503. J. v. Braun und O. Kruber: Umwandlungsprozeß von Aminobenzyl-anilinen in Diphenylmethan-Basen — ein Beitrag zur Zersplitterung der chemischen Valenz.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. November 1913.)

p-Aminobenzyl-anilin und seine Derivate gehen beim Erwärmen mit aromatischen Aminen in saurer Lösung gemäß z. B. den Gleichungen I und II in *p,p'*-Diamino-diphenylmethan und dessen Abkömmlinge über:

und zwar so glatt, daß die Reaktion einen wertvollen, ins Gebiet der Diphenylmethan-Verbindungen führenden Weg darstellt¹⁾. Über den eigentlichen Mechanismus dieser Umwandlung weiß man zurzeit noch gar nichts. Vor einigen Jahren hatte der eine von uns zu ihrer Erklärung die auf den ersten Blick sehr plausible Annahme gemacht, es fände zunächst durch Wasser eine Spaltung des aminobenzyl-haltigen Moleküls statt, wobei Amino-benzylalkohole entstehen:

die sich dann weiter mit Kernwasserstoffatomen der aromatischen Basen kondensieren²⁾:

War doch zur Genüge bekannt, wie leicht die (in der Anhydridform reagierenden) primären und sekundären Amino-benzylalkohole (z. B. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) Reaktionen vom Typus Ib einzugehen imstande sind. Die Annahme erwies sich als Arbeitshypothese sehr wertvoll, denn sie führte uns zur Entdeckung der dritten, bisher nicht bekannten Klasse von Amino-benzylalkoholen, solcher mit tertiärem N-Atom, die sich durch eine große Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen auszeichnen³⁾. Nur zu einer

¹⁾ D. R.-P. 107718, 105797, 108064 (Friedländer V, 78—86); vergl. ferner Cohn und Fischer, B. 33, 2586 [1900].

²⁾ B. 41, 2155 [1908]. ³⁾ B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056, 3460 [1913].

Umsetzung sind sie nicht befähigt: sie vermögen sich nicht in saurer wäßriger Lösung mit aromatischen Aminen im Sinne der Gleichung IIb umzusetzen, und daraus mußte der Schluß gezogen werden, daß die Annahme einer Molekülsplaltung durch Wasser nicht richtig war.

Bei der erneuten Inangriffnahme der Frage nach dem Mechanismus der Umwandlung I resp. II stellten wir zunächst zwei Tatsachen fest: 1. daß es für den Verlauf der Reaktion durchaus nicht gleichgültig ist, in wie stark saurer Lösung man arbeitet; verwendet man einen großen Überschuß an Säure, so bleibt die Reaktion ganz aus, sie tritt partiell ein, wenn die Menge der Säure geringer wird, um endlich fast quantitativ zu verlaufen, wenn nur 3 Mol. einer einbasischen Säure verwendet werden: 1 Mol. zur Lösung des aromatischen Monoamins und 2 Mol. zur Lösung der aminobenzyl-haltigen Komponente. Eine solche Lösung, z. B. des Dichlorhydrats eines Aminobenzyl-anilins, zeigt nun sehr bemerkenswerte Farbenerscheinungen: während sie in der Kälte farblos ist, nimmt sie sowohl bei Zusatz einer geringen Menge Alkali als auch beim Erwärmen (indem die Flüssigkeit deutlich sauer wird), ohne sich zu trüben, eine rotgelbe Farbe an; diese verblaßt bei Zusatz von mehr Säure, und verschwindet ganz bei einem großen Säureüberschuß. 2. Als zweite Tatsache stellten wir fest, daß bei *meta*-Stellung der Amino-Gruppe im Aminobenzyl-anilin eine zu I analoge Reaktion überhaupt nicht stattfindet und auch die vorerwähnten Farbenerscheinungen ausbleiben.

Aus 1. kann gefolgert werden, daß es bei *p*-amino-benzylierten Arylaminen bloß die in Lösung enthaltenen, säure-ärmeren Moleküle sind, die sich an der Umsetzung I beteiligen, daß also der Verlust eines Teils der Säure schwächend auf die zentrale Bindung zwischen CH_2 und NH ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \dots \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \dots \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$) wirken muß. Aus den Farbenreaktionen und dem Vergleich von 1. und 2. muß weiter geschlossen werden, daß die bei der Abtrennung eines Teils der Säure erfolgende Änderung in den Bindungsverhältnissen die *para*-ständigen NH_2 -Gruppen in Mitleidenschaft ziehen und zur Ausbildung eines chinoidartigen Komplexes führen muß. Da nun ein völliger Zerfall des Moleküls unter vollständiger Loslösung und Wanderung des H- oder Cl-Atoms nach einer der Gleichungen:

aus im experimentellen Teil angeführten Gründen nicht erfolgt, so bleibt nur die Annahme übrig, daß etwas sich abspielt, was als Vorstufe dieser völligen Trennung in zwei Hälften definiert und durch eine der folgenden zwei Formulierungen angedeutet werden kann:

Von beiden Formulierungen, denen der Gedanke einerseits einer nicht vollen Betätigung und andererseits einer weiteren Teilung von Valenzeinheiten zugrunde liegt, halten wir B) von vornherein für weit wahrscheinlicher, weil es naheliegender ist anzunehmen, daß der elektrolytisch von .NH. abdissoziierte Säurerest (Cl) in die Anziehungssphäre des zweiten N-Atoms mit gelangt, als daß dies nach A) der nicht abdissoziierte Wasserstoff tut.

Wir haben nun von zwei Seiten versucht, die Auffassung B) experimentell zu stützen: einmal gelang es uns, von *p*-Dimethyl-amino-benzyl-toluidin ausgehend, einige von dessen Acidyl-Verbindungen darzustellen und zu zeigen, daß ihre Chlorhydrate (1) im Gegensatz zu (2) sich zu der Reaktion mit aromatischen Aminen nicht eignen, wie dies nach B) (nicht aber nach A)) zu erwarten war:

Zweitens haben wir — mit Rücksicht auf die Ammoniumform, in welche der endständige Stickstoff nach der Formulierung B) übergeht — das dem Dichlorhydrat (2) entsprechende Chlormethylat-Chlorhydrat (3) mit schon fertigem Ammoniumstickstoff synthetisiert und stellten fest, daß auch dieses Salz trotz der beim Erwärmen stattfindenden hydrolytischen Abtrennung von Chlorwasserstoff dabei weder eine Färbung zeigt, noch imstande ist, mit aromatischen Aminen in Reaktion zu treten, was wiederum als notwendiges Postulat der Formulierung B) erscheint. Wir glauben daher, daß dieser Formulierung eine richtige Idee zugrunde liegen muß, und daß die von uns studierten Erscheinungen geeignet sind, der sich langsam entwickelnden Valenzzersplitterungs-Theorie als kräftige Stütze zu dienen.

Eine recht große Analogie mit der Umwandlung von Aminobenzyl-anilinen in Diphenylmethan-Basen bietet der Übergang von

Diazo-amino-Verbindungen in Amino-azo-Verbindungen.

Aus sorgfältigen Untersuchungen, namentlich von Goldschmidt und seinen Schülern, weiß man, daß wenn eine Diazoamino-Verbindung mit dem Chlorhydrat eines Anilins reagiert, der im letzteren enthaltene Chlorwasserstoff es ist, der zunächst zu dem Diazoamino-Körper in Beziehung tritt, ohne indessen eine Spaltung in Diazoniumchlorid und Base (3) herbeizuführen¹⁾. Es liegt auch hier nahe anzunehmen, daß es eine Art Vorstufe (2) zu dieser völligen Spaltung ist,

auf welcher die Reaktion festgehalten wird, und daß die durch partielle Ablenkung des Chlors geschwächte N...N-Bindung das Molekül zur Umsetzung mit salzsaurem Amin in der Aminoazo-Richtung ganz so befähigt,

wie dies beim Aminobenzyl-anilin-Komplex in Bezug auf die Diphenylmethan-Richtung der Fall ist. Vielleicht wird es uns im Laufe der Zeit möglich sein, auch im Gebiete der Diazoamino-Aminoazo-Umsetzung unsere zunächst nur auf Analogien sich stützende Auffassung durch Wahrscheinlichkeits-Beweise fester zu begründen, wenn wir uns auch nicht verhehlen, daß die Angriffsfläche für das Experiment hier zweifellos viel geringer ist.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Versuche dienten uns einerseits das *p*-Dimethylamino-benzyl-toluidin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$, und das *p*-Diäthylamino-benzyl-toluidin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$, andererseits das *m*-Amino-benzyl-anilin, $(\text{m})-\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$. In Bezug auf die zwei ersten fanden wir die im D. R. P. 108064 der Höchstler Farbwerke angegebene, von Cohn und Fischer nachgeprüfte Vorschrift für die Darstellung (Umsetzung von Dimethyl- resp. Diäthylanilin mit Anhydro-formaldehyd-toluidin und salzsaurem *p*-Toluidin) bestätigt, stellten aber bei wiederholten Versuchen fest, daß die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurückbleibt: aus 1 kg Dimethylanilin beispielsweise, 240 g Anhydro-formaldehyd-toluidin und 600 g Toluidin-chlor-

¹⁾ Vergl. namentlich B. 29, 1369, 1899 [1896].

hydrat gewannen wir im Durchschnitt 220 g dimethylierte Aminobenzyl-Base, d. h. 45% der Theorie, während bei der diäthylierten 30% nicht überschritten wurden. Was die Darstellung des bereits von Purgotti und Monti¹⁾ beschriebenen *m*-Aminobenzyl-anilins betrifft, so läßt sie sich etwas vereinfachen: man setzt *m*-Nitro-benzylchlorid in alkoholischer Lösung mit Anilin um, entfernt aber das überschüssige Anilin nicht durch wiederholtes Ausziehen mit verdünnter Essigsäure, wie es die italienischen Forscher vorschreiben, sondern viel schneller — nach vorhergehendem Alkalischemachen — mit Wasserdampf. Das sofort rein zurückbleibende *m*-Nitro-benzyl-anilin wird weiterhin statt mit Zinkstaub mit Zinnchlorür reduziert, wobei auf dem Wasserbade die Reaktion in wenigen Minuten zu Ende ist. Man macht alkalisch, nimmt das Diamin in Äther auf, zerreibt die nach Verdunsten des letzteren zurückbleibende Krystallmasse mit ganz wenig Alkohol und saugt scharf ab. Das schneeweiße und sofort analysenreine Produkt schmilzt erst bei 63° statt bei 60°, wie es Purgotti und Monti angeben.

Amino-benzyl-aniline, Salzsäure und Dimethyl-anilin.

Das in ätherischer Lösung dargestellte salzsaure Salz des *m*-Aminobenzyl-anilins ist fest, aber nicht besonders krystallisationsfreudig. Es löst sich in Wasser farblos mit stark saurer Reaktion; die Lösung bleibt farblos, wenn man sie bis zur Trübung mit Alkali versetzt und färbt sich auch beim Erwärmen nicht. Wird ferner *m*-Aminobenzyl-anilin mit 1 Mol. Dimethylanilin und 3 Mol. HCl in ca. 10-proz. Lösung 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so führt Wasserdampf aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die gesamte Menge des tertiärenamins in unveränderter Form mit; aus dem Rückstand konnten 95 % der Aminobenzyl-Base rein zurückgewonnen werden.

Ganz anders liegt die Sache bei den *para*-Verbindungen, von denen wir besonders eingehend die höher schmelzende und daher leichter zu handhabende dimethylierte Base untersucht haben. — Beide Diamine erhält man nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in schneeweißer Form, jedoch nur bei Fernhaltung saurer Dämpfe; sobald letztere hinzutreten, erscheint oberflächlich eine tiefgelbe Farbe, die man auch durch Betupfen der Substanzen mit einer Spur wäßriger Säure hervorrufen kann; die Farbe geht bei Zusatz von mehr Säure verloren und dieses Verhalten kann zweckmäßig zur Erkennung der kleinsten Mengen *para*-aminierter Benzyl-aniline dienen, vor allem zu ihrer Unterscheidung von den isomeren und meist ähnlich schmelzenden Diphenylmethan-Basen.

Das Dichlorhydrat des *p*-Dimethylamino-benzyl-toluidins läßt sich, wie schon Cohn und Fischer gezeigt haben, mit konzentrierter,

¹⁾ G. 30, II, 328.

werden, während bei Anwendung von 30 Mol. HCl die Menge 0.45 g betrug; der etwas dunkle Rückstand lieferte in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren reine Aminobenzyl-Base zurück. Es handelt sich hier also offenbar um eine geringfügige, ganz andersartige Zersetzung unter dem Einfluß von Säure, die nichts mit der reaktionsfördernden Umlagerung des Moleküls durch HCl zu tun hat. Wie sehr diese letztere mit zunehmender Quantität der Säure abnimmt, das ist aus folgender Zusammenstellung einiger unserer Versuche zu ersehen, in denen je 1 Mol. Aminobenzyl-Base mit 1 Mol. Dimethylanilin und der in der 1. Spalte angegebenen Menge HCl (in 10-proz. Lösung) 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die 2. Spalte gibt die zurückgewonnene Menge Dimethylanilin wieder, welches nach dem Alkalischemachen der Reaktionsmasse mit Wasserdampf übergetrieben und vom gleichzeitig gebildeten *p*-Toluidin mit Hilfe von Benzoylchlorid getrennt wurde.

	Mol. HCl	% $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$
1.	3	3
2.	6	33
3.	10	40
4.	15	54
5.	30	100

Um schließlich noch den Einfluß der Verdünnung bei den mit viel Säure angestellten Versuchen auszuschalten, stellten wir fest, daß man — mit 3 Mol. HCl arbeitend — zum selben Resultat wie bei Versuch 1 gelangt, wenn die Flüssigkeit mit Wasser auf das z. B. dem Versuch 5 entsprechende große Volumen aufgefüllt wird. —

Die Isolierung der farbigen, die Umsetzung bedingenden Verbindung gelang uns leider weder beim *p*-Dimethylamino-benzyl-toluidin, noch beim *p*-Diäthylamino-Derivat, welches letzteres die oben beschriebenen Erscheinungen in ganz ähnlicher Weise zeigt. Beim Eindunsten der rotgelb gefärbten Salzlösungen erhält man einen tiefroten Rückstand, der etwas klebrig ist und ca. 3% Chlor weniger als das Dichlorhydrat enthält; eine Abtrennung des letzteren durch Umkrystallisieren hat sich bis jetzt auf keine Weise durchführen lassen.

Acidylderivate des Dimethylamino-benzyl-toluidins.

Das Ausfindigmachen solcher am zentralen Stickstoff acidylierter Dimethylamino-benzyl-toluidin-Derivate, die für unseren Zweck in Betracht kommen konnten, hat sich als recht mühsam erwiesen, da die Verbindungen drei Bedingungen entsprechen mußten: 1. sie mußten in krystallisierter, analysenreiner Form zu fassen sein; 2. sie mußten Salze von nicht allzu großer Schwerlöslichkeit bilden, und 3. sie

mußten ein mehrstündiges Erwärmen in verdünnt-saurer Lösung vertragen, ohne dabei unter Abspaltung des Säurerestes in Dimethylamino-benzyl-toluidin überzugehen.

Durch Einführung von Resten der Fettsäuren und der meisten aromatischen Säuren (was in der üblichen Weise mit Hilfe der Säureanhydride oder -chloride bewerkstelligt werden kann) erhält man leider durchwegs zähflüssige Acidyl-Derivate, die nicht krystallisieren und daher auch nicht in analysenreine Form gebracht werden können. Wir stellten in dieser Gruppe lediglich fest, daß die für die acidyl-freie Grundsubstanz charakteristische Gelb-Rot-Färbung mit wenig Säure hier ausbleibt.

Günstiger liegen in Bezug auf Punkt 1 die Verhältnisse in der Reihe der Naphthalin-sulfosäuren. Wenn man z. B. β -Naphthalinsulfochlorid (die α -Verbindung verhält sich ähnlich) mit Dimethylamino-benzyl-toluidin in wäßrig-acetonischer, mit Alkali versetzter Lösung stehen läßt und nach ca. 15 Stunden vorsichtig Wasser zusetzt, so erhält man die Naphthalinsulfo-Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ sofort in fester Form und kann sie durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol leicht analysenrein fassen.

0.1789 g Subst.: 10.8 ccm N (20°, 748 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 6.51. Gef. N 6.79.

Der Körper schmilzt bei 137°, krystallisiert in charakteristischen, langen, farblosen, zu Rosetten gruppierten Nadeln und liefert in Alkohol mit Salzsäure ein festes, bei 116° schmelzendes Chlorhydrat. In Alkohol löst sich das Salz leicht auf, von Wasser dagegen wird es so schwer aufgenommen, daß es für unsere Untersuchung nicht in Betracht kommen konnte. Auch das Sulfat zeichnet sich durch eine ähnliche Schwerlöslichkeit aus.

Wie einleitend bemerkt, fanden wir endlich das geeignete Versuchsmaterial im Harnstoff- und im *p*-Nitrobenzoyl-Derivat des Dimethylamino-benzyl-toluidins, von denen das erstere allerdings nur auf dem Umwege über die Cyan-Verbindung zu fassen war, da sich cyansaures Kalium mit der Base in schwach saurer Lösung auch nicht spurenweise umsetzt.

Schüttelt man fein gepulvertes Dimethylamino-benzyl-toluidin mit etwa der gleichen Gewichtsmenge fein gepulverten Bromcyans durch, so färbt sich das farblose Pulver nach einigen Augenblicken braun, erweicht und schmilzt schließlich unter recht bedeutender Wärmeentwicklung zu einer beim Erkalten halb fest, halb flüssig bleibenden Masse. Außer der gesuchten Monocyan-Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ sind in ihr kleine Mengen des durch weitergehende Einwirkung von Cyanbromid entstehenden Dicyan-Körpers, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, ferner beträchtliche Mengen Ausgangsbasis und dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte enthalten. Die Menge dieser letzteren ist um so bedeutender, mit je grö-

geren Quantitäten der Versuch ausgeführt wird, so daß man zweckmäßig nur mit Portionen von 5 g arbeitet. Man zieht mit kaltem, schwach angesäuertem Wasser aus, wobei unveränderte Ausgangssubstanz und ein großer Teil der harzigen Zersetzungsprodukte sich auflösen, während das Dicyan-Produkt und das in Wasser schwer lösliche Bromhydrat der monocyanierten Base zurückbleiben, setzt zu dem bedeutend helleren und festeren Rückstand das zehnfache Volumen 5-prozentiger Salzsäure, wärmt schnell auf 60—70° an und filtriert heiß. Während auf dem Filter das in verdünnten Säuren ganz unlösliche Dicyan-Derivat zurückbleibt, geht das in der Wärme lösliche Salz der Monocyan-Verbindung ins Filtrat. Ohne dessen Abscheidung beim Erkalten abzuwarten, fällt man die Base mit Alkali aus, saugt die gelbliche, nur noch wenig klebrige Fällung ab, zerreibt mit der dreifachen Menge Alkohol, digeriert kurze Zeit bei 50°, saugt wieder warm ab und krystallisiert schließlich aus Alkohol um.

Man erhält so das Dimethylamino-benzyl-cyan-toluidin als prachtvolle, völlig farblose Krystallmasse in einer Ausbeute von rund 40 % der Theorie.

0.1547 g Sbst.: 0.4356 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1615 g Sbst.: 22.5 ccm N (10.5°, 738 mm).

C₁₇H₁₉N₃. Ber. C 76.98, H 7.17, N 15.8.

Gef. » 76.80, » 7.13, » 16.1.

Die Verbindung schmilzt bei 135°, ist in Wasser ganz unlöslich und wird von Alkohol bei Siedehitze zu 6 %, bei gewöhnlicher Temperatur nur zu 0.6 % aufgenommen. Erwärmt man sie auf dem Wasserbad etwa 1 Stunde mit Bromcyan und zieht die dunkle, zähe Masse mit verdünnter Salzsäure von 60—70° aus, so hinterbleibt in 60 % Ausbeute das durch Einwirkung von BrCN auf die Dimethylamino-Gruppe zustande kommende, vorhin erwähnte Dicyan-Produkt. Es ist in Alkohol ebenso schwer löslich und schmilzt bei 140°.

0.1599 g Sbst.: 0.4347 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 25 ccm N (8.5°, 743 mm).

C₁₇H₁₆N₄. Ber. C 73.9, H 5.8, N 20.3.

Gef. » 74.14, » 6.13, » 20.4.

Übergießt man die Monocyan-Verbindung mit 10-prozentiger Schwefelsäure, so löst sie sich leicht und ohne Spur einer vorübergehenden Gelbfärbung, unter Bildung des Sulfats auf. Beim starken Verdünnen mit Wasser tritt Hydrolyse ein, und die Cyan-Base fällt rein aus. Schwerer löslich als das Sulfat sind das Nitrat und die Salze mit Halogenwasserstoffsäuren. Beim Übergießen mit 10-prozentiger Salpetersäure verwandelt sich das feste Cyan-Produkt in ein farbloses Öl; beim Verdünnen mit Wasser geht das ölige Salz im ersten Augenblick in Lösung, sofort hinterher findet aber Trübung und Abscheidung der freien Base statt. Setzt man endlich zur Cyan-Base verdünnte Salzsäure, so verwandelt sie sich —

wiedermum ohne eine Spur von Färbung zu zeigen — in das feste Chlorhydrat, das sich in überschüssiger, verdünnter Säure leicht auflöst und beim Erkalten in schönen, weißen Blättchen vom Schmp. 165° krystallisiert.

0.1672 g Sbst.: 0.0800 g AgCl

$C_{17}H_{20}N_3Cl$. Ber. Cl 11.77. Gef. Cl 11.83.

Das zugehörige Platinsalz fällt als langsam erstarrendes Öl aus und schmilzt — nicht ganz scharf — zwischen 116° und 118° ; es ist in Wasser kaum löslich und läßt sich nicht umkrystallisieren und völlig rein erhalten (ber. Pt 20.74, gef. 20.1).

Wenn man das Dimethylamino-benzyl-cyan-toluidin mit 2 Mol. HCl in der Wärme in Lösung bringt und weiter auf dem Wasserbad erwärmt, so findet — einerlei ob man in etwas konzentrierterer (10-prozentiger) oder in recht verdünnter (1-prozentiger) Lösung arbeitet —, so schnell eine Veränderung der Cyan-Gruppe unter Aufnahme von Wasser statt, daß sich das Cyan-Produkt zur Prüfung der Reaktion mit aromatischen Aminen leider nicht eignet. Wohl aber ist dies — unter gewissen Voraussetzungen (vergl. weiter unten) — bei dem durch Wasseraufnahme entstehenden Harnstoff-Derivat $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ der Fall: man erhält dieses Produkt, wenn man nach etwa 6 Stunden das Erwärmen unterbricht und Alkali zusetzt, in Form einer weichen, käsigen Masse, die sich in Alkohol viel leichter als das Dimethylamino-benzyl-toluidin und dessen Cyan-Derivat auflöst und nach dem Umkrystallisieren bei $178-179^{\circ}$ schmilzt.

0.1138 g Sbst.: 0.3007 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.1072 g Sbst.: 14.2 ccm N (22° , 754 mm).

$C_{17}H_{21}ON_3$. Ber. C 72.08, H 7.42, N 14.81.

Gef. » 72.06, » 7.43, » 14.81.

Die Ausbeute läßt wegen der Verluste, die man beim Umkrystallisieren erleidet, zu wünschen übrig und erreicht knapp 50%.

Die neue Base ist genau so einsäurig, wie das Cyan-Derivat: löst man ihr in ätherischer Lösung hergestelltes klebriges Chlorhydrat in Wasser (die Lösung färbt sich beim Erwärmen und beim Abstumpfen mit Alkali kaum merklich gelb) und setzt Platinchlorid zu, so fällt ein flockiges, hellgefärbtes Platinsalz aus, das sehr scharf bei 169° schmilzt und die der Aufnahme eines Mol. HCl entsprechende Zusammensetzung besitzt.

0.1310 g Sbst.: 0.2002 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1093 g Sbst.: 0.0217 g Pt.

$C_{34}H_{44}O_2N_6Cl_6Pt$. Ber. C 41.80, H 4.51, Pt 19.98.

Gef. » 41.68, » 4.93, » 19.76.

Gegen verdünnte Säuren ist das Dimethylamino-benzyl-carbamido-toluidin in der Wärme zwar nicht absolut beständig, indessen findet eine Verseifung zum Dimethylamino-benzyl-toluidin,

nur in beschränktem Umfang statt, wenn man das Erwärmen nicht allzu sehr ausdehnt. Wir fanden z. B., daß es bei 6-stündigem Erwärmen mit 2 Mol. 5-prozentiger Salzsäure — wobei die Lösung erst allmählich einen gelb-rötlichen Farbenton annimmt — in ein Produkt übergeht, das bei 130° erweicht, sich zwischen 168° und 175° verflüssigt und der Analyse zufolge annähernd 20% von der zweisäurigen Base enthält. Als wir nun in derselben Weise das Erwärmen in saurer Lösung unter Zusatz von 1 Mol. Dimethylanilin wiederholten, stellten wir fest, daß 75% des Dimethylanilins zurückgewonnen werden konnten, daß eine den fehlenden 25% entsprechende Menge *p*-Toluidin gebildet worden war und daß der Rest der Reaktionsmasse sehr annähernd im Verhältnis 3:1 aus dem unveränderten Harnstoff-Derivat und aus Tetramethyldiamino-diphenylmethan (die durch Alkohol getrennt werden konnten) bestand: es unterliegt also keinem Zweifel, daß es nur der verseifte Teil des Harnstoff-Derivats ist, der sich zur Umsetzung mit aromatischen Aminen eignet, daß die einsäurige Dimethylaminobenzyl-carbamido-Verbindung dazu nicht befähigt ist.

Noch deutlicher tritt dieses Verhalten bei einem zweiten Beispiel zutage, dessen Untersuchung uns der Sicherheit wegen notwendig erschien, beim *p*-Nitrobenzoyl-Derivat des Dimethylamino-benzyltoluidins. Man erhält die Verbindung mit Leichtigkeit in der auf S. 3959 geschilderten Weise: sie ist in heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisiert in derben tief-roten spießigen Krystallen vom Schmp. 144°.

0.1277 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.0987 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 752 mm).

C₂₃H₂₃O₃N₃. Ber. C 70.95, H 5.91, N 10.80.

Gef. » 70.86, » 6.06, » 11.06.

Das Chlorhydrat fällt in Äther farblos ölig aus, wird bei mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther fest und schmilzt schon bei 65–66° unter Aufschäumen; es löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser (und zwar ohne Rotgelfärbung) und liefert ein sehr hellgefärbtes, bei 153–154° schmelzendes Platinsalz.

0.1032 g Sbst.: 0.0161 g Pt.

C₄₆H₄₈O₆N₆Cl₆Pt. Ber. Pt 15.14. Gef. Pt 15.60.

Gegen wäßrige Säuren ist die Nitrobenzoyl-Verbindung noch viel beständiger als das Harnstoff-Derivat: bei 6-stündigem Erwärmen zeigt sich erst zum Schluß eine beginnende Rotgelfärbung der Flüssigkeit und geringfügige Abspaltung von Nitrobenzoesäure; bei der Umsetzung mit Dimethylanilin konnten in Einklang damit die Ausgangssubstanzen fast genau in der angewandten Menge rein zurückgewonnen werden.

Chlormethylat-chlorhydrat
des Dimethylamino-benzyl-toluidins.

Die vorstehend erwähnten Säurederivate des Dimethylamino-benzyl-toluidins vereinigen sich alle ziemlich leicht mit Jodmethyl, und die Herausarbeitung der Jodmethyle bietet keine besonderen Schwierigkeiten: die — zunächst immer öligen — Verbindungen werden nach drei- bis viermaligem Behandeln mit Alkohol-Äther und mehrtägigem Stehen fest, lösen sich dann in Alkohol ziemlich schwer und können ohne viel Mühe analysenrein gewonnen werden. Die Verbindung aus dem Cyan-Körper $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ schmilzt —

J

je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens — unter Abspaltung von Jodmethyl zwischen 95° und 100°,

0.1242 g Sbst.: 10.6 ccm N (9.5°, 743 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.1,

das Derivat des Nitrobenzoyl-Körpers,

$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

J

bei 120—121°,

0.1089 g Sbst.: 0.0475 g AgJ.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3\text{J}$. Ber. J 23.92. Gef. J 23.62,

das aus dem Benzoyl-Derivat des Dimethylamino-benzyl-toluidins entstehende Jodmethylat, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$

J

bei 150—151°.

0.1235 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OJ}$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.74.

Für die Darstellung des in der Überschrift genannten Chlormethylats sind aber alle diese Verbindungen ungeeignet: denn wie uns Versuche gezeigt haben, spalten die ihnen entsprechenden Chlormethylate, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{Ac}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, den Säurerest Ac vollständig

Cl

erst unter Bedingungen ab, unter denen die endständige $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Cl}$

Cl

Gruppe bereits anfängt unter Chlormethyl-Abgabe sich zu zersetzen. Erst beim Acetyl-Produkt, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, stießen wir auf günstigere Verhältnisse und haben daher diese Verbindung trotz ihrer öligen Beschaffenheit zum Ausgangspunkt unserer Versuche genommen.

Das ihr entsprechende Jodmethylat, $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{J}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, kann leicht ganz rein durch zweimaliges Um-

krystallisieren aus Alkohol, der es schwer in der Kälte löst, gewonnen werden. Farblose Blättchen vom Schmp. 162°.

0.1568 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1013 g Sbst.: 0.0563 g AgJ.

C₁₉H₂₅ON₂J. Ber. C 53.77, H 5.90, J 29.95.

Gef. » 53.74, » 6.10, J 30.04.

Die Umsetzung mit Chlorsilber führt zum entsprechenden Chlormethylat, (CH₃)₃N(Cl).C₆H₄.CH₂.N(CO.CH₃).C₆H₄.CH₃, dessen Herausarbeitung nur dadurch etwas erschwert wird, daß durch die hochmolekulare, organische Substanz leicht etwas Halogensilber kolloidal in Lösung gehalten wird und daher ein längeres Absitzenlassen und vorsichtiges Abgießen notwendig wird. Die neue quartäre Verbindung ist an der Luft kaum hygroskopisch, in Alkohol dagegen spielend leicht löslich und schmilzt bei 188°.

0.1440 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1587 g Sbst.: 0.0674 g AgCl.

C₁₉H₂₅ON₂Cl. Ber. N 8.42, Cl 10.68.

Gef. » 8.50, » 10.51.

Ihr Platinsalz ist gelb, in Wasser ganz unlöslich und schmilzt bei 210° unter Aufschäumen.

0.1209 g Sbst.: 0.0236 g Pt.

C₃₈H₅₂O₂N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 19.42. Gef. Pt 19.51.

Die Ablösung der Acetyl-Gruppe gelingt schon bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade, während unter diesen Bedingungen die Abspaltung von Chlormethyl aus der quartären Ammonium-Gruppe eine nur minimale ist. Man dampft das Chlorid mit konzentrierter Salzsäure wiederholt im Laufe von 10 Stunden zur Trockne, läßt dann den gummiartigen, stark nach Essigsäure riechenden Rückstand noch 3 Stunden auf dem Wasserbade stehen, zerreibt ihn mit warmem Alkohol, läßt abkühlen, saugt das sich absetzende, kaum klebrige Salz unter Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit ab und wiederholt die Behandlung mit Alkohol noch einmal. Man erhält so das Chlormethylat-Chlorhydrat des Dimethylamino-benzyl-toluidins,

als schneeweißes, feines, bei 177° schmelzendes Pulver. In kaltem Alkohol löst sich die Verbindung schwer, von Wasser wird sie dagegen mit solcher Begierde aufgenommen, daß sie an der Luft momentan zu zerfließen beginnt.

Zur Analyse haben wir daher das ihr entsprechende Platinsalz verwendet, das sich sehr schwer in Wasser löst und bei 199° schmilzt.

0.1193 g Sbst.: 0.1338 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.0898 g Sbst.: 0.0261 g Pt.

C₁₇H₂₄N₂Cl₆Pt. Ber. C 30.72, H 3.61, Pt 29.37.

Gef. » 30.59, » 3.98, » 29.2.

In Wasser löst sich das gemischte Dichlorid farblos auf, und die Farblosigkeit bleibt bei Zusatz von Alkali erhalten; selbst beim Erwärmen findet auch nicht spurenweise eine Färbung der deutlich saure Reaktion annehmenden Flüssigkeit statt; erst wenn man eindampft, bemerkt man nach einiger Zeit das Auftreten eines schwach gelben Farbtones: er wird bedingt durch Spuren von salzsaurem Dimethylamino-benzyl-toluidin, welches unter Abspaltung von Chlormethyl gebildet und durch Aufnehmen der Masse in Wasser und Zusatz von Alkali isoliert werden kann: seine Menge beträgt nur Bruchteile eines Prozents. Entsprechend diesem Verhalten ist das gemischte Chlorid nicht imstande, sich auch nur spurenweise mit aromatischen Aminen zu Diphenylmethan-Verbindungen umzusetzen. Nach dem üblichen 6-stündigen Erwärmen mit 1 Mol. salzsaurem Dimethylanilin konnten wir durch Zusatz von Alkali die gesamte tertiäre Base mit Hilfe von Äther zurückgewinnen. Die schwach sauer gemachte, wäßrige Lösung wurde eingedampft, der Rückstand viermal mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder verdunstet und der rein organische, schwach gelb gefärbte Rückstand mit Hilfe von Alkohol gereinigt. Wir konnten so 72% des angewandten Chlorids zurückgewinnen, eine Menge, die völlig der entsprach, welche in einem Parallelversuch — aber ohne Dimethylanilin — beim Eindampfen der wäßrigen Chloridlösung und Reinigen des Rückstandes mit Alkohol erhalten wurde. Die Reinheit des Chlorids wurde durch Darstellung und Analyse des Platinsalzes sichergestellt.

504. Hartwig Franzen und B. v. Fürst: Über Benzyliden-*p*-aminophenyl-hydrazin. Über Amino-hydrazine. II.¹⁾

[Mitteilung aus dem Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Vor längerer Zeit konnte der eine von uns¹⁾ zeigen, daß durch Reduktion des Benzyliden-*o*-nitrophenyl-hydrazins mit Natriumhydro-sulfit in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung Benzyliden-*o*-aminophenyl-hydrazin in recht guter Ausbeute entsteht. Es gelang damals nicht, durch Hydrolyse aus dem Hydrazon das freie Hydrazin zu erhalten, da es schon durch ganz verdünnte Säuren eine Umlagerung erleidet und unter Abspaltung von Ammoniak in das 2-Phenyl-benzimid-

¹⁾ B. 40, 909 [1907].