einerseits und Aurinnatrium und p-Fuchsin andererseits.

Was die Erklärung der Uebereinstimmung der Farbe der alkalischen Aurin- und der sauren Fuchsinlösung betrifft, so liegt es nahe, an eine innere Chinhydronbildung zu denken. Phenolnatrium färbt sich mit Chinon blau, und ebenso giebt Dimethyl-p-toluidin mit Chinon ein schwarzvioletttes Chinhydron. Alle Versuche indessen mit dem Fuchson oder Fuchsoniumchlorid, welche man ja heute als Methylenchinone bezeichnet, durch Zusatz von Phenolnatrium oder Dimethyl-p-

toluidin eine Färbung zu erzeugen, schlugen fehl. Unter diesen Umständen muss nach einer anderen Erklärung gesucht werden.

*Versuch zur Erklärung
der Färbung der Anilin- und Aurinfarben.*

Nach Hartley's Untersuchungen⁸⁾ zeigen Benzol und noch mehr Triphenylmethan eine starke selective Absorption im Ultraviolett. Hartley hat daraus den Schluss gezogen, dass die Färbung der gefärbten Benzolderivate auf einer Verlangsamung der in den Kohlenwasserstoffen schon vorhandenen Schwingungen beruht, wodurch diese in den sichtbaren Theil des Spectrums gerückt werden. Man kann ihm hierin gewiss nur beipflichten und eine solche Dämpfung der Geschwindigkeit als eine Ursache der Färbung anerkennen. Damit ist aber nicht gesagt, dass dies die einzige Ursache ist. Es ist denkbar, dass in dem gefärbten Molekül in Folge seiner besonderen Structur eine rhythmische Bewegung eintritt, welche Aetherschwingungen von einer ganz bestimmten Wellenlänge und somit ein charakteristisches Spectrum hervorruft. Dies scheint nun bei den Anilinfarben wirklich der Fall zu sein.

Die Entstehung der Anilinfarben ist an die Bedingung geknüpft, dass wenigstens zwei Aminogruppen in der Parastellung stehen, eine Bedingung, die man auch folgendermassen formuliren kann. Bezeichnet man in dem Diaminotriphenylcarbinol die amidirten Benzole mit a und b, so ist es gleichgültig, ob a oder b in die chinoide Form übergeht, und es kann auch die chinoide Form a in die chinoide Form b übergehen, ohne dass die Natur der Substanz sich ändert. Denkbar ist daher, dass eine fortwährende Oscillation stattfindet, welche Veranlassung zu rhythmischen Aetherschwingungen geben kann. Dasselbe gilt für das Natriumsalz des Benzaurins. Man könnte hiergegen einwenden, dass die Umformung eines Anilin-

⁸⁾ Kayser, Handbuch der Spectroskopie, Bd. III, Kap. III (1905).

restes in eine chinöide Gruppe ein so complicirter Vorgang ist, dass man namentlich in dem festen Farbstoffe die schnelle Wiederholung desselben kaum annehmen kann. Dieser Einwand lässt sich beseitigen, wenn man für die Methylenchinone zu der alten Graebe'schen Chinonformel zurückkehrt, die für das Fuchsin zuerst von Emil und Otto Fischer aufgestellt ist, und deren Unrichtigkeit noch keineswegs nachgewiesen worden ist. Die folgende Figur, in der die langen Pfeile die hin und herpendelnde vierte Valenz des Centalkohlenstoffatoms bedeuten, zeigt deutlich, dass der Vorgang auf eine einfache Schwingung des Centalkohlenstoffatoms zurückgeführt werden kann, da das Hin- und Herpendeln des Natriums oder des Chlorions nach der elektrolytischen Dissociationstheorie nicht die geringsten Schwierigkeiten macht⁹⁾.

Benzaurinnatrium

Doebner's Violett.

Dasselbe gilt auch für das Aurinnatrium und das p-Fuchsin, bei denen die Oscillation in drei Benzolkernen stattzufinden hat.

Wenn diese Vorstellungen auf den ersten Blick auch etwas Befremdendes haben, so gewinnen sie doch sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man an die Basicitätserscheinungen bei den Anilinfarben denkt. Hantzsch¹⁰⁾ hat bekanntlich gefunden, dass das Krystallviolett sich wie das Salz einer starken einsäurigen Base verhält, während das zugehörige Carbinol eine

⁹⁾ Wenn diese Theorie, welche an die Isorropesis von Baly erinnert, richtig ist, steht zu erwarten, dass das optische Verhalten der Anilinfarbstoffe bei der Temperatur der flüssigen Luft erheblich geändert wird. Versuche hierüber sind im Gange.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 756 (1900).

sehr schwache dreisäurige Base vorstellt. Die bei der Farbstoffbildung vor sich gehende Concentration der Basicität an einem Punkte führt naturgemäss auf den Gedanken, dass alle drei Aminogruppen in gleicher Weise functioniren, und so dem Massenwirkungsgesetz unterliegen. Das gleichmässige Functioniren der drei Aminogruppen ist aber nur durch die Annahme einer Oscillation zu verstehen, wie die ist, welche in der oben gegebenen Figur versinnbildlicht wurde. Ich bin übrigens damit beschäftigt, die Richtigkeit dieser Hypothese auf experimentellen Wege noch weiter zu prüfen, und hoffe demnächst über das Resultat dieser Untersuchung berichten zu können.

Zum Schlusse sei es mir gestattet einige Worte über die Anwendung optischer Methoden in der reinen Chemie zu sagen. Aus dem Umstande, dass ein Körper überhaupt gefärbt ist, einen Schluss auf seine Constitution zu ziehen, ist gewiss in vielen Fällen unrichtig. *p*, *p'*-Dioxybenzophenon ist farblos, *m*, *m'* gelblich und *o*, *o'* gelb gefärbt, und doch wird Niemand diesen drei Substanzen eine verschiedene Constitution zuschreiben. Dagegen scheint es mir eben so sicher, dass ein bestimmtes, charakteristisches Spectrum ein werthvoller Leitstern bei der chemischen Forschung ist, der bisher nicht hinreichend zur Orientirung benutzt worden ist. Wer jemals die Spectren der alkalischen Lösungen des Benzaurins und des Phenolphthaleins mit dem des Doebner'schen Violetts oder das des Aurins mit dem des Parafuchsin verglichen hat, wird mir beipflichten. Auch die Derivate dieser Substanzen, welche auxochrome Gruppen, wie z. B. Methyl enthalten, zeigen noch denselben Charakter, wenn auch die Gesamtfarbe, wie z. B. bei Doebner's Violett und beim Malachitgrün total verschieden ist. Den Spectralanalytikern ist dieser Umstand längst bekannt, so sagt z. B.

Formánek¹¹⁾: „Bei diesen Versuchen habe ich gefunden,

¹¹⁾ Spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe, Seite 5, Julius Springer (1900).

dass passend verdünnte Lösungen von Farbstoffen verschiedene Formen der Absorptionsstreifen im Spectrum aufweisen, welche bei den Farbstoffen einer und derselben chemischen Gruppe in der Regel gleich bleiben und für die betreffende Gruppe charakteristisch sind. Diese Beschaffenheit der Absorptionsstreifen ist in erster Reihe von der Constitution der Farbstoffe selbst bedingt.“

Der Grund, weshalb man von diesen Verhältnissen in der wissenschaftlichen Chemie bisher nur einen geringen Gebrauch gemacht hat, liegt darin, dass diejenigen Forscher, welche sich mit spectralanalytischen Beobachtungen beschäftigt haben, in der Regel nur eigentliche Farbstoffe untersucht haben. Der wissenschaftliche Chemiker hat aber gerade ein Interesse daran zu ermitteln, wodurch ein eigentlicher Farbstoff zu Stande kommt, und muss deshalb eben so sehr die nicht als Farbstoffe brauchbaren gefärbten Körper untersuchen. Ein Beispiel wird das, was ich meine, klar machen.

Oben ist die Rede gewesen von den drei stellungsisomeren Oxyfuchsonen. Die p-Verbindung löst sich in Alkalien violett, die o-Verbindung blauröth, die m-Verbindung blutröth. Man sollte nun meinen, dass diese drei Verbindungen einer Klasse angehören. Dem ist aber nicht so, das p-Oxyfuchson hat ein charakteristisches selectives Absorptionsvermögen, die beiden anderen aber nicht. Obgleich die Lösungen intensiv gefärbt sind, zeigt das optische Verhalten, dass sie nicht zu der Klasse der Anilinfarbstoffe, die alle ein ausgesprochenes übereinstimmendes selectives Absorptionsvermögen besitzen, gehören. Es sind gewissermassen Vorstufen für die Bildung eigentlicher Farbstoffe, und dem entspricht auch ihre ausserordentliche Unbeständigkeit.

Die weitere Fortsetzung dieser Arbeit wird zeigen, wie nützlich dieser Gesichtspunkt für die Forschung auf dem Gebiete der Farbenchemie ist.

Experimenteller Theil.

Erster Abschnitt.

Die Monooxy- und Aminoderivate.

Erstes Kapitel.

Die Monooxytriphenylcarbinole.

o-Oxytriphenylcarbinol (Diehl).

Darstellung nach der Grignard'schen Methode aus Salicylsäuremethyläther (ein Mol.), Brombenzol (vier Mol.). Einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Zusatz von Wasser, Essigsäure, Ausdampfen, Abfiltriren des krystallinischen Productes, Lösen in Aether, Ausschütteln mit Bicarbonatlösung, Entfärben des ätherischen Extractes mit Thierkohle, Fällen der eingeeengten Lösung mit Ligroin.

Farblose, rechteckige Tafeln und Prismen, Schmelzp. 140,5°. Ausbeute 80 pC. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. In Alkalien farblos löslich, Säuren, auch Mineralsäuren scheiden es wieder farblos aus. Die farblose Lösung in Eisessig nimmt auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine tief kirschrothe, beständige Färbung an, die auf Wasserzusatz momentan verschwindet.

Beim Erhitzen mit Anilin und Benzoësäure tritt keine Färbung ein. Ebenso wenig wie es bei diesen Reactionen möglich war die Bildung eines *o*-Chinons zu beobachten, so gelang es auch nicht, beim Erhitzen der Substanz eine dem Fuchson entsprechende Verbindung darzustellen. Beim längeren Erhitzen bis zum Schmelzpunkte tritt zwar Wasserabspaltung unter Bräunung ein, indessen konnte aus dem Product nichts Charakteristisches isolirt werden. Thionylchlorid wirkt lebhaft ein; nach dem Verjagen des Ueberschusses bleibt eine braune Masse zurück, die sich ähnlich verhielt, wie die durch Erhitzen erhaltene.

Die Substanz bildet ein krystallinisches, schwer lösliches Natronsalz.

0,2562 g gaben 0,7735 CO₂ und 0,1343 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₆ O ₂	
C	82,61	82,34
H	5,8	5,86

o-Anisylldiphenylcarbinol (Diehl).

Darstellung nach der Grignard'schen Methode aus Methylsalicylsäuremethylester und Brombenzolzinnmagnesium.

Die Substanz besitzt eine grosse Krystallisationskraft. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpt. 128—129°. Färbt sich mit Eisessig-Schwefelsäure intensiv kirschroth, mit Eisessig allein in der Wärme gelb, in der Kälte farblos. Eine Abspaltung des Methyls, wie sie sich bei dem Paraderivat leicht durch sechsständiges Erwärmen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure herbeiführen lässt, gelingt nicht.

0,2342 g gaben 0,7092 CO₂ und 0,1282 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₈ O ₂	
C	82,76	82,59
H	6,21	6,12

o-Anisylldiphenylcarbinolchlorid (Diehl).

Darstellung durch vierständiges Einleiten von mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Carbinols. Weisse, seideglänzende Nadelchen, Schmelzpt. 126° unter Zersetzung. An der Luft unbeständig unter Rückbildung des Carbinols.

0,1794 g gaben 0,5135 CO₂ und 0,0930 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₇ OCl	
C	77,80	78,06
H	5,51	5,80

o-Anisylldiphenylcarbinolanilid (Diehl).

Das Carbinolchlorid wirkt in ätherischer Lösung sofort auf Anilin unter Bildung des Anilids ein. Harte, würfelartige Krystalle, Schmelzp. 151° . Färbt sich nicht beim Erhitzen.

0,2947 g gaben 0,9207 CO_2 und 0,1704 H_2O .

0,1830 g „ 6,3 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NO}$	
C	85,48	85,20
H	6,30	6,47
N	3,84	3,70

o-Oxytriphenylmethan (Diehl).

Das Carbinol wird leicht durch Eintragen von Zinkstaub in die siedende Eisessiglösung reducirt. Farblose Spiesse, Schmelzpunkt 124° (aus Benzollösung mit Ligroin gefällt). Aus Weingeist in feinen, alkoholhaltigen Nadelchen, Schmelzp. 76° .

0,1765 g gaben 0,5671 CO_2 und 0,1016 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$	
C	87,70	87,63
H	6,15	6,44

o-Anisylldiphenylmethan (Diehl).

Das Anisylcarbinol ist schwieriger zu reduciren und erforderte ein drei- bis vierstündiges Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub.

Farblose, flächenreiche Rhomboëder vom Schmelzp. 114° aus Benzol.

0,2300 g gaben 0,7380 CO_2 und 0,1394 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$	
C	87,59	87,51
H	6,57	6,78

9-Phenylxanthen (Diehl).

Bei starkem Erhitzen oder bei der Destillation, zweckmässig im Vacuum, geht das o-Oxytriphenylcarbinol durch Wasserverlust in 9-Phenylxanthen über.

Es stimmt dies in der Zusammensetzung und dem Verhalten durchaus mit der Beschreibung überein, die Ullmann und Engi¹²⁾ von dieser Substanz gegeben haben.

0,4169 g gaben 1,3459 CO₂ und 0,2056 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O	Gefunden
C	88,37	88,05
H	5,42	5,52

m-Oxytriphenylcarbinol (Diehl).

Darstellung wie die der o-Verbindung, nur muss bei Zusatz der ätherischen m-Oxybenzoëthylesterlösung wegen der Heftigkeit der Einwirkung mit Eis gekühlt werden. Das Carbinol neigt nicht zum Krystallisiren und wird nach dem Ausdampfen als Oel erhalten, das durch wiederholte Behandlung mit Benzol und Ligroïn krystallisirt erhalten werden kann. Es bildet dann kurze Säulchen, Schmelzp. 147—148°. In Eisessig-Schwefelsäure mit braunrother, schnell verblassender Farbe löslich. Das m-Oxycarbinol ist gegen starke Säuren viel empfindlicher als die isomeren Verbindungen, so färbt sich z. B. die salzsaure Lösung beim Erhitzen unter Zersetzung dunkel. Beim trocknen Erhitzen schmilzt die Substanz unter Braunfärbung und entwickelt Wasserdampf, aus der Schmelze konnte aber nichts Charakteristisches isolirt werden.

0,2877 g gaben 0,8678 CO₂ und 0,1506 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ O ₂	Gefunden
C	82,61	82,55
H	5,80	5,88

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2372 (1904).

m-Anisylldiphenylcarbinol (Diehl).

Darstellung aus Methyl-m-oxybenzoësäuremethylester wie oben. Wird als bald erstarrender Syrup erhalten.

Wird aus Aether in grossen, anscheinend regulären Krystallen, Schmelzp. 88° , erhalten.

0,2844 g gaben 0,8618 CO_2 und 0,1619 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$	
C	82,76	82,64
H	6,21	6,37

m-Oxytriphenylmethan (Diehl).

Die Reduction mit Eisessig und Zinkstaub erfordert etwa zwei bis drei Stunden.

Aus Ligroïn krystallisirt die Substanz in farblosen Prismen, die bei 106° schmelzen.

0,2411 g gaben 0,7741 CO_2 und 0,1365 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$	
C	87,70	87,56
H	6,15	6,33

Zweites Kapitel.

Die Oxydiphenylphtalide.1. *p-Oxydiphenylphtalid*.

Diese Substanz ist 1880 auf meine Veranlassung von v. Pechmann¹³⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von o-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und Zinnchlorid dargestellt und in farblosen Krystallen erhalten worden, welche sich in Alkalien mit derselben violetten Farbe lösten, wie das Phenolphtalein. Da die Theorie diese Färbung nicht erklärt, wurde als Condensationsmittel concentrirte Schwefelsäure in der Kälte angewendet und so in der That eine Substanz erhalten, welche sich farblos in Alkalien löst und doch Zusammensetzung und Eigen-

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1613 (1880).

schaften des Pechmann'schen Körpers besitzt. Der Umstand, dass die o-Benzoylbenzoesäure in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure unvergleichlich viel leichter Condensationsproducte erzeugt, als das Anhydrid der Phtalsäure, erklärt sich dadurch, dass die Schwefelsäure die o-Benzoylbenzoesäure in die schon von Graebe ¹⁴⁾ angenommene tautomere Lactonform umwandelt, welche ein ebenso actives Hydroxyl enthält, wie das Triphenylcarbinol. Dementsprechend ist die Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure auch gelb gefärbt. Die Analogie in dem Verhalten der beiden Substanzen gegen Phenol bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure ergibt sich aus folgenden Gleichungen:

Zur Darstellung des Oxydiphenylphtalides wird o-Benzoylbenzoesäure mit oder ohne Krystallwasser mit dem gleichen Gewicht Phenol zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten unter Umrühren und Kühlung tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis die zuerst eintretende Trübung verschwindet.

Die orange gefärbte Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt und ausgedampft. Die so erhaltene weisse Masse kann durch Aufnehmen mit Aether und Ausschütteln mit Bicarbonatlösung von beigemengter Benzoylbenzoesäure befreit werden. Nach dem Concentriren der ätherischen Lösung und Zusatz von Ligroin krystallisirt die Substanz beim Stehen in farblosen Krystallkrusten aus. Zur Reinigung wurde sie in heissem Eisessig gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Man erhält so kleine,

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2027 (1900).

gut ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 167° . Ein Vergleich der Eigenschaften dieses Präparates mit den Angaben von v. Pechmann zeigt deutlich, dass dieser ein Gemenge des reinen Körpers mit Phenolphthalein unter Händen gehabt hat. Denn, abgesehen von der violetten Farbe der alkalischen Lösung, fand er den Schmelzpunkt bedeutend niedriger, bei 155° ; seine Substanz krystallisierte nur aus Aether-Ligroin, während die reine auch aus Eisessig oder Alkohol krystallisiert erhalten werden kann. Die Analyse führte zu Zahlen, die mit der Formel $C_{20}H_{14}O_3$ übereinstimmen und, wie zu erwarten war, nur wenig von der Pechmann'schen abweichen.

0,1810 g gaben 0,5280 CO_2 und 0,0775 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$	Gefunden
C	79,41	79,54
H	4,67	4,79

Es geht daraus hervor, dass in seinem Präparat nur wenig Phenolphthalein enthalten war, welches indessen genügte, um in alkalischer Lösung eine intensive violette Farbe hervorzurufen, da hierzu bekanntlich Spuren genügen.

Die Bildung von Phenolphthalein lässt sich vielleicht durch einen Zerfall der o-Benzoylbenzoesäure in Benzol und Phtalsäureanhydrid erklären, welcher ihrer Bildung aus diesen beiden Componenten entspricht. Diese Bildung wäre demnach eine umkehrbare Reaction.

Diese Erscheinung ist übrigens wohl mit der von Richard Meyer und Pfotenhauer¹⁵⁾ beobachteten Bildung von Fluorescein beim Schmelzen von Phenolphthalein oder Brenzcatechinphthalein zu vergleichen.

Es geht aus allem hervor, dass v. Pechmann keine Schuld trifft; man hätte vielleicht nie die Beobachtung gemacht, dass das Oxydiphenylphtalid sich farblos in Alkalien löst, wenn die Theorie es nicht gebieterisch gefordert hätte. Bemerkens-

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3958 (1905).

werth ist übrigens, dass Nietzki und Burckhardt¹⁶⁾ schon vor längerer Zeit gefunden haben, dass der Monoäthylester des Tetrabromphenylphtaleins, welcher dem Pechmann'schen Körper vollständig entspricht, sich auch farblos in Alkalien löst.

Das p-Oxydiphenylphtalid löst sich in concentrirten Alkalien farblos, in verdünnten Alkalien, in Barytwasser, in Soda und in Ammoniak gelb. Die Farbe verschwindet aber mehr oder weniger leicht beim Abkühlen oder Zusatz von Alkali.

2. (1,4)-o-Oxyphenyltolylphtalid (Benzol-p-kresolphtalein).

Drewsen hat in meinem Laboratorium Phtalsäure mit p-Kresol condensirt¹⁷⁾ und dabei einen in Alkali unlöslichen Körper erhalten, der sich ebenso verhielt, wie das als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenolphtaleins auftretende Anhydrid, dem Richard Meyer¹⁸⁾ den Namen Fluoran gegeben hat.

R. Meyer zeigte, dass sich ein solches Anhydrid immer bildet, wenn beide Phenylreste ein Hydroxyl in der o-Stellung enthalten, so dass das Fluoran als ein Derivat des Xanthons anzusehen ist. Ist dagegen nur ein Hydroxyl in der o-Stellung vorhanden, so kann sich kein Anhydrid bilden, und dies ist auch wirklich der Fall. Condensirt man o-Benzoylbenzoësäure mit p-Kresol, so entsteht ein Product, welches zahlreichen Analogien zufolge das Hydroxyl in der o-Stellung enthalten muss, das aber trotzdem alkalilöslich ist.

Man erhält diese Substanz genau so, wie das Mono-p-oxyderivat durch Zutropfen von concentrirter Schwefelsäure zu einem Gemisch von gleichen Theilen p-Kresol und o-Benzoylbenzoësäure, während zugleich umgerührt und abgekühlt werden muss. Bleibt die dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit klar, so wird Wasser zugesetzt und ausgedampft. Das so erhaltene weisse,

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 175 (1897).

¹⁷⁾ Diese Annalen **212**, 340 (1882).

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1385 (1892).

krystallinische Pulver wird aus der Lösung in heissem Eisessig ausgespritzt und so in Form von farblosen, unregelmässigen Prismen erhalten. Die Substanz besitzt eine sehr grosse Neigung zum Krystallisiren und kann aus den verschiedensten Lösungsmitteln umkrystallisirt werden. Schmelzp. 226° .

0,1656 g gaben 0,4825 CO_2 und 0,0775 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$	
C	79,69	79,45
H	5,10	5,23

In Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich, ebenso in kalter Sodalösung. Von mässig concentrirter Kali- oder Natronlauge wird sie in der Wärme gelöst, bei Erkalten scheidet sich das betreffende Salz in kleinen Nadeln ab. Das Natronsalz zeichnet sich durch besondere Schwerlöslichkeit in überschüssiger Natronlauge aus. Farberscheinungen treten in Berührung mit alkalischen Substanzen nie, auch nicht vorübergehend auf. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit smaragdgrüner Farbe auf.

Drittes Kapitel.

Die Monoaminotriphenylcarbinole.

m-Dimethylaminotriphenylcarbinol (Diehl).

Darstellung nach der Grignard'schen Methode durch Einwirkung von einem Mol. nach Griess' Vorschrift dargestelltem *m*-Dimethylaminobenzoësäuremethylester auf $1\frac{1}{2}$ Mol. Bromphenylmagnesium. Nach dem Ausdampfen der schwach essigsäuren Lösung erhält man einen Krystallkuchen, der aus Aether oder Ligroïn umkrystallisirt wird. Farblose, nahezu quadratische Tafeln, Schmelzp. 110° . In rauchender Salzsäure mit schwach gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure farblos löslich.

0,2749 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}$	
N	4,62	4,59

Chlorhydrat des m-Dimethylaminotriphenylcarbinols (Diehl).

Beim Verdünnen der Lösung des Carbinols in concentrirter Salzsäure mit Wasser scheidet sich das Salz quantitativ aus. Aus Wasser krystallisirt es in farblosen, seideglänzenden Blättchen. Schmelzp. 181° unter Braunfärbung.

I. 0,2176 g gaben 0,5904 CO_2 und 0,1300 H_2O .

II. 0,2218 g „ 0,6016 CO_2 „ 0,1300 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{ONCl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	74,23	74,00	73,97
H	6,48	6,68	6,56

Chlorhydrat des m-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorids (Diehl).

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Carbinols. Das zuerst ausfallende voluminöse Chlorhydrat wandelt sich hierbei in die nadelförmigen Krystalle des salzsauren Carbinolchlorides um.

Das Carbinolchlorid wandelt sich an feuchter Luft in das Chlorhydrat des Carbinols um. Es schmilzt unter Bräunung bei 154° , im Wasserstoffstrome spaltet es zwar Chlorwasserstoff ab, liefert aber nicht ein dem Fuchsonimoniumchlorid entsprechendes Salz, sondern nur eine bräunliche, amorphe Masse, aus der nichts Charakteristisches isolirt werden konnte.

0,2361 g gaben 0,6110 CO_2 und 0,1255 H_2O .

0,2126 g „ 0,1646 AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NCl}_2$	Gefunden
C	70,39	70,58
H	5,87	5,94
Cl	19,83	19,15

m-Dimethylaminotriphenylcarbinolmethyläther (Diehl).

Versetzt man die methylalkoholische Lösung des Dichlorides mit der berechneten Menge von Natriummethylat, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser der Carbinoläther ölig aus

und wird nach dem Isoliren durch Behandlung mit Ligroin fest. Er krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 81° .

0,3238 g gaben 0,9920 CO_2 und 0,2154 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ON}$	
C	83,28	83,55
H	7,25	7,44

Zweiter Abschnitt.

Die singularen Dioxy- und Diaminoderivate.

Erstes Kapitel.

Die singulären Dioxytriphenylcarbinole.

p-o'-Dioxytriphenylcarbinol.

Dieses Carbinol wurde aus dem nach Michael's Vorschrift (Americ. chem. Journ. 5, 83 [1883]) angestellten 2,4'-Dioxybenzophenon mittelst Bromphenylmagnesium bereitet.

p-o'-Dioxybenzophenon.

Zur Darstellung des Dioxybenzophenons wurde Salicylsäure mit Phenol und Zinnchlorid nach Michael verschmolzen, zur Reinigung wurde aber das Verfahren dadurch abgekürzt, dass die aus der Schmelze ausgeschiedene Zinnverbindung abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Man erreicht dadurch die Entfernung der Hauptmenge des Phenols und des gleichzeitig als Nebenproduct entstehenden p-p'-Dioxybenzophenons. Das Auftreten des letzteren rührt nicht von einer Verunreinigung der Salicylsäure mit p-Oxybenzoësäure her, wie Michael angiebt, sondern ist einer Umlagerung zuzuschreiben. Schliesslich wurde die durch Ausdampfen vom Phenol befreite Masse mit Soda behandelt und in die von der Zinnsäure abfiltrirte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Das so

erhaltene Product wurde aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 150—151° (Michael 143—144°).

p-o'-Dioxytriphenylcarbinol.

Bei der Einwirkung von Bromphenylmagnesium auf hydroxyhaltige Ketone muss man einen Ueberschuss von ersterem anwenden. 12 g Brombenzol, 1,2 g Magnesium und 36 g Aether wurden in Reaction gebracht, dann eine Lösung von 3 g Dioxybenzophenon in 15 g Aether zutropfen gelassen und dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Masse wurde mit Wasser und Essigsäure zersetzt, mit Aether extrahirt und in ätherischer Lösung mit Bicarbonatlösung gewaschen. Da die Substanz in der Wärme sehr veränderlich ist, muss sie mit Vorsicht behandelt werden. Sie wurde daher der ätherischen Lösung mit Natronlauge entzogen, mit Essigsäure gefällt, wieder mit Aether aufgenommen und die Essigsäure durch Schütteln mit Bicarbonatlösung entfernt. Als die ätherische Lösung darauf mit Chloroform versetzt und der Aether im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur entfernt wurde, schied die Substanz sich als weisses Krystallpulver aus. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses letzteren Verfahrens wurde sie völlig rein erhalten. Die Substanz wird so in kleinen, unregelmässig ausgebildeten, oft zu Drusen vereinigten, vollständig farblosen Prismen erhalten. Sie schmilzt bei 143° unter Schäumen in Folge von Wasserabspaltung und Bildung des orange gefärbten Chinons.

0,1607 g gaben 0,4572 CO₂ und 0,0812 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₀ O ₃	
C	78,02	77,58
H	5,52	5,65

Die Substanz löst sich farblos in Kali auf und wird durch Essigsäure in der Kälte farblos gefällt. Bei Anwendung von Mineralsäuren färbt sich der Niederschlag auch bei Eiskühlung

in Folge von Chinonbildung gelblich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Carbinol mit blutrother Farbe.

o-Oxyfuchson.

Das p-o'-Dioxytriphenylcarbinol färbt sich schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Wasserverlust gelb und geht beim Erhitzen auf 150° in derselben Weise in das o-Oxyfuchson über, wie das p-Oxytriphenylcarbinol in das Fuchson. Zur Darstellung empfiehlt es sich, das Carbinol in Anisol zu lösen und die Lösung einige Zeit bis zum Sieden zu erhitzen. Beim Abkühlen scheidet sich das Oxyfuchson in kleinen, orangefarbenen, flächenreichen Prismen ab, die bei 204—205° schmelzen.

0,1488 g gaben 0,4545 CO₂ und 0,0705 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	83,15	82,67
H	5,15	5,26

Das Oxyfuchson ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In Alkalien löst es sich mit blaurother Farbe, die jedoch sehr unbeständig ist und bald verschwindet, wobei das Oxyfuchson in das Dioxytriphenylcarbinol übergeht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit derselben blutrothen Farbe, wie das Carbinol.

p-m'-Dioxytriphenylcarbinol.

Das zur Darstellung dieses Körpers dienende p-m'-Dioxybenzophenon wurde nach der Vorschrift von Gattermann und Rüdts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2297 (1893) dargestellt. Die Angaben dieser Autoren wurden als zutreffend befunden, nur wurden die Schmelzpunkte etwas höher gefunden, beobachtet für die Diaminoverbindung 131—132° anstatt 121° bis 122° und für das Dioxybenzophenon 205—206° anstatt 200°. Ferner sei noch erwähnt, dass bei der Reinigung des rohen röthlich gefärbten Dioxybenzophenons ein Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure gute Dienste geleistet hat. Bei der

Darstellung des Carbinols muss wegen der Schwerlöslichkeit des Dioxybenzophenons das eben beschriebene Verfahren etwas modificirt werden. 25 g Brombenzol, 2,5 g Magnesium und 75 g Aether wurden zur Reaction gebracht und darauf eine Lösung von 5 g p-m'-Dioxybenzophenon in 100 g heissem Anisol allmählich zugegeben. Darauf wurde der Aether abdestillirt und die Flüssigkeit im Oelbade zwei Stunden auf 150° erhitzt. Die Isolirung der Substanz erfolgte genau, wie bei der p-o'-Verbindung beschrieben worden. Das p-m'-Dioxytriphenylcarbinol wurde aus Aether-Chloroform als weisses Krystallpulver erhalten. Diese Krystalle enthalten Chloroform, welches wegen des leichten Abspaltung von Wasser in der Wärme nicht entfernt werden konnte. Obgleich die Substanz längere Zeit im Vacuumexsiccator gestanden, wurde bei der Analyse 1,5 pC. Kohlenstoff zu wenig gefunden und ein Chlorgehalt konnte nachgewiesen werden. Da übrigens das daraus durch Wasserabspaltung entstehende Chinon bei der Analyse gute Zahlen gab, wurde darauf verzichtet, die Substanz analysenrein darzustellen.

Das Carbinol löst sich in Alkalien farblos und wird durch Essigsäure in der Kälte farblos gefällt, durch Mineralsäuren gelblich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe. Es schmilzt unter Wasserabspaltung nicht scharf zwischen 155° und 160°.

m-Oxyfuchson.

Das p-m'-Dioxytriphenylcarbinol verhält sich in der Wärme genau wie die p-o'-Verbindung und geht in der Nähe von 150° vollständig in das m-Oxyfuchson über. Die erkaltete Schmelze wurde aus Aceton umkrystallisirt, woraus sich das Oxyfuchson in gut ausgebildeten, kleinen, orangefarbenen Prismen ausscheidet. Aus Chloroform erhält man eine sehr gut krystallisirende Chloroformverbindung, die bei 105—110° unter Schäumen schmilzt. Die aus Aceton umkrystallisirte Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 183°.

0,151 g gaben 0,4587 CO₂ und 0,073 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₁₄ O ₂	
C	83,15	82,83
H	5,15	5,40

Das m-Oxyfuchson löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe, die bald verschwindet. Die farblos gewordene Flüssigkeit wird durch Essigsäure farblos gefällt, überhaupt ist das Verhalten ganz dem des o-Oxyfuchsons entsprechend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen Farbe wie das Carbinol.

o-o'-Dianisylphenylcarbinol (Diehl).

Aus o-Jodanisol und Benzolsäuremethylester nach der Grignard'schen Methode. Die Substanz besitzt grosses Krystallisationsvermögen und wird zur Reinigung aus Ligroin umkrystallisirt. Glänzende, rhombische Täfelchen mit zwei abgestumpften gegenüberliegenden Ecken, Schmelzp. 115°. Färbt sich mit Eisessig-Schwefelsäure tief braunviolett. Die Eisessiglösung färbt sich beim Erwärmen gelb.

0,2420 g gaben 0,6964 CO₂ und 0,1367 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₂₀ O ₃	
C	78,75	78,48
H	6,25	6,32

o-o'-Dianisylphenylmethan (Diehl).

Das Carbinol wird sehr leicht durch Zinkstaub und Eisessig zum Methan reducirt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, zu Wärcchen verwachsenen Prismen, Schmelzp. 106°. Charakteristisch ist sein an Guajacol erinnernder Geruch.

0,1475 g gaben 0,4488 CO₂ und 0,0883 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₁ H ₂₀ O ₂	
C	82,90	82,98
H	6,58	6,70

m-m'-Dioxytriphenylcarbinol.

Das nach Gattermann und Rüdts, loc. cit., dargestellte *m-m'*-Diaminobenzophenon wurde mit Schwefelsäure und Natriumnitrit nach diesen Autoren in das *m-m'*-Dioxybenzophenon übergeführt. Schmelzp. 170° , Gattermann und Rüdts 162° bis 164° , Staedel $162\text{—}163^{\circ}$.

Das *m-m'*-Dioxytriphenylcarbinol wurde genau wie die *p-o'*-Verbindung durch Einwirkung von Bromphenylmagnesium auf das Dioxybenzophenon dargestellt. Die Substanz bildet mit allen Lösungsmitteln, aus denen sie krystallisiert, Krystallverbindungen, sie konnte daher nicht frei vom Lösungsmittel erhalten werden. So wurden Verbindungen mit Alkohol, Chloroform und Eisessig erhalten, die alle auf dem Wasserbade unter Aufschäumen schmelzen. Zur Analyse wurde die Alkoholverbindung bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse der Alkoholverbindung:

0,8545 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0,1152 g.		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{16}O_3 + C_2H_6O$	
C_2H_6O	13,62	13,48

Analyse des Carbinols:

0,1491 g, bei 111° getrocknet, gaben 0,4251 CO_2 und 0,075 H_2O .		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{16}O_3$	
C	78,02	77,74
H	5,52	5,62

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Carbinol unter Braunfärbung, ohne dass die Bildung eines fuchsonartigen Derivates zu bemerken war. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit bordeauxrother Farbe.

m-m'-Dianisylphenylcarbinol (Diehl).

Aus *m*-Jodanisol (die Darstellung ist an einer anderen Stelle beschrieben)¹⁹⁾ und Benzoësäuremethylester nach der

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3026 (1902).

Grignard'schen Methode. Das Rohproduct ist ölig und kann nur durch wiederholte Behandlung mit Methylalkohol und Ligroin in krystallisirte Form übergeführt werden. Schliesslich wurde es aus Methylalkohol umkrystallisirt und in Form rhombischer, zu Rosetten verwachsener Blättchen vom Schmelzpunkt $82-83^{\circ}$ erhalten. Die Eisessig-Schwefelsäurelösung ist prächtig bordeauxfarben.

0,2967 g gaben 0,8585 CO_2 und 0,1695 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3$	
C	78,75	78,91
H	6,25	6,39

Zweites Kapitel.

Die singulären Dioxydiphenylphtalide.

m-m'-Dioxyditolylphtalid.

Die Darstellung eines Phenolphtaleins der Metareihe bietet insofern Schwierigkeiten dar, als das p-Kresol sich mit Phtalsäureanhydrid oder Phtalylchlorid immer zum Orthoderivat condensirt, welches durch Wasserabspaltung das Homologe des Fluoräns liefert. Leicht gelingt die Herstellung aber durch Einführung von Hydroxyl aus dem von Limpricht²⁰⁾ entdeckten Ditolylphtalid. Limpricht hat die Stellung der Nitrogruppe zwar nicht ermittelt, indessen ergibt sich dieselbe in unzweifelhafter Weise aus dem Umstande, dass die Dioxyverbindung kein Fluoran liefert, das Hydroxyl daher nicht in der Orthostellung enthält.

Das Ditolylphtalid wurde nach den Angaben von Limpricht aus Toluol und Phtalylchlorid mittelst Aluminiumchlorid dargestellt. Limpricht hat das Ditolylphtalid in die Dinitro-, Diamido- und die Dioxyverbindung übergeführt. Da seine Angaben sich aber nur theilweise bestätigt haben, und namentlich die Beschreibung der Dioxyverbindung ganz unzutreffend ist, soll die Reihe der Operationen ausführlich beschrieben werden.

²⁰⁾ Diese Annalen **299**, 287 (1898).

Dinitroditolylphtalid.

Das Dinitroditolylphtalid wurde mit Salpetersäure (1,5) in einer Kältemischung, nicht über -10° , nitriert und eine halbe Stunde stehen gelassen. Das Product wurde in Aceton, in welchem es leicht löslich ist, gelöst, Sprit zugegeben und der grösste Theil des Acetons abdestillirt. Nach dem Erkalten krystallisirte die Substanz in farblosen, harten Krusten aus, welche den Schmelzp. $157-158^{\circ}$ (Limpricht 132°) zeigten. In Aceton gelöst liefert die Substanz Krystalle, welche schon auf dem Wasserbade unter Aufschäumen schmelzen und eine Acetonverbindung sind. Dieselbe Acetonverbindung krystallisirt auch aus der mit Alkohol versetzten Acetonlösung, wenn nicht genug Aceton abdestillirt ist.

Diamidoditolylphtalid.

Die Reduction der Dinitroverbindung geschah im Allgemeinen nach Limpricht's Vorgang, nur wurde zur Lösung der Substanz nicht Alkohol, sondern Eisessig angewendet. Nach erfolgter Reduction wurde die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschusse von Soda versetzt und mit einer ausreichenden Menge von gelbem Schwefelammonium (mit H_2S gesättigter Ammoniak, mit dem gleichen Volumen Ammoniak versetzt, pro 100 ccm 5 g Schwefel). Der ungelöste, fast farblose Niederschlag wurde abgesaugt, in verdünnter Salzsäure gelöst, ausgeschiedener Schwefel abfiltrirt und dann mit Ammoniak gefällt. Schliesslich wurde der Niederschlag in Aceton gelöst, das Aceton zum grössten Theile abdestillirt. Die Base krystallisirt dann in kleinen Prismen aus, die bei 197° schmelzen (Limpricht 192°). Limpricht hat versucht, die Base durch Diazotiren in Schwefelsäurelösung und Erwärmen mit Kupferpulver in das entsprechende Phenol zu verwandeln und dabei ein Krystallpulver erhalten, welches sich mit gelber Farbe in Natronlauge löste. Da es im hohen Grade unwahrscheinlich war, dass diese Eigenschaften dem zu erwartenden Phenolphtalein zukommen, wurde zunächst das Kupferpulver weg-

gelassen. Als auch unter diesen Umständen ein rothes, dem Limpricht'schen ähnliches Product erhalten wurde, wurde das Diazoniumsulfat isolirt und dieses mit Wasser erwärmt.

Diazoniumsulfat des Diamidoditolylphtalids.

10 g Diamidoditolylphtalid übergiesst man mit 200 g absolutem Alkohol und setzt 60 g concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt, wenn nöthig, bis vollständige Lösung eintritt. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab und setzt 60 g frisch dargestelltes Amylnitrit hinzu. Nach einer halben Stunde wurde eine Probe herausgenommen, mit Aether versetzt und gerieben, bis Krystalle entstanden. Mit diesen wurde die Flüssigkeit geimpft. Die Substanz krystallisirt allmählich aus, die Abscheidung wird schliesslich durch Zusatz von trockenem Aether vervollständigt. Das abgesaugte und mit Aether gewaschene Diazoniumsulfat bildet ein weisses Krystallpulver, welches in Berührung mit einem heissen Körper ohne Knall mit Hinterlassung einer schwarzen Kohle verpufft.

m,m'-Dioxyditolylphtalid.

Das Diazoniumsulfat wird in 100 Theilen Wasser gelöst und allmählich auf etwa 60° erwärmt. Die Flüssigkeit trübt sich unter Schäumen milchig und es scheidet sich ein röthliches Harz aus, welches nach Beendigung der Reaction durch Aufkochen in ein rothes, krystallinisches Pulver verwandelt werden kann. Dieses Pulver wird zur Entfernung einer rothen, harzigen Verunreinigung mit kaltem Chloroform gewaschen und dann mehrmals in Aether gelöst, mit Chloroform versetzt und der Aether abdestillirt. Es wird so ein beinahe weisses Krystallpulver erhalten, welches Krystallchloroform enthält. Da die Entfernung der gefärbten Verunreinigung auf diese Weise nicht vollkommen gelang, wurde die Substanz in Eisessig gelöst und mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme behandelt. Auf Zusatz von Wasser schied sich jetzt ein weisser Niederschlag aus, der zur Reinigung in Eisessig gelöst und in der

Wärme mit Wasser ausgespritzt wurde. So wurde das Dioxyditolylphtalid in Form von farblosen, glänzenden, gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 206° erhalten. Das Dioxyditolylphtalid besitzt wie auch die anderen Glieder dieser Gruppe eine grosse Neigung, sich mit verschiedenen Lösungsmitteln zu verbinden, namentlich mit Chloroform und Benzol. Dagegen liefert es nicht wie das Tritolylcarbinol eine Eisessigverbindung. Was die Analyse dieser Substanz betrifft, so hat Limpricht sich verrechnet. Er giebt als berechnete Werthe an: C 76,3; H 6,8. Es muss aber nach den damals gebräuchlichen Atomgewichten heissen: C 76,3; H 5,2. Da Limpricht 7,4 H gefunden, so wurden also 2,2 pC. H zu viel erhalten.

0,1901 g gaben 0,5295 CO_2 und 0,0935 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_4$	
C	76,24	75,95
H	5,24	5,50

Das m,m'-Dioxyditolylphtalid löst sich in Alkalien vollständig farblos auf.

Drittes Kapitel.

Die singulären Diaminotriphenylcarbinole.

Inhaltsverzeichniss.

I. Zwischenproducte ²¹⁾.

- 1) Dimethyl-m-aminobenzophenon.
- 2) Dimethyl-m-aminobenzhydrol.
- 3) Dimethyl-p-aminobenzophenon.
- 4) Tetramethyl-m,p'-diaminobenzophenon.
- 5) Tetramethyl-m,p'-diaminobenzhydrol.
- 6) Tetramethyl-o,o'-diaminobenzophenon.
- 7) Tetramethyl-m,m'-diaminobenzophenon.
- 8) Tetramethyl-m,m'-diaminobenzhydrol.
- 9) Dimethyl-p-aminobenzoessäuremethylester.

²¹⁾ In diesem Abschnitte finden sich auch die noch fehlenden Analysen des o- und des m-Joddimethylanilins.

II. Diaminotriphenylcarbinole.

- 1) Tetramethyl-p,o'-diaminotriphenylcarbinol.
- 2) Tetramethyl-p,m'-diaminotriphenylcarbinol.
- 3) Tetramethyl-o,o'-diaminotriphenylcarbinol.
- 4) Tetramethyl-o,m'-diaminotriphenylcarbinol.
- 5) Tetramethyl-m,m'-diaminotriphenylcarbinol.

Allgemeines über die Darstellungsmethoden amidirter Triphenylcarbinole.

Die folgenden Bemerkungen beziehen sich hauptsächlich auf die methylylirten Derivate, da dieselben zum Theil leichter zugänglich sind als die nicht methylylirten und sich dabei doch — wenigstens in den zur Untersuchung gelangten Fällen — ebenso verhalten.

Die Glieder der Monoreihe sind ohne Schwierigkeit aus den drei Dimethylaminobenzoësäuren nach der Grignard'schen Methode mit Bromphenylmagnesium darstellbar.

Was die Verbindungen mit zwei oder drei Aminogruppen betrifft, so haben sich die Hoffnungen, welche ich auf die Anwendung des activirten Magnesiums gesetzt habe²²⁾, nicht ganz erfüllt. Das activirte Magnesium wirkt zwar auf p- und m-Joddimethylanilin ein, die Reaction ist aber keine glatte. Man ist nämlich zwar im Stande, wie in der angeführten Mittheilung angegeben, mit den entsprechenden Magnesiumverbindungen die Färbungen zu erzeugen, welche der Theorie nach entstehen sollten. Versucht man aber die entstandenen Farbstoffe zu isoliren, so stösst man wegen der Bildung von Nebenproducten auf solche Schwierigkeiten, dass von der Anwendung dieser Methode abgesehen werden musste. o-Joddimethylanilin, welches sich im Gegensatz zu den beiden anderen Stellungsisomeren bei der Behandlung mit Magnesium gar nicht färbt, wirkt dagegen ausgezeichnet und ganz glatt. Aber das o-Joddimethylanilin reagirt auch mit Magnesium, wenn man dasselbe nur nach der

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2759 (1905).

alten Grignard'schen Methode durch Zusatz von etwas Jod zur ätherischen Lösung reactionsfähig macht, so dass das activirte Magnesium für die Ausführung dieser Arbeit eigentlich keinen besonderen Werth gehabt hat. Immerhin ist es aber bei der Ausführung der Grignard'schen Reaction ein sehr bequemes Hilfsmittel, um zu sehen, ob ein Körper überhaupt mit Magnesium reagirt, und es steht dabei auf einer Stufe mit der Activirung durch Jodmethyl, welche Ehrlich und Sachs beschrieben haben.

Man combinirt zu diesem Zwecke am besten beide Methoden und setzt zu der ätherischen Lösung einige Tropfen Jodmethyl und darauf activirtes Magnesium; hört die Reaction nach Verbrauch des Jodmethyls auf, so kann man sicher sein, dass der fragliche Körper ungeeignet ist.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass man sich bei Anwendung der Grignard'schen Reaction auf die Einführung des Benzols und des o-Dimethylanilins beschränken muss. Man wird daher bei der Darstellung der Di- und Triaminverbindungen von den Mono- und Diaminobenzophenonen ausgehen und dieselben mit den Magnesiumverbindungen des Benzols oder des o-Dimethylanilins behandeln. Von den 18 Gliedern dieser Gruppe sind nur zwei, nämlich p, m', m'' und m, m', m'', nicht dargestellt worden, p, p', m'' wurde allerdings nur im unreinen Zustande erhalten.

I. Zwischenproducte.

Da die meisten Diaminotriphenylcarbinole aus den entsprechenden Benzophenonen dargestellt worden sind, sollen diese der Uebersichtlichkeit halber zuerst beschrieben werden.

Dimethyl-m-aminobenzophenon (v. Benthaim).

Das nach Koenigs' ²³⁾ Vorschrift dargestellte m-Aminobenzophenon wurde mit Dimethylsulfat unter zeitweiligem Neu-

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2401 (1885).

tralisiren mit Natronlauge wiederholt bis zur vollständigen Ueberführung in das quaternäre Salz behandelt, was leicht daran zu erkennen ist, dass überschüssige Natronlauge nichts mehr ausfällt. Die heisse alkalische Lösung wird darauf mit einer heissen concentrirten Jodkaliumlösung versetzt, worauf nach längerem Stehen das Jodmethylat in feinen, zu Bündeln vereinigten Nadeln auskrystallisirt. Diese werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt.

0,2060 g gaben 0,1313 AgJ.

0,2022 g „ 0,1292 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{13}NOJ$	
J	34,60	34,45 34,53

Aus dem Jodmethylat erhält man das Dimethyl-m-aminobenzophenon durch Erhitzen im Vacuum. Bei 205° im Oelbade entweicht das Jodmethyl unter Aufschäumen und es hinterbleibt das Keton als ein gelbes, krystallinisch erstarrendes Oel. Um etwa noch unzersetzt gebliebenes Jodid zu entfernen, wird die Masse in Aether gelöst, filtrirt und verdunstet. Das Keton krystallisirt dann in grossen Tafeln aus, die aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden können. Die Farbe ist schwach gelblich, Schmelzp. 47°.

0,1786 g gaben 0,5259 CO₂ und 0,1084 H₂O.

0,1993 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 20,2° und 704 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{15}ON$	
C	80,00	80,30
H	6,67	6,74
N	6,22	6,52

Dimethyl-m-aminobenzhydrol (v. Benthaim).

Das Keton lässt sich in verdünnter alkoholischer Lösung leicht mit Natriumamalgam reduciren. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, fällt man das Hydrol mit Wasser aus und krystallisirt es aus heissem Alkohol um. Farblose, feine Nadeln,

Schmelzp. 102°. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe, in anderen Säuren farblos.

0,1331 g gaben 0,3881 CO₂ und 0,0905 H₂O.

0,1972 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 21,2° und 708,4 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ NO	Gefunden
C	79,29	79,52
H	7,49	7,56
N	6,17	6,34

Dimethyl-p-aminobenzophenon (v. Benthaim).

Die schon von Doebner²⁴⁾ u. A. dargestellte Verbindung wurde durch Methylierung des p-Aminobenzophenons mit Dimethylsulfat in guter Ausbeute erhalten. Hierbei schied sich etwa die Hälfte des freien methylierten Ketons krystallinisch aus, während das Filtrat, wie bei dem m-Keton beschrieben, über das quaternäre Ammoniumjodid zum Keton verarbeitet werden konnte.

Tetramethyl-m,p-diaminobenzophenon (v. Benthaim).

Das Bromhydrat des nach Gattermann und Rüd²⁵⁾ hergestellten Di-m,p-Aminobenzophenons wurde mit Methylalkohol sechs Stunden im Rohre auf 140—145° erhitzt, nach Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure nochmals acht Stunden auf der gleichen Temperatur erhalten und schliesslich fünf Stunden bei 180° mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak behandelt.

Der Rohrinhalt wird in warmem Benzol gelöst, durch Wasserdampf von Ammoniak und Aminen befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisirende Rohproduct reinigt man durch Ueberführung in das Chlorhydrat und Umkrystallisiren des letzteren aus heissem, absolutem Alkohol. Aus der Lösung des Chlor-

²⁴⁾ Diese Annalen **210**, 269 (1894).

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2293 (1894).

hydrates wird die Base mit Ammoniak gefällt und mit Aether aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol erhält man sie in grossen, schwach bräunlichgelben Krystallen vom Schmelzp. 77—78,5°.

0,1631 g gaben 0,4576 CO₂ und 0,1086 H₂O.

0,1793 g „ 0,5030 CO₂ „ 0,1210 H₂O.

0,1834 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 15,5° und 717,8 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O		
C	76,12	76,52	76,51
H	7,46	7,40	7,50
N	10,45	10,58	—

Das Chlorhydrat krystallisirt in farblosen Nadeln und wird durch Wasser hydrolysirt. Es schmilzt bei 278—280° unter Zersetzung.

Das Chloroplatinat des Ketons bildet dunkelgoldgelbe Tafeln, welche sich bei 100° dunkel färben und bei 200° zersetzen.

0,2206 g gaben 0,0617 Pt.

0,2064 g „ 0,0575 Pt.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O, H ₂ PtCl ₆ + H ₂ O		
Pt	28,02	27,97	27,86

Tetramethyl-m,p-diaminobenzhydrol (v. Benthaim).

Man erhält dasselbe ebenso wie das m-Benzhydrol durch Reduction des Ketons mit Natriumamalgam. Es bildet aus heissem Weingeist umkrystallisirt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 100—101°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe; mit Eisessig erwärmt wird es gelbgrün. Die übrigen Mineralsäuren lösen es farblos.

0,1477 g gaben 0,4105 CO₂ und 0,1089 H₂O.

0,1659 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 22° und 718,3 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O		
C	75,56	75,79	
H	8,15	8,19	
N	10,37	10,63	

Tetramethyl-o,o'-diaminobenzophenon.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am besten nach der Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2764 angegebenen Vorschrift. Die Eigenschaften der Substanz stimmen ganz mit den von Bertram²⁶⁾ angegebenen überein, nur war der Schmelzpunkt etwas höher, nämlich 122° (Bertram 117° bis 118°).

Tetramethyl-m,m'-diaminobenzophenon.

Darstellung des m,m'-Diaminobenzophenons nach Gattermann und Rüdts²⁷⁾. Gattermann hat Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol condensirt, das Methan zum Keton oxydirt und das Dinitroketon zur Amidoverbindung reducirt. Die Beschreibung seines Verfahrens ist so kurz gefasst, dass man Schwierigkeiten nicht erwarten sollte. Es bedarf indessen einer von ihm nicht vorgeschriebenen Reinigung der Methanverbindung, um ein Diaminoketon von richtigem Schmelzpunkt zu erhalten.

D. 100 g Nitrobenzylalkohol, 300 g Nitrobenzol und 2 kg concentrirte Schwefelsäure werden nach Gattermann's Vorschrift im Oelbade auf 130—140° zwei Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man auf Eis, saugt ab und dampft zur Entfernung des anhaftenden Nitrobenzols aus. Das getrocknete graue Pulver wird dann mit der gleichen Gewichtsmenge kalten Acetons ausgeschüttelt und abgesaugt. Diese Operation wurde vier Mal wiederholt, bis der Schmelzpunkt des aus Eisessig umkrystallisirten Productes sich nicht mehr änderte. Gattermann und Rüdts beschreiben das Methan als eine aus schwach verdünntem Alkohol in kleinen unansehnlichen Blättchen auskrystallisirende Verbindung vom Schmelzp. 172°. Das mit Aceton gereinigte Product krystallisirt aus Eisessig in grossen, silberglänzenden Blättern vom Schmelzp. 180°. Das Dinitroketon wurde dargestellt durch vier- bis fünfständiges Erhitzen von 50 g Methan

²⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. **65**, 340 (1902).

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2293 (1894).

mit einem Gemisch von 500 g Eisessig und einer gesättigten wässrigen Lösung von 100 g Chromsäure. Das reine Dinitroketon schmilzt bei 160° (Gattermann 151⁹) nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und bildet grosse, feste, farblose Tafeln. Zur Reduction wurde die Substanz in zehn Theilen Eisessig gelöst und in einer erwärmten Lösung von zehn Theilen Zinnchlorür und zehn Theilen Salzsäure eingetragen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz ab, welches über Glaswolle abgesaugt und mit überschüssiger Natronlauge zersetzt wird. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff von etwa anhaftendem Zinn befreit und die filtrirte Lösung mit Ammoniak versetzt. Es scheidet sich dann das m,m'-Diaminobenzophenon in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab. Gattermann und Rüdts geben an, dass die Substanz goldglänzende Nadeln vom Schmelzpt. 173 — 174° bildet. Ich fand, dass dieselbe sowohl nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, als auch aus Alkohol beim Erhitzen aufschäumt und dann nach dem Entweichen der Dämpfe bei 173° schmilzt. Goldglanz zeigten nur unreine Präparate, aus Alkohol krystallisirt die Substanz in langen Nadeln von hellgelbem Seidenglanz.

Zur Methylierung wurde die Substanz so lange mit Dimethylsulfat und Natronlauge behandelt, bis letztere nichts mehr ausfällte. Nach Zusatz von KJ zu der erwärmten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das quaternäre Jodid in kleinen, farblosen Nadelchen aus. Zur Abspaltung des Jodmethyls wurde die Substanz im Vacuum im Oelbade erhitzt und ein schwacher Luftstrom durchgesaugt. Das zurückbleibende dicke Oel wollte nicht krystallisiren. In Folge dessen wurde aus einer kleinen Menge das Pikrat in Benzollösung dargestellt, die daraus durch Ammoniak abgeschiedene Base erstarrte allmählich krystallinisch und brachte beim Impfen die ganze Masse zur Krystallisation. Die Substanz krystallisirt aus nicht zu verdünntem Alkohol in grossen, gelbgefärbten Prismen vom Schmelzpt. 59 — 60° . In verdünnten und concentrirten Säuren

löst sie sich farblos. In gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

0,1658 g gaben 0,4616 CO₂ und 0,1132 H₂O.

0,1740 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 14° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₂₀ ON ₂	
C	76,05	75,92
H	7,51	7,63
N	10,45	10,61

Hydrol des Tetramethyl-m,m'-diaminobenzophenons.

Das Keton wird in alkoholischer Lösung leicht durch Natriumamalgam in das Hydrol verwandelt. Die Beendigung der Reaction wird am Verschwinden der Gelbfärbung erkannt. Das Hydrol krystallisirt aus Aether in grossen, glasglänzenden, flächenreichen, gut ausgebildeten Prismen. Schmelzp. 72—73°. Es löst sich in Säuren farblos auf.

0,1463 g gaben 0,4042 CO₂ und 0,1095 H₂O.

0,1622 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 15° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₂₂ ON ₂	
C	75,49	75,33
H	8,21	8,37
N	10,37	10,44

Dimethyl-p-aminobenzoësäuremethylester (v. Bentheim).

Durch wiederholtes Behandeln einer Lösung des Natriumsalzes der p-Aminobenzoësäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge wurden circa 70 pC. der Säure methyliert, während der Rest in die quaternäre Verbindung überging. Letztere konnte nach der Methode von Willstätter und Rahn²⁸⁾ direct in den Methylester übergeführt werden.

Die Esterificirung der Säure verlief am glattesten unter Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff. Das erhaltene Product war mit dem von Bischoff²⁹⁾ beschriebenen Methylester der Dimethyl-p-aminobenzoësäure identisch.

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 415 (1904).

²⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 343 (1889).

II. Diaminotriphenylcarbinole.

Tetramethyl-di-p,o'-aminotriphenylcarbinol (v. Benthheim).

Eine nach dem Verfahren von v. Baeyer³⁰⁾ hergestellte Lösung von o-Dimethylaminophenylmagnesiumjodid wird in eine Lösung von Dimethyl-p-aminobenzophenon in trockenem Benzol gegossen, wobei auf zwei Mol. o-Joddimethylanilin ein Mol. des Ketons kommt. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler zersetzt man die Magnesiumverbindung mit Wasser, fügt Weinsäure und Ammoniak hinzu und behandelt das Gemisch mit Wasserdampf. Das braune, krystallinische Rohproduct wird gereinigt durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Filtriren, Fällen mit Ammoniak, Aufnehmen in Benzol und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Es bildet farblose, flächenreiche Krystalle vom Schmelzp. 169,5—170° und löst sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. Die farblose Lösung des Carbinols in kaltem Eisessig wird beim Erhitzen erst dunkelgrün, dann gelb, wobei eine Veränderung der Base vor sich geht.

0,2008 g gaben 0,5869 CO₂ und 0,1387 H₂O.

0,2284 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 19,3° und 719,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₆ ON ₂	
C	79,77	79,71
H	7,51	7,67
N	8,09	8,27

Dichlorhydrat des Tetramethyl-p,o'-diaminotriphenylcarbinolchlorids.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Carbinols sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff, so fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der allmählich krystallinische Structur annimmt. Die unter Feuchtigkeitsabschluss abgesaugten Krystalle werden mit trockenem Aether gewaschen und über Natronkalk und Kali getrocknet. Das Chlorid bildet schwach

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2760 (1905).

gelbliche Nadeln, die sich von 140° an dunkel färben und bei 227° zersetzen. Es zerfließt an feuchter Luft zu einer zähen, braunen Masse und löst sich leicht in Wasser. Die farblose Lösung wird beim Erhitzen gelb. Der Körper hält geringe Mengen freier Salzsäure hartnäckig zurück, giebt aber nach längerer Zeit nicht nur diese, sondern auch einen Theil des gebundenen Chlorwasserstoffs ab. Das Präparat wurde zwischen den Analysen im Vacuum über Kali aufbewahrt.

I. Nach 7 Tagen:

0,1401 g verbrauchten 10,19 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

II. Nach 11 Tagen:

0,1644 g gaben 0,1673 AgCl.

0,2095 g „ 11,5 ccm Stickgas bei 17,0° und 719,2 mm Druck.

III. Nach 5 Monaten:

0,1942 g gaben 0,1840 AgCl.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{22}H_{27}N_2Cl_3$		I.	II.	III.
Cl	24,34	25,82	25,18	23,44
N	6,40	—	6,02	—

Mit Zinnchlorid entsteht ein rothes Doppelsalz, welches in Wasser leicht löslich ist.

Der Versuch, das Tetramethyldi-o,p-aminotriphenylcarbinol zu reduciren, führte zu keinem befriedigenden Resultate.

Tetramethyl-p,m'-diaminotriphenylcarbinol (v. Benthaim).

Eine Lösung von Tetramethyl-m,p-diaminobenzophenon in trockenem Aether wurde allmählich in eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid gegossen, die auf dem gewöhnlichem Wege aus Brombenzol, Aether und Magnesiumspähnen unter Zusatz von etwas Jod hergestellt ist. Man behandelt das Gemisch wie bei dem o,p-Carbinol angegeben und krystallisirt das Rohproduct aus heissem Benzol um, dem man etwas Alkohol zusetzt. Das Carbinol bildet farblose, schiefwinklige Prismen, die bei 140° schmelzen. Es löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether.

0,1618 g gaben 0,4745 CO₂ und 0,1105 H₂O.

0,1751 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 18,1° und 704,6 mm Druck.

0,1746 g „ 13,2 ccm Stickgas „ 16,1° „ 712,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O	
C	79,77	79,98
H	7,51	7,59
N	8,09	8,36 8,25

Tetramethyl-p,m'-diaminotriphenylmethan (v. Benthaim).

Das m,p-Carbinol lässt sich in salzsaurer Lösung, der man etwas Jodwasserstoffsäure zusetzt, leicht mit Zinkstaub reduciren. Man trägt den Zinkstaub in kleinen Portionen ein und erwärmt dabei auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Aus der filtrirten Lösung wird das Methan mit Ammoniak gefällt und in Aether aufgenommen. Zum Umkrystallisiren löst man den Rückstand der Aetherlösung in soviel heissem absolutem Alkohol, dass sich beim Erkalten nichts ausscheidet. Nach längerem Stehen setzen sich kleine, unregelmässige Krystalle ab, die bei 83–84° schmelzen. Das Methan ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, etwas leichter löst es sich in heissem, absolutem Alkohol und Aether.

0,1877 g gaben 0,5750 CO₂ und 0,1344 H₂O.

0,1893 g „ 15 ccm Stickgas bei 20,0° und 718,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₂ H ₂₀ N ₂	
C	83,64	83,56
H	7,88	7,96
N	8,48	8,56

Tetramethyl-o,o'-diaminotriphenylcarbinol.

Erste Darstellung aus Benzoësäureester und o-Joddimethylanilin.

o-Joddimethylanilin.

Die Beschreibung dieser Substanz ist schon veröffentlicht worden³¹⁾ mit Ausnahme der Analyse, welche hier folgt.

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2760 (1905).

0,3024 g gaben 0,2872 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}NJ$	
C	51,22	51,32

Gleichzeitig möge hier die noch fehlende Analyse des m-Joddimethylanilins³²⁾ nachgetragen werden.

0,2961 g gaben 0,2819 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}NJ$	
J	51,22	51,46

Die ätherische Lösung der Mg-Verbindung des o-Joddimethylanilins, dargestellt nach Vorschrift Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 27, 63 (1905): 10 g o-Joddimethylanilin in 40 g Aether mit 4 g activirtem Mg behandelt. Nach dem Eintragen des Mg wurde noch einige Zeit erwärmt, wobei sich die Mg-Verbindung als rein weisses, krystallinisches Pulver abscheidet. Dann wird 40 g Benzol hinzugesetzt, um diese Verbindung zu lösen, und allmählich eine Lösung von 10 g Benzoësäureester in 20 g Benzol eintropfen gelassen. Es findet dabei Erwärmung und schwache Braunfärbung statt. Lösungsmittel auf dem Wasserbade so weit als möglich abdestillirt und Wasser zugesetzt, dann Salzsäure und Ammoniak und ausgedampft. Während des Ausdampfens muss von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zugegeben werden, um alles Dimethylanilin zu entfernen. Mit Aether aufnehmen, Aether abdestilliren und aus Ligroin umkrystallisiren. Ausbeute 10 g.

Eigenschaften: Kleine, farblose, zu Warzen vereinigte Prismen, Schmelzp. 105°. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Aether und Ligroin.

Zweite Darstellung aus o,o'-Tetramethyldiaminobenzophenon³³⁾. Dieses, mit Brombenzolmagnesium in der gewöhnlichen Weise behandelt, liefert dasselbe Product.

³²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2761 (1905).

³³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2765 (1905); vergl Journ. f. prakt. Chem. **65**, 340 (1902).

Chemische Eigenschaften. Löst sich in allen Säuren ohne Farbe. In Eisessig-Bromwasserstoff gelöst, giebt es beim Eingiessen in Wasser keine Blaufärbung. Mit Zinnchlorid keine Färbung. (Vergl. Bertram's Erfahrungen beim o,o'-Tetramethyldiaminobenzophenon.) Mit Fünffachchlorphosphor in Chloroform behandelt, giebt es eine schnell vorübergehende Blaufärbung, ob dieselbe die nämliche Ursache hat, wie die von Bassett bei dem Mono-o-derivat beobachtete Blaufärbung, muss dahingestellt bleiben, weil der Fünffachchlorphosphor anscheinend eine Zersetzung der Substanz herbeiführt.

0,1767 g gaben 0,5162 CO₂ und 0,1204 H₂O.

0,2061 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 16° und 707 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₆ ON ₂	
C	79,70	79,66
H	7,57	7,62
N	8,09	8,19

Tetramethyl-o,m'-diaminotriphenylcarbinol (v. Benthaim).

Die Darstellung erfolgt analog derjenigen des o,p-Carbinols aus o-Joddimethylanilin und Dimethyl-m-aminobenzophenon. Das aus heissem Benzol umkrystallisirte Carbinol besteht aus farblosen, rechtwinkligen Tafeln vom Schmelzp. 183—184°. Es löst sich ziemlich leicht in Benzol, schwer in Aether und Alkohol. Die farblose Lösung des Carbinols in kaltem Eisessig wird beim Erhitzen gelbgrün.

0,1871 g gaben 0,5461 CO₂ und 0,1267 H₂O.

0,1975 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 19,2° und 713,1 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₆ ON ₂	
C	79,77	79,60
H	7,51	7,52
N	8,09	8,18

Tetramethyl-m,m'-diaminotriphenylcarbinol.

D. Zur Darstellung behandelt man das m,m'-Tetramethyldiaminobenzophenon mit zwei Mol. Brombenzolz magnesiumium. Man

lässt die ätherische Lösung des Ketons zur ätherischen Lösung des Brombenzolzinnchlorids zutropfen, destillirt den Aether ab und erwärmt noch eine Stunde im Wasserbade. Die Masse wird dann in gewöhnlicher Weise mit Wasser, Salzsäure und Ammoniak behandelt und ausgedampft. Die Substanz wird aus Aether umkrystallisirt, aus dem sie sich in Krystallkrusten abscheidet.

Schmelzp. 128—129°.

Die Substanz löst sich in Eisessig und Mineralsäuren mit gelber Farbe, Zinnchlorid färbt auch nur gelb.

0,1591 g gaben 0,4656 CO₂ und 0,1107 H₂O.

0,1769 g „ 13,0 ccm Stickgas bei 13° und 718,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₃ H ₂₀ ON ₂	
C	79,70	79,79
H	7,57	7,58
N	7,78	8,18

Dritter Abschnitt.

Die singulären Triaminotriphenylcarbinole.

Inhaltsverzeichniss.

- 1) Hexamethyl-p,p',m''-triaminotriphenylcarbinol.
- 2) Hexamethyl-p,o',m''-triaminotriphenylcarbinol.
- 3) Hexamethyl-o,o',o''-triaminotriphenylcarbinol.
- 4) Hexamethyl-o,o',m''-triaminotriphenylcarbinol.
- 5) Hexamethyl-o,m',m''-triaminotriphenylcarbinol.

Hexamethyl-p,p',m''-triaminotriphenylcarbinol (v. Benthaim).

Da der Versuch, das Carbinol nach der Methode von Caro³⁴⁾ durch Condensation von Tetramethyldi-m,p-aminobenzophenon und Dimethylanilin mit Phosphorchlorid oder Phosphorylchlorid herzustellen fehlgeschlug, wurde das Methan in

³⁴⁾ Caro und Kern, D. R. P. 27789.

stark verdünnter salzsaurer Lösung mit Bleidioxyd oxydirt. Es gelang jedoch nicht, das Carbinol von einer Verunreinigung durch Methan zu befreien. In kaltem Alkohol löst sich der Körper farblos und beim Kochen mit blauer Farbe. Die Eisessiglösung wird sofort blaugrün. Die farblose Lösung des Carbinols in verdünnter, kalter Salzsäure wird beim Erwärmen dunkel blaugrün. An kohlenensäurehaltiger Luft färbt sich die Base schnell grün.

Hexamethyl-p,p',m''-triaminotriphenylmethan (v. Benthheim).

In eine Lösung von einem Theil Tetramethyldi-m,p-aminobenzhydrol in zwei Theilen Dimethylanilin wurden 0,5 Theile fein pulverisirtes Chlorzink unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Nach zweistündigem Erwärmen ist die Reaction beendet. Die grüne Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt und ausgedampft und das krystallinisch ausgeschiedene Methan in verdünnter Salzsäure gelöst. Die dunkelgrüne Lösung verdankt ihre Farbe dem durch Oxydation gebildeten Farbsalz. Man setzt etwas Jodwasserstoffsäure hinzu und reducirt mit Zinkstaub, bis die Farbe verschwunden ist. Das mit Ammoniak gefällte Methan wird aus einer Mischung von heissem Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt $153-154^{\circ}$, welche sich an der Luft durch Oxydation oberflächlich grün färben. Löslichkeit in Aeiber und Alkohol gering.

0,1642 g gaben 0,4860 CO_2 und 0,1225 H_2O .

0,1982 g „ 20,8 ccm Stickgas bei $19,2^{\circ}$ und 705,2 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3$	Gefunden
C	80,43	80,72
H	8,31	8,29
N	11,26	11,16

Hexamethyl-p,o',o''-triaminotriphenylcarbinol (v. Benthheim).

Das aus drei Mol. o-Joddimethylanilin und einem Mol. Dimethyl-p-aminobenzoësäuremethylester erhaltene Rohproduct wird

durch gelindes Erwärmen mit wenig Weingeist von einer braunen Verunreinigung befreit. Aus einer Mischung von heissem Benzol und Alkohol krystallisirt es in farblosen Krystallen von rhombischem Typus, welche bei 172—173° schmelzen. In Benzol ist es leicht, in Aether und Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,2024 g gaben 0,5728 CO₂ und 0,1500 H₂O.

0,2016 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 22,0 und 715,6 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
	C ₂₅ H ₃₁ ON ₃	
C	77,12	77,18
H	7,97	8,23
N	10,80	10,88

Hexamethyl-p,o',m''-triaminotriphenylcarbinol (v. Benthaim).

Dieses Carbinol wird ebenso wie das vorhergehende aus o-Joddimethylanilin und Tetramethyldi-m,m-aminobenzophenon dargestellt. Das Umkrystallisiren erfolgt aus heissem Weingeist. Schiefwinklige Tafeln von rhombischem Typus, Schmelzpunkt 148—150°. Die Löslichkeit in Aether und Alkohol ist etwas grösser als bei dem o,m,m-Carbinol.

0,2123 g gaben 0,5986 CO₂ und 0,1565 H₂O.

0,2232 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 22,5° und 716,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₅ H ₃₁ ON ₃	
C	77,12	77,08
H	7,97	8,07
N	10,80	10,99

Carbinol des Krystallvioletts der Orthoreihe.

Hexamethyl-o,o',o',triaminotriphenylcarbinol.

Diese Verbindung erhält man in guter Ausbeute, wenn man die ätherische Lösung der Mg-Verbindung des o-Joddimethylanilins im Ueberschuss auf o,o'-Tetramethyldiaminobenzophenon einwirken lässt. Die Verarbeitung ist genau so, wie bei o,o'-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol beschrieben. Auch aus o-Joddimethylanilin und Dimethylanthranilsäureester lässt sie

sich direct erhalten, wenn man einen grossen Ueberschuss von o-Joddimethylanilinmagnesium anwendet und längere Zeit kocht. Schliesslich kann man sie auch aus o-Joddimethylanilin und Orthokohlensäureester in analoger Weise leicht darstellen. Die Eigenschaften dieser Substanz sind im Allgemeinen die gleichen wie die der Tetramethylverbindung. Sie ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Ligroin und krystallisirt daraus in grossen Prismen oder Tafeln mit starkem Glasglanz. Auch chemisch verhält sie sich ebenso wie die Tetramethylverbindung. Sie löst sich in allen Säuren farblos auf und giebt auch nicht die Bassett'sche Reaction. Schmelzp. 107—108°.

I. 0,1801 g gaben 0,5093 CO₂ und 0,1330 H₂O.

II. 0,1806 g „ 0,5109 CO₂ „ 0,1325 H₂O.

0,1820 g „ 18,5 ccm Stickgas bei 20° und 722 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₅ H ₃₁ ON ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	77,05	77,11	77,13
H	8,03	8,26	8,20
N	10,80	10,98	—

Hexamethyl-o,o',m''-triaminotriphenylcarbinol (v. Benthaim).

Man erhält das Carbinol aus o-Joddimethylanilin und Dimethyl-m-aminobenzoësäuremethylester. Letzterer wurde nach der Methode von Griess³⁵⁾ dargestellt. Zur Reinigung wird das Rohproduct mit Aether gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Farblose, schiefwinklige Tafeln, Schmelzpunkt 151—152°. In Aether und Alkohol etwas leichter löslich als das o,o,p-Carbinol.

0,1584 g gaben 0,4490 CO₂ und 0,1136 H₂O.

0,1905 g „ 20,0 ccm Stickgas bei 19,5° und 713,6 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₅ H ₃₁ ON ₃	Gefunden
C	77,12	77,31
H	7,97	7,97
N	10,80	10,78

³⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 586 (1873).

Hexamethyl-o,m',m''-triaminotriphenylcarbinol (v. Benthaim).

Das aus einem Theil Tetramethyldi-m,m-aminobenzophenon und zwei Theilen o-Joddimethylanilin gewonnene Carbinol wird mit Aether oder Alkohol gewaschen, in heissem Benzol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Alkohol versetzt. Es krystallisirt in kleinen, rechtwinkligen Prismen vom Schmelzp. 207—208° aus und ist in Aether schwer, in Alkohol sehr schwer löslich.

0,2065 g gaben 0,5836 CO₂ und 0,1500 H₂O.

0,2045 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 20,0° und 719,3 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₃₁ ON ₃	
C	77,12	77,08
H	7,97	8,07
N	10,80	10,99