

# Combination von Triphenylmethanfarbstoffen mit der Indigogruppe,

von *Fritz Reitzenstein* und *Wilhelm Breuning*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 19. März 1910.)

## Theoretischer Theil.

Obwohl die Zahl der synthetisch hergestellten organischen Farbstoffe sehr gross ist, befindet sich gleichwohl die Beantwortung der Frage, welche Beziehungen zwischen Farbe und Constitution der Farbstoffe bestehen, erst in ihrem Anfangsstadium. Diese Thatsache erklärt sich aus der Complicirtheit aller in Betracht kommenden Factoren. Selbst über den rein physikalischen Vorgang des Zustandekommens der Farbe konnte noch keine klare Einsicht gewonnen werden, weil noch keine Hypothese über das Licht aufgestellt ist, die sich allgemeiner Anerkennung erfreute und sämtliche optische Erscheinungen ungezwungen zu deuten vermöchte. Das Auftreten von Farbe an einem Körper hängt mit seinem Absorptionsvermögen für Strahlen bestimmter Wellenlänge zusammen. Keyser,<sup>1)</sup> welcher die verschiedenen Lichttheorien bezüglich ihrer Fähigkeit, die Absorption zu erklären, einer kritischen Würdigung unterzieht, acceptirt als beste die Resonanztheorie und führt dazu Folgendes aus:<sup>2)</sup>

„Dass wir es bei der Emission und Absorption mit Schwingungen kleiner Theilchen zu thun haben, mag man sie Molekeln, Atome, Elektrone oder sonst wie nennen, ist wohl zweifellos, und dann muss auch die Resonanz eine Rolle spielen. Manche der Absorptionserscheinungen, namentlich im Ultraviolett lassen sich auch recht gut durch solche Annahmen erklären. Es

<sup>1)</sup> Keyser, Handbuch der Spectroskopie. III. Bd. S. 8.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 10.

scheint z. B. ganz plausibel, dass Vermehrung der molekularen Masse im Allgemeinen die Absorption und die Wellenlänge vergrößert, weil mehr Energie zum Mitschwingen verbraucht wird. Eine Steigerung der inneren Kräfte des Molekels, wie wir sie etwa bei mehrfacher Bindung anzunehmen haben, würde dagegen die Periode verkürzen. Es würde sich auch ungezwungen erklären, dass vornehmlich die geschlossenen Kohlenstoffketten mit mehrfacher Bindung selective Absorption zeigen, die offenen Ketten nur allgemeine; denn wir können erstere etwa einer gespannten Saite mit scharf definirten Eigenschwingungen vergleichen, letztere einer schlaffen oder auch einem einzelnen Stahlring und einer gelenkigen Kette.“

Fehlen also die sicheren physikalischen Grundlagen und ebenso tiefere Einblicke in die Structur, die Schwingungszustände u. s. w. der Moleküle, um die Beziehungen zwischen Farbe und chemischem Bau gefärbter Verbindungen aufdecken zu können, so sind doch empirisch schon eine Reihe von Regeln gefunden worden, welche über die Nuanceänderung bei Farbstoffen aussagen, in deren Moleküle, Sulfo-, Nitro-, Hydroxyl-, Amido-, Methylgruppen, Halogene u. s. w. in verschiedener Stellung eingeführt werden. Sie leiden jedoch alle an einem eingeschränkten Geltungswerth. An Versuchen mangelt es nicht, allgemeine Sätze aufzustellen,<sup>3)</sup> die aber stets bald lebhaften Widerspruch fanden.<sup>4)</sup> Vielleicht die einzige umfassendere und nicht bestrittene Regel stellten Schütze und Nietzki auf: „Die einfachsten Farbstoffe (die nur Violett und Blauviolett absorbiren) sind grünlichgelb bis gelb. Mit zunehmendem Molekulargewicht geht die Farbe im Allgemeinen in Orange, Roth, Rothviolett, Violett, Blauviolett, Blau u. s. w. über.“

---

<sup>3)</sup> Schütze, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 9, 109.

<sup>4)</sup> Keyser, *Handbuch der Spectroskopie* III, 273.

Um einen Körper zu einem Farbstoff zu machen, muss er nach der Farbtheorie O. N. Witt's<sup>5)</sup> chromophore und auxochrome Gruppen enthalten. Die chromophoren Gruppen sind durchwegs ungesättigt. Sie verursachen also eine möglichst „dichte“ Gruppierung der Atome. Einen Beleg für diese Ansichten liefert das gelb gefärbte Fulven,<sup>6)</sup> das Isomere des farblosen Benzols. Im Allgemeinen begnügte man sich lange Zeit mit diesen Anschauungen. Für die Triphenylmethanfarbstoffe z. B. schrieb man die Farbeigenschaft der chinoiden Bindung zu. Durch die Entdeckung des Triphenylmethyls<sup>7)</sup> jedoch wurden neue Studien in der Triphenylmethanreihe angeregt. v. Baeyer<sup>8)</sup> nimmt nun neben der chinoiden Umlagerung für manche Körper eine weitere Ursache der Farbe der Triphenylmethanfarbstoffe an, die sog. Halochromie. Der Physiker Hartley kam auf anderem Wege zum gleichen Resultat. Er fand, dass Benzol und viele seiner farblosen Derivate im Ultraviolett ein Absorptionsspectrum besitzen, also im weiteren Sinne farbig sind. Seine Ansichten gehen dahin, dass jedes Benzolderivat sich in eine farbige Substanz umwandeln lässt durch chemische Veränderungen, welche ein oder mehrere Absorptionsbänder in den sichtbaren Theil des Spectrums rücken. Dies geschieht durch Einführung von Atomcomplexen in das Benzol, welche seine Schwingungen verlangsamen. v. Baeyer<sup>9)</sup> schliesst sich den Anschauungen Hartley's an, sieht aber in der Dämpfung der Schwingungen nicht die einzige Ursache der Farbeigenschaft. Bei den Anilinfarben scheint nach seiner Meinung ein Specialfall vorzuliegen. Die eigenartige Structur der in ihre Klasse gehörigen Verbindungen veranlasse eine rhythmische Bewegung der Moleküle, welche

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 9, 522 (1876); 21, 325 (1888).

<sup>6)</sup> Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 666 (1900).

<sup>7)</sup> Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3150 (1900).

<sup>8)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 573 (1905); 40, 3087 (1907).

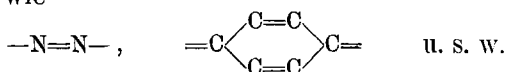
<sup>9)</sup> A. v. Baeyer, diese Annalen 354, 152.

Aetherschwingungen von einer bestimmten Wellenlänge und somit Farbcharakter hervorrufe.

Auf die Arbeiten R. Willstätter's,<sup>10)</sup> H. Kauffmann's<sup>11)</sup> und A. Hantzsch's<sup>12)</sup> sei hier nur kurz verwiesen.

Aus dieser gedrängten Uebersicht über die neuen Ansichten zum Problem der Beziehung zwischen Farbe und Constitution erhellt, dass zur Zeit darüber noch keine Einigkeit herrscht.

Vor Allem scheint der Begriff Chromophor eine andere Bedeutung zu erlangen. Nicht die einzelnen, bisher als chromophore Gruppen angesprochenen Atomgefüge, wie



selbst scheinen die Farbe zu bedingen, sondern vielmehr die secundäre Wirkung, welche sie auf das Molekül ausüben, nämlich die, dass sie seine Schwingungsperiode in den sichtbaren Theil des Spectrums verlegen. Man kennt jetzt farbige Verbindungen, welche einen sog. Chromophor nicht besitzen. In ihnen ist durch eine gewisse Zahl von Doppelbindungen und anderen Structureigenthümlichkeiten eine gleich dichte Atomgruppierung vorhanden, wie sie bei anderen farbigen Molekülen eben die Chromophore verursachen. Ganz allgemein gesprochen haben einfach jene Verbindungen Farbeigenschaft, deren Structur die Schwingungen des Moleküls in der Weise beeinflusst, dass sie im sichtbaren Theil des Spectrums eine Absorption ergeben.

Unter Zugrundelegung der angeführten Gesichtspunkte kommt jenen Verbindungen ein besonderes Interesse zu, in welchen mehrere sicher als Chromophore

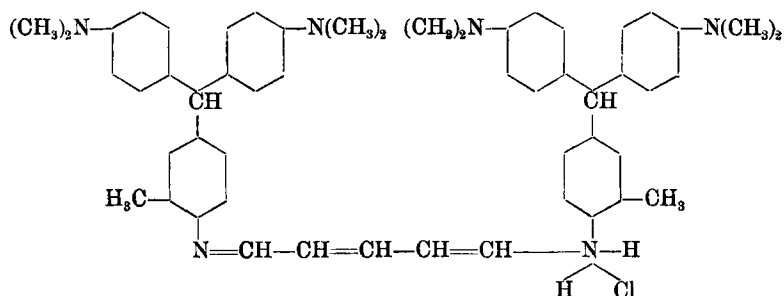
<sup>10)</sup> R. Willstätter (J. Piccard), Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1467 (1908).

<sup>11)</sup> Vergl. Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie von F. Henrich. S. 181 ff. 1908.

<sup>12)</sup> A. Hantzsch und H. Gorke, Ber. d. d. chem. **39**, 1073 (1906).

wirkende Gruppen vereinigt sind. Es tritt die Frage heran, ob durch eine Anhäufung solcher Atomcomplexe die Farbwirkung immer mehr erhöht wird, sodass die Vermehrung der Chromophore mit der Steigerung der Farbwirkung in einer gewissen Proportionalität steht, oder ob diese Wirkung eine Grenze in der parallel laufenden Vergrößerung des Moleküls und der dadurch vollzogenen Entfernung der einzelnen Atome im Structurgefüge hat.

Der Eine von uns hat sich schon seit längerer Zeit dem Studium dieser Frage zugewandt. So fand er mit Rothschild<sup>13)</sup> in dem Kupplungsproduct der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid von der Formel:



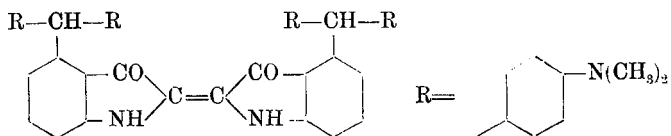
einen Körper, dessen zugehöriger Farbstoff im Vergleich zum einfachen Farbstoff eine bedeutende Verstärkung der Farbintensität nach vorangegangener Oxydation aufwies. Sie dürfte nicht nur der Vergrößerung des Moleküls, sondern auch der gleichzeitigen Häufung der chromophoren Gruppen zuzuschreiben sein. Diese Farbverstärkung nahmen Reitzenstein und Schwerdt<sup>14)</sup> stets wahr, als sie eine grössere Zahl derart zusammengesetzter Körper auf ihre Farbeigenschaften prüften. Die Kohlenstoffbrücke zwischen den beiden Triphenylmethankernen

<sup>13)</sup> Reitzenstein und Rothschild, Journ. f. prakt. Chemie 73, 193 (1906).

<sup>14)</sup> Reitzenstein und Schwerdt, Journ. f. prakt. Chemie 75, 373 (1907).

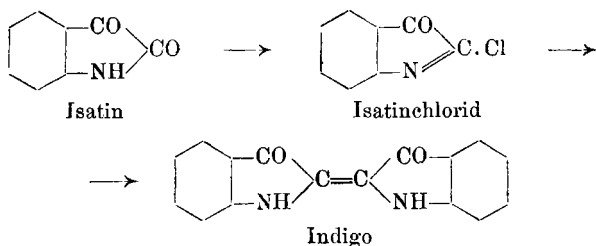
besitzt in diesen Verbindungen chromophoren Charakter welcher durch die Häufung der Doppelbindungen bedingt wird.<sup>15)</sup>

Wir versuchten nun als Brücke zweier solcher Triphenylmethanreste andere Gruppen zu benutzen, die selbst schon alle chromophoren Vorbedingungen in vollstem Maasse erfüllen und ausgesprochenen Farbcharakter besitzen. Als besonders geeignet zur Realisirung dieses Gedankens schien eine Verbindung folgender Structur:



In ihr sind zwei Triphenylmethanreste gleichsam in einem Indigomolekül verschmolzen.<sup>16)</sup>

Von den mannigfachen Wegen, welche zu dieser Verbindung führen konnten, wurde folgender gewählt. Tetramethyldiamidobenzhydrol wurde in schwefelsaurer Lösung mit Isatin condensirt, das Condensationsproduct mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid umgewandelt und zwei Moleküle dieses Chlorids durch Reduction verknüpft. Als Vorbild diente also die v. Baeyer'sche Indigosynthese:<sup>17)</sup>



<sup>15)</sup> Zincke, diese Annalen **330**, 372.

<sup>16)</sup> Ludwig Kalb weist in seiner Dissertation (München 1905 S. 12) darauf hin, dass z. B. das Diphenochinon gewissermaassen als ein Benzochinon erscheint, in dessen Leib ein Fulven eingeschoben ist. Beide Theile, Chinon wie Fulven, sind gelb gefärbt, und bei ihrer Combination vertiefen sie sich gegenseitig in der Farbe.

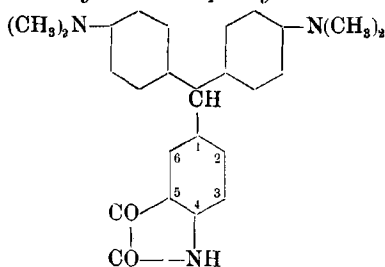
<sup>17)</sup> v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 456 (1879).

Dieses Verfahren hatte neben relativer Einfachheit den weiteren Vorzug, dass auch die Kupplungsproducte der Isatinderivate mit Tetramethyldiamidobenzhydrol (Formeln s. w. unten) an und für sich schon zwei chromophore Complexe enthielten. Ausser der chinoiden Bindung darf die Isatingruppe als solcher angesehen werden. Das Carbonyl besitzt stärker ausgeprägte chromophore Eigenschaften z. B. als die Doppelbindung. Zwei benachbarte Carbonyle rufen gelbe Farbe hervor im Diacetyl, drei geben z. B. dem Triketopentan seine orangerothe Farbe.<sup>18)</sup> Eine erhöhte Farbwirkung kommt den zwei aneinander gebundenen Carbonylen im Isatinring nun noch durch die gleichzeitige Anwesenheit der Imidogruppe zu.

Wir condensirten zuerst Isatin, o- und p-Methylisatin in conc. Schwefelsäure mit Tetramethyldiamidobenzhydrol. Die Condensationen verliefen im Sinne nachstehender Formeln:

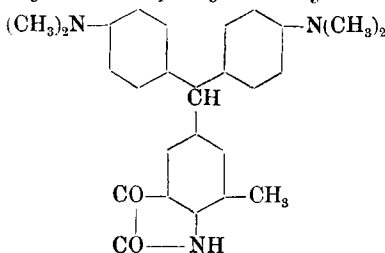
I. Isatin + Tetramethyldiamidobenzhydrol:

*Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan,*



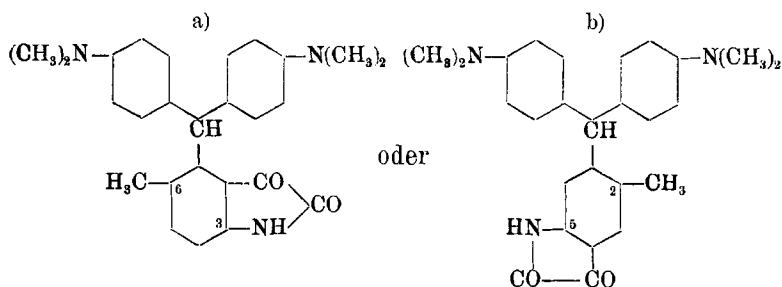
II. o-Methylisatin + Tetramethyldiamidobenzhydrol:

*Tetramethyldiamidodiphenyl-o-methylisatinmethan,*



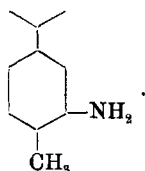
<sup>18)</sup> F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3047 (1901).

III. *p*-Methylisatin + Tetramethyldiamidobenzhydrol:  
*Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethan,*



Bei der Condensation von Isatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol konnte die Bildung von Isomeren nach den Beobachtungen von Reitzenstein und Runge<sup>19)</sup> beim Zusammentritt von Anilin und Hydrol erwartet werden. Eine Andeutung dafür, wie sie ein nicht vollständig einheitlicher Farbton auf Papier (Auftreten anders gefärbter Ränder) wohl ergeben hätte, liess sich nicht wahrnehmen. Die Annahme eines eindeutigen Reactionsverlaufes wurde durch die grosse Reinheit des Farbtons des entstandenen Condensationsproductes bekräftigt. Die Isatingruppe übt also eine orientirende Wirkung bei der Reaction aus.

Beim *o*-Methylisatin konnte erwartet werden, dass bei der Condensation in Schwefelsäure — in Analogie mit *o*-Toluidin — das Imid in Metastellung zum Fundamentalkohlenstoff trete:

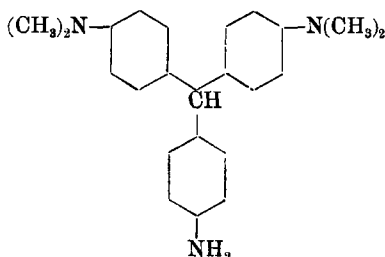


Das ist jedoch nicht der Fall. Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (I) und Tetramethyldiamidodiphenyl-

<sup>19)</sup> Reitzenstein und Runge, Journ. f. prakt. Chem. 71, 37 (1905).



o-methylisatinmethan (II) geben eine vollständig gleiche Form des Absorptionsspektrums. Nach Formanek ist dies nur der Fall bei Körpern von derselben Constitution. Es ist also die Condensation beide Male im gleichen Sinne vor sich gegangen. Ein Vergleich der Tetramethyldiamidotriphenylmethanderivate mit p-, m- oder o-ständiger Amidogruppe und den Condensationsproducten des Isatins und o-Methylisatins mit Tetramethyldiamidobenzhydrol ergab, dass nur für die para-Stellung:



eine grosse Aehnlichkeit in der Farbnuance<sup>20)</sup> zwischen den Vergleichsobjecten bestand. Die spectroscopische Untersuchung ergibt sowohl für Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (I) als auch für Tetramethyldiamidodiphenyl-o-methylisatinmethan (II) einen Hauptstreifen mit einem Nebestreifen rechts. Dies ist aber das bei p-Aminotriphenylmethanderivaten beobachtete Spectrum, welches dann auftritt, wenn alle drei Aminogruppen in para-Stellung zum Fundamentalkohlenstoff stehen,<sup>21)</sup> wie im Fuchsin, Methylviolett, Krystallviolett, Aethylviolett u. s. w. Dies dürfte auch die Richtigkeit der für I und II aufgestellten Formeln erhärten.

Bei der Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Methylisatin kommen die Formeln III a

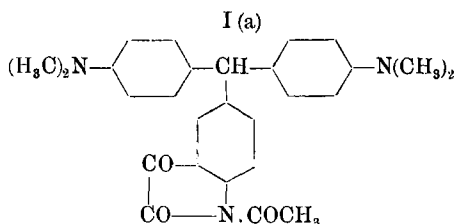
<sup>20)</sup> Wo vom Vergleich von Farbtönen die Rede ist, handelt es sich selbstredend um die aus den verschiedenen Leukobasen durch *Oxydation* erhaltenen Farblösungen.

<sup>21)</sup> Formanek, Untersuchungen und Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroscop. Wege. 1908. I. Thl. S. 107.

und b in Betracht. In beiden ist zwar das Imid des Isatins in Metastellung zum Fundamentalkohlenstoff, bei a befindet sich aber das an den Benzolkern gebundene Carbonyl des Isatins in Ortho-, bei b in para-Stellung zum Methanrest.

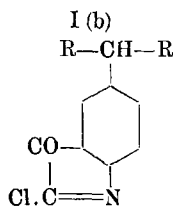
Aus der spectroscopischen Untersuchung des Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethans (III) erhellt mit Sicherheit, dass die Condensation in diesem Falle anders verlaufen ist, wie mit Isatin und o-Methylisatin. Die para-Stellung des Imides ist vollständig ausgeschlossen. Das Absorptionsspectrum besteht nicht mehr aus einem Haupt- und Nebestreifen, sondern aus einem Hauptstreif mit einem Schatten rechts, d. h. es besitzt die von Formanek<sup>22)</sup> bei einer grossen Zahl von meta-substituirten Aminotriphenylmethanderivaten beobachtete charakteristische Form. Da auch der bei m-Stellung fast regelmässig auftretende grüne Farbton der Verbindung eigen ist, hat die Imidogruppe des Isatins sicher diese Stellung inne. Ein prägnanter Entscheid zwischen den Formeln a und b selbst lässt sich jedoch vorläufig nicht treffen.

Um sicher zu gehen, dass die Condensation wirklich am Benzolkern angriff und nicht etwa am Wasserstoffatom des Stickstoffs, wurde eine Acetylierung mit dem gewünschten Ergebniss ausgeführt:

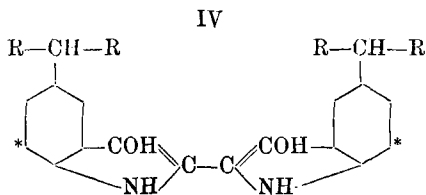


Die Chlorirungsproducte der gewonnenen Leukobasen vom Schema:

<sup>22)</sup> a. a. O. S. 118.

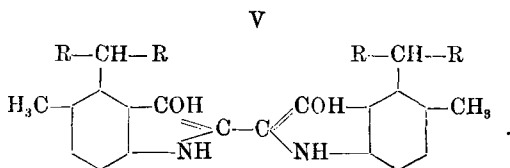


vermochten wir nicht phosphorfrei zu bekommen; eine Erfahrung, die schon v. Baeyer<sup>23)</sup> bei der Analyse des Isatinchlorids machte. Wir mussten deshalb von ihrer Analyse Abstand nehmen, bei den vom o- und p-Methylisatin abgeleiteten Verbindungen auch wegen Materialmangels. Die ungereinigten chlorirten Körper wurden sofort der Reduction unterworfen, welche in der That die Bildung der gewünschten Verbindungen herbeiführte:



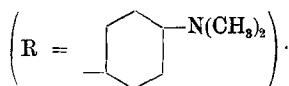
*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-diindoxyl* (\* = H).

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-di-o-methylindoxyl*  
(\* = CH<sub>3</sub>),



*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-di-p-methylindoxyl,*

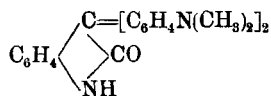
(Formel nach III a),



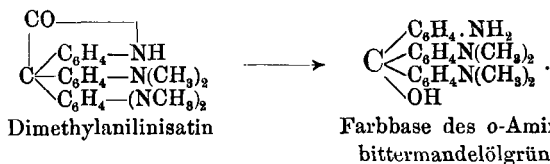
<sup>23)</sup> v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 456 (1879).

Auffällig erscheint bei diesen Indigo-Leukokörpern die Unfähigkeit, sich durch Luftsauerstoff zu oxydiren. Es ist jedoch dabei zu bedenken, dass die Moleküle nicht einen vollständigen Indigo mit zwei Triphenylmethan-körpern enthalten, sondern dass sie ein *comprimirtes* System vorstellen. Einerseits leihen die Triphenylmethan-complexe dem Indigo zwei Benzolkerne, andererseits der Indigo den Triphenylmethanresten. Die Indigoeigenschaften gehen also durch die angeketteten grossen Diphenylmethanmoleküle fast vollständig verloren, wie auch die Absorptionsspectra zeigen. (Indigo selbst hat in conc. Schwefelsäure ein über Gelb und Roth sich ausbreitendes Absorptionsband ohne scharfe Grenze im Blau.) Die Richtigkeit der aufgestellten Formeln ergaben nicht nur die Analysen, sondern auch die Thatsache, dass bei der Oxydation 3 Mol. Bleisuperoxyd zur Erreichung der vollen Farbintensität gebraucht werden.

Ein genetischer Zusammenhang zwischen den Farbstoffen der Indigogruppe und den Triphenylmethanfarbstoffen wurde von v. Baeyer und M. J. Lazarus<sup>24)</sup> aufgedeckt. Durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Isatin bei Gegenwart von Chlorzink erhielt er Dimethylanilinisatin:



Durch Oxydation der essigsäuren Lösung desselben mit Bleisuperoxyd trat folgende Umsetzung ein:

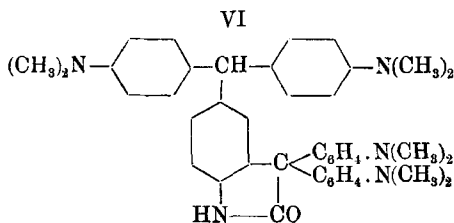


Unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser, Abgabe

<sup>24)</sup> v. Baeyer und M. J. Lazarus, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2643 (1885).

von Kohlensäure und Oxydation hatte sich also aus dem Isatinderivat ein Triphenylmethanfarbstoff gebildet.<sup>25)</sup>

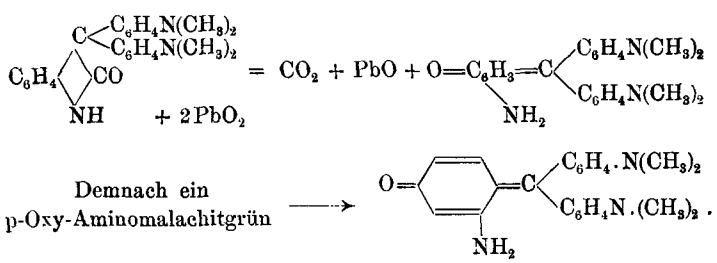
Es lag nun der Gedanke nahe, das neu gewonnene Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (I) auch auf eine Umsetzungsmöglichkeit im Sinne dieser interessanten Reaction einer Prüfung zu unterwerfen. Wie erwartet, liess sich bei Anwesenheit von Chlorzink die Condensation mit Dimethylanilin zu einer Verbindung von der Zusammensetzung:

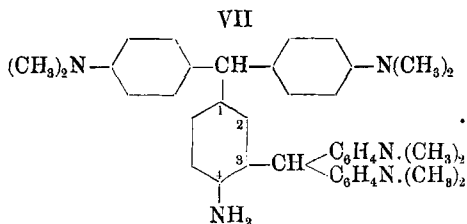


zu einem *Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan* vollziehen. Und dieser Körper erleidet durch Oxydation mit 3 Mol. Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung die gleiche Veränderung wie das Dimethylanilinisatin, also im Sinne von v. Baeyer und Lazarus:

<sup>25)</sup> C. Liebermann und N. Danaïla, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3588 (s. a. N. Danaïla, Compt. rend. [1909], S. 793) haben diese Versuche wieder aufgenommen und fanden, dass der Hauptantheil der erhältlichen Farbstoffe ein Sauerstoffatom mehr enthält, als wie v. Baeyer und Lazarus annahmen. Bei der Oxydation trete ein Sauerstoffatom in den Isatinkern ein, indem die zum Carbinolkohlenstoff freie p-Stelle besetzt wird.

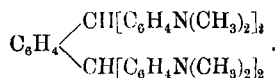
Danaïla (a. a. O.) stellt den Oxydationsverlauf so dar:





*Octomethyltetraamidotetraphenyl-4-aminometaxylol.*

Wir haben die freiwerdende Kohlensäure quantitativ bestimmt, und die Analysenzahlen stimmen genau mit obigem Körper überein, während bei Annahme eines Oxydationsproductes im Sinne Danaïla's 2 pC. Kohlenstoff zu viel gefunden wären (s. Exper. Theil S. 285). Es war auf diese Weise somit ein Vertreter einer Farbstoffklasse zugänglich, in welchem zwei Triphenylmethanreste durch einen gemeinsamen Benzolkern vereinigt sind. Als „Brücke“ fungirt in diesem Falle das Anilin. Paul Claussner<sup>26)</sup> gewann einen ähnlich zusammengesetzten Körper durch Condensation von Terephthalaldehydtetraacetat mit Dimethylanilin in der Leukobase des Terephthalaldehydgrüns von der Formel eines Octomethyltetraamidotetraphenyl-p-xylois.



Es wurden auch Versuche angestellt, solche Doppeltriphenylmethanfarbstoffe durch directe Condensation zu erhalten. Die Condensation von Triphenylmethanbasen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in schwefelsaurer Lösung misslang. Als die Condensation von 1 Mol. aromatischem Amin mit 2 Mol. Hydrol in monohydratischer Schwefelsäure bei 130° vorgenommen wurde, konnte durch das vollständige Verschwinden der Benzhydrolreaction ihr Vollzug constatirt werden. Es trat aber dabei eine anscheinend weitgehende Sulfurirung auf. Dieses

<sup>26)</sup> Paul Claussner, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2862 (1905).

Resultat war für unsere Untersuchung unerwünscht. Der Eintritt von Sulfogruppen, die den Farbton stark verändern, erlaubt nicht den Einfluss des eingeführten Doppelchromophors auf die Farbnuance ohne Weiteres zu erkennen. Deshalb wurden weitere Versuche in dieser Richtung nicht durchgeführt.

Es folgt hier eine Zusammenstellung der Nuancen, welche die entsprechenden einfachen Triphenylmethan-derivate, die Condensationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit Isatin, *o*- und *p*-Methylisatin, deren Doppelmoleküle, sowie der Doppeltriphenylmethanfarbstoff aufweisen. *Der Einfachheit halber sind die Formeln der Leukobasen angeführt*<sup>27)</sup>, welche letztere allein analysirt worden sind.

Tabelle I.

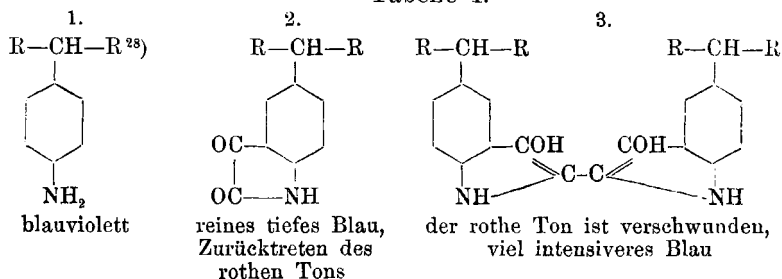
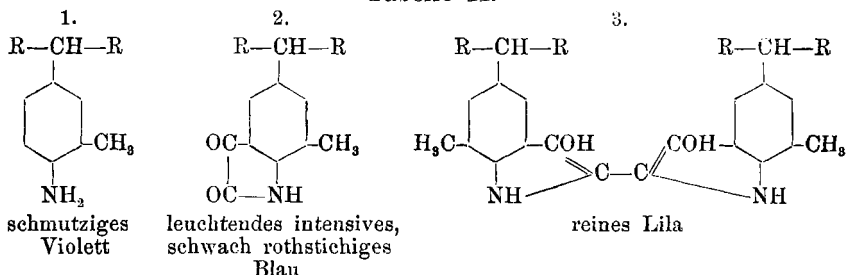


Tabelle II.



<sup>27)</sup> Die Dissertation von Breuning, Würzburg 1909, enthält Farbtafeln, die in gleicher Reihenfolge angeordnet sind.

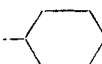
<sup>28)</sup> R bedeutet stets .

Tabelle III.

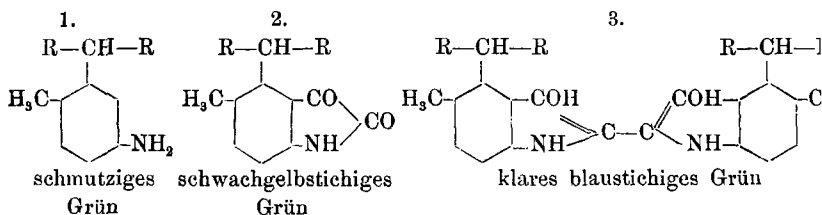
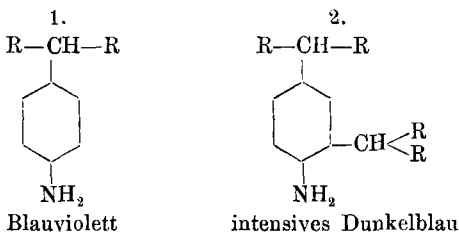


Tabelle IV.



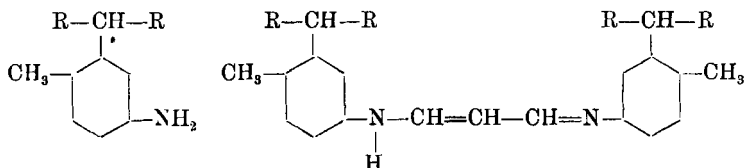
Vor allem ergibt der Vergleich dieser Farbstoffe, dass die An- oder Abwesenheit von Methylgruppen oder ihre Stellung zum Fundamentalkohlenstoff einen bestimmenden Einfluss auf den Farbton ausübt. Die Körper von Tabelle I geben alle ausgesprochen blaue Nuancen. Die zum Methankohlenstoff metaständige Methylgruppe zieht den Ton nach Roth (Tabelle II); während die orthoständige Methylgruppe (bei gleichzeitig metaständiger NH-Gruppe) grüne Nuancen bedingt (Tabelle III). Der Einfluss der Methylgruppen ist besonders bei den mit Ziffer 3 bezeichneten Verbindungen auffällig. Man sollte meinen, dass bei den in Vergleich mit den Körpern unter Ziffer 2 verdoppelten Molekülen diese Wirkung auf die Nuance zurückgedrängt würde. Dies ist aber keineswegs der Fall.

Der Eintritt der Gruppe  $\begin{array}{l} -\text{NH} \\ -\text{CO} \end{array} \rangle \text{CO}$  in p-Stellung

zum Methanrest hat eine beträchtliche Intensitätssteigerung zur Folge (I<sub>2</sub> und II<sub>2</sub>), nicht aber in m-Stellung (III<sub>2</sub>). Er bewirkt jedoch stets das Auftreten lebhafterer und reinerer Farbtöne.



Die Körper (I<sub>3</sub>, II<sub>3</sub>, III<sub>3</sub>, IV<sub>2</sub>) (dritte Kolumne der Farbtabelle der Breuning'schen Dissertation) haben das doppelte Molekül von (I<sub>2</sub>, II<sub>2</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub>) (Kolumne 2 daselbst). Nach den bisherigen Erfahrungen wurde angenommen, dass die Vergrößerung des Moleküls den Farbton nach Violett verschiebe. Diese Regel gilt hier nur für die Körper I<sub>3</sub> und IV<sub>2</sub>; während II<sub>3</sub> und III<sub>3</sub> eine unerkennbare Ausnahme machen. Das abweichende Verhalten wird wohl den Methylgruppen zuzurechnen sein. Reitzenstein und Schwerdt<sup>29)</sup> haben früher einen Farbstoff beschrieben, der hier als Vergleichsobjekt herangezogen werden kann.



ist schmutzigrün

liefert trotz der ansehnlichen Molekülvergrößerung ein ganz helles Grasgrün.

Hier kann man sich immerhin vorstellen, dass die dreigliedrige Kohlenstoffbrücke für sich gelbe Töne verursacht und durch das Auseinanderdrängen der Triphenylmethanreste deren Farbe vertieft (bathochrom wirkt). Eine ähnliche Erklärung lässt sich für die von uns beobachteten Ausnahmen nicht heranziehen.

Die Körper (I<sub>3</sub>, II<sub>3</sub>, III<sub>3</sub>, IV<sub>2</sub>) (Kolumne 3) zeigen im Vergleich mit (I<sub>2</sub>, II<sub>2</sub>, III<sub>2</sub>, IV<sub>1</sub>) (Kolumne 2) eine gesteigerte Reinheit der Farben.

Das Resultat der Untersuchungen kann folgendermassen zusammengefasst werden:

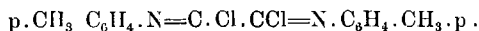
Die Häufung chromophorer Gruppen in Farbstoffen der Triphenylmethanreihe macht den Farbstoff reiner und lebhafter. Dagegen verursacht sie nicht immer, trotz der damit vollzogenen Vergrößerung des Moleküls, eine Ver-

<sup>29)</sup> S. Dissertation von Walter Schwerdt. Würzburg 1907. Tab. VII.

tiefung der Nuance. In den drei Fällen, in denen diese Ausnahme constatirt wurde, besaßen die Körper Methylgruppen am dritten Benzolkern.

### Experimenteller Theil.

#### *Herstellung von Di-p-tolyloxalimidchlorid.*



Im Allgemeinen wurde das Verfahren von Rudolf Bauer<sup>30)</sup> zur Herstellung dieser Verbindung eingehalten. Da aber genauere Angaben zur Bereitung des als Ausgangsmaterials dienenden Oxa-p-toluids  $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.CH_3$  fehlen und wir auch eine Verbesserung der Ausbeute erzielten, möge die angewandte Methode beschrieben werden.

Zur Gewinnung von p-Toluidinoxalat  $C_7H_7.NH_2.HCO_2.CO_2H.NH_2.C_7H_7$  wurden 30 g entwässerte Oxalsäure mit 50 g p-Toluidin in einer Reibschale gemischt und fein gepulvert. Das in einem Emailgefäß erwärmte Gemenge schmilzt bei etwa 50°, bei 70° beginnt plötzlich die Salzbildung, während welcher unter Ausstossen weisser Nebel die Temperatur über 100° steigt. Dabei vergrößert sich das Volumen der Reaktionsmasse beträchtlich, es entsteht ein weisser amorpher harter Kuchen. Die Masse reagirt noch sauer.

50 g des so gewonnenen unreinen p-Toluidinoxalats werden gepulvert und mit 50 g flüssigem Paraffin, das zuvor einmal auf 200° erhitzt war, durchgerührt und möglichst rasch mit einem Dreibrenner in einem Emailgefäß im Oelbad bis 200° erwärmt. Bei 150° tritt starkes Schäumen ein, das durch eifriges Rühren zurückgedämmt wird. Die Temperatur bleibt einige Zeit fast constant, dann hört das Schäumen bei ungefähr 160° auf, die Masse kommt in ruhigen Fluss. Man hält sie  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 200°, wobei sie rothbraun wird. Nach

<sup>30)</sup> Rudolf Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2660 (1907).

dem Erkalten saugt man das Paraffin durch eine Nutsche ab, wäscht öfters mit heissem Alkohol aus und erhält so ein nahezu ganz weisses, für die Weiterverarbeitung genügend reines Product. Ausbeute 30 g.

20 g des so hergestellten trockenen Oxa-p-toluids werden mit 35 ccm trockenem Toluol und 40 g Phosphor-pentachlorid in einem Erlenmeyerkolben 3 Stunden im Oelbad mit aufgesetztem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, hierauf 75 ccm Flüssigkeit (Phosphoroxychlorid und Toluol) abdestillirt. Der zurückbleibende Kolbeninhalt erstarrt durch Abkühlen vollständig zu einem gelben Krystallbrei, der auf einer Nutsche gesammelt und zuerst mit Ligroïn gewaschen wird. Es tritt durchdringender Carbylamingeruch auf. Dann wird das Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung, schliesslich mit Wasser fortgesetzt und mit wenig Alkohol nachgespült. Der auf Thon getrocknete Körper krystallisirt aus Ligroïn in reinen gelben Blättchen aus. Ohne Verwerthung des in der Mutterlauge befindlichen Antheils wurden regelmässig aus 20 g Oxa-p-toluid 20 g umkrystallisirtes Di-p-tolyl-oxalimidchlorid erhalten.

*Condensation von p-Methylisatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol. Tetramethyldiamidodiphenyl-p-methylisatinmethan*  
(Formel IIIa).

p-Methylisatin wurde aus Di-p-tolylloxalimidchlorid nach R. Bauer<sup>31)</sup> gewonnen. Die erzielten Ausbeuten waren nicht glänzend und erreichten in keinem Fall die von Bauer angegebenen. Das Verfahren ist für das Laboratorium nicht sehr geeignet, weil die Neutralisation der Schwefelsäure beim Arbeiten mit grösseren Portionen riesige Mengen von Baryumsulfat ergeben, die einen ansehnlichen Theil des nichts weniger als quantitativ entstehenden p-Methylisatins trotz häufigen Auswaschens zurückhalten.

<sup>31)</sup> R. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2660 (1907)

10,8 g aus Toluol umkrystallisiertes Tetramethyldiamidobenzhydrol und 6,4 g p-Methylisatin werden mit 100 ccm conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Verschwinden des Hydrols giesst man auf Eis und fällt mit Natriumacetat. Der chocoladebraune Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und aufs neue mit Natriumacetat gefällt. Ausbeute 12 g eines braunen Körpers. Derselbe wird zur weiteren Reinigung in siedendem Essigester gelöst, dieser fast ganz abgedampft, der Rückstand mit Aether gewaschen und dieses Verfahren wiederholt.

0,0654 g gaben 0,1806 CO<sub>2</sub> und 0,0392 H<sub>2</sub>O.

0,1625 g „ 13,85 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	75,54	75,35
H	6,53	6,8
N	10,17	9,95

Röthlichbrauner Körper vom Schmelzp. 261°. Er ist löslich in Pyridin und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, Essigester, schwer in Benzol, Toluol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd in Essigsäure erhält man eine grüne Lösung.

Das Filtrat von der Fällung mit Natriumacetat gibt auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge einen röthlichen Niederschlag, der allmählich schwefelgelb wird. Mit Wasser ist das Alkali nicht zu entfernen. Es liegt anscheinend eine Natriumverbindung des Condensationsproductes vor, die durch öfteres Fällern eine orangefarbene Verbindung vom Schmelzp. 222° liefert; sie wurde nicht weiter untersucht.

*Condensation von o-Methylisatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol. Tetramethyldiamidodiphenyl-o-methylisatinmethan*  
(Formel II).

Das o-Methylisatin wurde ebenfalls nach den Angaben von Rudolf Bauer<sup>32)</sup> hergestellt.

<sup>32)</sup> R. Bauer, a. a. O.

6 g o-Methylisatin und 10 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 100 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 5 Stunden ist die Condensation beendet. Man gießt in Eiswasser und erhält durch Fällen mit Natriumacetat einen braunen Körper, der bis zur neutralen Reaction des Filtrats mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute an trockenem Rohproduct beträgt 14,2 g. Die getrocknete Verbindung reinigt man durch dreimaliges Lösen in siedendem Benzol unter Thierkohlezusatz und jedesmaliges fractionirtes Fällen mit Petroläther.

0,1211 g	gaben	0,2436 CO <sub>2</sub>	und	0,0531 H <sub>2</sub> O.
0,0881 g	„	10,05 ccm	Stickgas bei 18°	und 764 mm Druck.
	Ber. für	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>		Gef.
C		75,54		75,41
H		6,53		6,70
N		10,17		10,00

Gelbbrauner Körper vom Schmelzp. 200—202°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Nach Oxydation mit Bleisuperoxyd erhält man auf Wolle eine intensiv blaue, schwach rothstichige Färbung.

*Condensation von Isatin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.*  
(Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan) (Formel I).

5 g Isatin<sup>34)</sup> und 9 g Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 90 ccm conc. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; nach Ablauf dieser Zeit ist kein Hydrol mehr nachweisbar. Die Reactionsflüssigkeit wird auf Eis gegossen und durch Zugabe von Natriumacetat ein gelbbrauner Körper erhalten, der nach dem Waschen mit Wasser getrocknet wird. Ausbeute 10,7 g.

<sup>34)</sup> Das hier und später verwendete Isatin wurde uns in liebenswürdigster Weise von der verehrlichen Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Im Filtrat kann mit Natronlauge noch wenig eines gelben Körpers niedergeschlagen werden. Das trockne Rohproduct wird in Benzol mit Thierkohle gekocht, filtrirt, das Filtrat fractionirt mit Ligroin gefällt. Das Verfahren wird dreimal wiederholt, zum Schluss die Substanz mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1857 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{15}O_2N_3$	Gef.
N	10,50	10,52

Das gelbbraune Pulver zersetzt sich bei 120° und sintert bei 135°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei den Condensationsproducten mit o- und p-Methylisatin. Die mit Bleisuperoxyd oxydirte Leukobase färbt Wolle mit reinem blauen Ton.

#### *Acetylderivat des*

#### *Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethans* (Formel Ia).

Zu einer getrockneten Lösung von 6 g Condensationsproduct aus Isatin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in 50 ccm wasserfreiem Pyridin, die durch eine Kochsalz-Eismischung gekühlt wird, gibt man 1,2 g Acetylchlorid. Man schüttelt um und erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade bei aufgesetztem Steigrohr. Die vorher braune Farbe der Lösung schlägt in grün um und die Intensität der Grünfärbung nimmt ziemlich stark zu. Nach 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen ist die Lösung blau. Man setzt das Erhitzen noch 2 Stunden fort und erhält nach der erfolgten Abkühlung beim Ansäuern mit Salzsäure und Zufügen von Ammoniak einen grünen Niederschlag. Zur Reinigung wird, da eine schwache Oxydation eingetreten zu sein scheint, in Essigsäure unter Zugabe von sehr wenig Zinkstaub gelöst, filtrirt und wieder mit Ammoniak gefällt. Schliesslich löst man noch zweimal in kaltem Pyridin, giebt Thierkohle zu, kocht auf, filtrirt und fällt fractionirt mit Aether.

0,1314 g gaben 0,3527 CO<sub>2</sub> und 0,0726 H<sub>2</sub>O.

0,1590 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	73,46	73,21
H	6,12	6,18
N	9,52	9,72

Etwas bläulich gefärbter weisser Körper, der bei 335° noch nicht geschmolzen ist. Er ist kalt löslich in Pyridin und Chloroform, in der Hitze in Methyl- und Aethylalkohol, wenig in Benzol und Toluol, gar nicht in Ligroin und Aether. Eine mit Bleisuperoxyd oxydite Lösung giebt ein nicht besonderes intensives Grün mit blauem Stich.

*Tetramethyldiamidodiphenylisatinchloridmethan* (Formel Ib).

5 g Tetramethyldiamidobenzisatin werden mit 20 ccm getrocknetem Benzol und 6 g Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen mit Rückflusskühler 2 Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Klare Lösung tritt nicht ein, die Farbe des Ganzen geht allmählich in dunkelgrün über. Wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, wird nach dem Erkalten der ausgeschiedene grünschwarze Körper abgesaugt, gründlich mit trockenem Ligroin gewaschen, dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Ausbeute 4,2 g. Zur Reinigung wird das feingepulverte Rohproduct in siedenden absoluten Alkohol eingetragen, in dem es bis auf einen geringen Rest löslich ist. Das von ihm getrennte Filtrat wird mit absolutem Aether gefällt, der Niederschlag auf eine Nutsche, dann so rasch als möglich auf einen Thonteller in den Exsiccator gebracht. Haftet noch Aether an dem Körper, so gelingt es auf diese Weise, das Product fast unerharzt zu bekommen. Die im Vacuum von Aether befreite Verbindung bildet ein krystallinisches grünes Pulver, das, vollständig trocken, an der Luft haltbar ist. Die Operation wird dreimal vorgenommen. Gleichwohl war der Körper noch phosphorhaltig. Eine Chlorbestimmung gab einen zu hohen Chlorgehalt. Aus

dem salpetersauren Filtrat vom Chlorsilber wurde das überschüssige Silbernitrat quantitativ entfernt und der in der Verbindung noch als Phosphoroxychlorid vorhandene Phosphor im silber- und chlorfreien Filtrat als Magnesiumammoniumphosphat niedergeschlagen und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

0,1082 g gaben 4,6 mg  $Mg_2P_2O_7$ , die 6,431 mg  $POCl_3$   
oder 5,86% Verunreinigung entsprechen.

Es dürfte aber dessen ungeachtet das erwartete Chlorid entstanden sein.

Der Körper ist ein grünes Pulver, das sich mit Wasser unter Chlorabgabe und Rückbildung von Tetramethyldiamidobenzisatin zersetzt. Es ist wenig löslich in Benzol und Toluol, löslich in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin.

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]diindoxyl* (Formel IV).

Die Reduction des Tetramethyldiamidobenzisatinchlorids wurde zuerst nach der Arbeitsweise von v. Baeyer<sup>34)</sup> ausgeführt. 0,3 g gereinigtes Chlorid werden in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub erhitzt ist, eingetragen. Die Lösung wird rasch farblos. Schon beim Abfiltriren des überschüssigen Zinkstaubes tritt eine Farbenänderung der Lösung über gelb in grün ein; die oberste, mit Luft in Berührung stehende Flüssigkeitsschicht ist sehr schwach blau, ändert sich aber durch einen 8 Stunden durchgesaugten Luftstrom nicht mehr. Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Natronlauge scheidet sich eine gelbbraune Leukobase aus.

Wir reducirten das Chlorid dann auch mit Traubenzucker in alkalischer Lösung. (Auf 1 Mol. Chlorid = 1 Mol. 100 procentiger Traubenzucker.)

In 100 ccm 13 procentige, fast zum Kochen erhitzte Natronlauge werden abwechselnd kleine Portionen Traubenzuckerlösung und Tetramethyldiamidobenzisatin-

<sup>34)</sup> v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 456 (1879).



chlorid zugefügt; vom Chlorid 10 g, von der 10 procentigen Zuckerlösung eine Menge, welche 6,15 g des 70 procentigen Traubenzuckers gleichkam. Die Reduction verläuft ziemlich rasch, die Lösung wird braun und scheidet braune Flocken ab. Nach ihrer Beendigung wird mit Eisessig angesäuert, in welchem sich beim Kochen alles bis auf eine schwarzbraune spröde Masse löst.

Von dieser wird abfiltrirt, dann wird sie gepulvert und löst sich jetzt mit Leichtigkeit in Eisessig. Nach Zugabe von Thierkohle wird filtrirt, das auf 0° abgekühlte Filtrat mit Ammoniak gefällt, und so eine erdigbraune Substanz erhalten. Durch viermaliges Lösen in Benzol unter zweimaliger Zugabe von Thierkohle und fractionirtes Fällen mit Ligroïn gereinigt, wird zuletzt mit Aether gewaschen und bei 80° im Vacuumexsiccator getrocknet.

0,1079 g gaben 0,3100 CO<sub>2</sub> und 0,0670 H<sub>2</sub>O.

0,1378 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 14° und 740 mm Druck.

	Ber. für C <sub>50</sub> H <sub>62</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,12	78,35
H	6,77	6,77
N	10,93	10,97

Gelbbrauner Körper ohne scharfen Schmelzpunkt; seine Zersetzung beginnt bei 160°. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei *Tetramethyldiamidodiphenylsatinmethan*. Auffällig ist, dass die Base durch die Luft nicht mehr oxydirt wird, im Gegensatz zum Indigo. Es gelingt auch nicht, den Körper zu verküpen. Der Versuch wurde nach einer Angabe von Binz<sup>35)</sup> ausgeführt.

Die mit 3 Mol. Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydirte Farbbase giebt auf brechweinsteintanningebeizter Baumwolle nur einen lichtblauen Ton von geringer Intensität, auf Wolle jedoch eine äusserst lebhafte tiefblaue Färbung.

<sup>35)</sup> Binz, Verwendung der wichtigeren Farbstoffe S. 34.

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]di-o-methylindoxyl*  
(Formel IV\*).

Die beim vorangehenden Beispiel beschriebene Methode wurde auch hier eingehalten. Die Reinigung der erhaltenen Leukobase erfolgte durch viermaliges Lösen in Pyridin und Fällung mit Aether.

0,1252 g gaben 0,2926 CO<sub>2</sub> und 0,0783 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>52</sub> H <sub>56</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,39	78,41
H	7,03	6,99

Die bläulich gefärbte Substanz zersetzte sich bei 200° und sinterte bei 223°. Sie ist wenig löslich in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Essigester, unlöslich in Ligroin und Aether, leicht löslich in Pyridin. Die Lösungen sind carmoisinroth. Die Verbindung giebt mit Bleisuperoxyd oxydirt auf Wolle ein lebhaftes Violett.

*Di[tetramethyldiamidodiphenylmethan]-d-p-methylindoxyl*  
(Formel V).

Das Verfahren zur Gewinnung und Reinigung schliesst sich dem bei den vorstehenden Verbindungen angewandten an.

0,0988 g gaben 0,2837 CO<sub>2</sub> und 0,0619 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>52</sub> H <sub>58</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	78,39	78,31
H	7,03	7,01

Das grüngefärbte Pulver beginnt bei 210° sich zu zersetzen und sintert bei 230°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim o-Methylderivat. Wolle wird von der mit Bleisuperoxyd oxydirten Lösung der Leukobase dunkelgrasgrün angefärbt.

*Condensation von Dimethylanilin mit Tetramethyldiamidodiphenylisatinmethan (Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan (Formel VI).*

10 g Tetramethyldiamidobenzisatin werden mit 10 g Dimethylanilin und 12,5 g Zinkchlorid in einer Porzellan-

schale 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse wird allmählich grün und zäh. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und treibt das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Nun wird der Kolbenrückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Den perlgrauen Niederschlag löst man in heissem Eisessig und scheidet aus dieser Lösung mit Natriumacetat ein graugrünes Pulver aus, das nach dem Waschen mit heissem Wasser auf Thon im Exsiccator getrocknet wird. Die Reinigung geschieht durch dreimalige fractionirte Fällung des in Benzol gelösten Körpers mit Ligroïn. Bei tropfenweiser Zugabe des Ligroïns erhält man einen rein gelbrothen Körper, während bei nicht ganz vorsichtigem Ligroïnzusatz eine dunkelbraune Fällung entsteht.

0,3108 g gaben 0,3132 CO<sub>2</sub> und 0,0736 H<sub>2</sub>O.

0,1979 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 11° und 745 mm Druck.

	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>45</sub> ON <sub>5</sub>	Gef.
C	78,97	78,70
H	7,22	7,52
N	11,23	10,99

Die krystallinische gelbrothe Substanz schwärzt sich unter Zersetzung bei 100°, bei 120° tritt Sintern ein. Der Körper ist in der Kälte löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform, Essigester, in der Hitze in Toluol, Methyl- und Aethylalkohol, spurenweise in Aether, unlöslich in Ligroïn.

*Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethans.*

Die Abspaltung der Kohlensäure, die unter Sprengung des Isatinringes vor sich geht, wurde folgendermassen vollzogen und quantitativ festgelegt. Die genau abgewogene Menge Tetramethyldiamidodiphenyldimethylanilinisatinmethan (0,5290 g) wird in verdünnter Salzsäure gelöst und in einen Erlenmeyerkolben gebracht.

Sein dreifach durchbohrter Stopfen trägt in der ersten Öffnung einen Tropftrichter, aus welchem die 3 Mol. Bleisuperoxyd entsprechende Quantität einer titrirten Bleisuperoxydpaste zugelassen wird. Zum Nachspülen des an den Wandungen des Tropftrichters beim Zugeben anhaftenden Bleisuperoxyds sitzt auf dem Tropftrichter ein umgebogenes, mit kohlenstoffsaurem Wasser gefülltes Kugelrohr. In der zweiten Bohrung des Stopfens steckt ein eintauchendes Glasrohr, welches den durch zwei mit Kalilauge und eine mit Wasser beschickte Waschflaschen durchgesaugten Luftstrom einführt. Von der dritten Stopfenbohrung führt ein nicht eintauchendes weiteres Glasrohr zuerst zu einer Waschflasche mit Wasser. Mit dieser ist ein Rohr verbunden, in welchem sich mit Bleioxyd bestäubte Watte befindet. Es folgen zwei Calciumchlorid-trockenthürme, dann ein Geissler'scher Kohlenstoffsaureabsorptionsapparat, ein weiteres Chlorcalciumrohr, endlich eine Waschflasche mit Wasser, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist.

Die Substanz, die Bleisuperoxydpaste und der Kaliapparat werden gewogen, dann durch einen einstündigen Luftstrom unter Ausschaltung des Kaliapparates die kohlenstoffsaurehaltige Luft des Apparatsystems verdrängt. Hierauf fügt man den Kohlenstoffsaureabsorptionsapparat ein, saugt wieder Luft durch das System und giebt nun die Paste durch Oeffnen des Tropftrichterhahns in den Erlenmeyerkolben. Gleich nach dem Nachspülen der Paste schliesst man den Hahn wieder und erhitzt jetzt die salzsaure Lösung der Farbbase eine Stunde lang bis zum Sieden, entfernt darauf die Flamme und saugt den Luftstrom noch eine weitere Stunde durch die Apparatur.

0,5290 g gaben 0,0350  $\text{CO}_2$ , ber. 0,0372.

Dieses Resultat ist genau genug, um zu erweisen, dass der Isatinring thatsächlich, wenn schliesslich auch nicht quantitativ aufgespalten wird.

*Octomethyltetraamidotetraphenyl-4-aminotaxylo!*

(Formel VII).

Das Condensationsproduct von Tetramethyldiamido-diphenylisatinmethan mit Dimethylanilin wurde mit Chloranil in alkoholischer Lösung durch einstündiges Kochen oxydirt. Die Lösung versetzte man dann mit Eisessig, reducirte mit Zinkstaub, filtrirte vom überschüssigen Zinkstaub ab und erhielt so ein gelbbraunes Filtrat. Die Leukobase wurde mit überschüssiger Natronlauge ausgefällt, mit Wasser dekantirt und bis zur neutralen Reaction des Waschwassers gewaschen. Das Rohproduct wurde in Eisessig gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch ein Doppelfilter gegossen und kalt mit Natriumacetat gefällt, hernach zweimal aus Alkohol, einmal unter Zusatz von etwas Natriumamalgam umkrystallisirt.

0,1213 g gaben 0,3570 CO<sub>2</sub> und 0,0867 H<sub>2</sub>O.

0,1461 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 19° und 748,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>40</sub> H <sub>47</sub> N <sub>5</sub>	Gef.
C	80,40	80,26
H	7,87	7,99
N	11,72	11,51

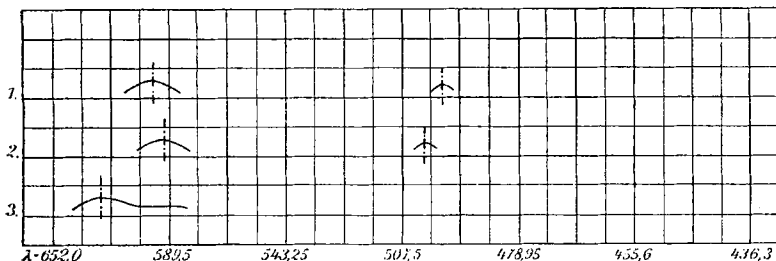
Weisses Krystallpulver, das sich beim längeren Liegen unter Blaufärbung theilweise oxydirt. Schmelzpunkt 149—150°. Es ist löslich in Säuren, heissem Alkohol und Benzol, leicht löslich in Methylalkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd giebt eine intensiv blaue Lösung mit schwach röthlichem Stich.

**Spectroskopische Untersuchungen.**

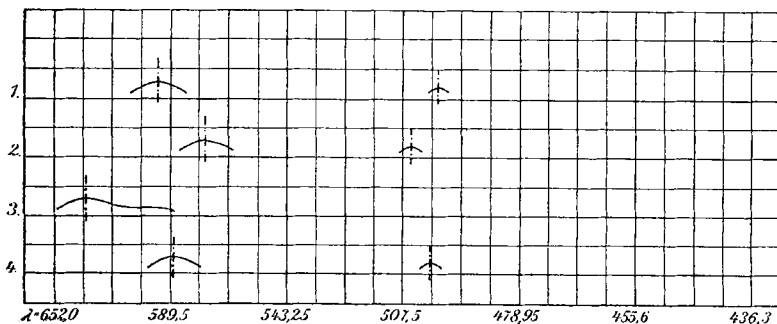
Die spectroskopischen Untersuchungen ergaben für die Wellenlängen  $\lambda$  folgende Werthe (siehe nachstehende Tabelle).

Tabelle I.  
(Tetramethyldiamidobenzhydrol + Isatine.)



1. Condensationsproduct aus Tetramethyldiamidobenzhydrol + Isatin . . . . . Hauptstreif  $\lambda = 599,10$   
Nebestreif  $\lambda = 498,35$
2. Condensationsproduct aus Tetramethyldiamidobenzhydrol + o-Methylisatin . . . Hauptstreif  $\lambda = 594,34$   
Nebestreif  $\lambda = 503,70$
3. Condensationsproduct aus Tetramethyldiamidobenzhydrol + p-Methylisatin . . .  $\lambda = 626,20$   
(Schatten rechts)

Tabelle II.  
(Farbstoffe in mehreren Chromophoren.)



1. Indigoartiges Product aus 1., Tabelle I Hauptstreif  $\lambda = 596,40$   
Nebestreif  $\lambda = 499,25$
2. Indigoartiges Product aus 2., Tabelle I Hauptstreif  $\lambda = 576,31$   
Nebestreif  $\lambda = 507,35$
3. Indigoartiges Product aus 3., Tabelle I  $\lambda = 634,25$   
(Schatten rechts)
4. Doppeltriphenylmethanfarbstoff . . . Hauptstreif  $\lambda = 589,60$   
Nebestreif  $\lambda = 501,35$

Die Spectra wurden in wässriger Lösung gemessen.