400. J. v. Braun, O. Kruber und E. Aust:
Tertiäre Derivate des *o*- und *p*-Amino-benzylalkohols. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

In tertiäre aromatische Amine kann man, wie wir vor einem Jahre gezeigt haben ¹⁾, mit Hilfe überschüssigen Formaldehyds die Gruppe CH_2OH einführen, die sich in *para*-Stellung zum Stickstoff, oder wenn diese besetzt ist, in *ortho*-Stellung dazu begibt. Wir haben, bevor wir dazu übergangen, unsere Versuche auf eine weitere Anzahl aromatischer Basen auszudehnen, zunächst die aus Dimethylanilin, Dimethyl-*p*- und -*o*-toluidin entstehenden Verbindungen

noch etwas näher untersucht, und zwar richteten wir unser Augenmerk sowohl auf die Umwandlungsfähigkeit der tertiären basischen Gruppen als auch auf die Substituierbarkeit der noch vorhandenen Wasserstoffatome in den Benzolkernen und endlich auf die Kondensationsfähigkeit der Seitenketten-Hydroxyle.

1. Tertiäre Amino-benzylalkohole und Bromcyan.

Wie vorausszusehen war, lassen die Amino-benzylalkohole als solche keine glatte Entalkylierung mit Bromcyan zu, da das Hydroxyl bei der Reaktion in Mitleidenschaft gezogen wird: es erfolgt beim Eintragen von Bromcyan energische Einwirkung unter Dunkelfärbung und Bildung harzig aussehender, unerquicklicher Produkte. Leicht läßt sich dagegen ein Methyl am Stickstoff durch Cyan ersetzen, wenn man vorher den Hydroxyl-Wasserstoff durch Säurereste substituiert, und zwar eignen sich hierzu Reste aliphatischer Säuren besser als die aromatischer.

Trägt man Bromcyan (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur in 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylacetat, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ²⁾, ein, so löst es sich erst unter geringer Abkühlung auf, dann setzt eine geringe Erwärmung ein; um aber einen ergiebigen Ersatz von Methyl durch Cyan (der hier durch *ortho*-Substitution erschwert ist) zu erzielen, muß man noch einige Tage stehen lassen. Setzt man nach 60 Stdn. verdünnte Säure zu der scheinbar unver-

¹⁾ B. 45, 2977 [1912].

²⁾ Vergl. B. 45, 2984 [1912].

änderten leichtbeweglichen Flüssigkeit, so erhält man ein unlösliches Öl, das nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat völlig konstant unter 10 mm bei 210° siedet, ziemlich geruchlos ist, nur ganz schwach gelblich gefärbt erscheint und die erwartete Zusammensetzung des Cyanamids $\text{CN} \cdot (\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ besitzt. Die Ausbeute beträgt 45–50%.

0.1504 g Sbst.: 0.3642 g CO_2 , 0.0888 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 66.05, H 6.42.

Gef. » 66.04, » 6.60.

In ganz analoger Weise erhält man aus dem 4-Dimethyl-amino-5-methyl-benzylacetat die isomere Cyanverbindung, die unter 11 mm bei 213–216° ohne nennenswerten Rückstand siedet und gleichfalls nicht fest wird.

0.1337 g Sbst.: 0.3248 g CO_2 , 0.0788 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 66.05, H 6.42.

Gef. » 66.25, » 6.59.

Trotz dieser glatt verlaufenden Bromcyan-Reaktion (die sich wohl auch auf andre analoge Fälle wird übertragen lassen) ist es weder bei *para*- noch bei *ortho*-Stellung der Alkohol-Gruppe zum Stickstoff möglich, auf diesem Wege zu sekundären Amino-benzylalkoholen zu gelangen, denn es treten bei der Verseifung andre Umwandlungen ein, die in der gleichzeitigen Anwesenheit des Cyan- und des Alkohol-Komplexes ihren Grund haben.

Kocht man das an erster Stelle erwähnte Cyanamid mit wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure (2 Tle. Schwefelsäure, 3 Tle. Wasser, 1.5 Tle. Alkohol) mehrere Stunden, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr erfolgt, und macht alkalisch, so wird eine ölige Base abgeschieden, die nach einem kleinen Vorlauf bei einer viel höheren Temperatur (166–168° unter 8 mm) übergeht, als für den sekundären Amino-benzylalkohol $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ zu erwarten wäre. Beim Abkühlen wird die Verbindung fest, schmilzt nach gutem Abpressen auf Ton bei 59–60° und zeigt eine auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ stimmende Zusammensetzung,

0.1687 g Sbst.: 0.4223 g CO_2 , 0.0119 g H_2O . — 0.1856 g Sbst.: 0.4630 g CO_2 , 0.1172 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 19.3 ccm N (19°, 764 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. C 68.18, H 6.84, N 15.9.

Gef. » 68.27, 68.03, » 7.12, 7.06, » 15.61.

mit der sich auch der Platingehalt ihres bei 214° schmelzenden, aus Wasser gut krystallisierenden Platinsalzes in Einklang befindet.

0.1132 g Sbst.: 0.0286 g Pt.

$2[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}] \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 25.58. Gef. Pt 25.27.

Mit Rücksicht auf die Natur der Ausgangssubstanz und auf die Beständigkeit der Base $C_{10}H_{12}ON_2$ — sie wird auch bei energischerer und längerer Verseifung nicht verändert — wird man sie als ein Chinazolin-Derivat aufzufassen haben und ihre Bildung in folgender leicht verständlicher Weise formulieren müssen:

so daß sich auf diese Weise von tertiären *para*-substituierten Anilinen ein Zugang zur Chinazolin-Reihe erschließt.

Versucht man das an zweiter Stelle genannte Cyanamid unter analogen Bedingungen zu verseifen, so findet auch bei längerer Dauer (18—20 Stdn.), wenn die Temperatur 100° nicht überschreitet, kein Ersatz des Cyans durch Wasserstoff statt. Erhitzt man im Rohr — und zwar am besten mit konzentrierter Salzsäure auf 120° —, so fällt Alkali aus der klaren Lösung statt des zu erwartenden flüssigen sekundären Aminoalkohols (I) einen festen Körper aus, der amorph ist, bei 70° anfängt zu sintern, bei 76 — 80° schmilzt, im Aussehen ganz an die Anhydroprodukte des *p*-Methylamino- und *p*-Äthylamino-benzylalkohols $(\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_n$ erinnert und in der Tat nichts andres als ein solches Produkt darstellt:

0.1488 g Sbst.: 13.6 ccm N (20° , 757 mm).

$(C_9H_{11}N)_n$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.36.

Erwärmt man ihn in verdünnt-saurer Lösung auf dem Wasserbade 12 Stunden mit Dimethylanilin, so findet fast quantitativ die zu erwartende Bildung des bei 250 — 254° (8 mm) siedenden Trimethyldiamino-phenyl-tolyl-methans,

statt, das in Berührung mit dieser auf anderem Wege¹⁾ darstellbaren Base sofort völlig erstarrt und dann den richtigen Schmp. 55° zeigt.

0.0902 g Sbst.: 8.95 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. N 11.03. Gef. N 11.32.

Offenbar wird also unter den Bedingungen, unter denen das durch das *ortho*-ständige Methyl sterisch behinderte Cyan verseilt wird, der primär gebildete Alkohol I sofort anhydriert. Daß er — im Gegensatz zum Methylamino- und Äthylamino-benzylalkohol, die sich in der monomolekularen Hydratform nicht erhalten lassen —, selbst in saurer Lösung bei niedrigerem Druck existenzfähig ist, konnten wir mit Hilfe von Monomethyl-*o*-toluidin zeigen. Diese dem Dimethylanilin in so Vielem ähnliche Base ähnelt ihm auch im Verhalten gegen Formaldehyd: während sie mit $\frac{1}{2}$ Mol. CH_2O — wie das Dimethylanilin — fast reines Diphenylmethan-Derivat ergibt²⁾, erhält man mit viel überschüssigem Formaldehyd — ganz wie beim Dimethylanilin — im wesentlichen hochmolekulare Kondensationsprodukte, denen aber in geringer Menge auch der gesuchte Alkohol beigemengt ist. Man isoliert ihn ganz wie beim Dimethylanilin durch fraktionierte Destillation und erhält ihn schließlich als leuchtend gelbe, nicht erstarrende Flüssigkeit, die unter 8 mm bei 130—132° siedet. Die Ausbeute aus 50 g Monomethyl-*o*-toluidin beträgt auch nur 2.5—3 g.

0.1167 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 762 mm).

$C_9H_{13}NO$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.04.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 112°.

0.0839 g Sbst.: 10.9 ccm N (23°, 756 mm).

Ber. N 14.74. Gef. N 14.5.

Das in heißem Wasser leicht lösliche Platinsalz scheidet sich in schönen rotgelben, bei 173° schmelzenden Kryställchen ab.

II. Nitrierung und nachfolgende Reduktion der tertiären Amino-benzylalkohole.

Von den Substitutionen im Benzolkern der tertiären Aminobenzylalkohole gelingt besonders glatt die Nitrierung und zwar natürlich in *meta*-Stellung zum Stickstoff.

Wenn man den 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol unter guter Kühlung in der 20-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure löst, bei 0° 1 Mol. Salpetersäure in der 10-fachen Menge Schwefelsäure langsam zugefügt, 2 Stdn. in Eis und weiter 3 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen

¹⁾ Vergl. Abschnitt III.

²⁾ Gnehm und Blumer, A. **304**, 114 [1899].

läßt, mit Eiswasser verdünnt und soda-alkalisch macht, so scheidet sich das Nitroprodukt als rotes Öl ab, das nach dem Ausäthern und längerem Stehen allmählich zu erstarren beginnt. Schneller erfolgt das Festwerden, wenn man einmal im Vakuum überdestilliert. Die Verbindung geht bis auf einen kleinen dunklen Rückstand unter 8 mm bei 191—192° über und wird nach etwa 1 Tag in der Kälte fest. Man preßt auf Ton, löst in ganz wenig Äther und setzt Petroläther zu, wobei die Abscheidung einer gelben Krystallmasse erfolgt. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe, nur erscheint es zweckmäßig, die Operationen jedesmal mit kleineren Mengen (ca. 10 g) auszuführen.

Die Verbindung, die den NO_2 -Komplex zweifellos in Stellung 4 enthält (I), schmilzt bei 51°; sie liefert ein in Wasser schwer lösliches Platinsalz vom Schmp. 198° und ein Pikrat, das auch in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und bei 153° schmilzt.

0.1252 g Sbst.: 0.2640 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.0827 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 766 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 57.15, H 6.67, N 13.27.

Gef. » 57.50, » 6.88, » 13.54.

Pikrat. 0.0937 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_{10}$. Ber. N 15.94. Gef. N 15.90.

Platinsalz. 0.1280 g Sbst.: 0.0300 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 23.49. Gef. Pt 23.44.

Sorgt man bei der Nitrierung nicht für gute Kühlung, so wird in beträchtlicher Menge eine Verbindung gebildet, deren Sulfat in Wasser schwer löslich ist und leicht abgetrennt werden kann. Die ihm zugrunde liegende Base ist fest, in Alkohol kalt schwerlöslich, schmilzt bei 136° und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$.

0.1189 g Sbst.: 0.2615 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — 0.1239 g Sbst.: 15.5 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$. Ber. C 59.70, H 6.47, N 13.95.

Gef. » 59.98, » 6.47, » 14.25.

Das Pikrat schmilzt bei 154°. Da der Körper mit Leichtigkeit durch Nitrierung des dem Ausgangsalkohol entsprechenden Äthers¹⁾ erhalten werden kann, so wird man ihm ohne Zweifel die Formel II zuschreiben:

und seine Entstehung auf die durch vorübergehende Temperaturerhöhung begünstigte wasser-entziehende Wirkung der Schwefelsäure

¹⁾ Vergl. erste Mitteilung.

zurückführen. Er ist noch fester gebaut, als der NO_2 -freie Äther und wird selbst bei 100-stündigem Erwärmen mit 2-n. H_2SO_4 nicht zu I hydrolysiert. — Ganz analog wie bei der 2-Dimethylamino-Verbindung verläuft die Nitrierung beim isomeren Alkohol. Das Nitroprodukt (III) siedet unter 11 mm Druck bei $204\text{--}208^\circ$, allerdings unter beginnender Zersetzung und schmilzt nach der Reinigung mit Äther-Petroläther bei $64\text{--}65^\circ$.

0.1279 g Sbst.: 0.2685 g CO_2 , 0.0763 g H_2O . — 0.1496 g Sbst.: 18.0 ccm N (20° , 759 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 57.15, H 6.67, N 13.27.

Gef. » 57.24, » 6.67, » 13.68.

Das Platinsalz scheidet sich beim Reiben als rotgelbes Krystallpulver ab.

0.1052 g Sbst.: 0.0244 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}_6$ Pt. Ber. Pt 23.49. Gef. Pt 23.20.

Während sich bekanntlich der *o*-Nitro-benzylalkohol ohne besondere Schwierigkeiten in saurer Lösung zum *o*-Amino-benzylalkohol reduzieren läßt, gelingt diese Reduktion in der *para*-Reihe nur beim sorgfältigen Arbeiten in neutraler Lösung, da der *p*-Amino-benzylalkohol bei Gegenwart von Säuren unter Wasserabspaltung in die bekannte polymere Anhydroform übergeht. Auf ähnliche Verhältnisse waren wir auch bei unserer *p*-Nitroverbindung I gefaßt, und waren angenehm überrascht, das Gegenteil zu finden.

Wird der Körper bei Gegenwart von 10 Gewichtsteilen konzentrierter Salzsäure mit 3 Gewichtsteilen (theor. Menge) Zinnsalz behandelt, so findet sofort Erwärmung und Verschwinden der tiefgelben Farbe statt. Läßt man dann noch 10 Minuten auf dem Wasserbade oder 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt zu der sich rötlich färbenden Flüssigkeit Wasser und überschüssiges Alkali, so wird eine halbfeste, ziemlich leicht in Äther gehende Base abgeschieden, die nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers sehr bald zu einer von etwas Öl durchtränkten Krystallmasse erstarrt. Nach Abpressen auf Ton löst man in Äther, fällt mit Ligroin, und krystallisiert schließlich noch einmal aus wenig Äther um.

Man erhält so in einer Ausbeute von 65% eine rein weiße Krystallmasse, die bei $103\text{--}104^\circ$ schmilzt, die Zusammensetzung des 2-Dimethylamino-4-amino-5-methyl-benzylalkohols (1) und nicht einer Anhydroverbindung (2) besitzt,

und sich chemisch entsprechend verhält.

0.1172 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 17 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₀H₁₆N₂O. Ber. C 66.66, H 8.88, N 15.56.

Gef. » 66.41, » 8.68, » 15.89.

C₁₀H₁₄N₂. Ber. » 74.07, » 8.64, » 17.29.

Der neue Aminoalkohol erleidet beim Destillieren vollständige Zersetzung, löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, liefert in Äther ein festes, in Alkohol sehr schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 179°, geht beim Acetylieren in eine klebrige Acetylverbindung über, beim Benzoylieren dagegen in eine feste Monobenzoyl-Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135° schmilzt,

0.1551 g Sbst.: 13.9 ccm N (19.5°, 753 mm).

Monobenzoyl-Verbindung. Ber. N 9.86. } Gef. N 10.16,
Dibenzoyl-Verbindung. » » 7.22. }

liefert mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung, sondern wird, wenn auch langsam, diazotiert und vereinigt sich nach Art der primären Aniline sowohl mit Senfölen als auch mit Aldehyden.

Von den so entstehenden Thioharnstoffen kann besonders der mit Allylsenföl entstehende (CH₃)₂N.C₆H₂(CH₃)(CH₂.OH).NH.CO.SNH.C₃H₅, der sich schwer in Alkohol löst, schön krystallisiert erhalten werden (Schmp. 178°),

0.0921 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 755 mm),

C₁₄H₂₁N₃OS. Ber. N 15.05. Gef. N 15.49,

während von den Aldehyden Salicylaldehyd ein besonders schön krystallisiertes, gelbes, in Petroläther schwer lösliches Kondensationsprodukt (CH₃)₂N.C₆H₂(CH₃)(CH₂.OH).N:CH.C₆H₄.OH (Schmp. 70°) liefert.

0.1532 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₇H₂₀N₂O₂. Ber. N 9.86. Gef. N 9.65.

So sicher auch aus den mitgeteilten Tatsachen hervorgeht, daß der Aminoalkohol als solcher die Zusammensetzung C₁₀H₁₆N₂O eines Körpers mit freier NH₂-, also auch intakter CH₂.OH-Gruppe besitzt¹⁾, so scheint es doch, als fände bei Gegenwart von wäßrigen Mineralsäuren eine wenigstens partielle Veränderung im Sinne des Pfeilstriches (vgl. S. 3061) statt: denn einmal zeigte sich, daß die an sich ganz farblose Verbindung sich in wäßrigen Säuren immer unter Rotgelbfärbung löst, zweitens konnten wir feststellen, daß das in ganz trockenem Äther in Form farbloser Flocken gefällte Chlorhydrat, sobald es mit feuchter Luft in Berührung kommt, unter Gelbfärbung zu zerfließen beginnt, und drittens ergab sich die für weitere synthetische Versuche besonders wichtige Tatsache, daß die Base ganz entsprechend dem

¹⁾ Wahrscheinlich ist die geringe Anhydrierungstendenz durch *ortho*-Substitution der Alkohol- und der Aminogruppe bedingt.

anhydrierbaren *p*-Amino-benzylalkohol und seinen monoalkylierten Derivaten und abweichend von tertiären nicht anhydrierbaren Aminoalkoholen sich in verdünnt-saurer Lösung mit größter Leichtigkeit mit aromatischen Verbindungen zu Diphenylmethan-Derivaten zu kondensieren vermag.

Mit Dimethylanilin (2 Mol.) erhält man bei 3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, Alkalischemachen und Durchleiten von Wasserdampf, die Verbindung I, die als ein beim Erkalten krystallinisch

erstarrendes Öl zurückbleibt, und aus Äther in prachtvollen, glasglänzenden Krystallen gewonnen werden kann.

0.1170 g Sbst.: 15.8 ccm N (22°, 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3$. Ber. N 14.85. Gef. N 15.14.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 92°, die nach Schotten-Baumann zu erhaltende Benzoylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134°.

Die in derselben Weise mit Anilin entstehende Verbindung II ist ölig und neigt auch nach wochenlangem Stehen nicht zum Festwerden. Das Diacetylderivat erhält man nach kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Eingießen in Ammoniak in schnell erstarrender Form; es ist leicht in Alkohol, sehr schwer in Äther löslich, und schmilzt bei 207°.

0.1554 g Sbst.: 0.4028 g CO_2 , 0.1072 g H_2O . — 0.0864 g Sbst.: 9.6 ccm N (19°, 751 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 70.80, H 7.37, N 12.39.

Gef. » 70.69, » 7.72, » 12.63.

III. Kondensation tertiärer Amino-benzylalkohole mit aromatischen Basen.

Die in saurer wäßriger Lösung in nennenswertem Umfang nicht durchführbare Kondensation des Dimethylamino-benzylalkohols und seiner Homologen mit Dimethylanilin und dessen Homologen gelingt, wie wir in der ersten Mitteilung gezeigt haben, wenn man mit Chlorzink bei höherer Temperatur arbeitet. Am Beispiel des Dimethylamino-benzylalkohols und Dimethylanilins ist zwar gezeigt worden, daß hier in der Tat ein Diphenylmethan-Derivat gebildet wird, und daß der Alkohol in *para*-Stellung zum Stickstoff — falls diese frei ist — in

das Molekül der Base eingreift, in den Fällen aber, wo man es mit den Homologen der beiden einfachsten Komponenten zu tun hat, stand der Beweis für einen analogen Verlauf der Reaktion noch aus. Ihn für eine weitere Anzahl von Kondensationen zu erbringen, hielten wir für unbedingt nötig in Anbetracht der oft unerwarteten und merkwürdigen Umlagerungen, die unter dem Einfluß des Chlorzinks stattfinden, und mit Rücksicht auf eine über die basischen Diphenylmethan-Derivate von uns begonnene Untersuchung, die eine ganz sichere Kenntnis ihrer Konstitution voraussetzt.

Als Grundlage unserer Konstitutionsbestimmung wählten wir zunächst die im D. R.-P. 107 718¹⁾ mitgeteilte, von Cohn und Fischer²⁾ nachgeprüfte Reaktion, die von *p*-Amino-benzylanilin und seinen Alkylderivaten zu Diphenylmethan-Verbindungen führt, z. B. nach der Gleichung: $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ verläuft, sich in verdünnt-saurer Lösung abspielt und von keinen Umlagerungen begleitet ist. Mit ihrer Hilfe gelang es uns, von den 4 folgenden Verbindungen:

für 1, 2 und 3 den gewünschten Beweis zu erbringen.

1. Am einfachsten gelang dies für 1. Wenn man *p*-Dimethyl-amino-benzylalkohol mit *m*-Dimethyl-toluidin in der früher beschriebenen Weise kondensiert, so erhält man das Reaktionsprodukt nach einem Vorlauf als gelbes, unter 8 mm Druck bei 240–244° siedendes Öl, das auch bei längerer Abkühlung nicht fest wird.

0.1412 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 11.95 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₈H₂₄N₂. Ber. C 80.59, H 8.96, N 10.45.

Gef. » 80.51, » 8.88, » 10.65.

Die Ausbeute ist — wahrscheinlich wegen der Gegenwart der *meta*-ständigen Methylgruppe — nicht glänzend (35–40%).

¹⁾ Friedländer, V, 78.

²⁾ B. 33, 2586 [1900].

Das Platinsalz schwärzt sich von 150° ab und schmilzt bei 188—190° (ber. Pt 28.76, gef. Pt 28.6), das Pikrat fällt in Äther fest aus, verflüssigt sich beim Erwärmen mit Alkohol und schmilzt (nicht ganz scharf) schon bei etwas über 70°.

Wenn man andererseits Dimethylaminobenzyl-toluidin statt mit Dimethylanilin wie in der Gleichung oben angegeben, mit Dimethyl-*m*-toluidin in salzsaurer Lösung ca. 15 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, alkalisch macht und das abgespaltene *p*-Toluidin abtreibt, so hinterbleibt das Umsetzungsprodukt als ein Öl, welches genau den oben angegebenen Siedepunkt besitzt, dieselben Salze liefert und ohne Zweifel mit dem Chlorzink-Kondensationsprodukt identisch ist.

2. Das aus Dimethylaminobenzyl-toluidin und Monomethyl-*o*-toluidin entstehende, auf S. 3059 bereits erwähnte Produkt¹⁾ läßt sich sehr schwer durch erschöpfende Methylierung in ein reines diquartäres Jodmethylat verwandeln: wir erhielten bei verschiedenen Versuchen Präparate, die etwas verschieden schmolzen und stets etwas zu wenig Jod enthielten. Wenn man es aber nur 3 Stunden mit der zehnfachen Menge Jodmethyl, verdünnt mit derselben Menge Holzgeist, auf 120° erwärmt, den Rohrinhalt eindampft und den festen Rückstand aus Alkohol-Äther, dann aus heißem Alkohol, schließlich aus wenig Wasser umkrystallisiert, so bekommt man ein einheitliches, schön krystallisiertes Produkt (Schmp. 152°), welches sich als Mono-jodmethylat der Base 2 erweist und die Elemente des Jodmethyls wahrscheinlich im methyllfreien Benzolkern am Stickstoff trägt.

0.1855 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1638 g Sbst.: 0.0934 g AgJ.

$C_{19}H_{27}N_2J$. Ber. N 6.83, J 30.98.

Gef. » 7.18, » 30.82.

Erhitzt man es im Vakuum, so destilliert eine flüssige Base über, die genau den Siedepunkt von 2 (erhalten früher aus 4-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol und Dimethylanilin) besitzt und insbesondere damit durch das schwer in Alkohol lösliche, bei 183° schmelzende Pikrat indentifiziert werden konnte.

Analyse der Base:

0.1148 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{18}H_{24}N_2$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.41.

3. Die Angabe des D. R.-P. 107712, daß sich mit Aminobenzylanilin und analogen Basen nur in *para*-Stellung nicht substituierte Amine im Sinne der oben mitgeteilten Gleichung umsetzen, ist nicht ganz richtig und gilt jedenfalls nicht für *p*-Toluidin; wenn man nämlich Dimethylaminobenzyl-toluidin in salzsaurer Lösung mit *p*-Toluidin behandelt und dann wie oben beim Dimethyl-*m*-toluidin verfährt, so

¹⁾ D. R.-P. 107718, Friedländer V, 78.

erhält man ein Produkt, das bei 240—245° (10 mm) siedet, beim Erkalten zum großen Teil fest wird, aus Alkohol, der es schwer löst, in glänzenden Blättchen vom Schmp. 87° krystallisiert und vom Ausgangsprodukt (Schmp. 105°), mit dem es gleiche Zusammensetzung besitzt,

0.1826 g Sbst.: 0.5332 g CO₂, 0.1426 g H₂O.

C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 80.0, H 8.33.

Gef. » 79.63, » 8.68,

verschieden ist: es zeigt nicht mehr die für Dimethylaminobenzyltoluidin charakteristische Gelbfärbung beim Betupfen mit wenig Säure, und ein Gemisch der beiden Körper verflüssigt sich schon bei ca. 70°. Es findet also auch hier die gewöhnliche Umsetzung statt, allerdings in viel geringerem Umfang, denn die Ausbeute beträgt knapp 30 % neben viel Zersetzungsprodukten.

Das Pikrat der neuen Diphenylmethanbase, der man die Konstitution

wärmt man sie 5 Stunden auf 120—130° mit 10 Gewichtsteilen Jodmethyl und ebensoviel Holzgeist, so erhält man ein festes Dijodmethylat, C₂₀H₂₀N₂J₂, das sich nicht leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst, den Schmp. 204° des Jodmethylats von 3 (erhalten früher aus 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol und Dimethylanilin) besitzt und beim Erhitzen im Vakuum glatt in die bei 84° schmelzende Base 3 mit allen ihren Eigenschaften übergeht.

4. Wenn man den 4-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol mit *o*-Dimethyltoluidin kondensiert, so erhält man das Reaktionsprodukt, welches aus Dimethyl-*o*-toluidin und Formaldehyd direkt nicht gewonnen werden kann¹⁾, in ausgezeichneter Ausbeute (über 70 %) als gelbes, unter 11 mm bei 228—229° siedendes Öl.

0.1192 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₉H₂₆N₂. Ber. C 80.35, H 9.22.

Gef. » 81.12, » 9.58.

Das Pikrat ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 187°, das in Wasser schwer lösliche Platinsalz krystallisiert daraus in Nadeln, die sich bei 222° schwärzen und bei 224° schmelzen, das Jodmethylat bildet sich sehr unvollständig bei gewöhnlicher Temperatur und auch auf dem Wasserbade, besser beim Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist auf 120°. Es ist schwer löslich in Alkohol, sintert bei ca. 190° und schmilzt bei 199°.

0.1553 g Sbst.: 0.1274 g AgJ.

C₂₁H₃₂N₂J₂. Ber. J 44.87. Gef. J 44.35.

Dasselbe Produkt erhält man nun, wenn das nach Gnehm und Blumer²⁾ aus Formaldehyd und Methyl-*o*-toluidin darstellbare Diphe-

¹⁾ Vergl. dazu Rassow und Reuter, J. pr. [2] 85, 489 [1912].

²⁾ A. 304, 114 [1899].

nylmethan-Derivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, in der bei Base 3 geschilderten Weise methyliert wird, so daß auch für 4 die Konstitution als bewiesen gelten kann. Zusammenfassend kann man also sagen, daß auch bei den methylierten Dimethylamino-benzylalkoholen und Dimethyl-anilinen die Kondensation mit Chlorzink den erwarteten Verlauf nimmt, und man wird Ähnliches wohl auch mit einer gewissen Berechtigung für die Fälle voraussetzen dürfen, wo eine Beweisführung zurzeit nicht ohne weiteres möglich ist.

Die flüssige Beschaffenheit einiger der basischen Diphenylmethan-Derivate, die oft nicht ganz scharfen Schmelzpunkte ihrer Salze haben uns veranlaßt zu untersuchen, ob vielleicht ihre in *meta*-Stellung nitrirten Derivate sich für ihre Charakteristik gut eignen. Das ist in der Tat vielfach der Fall: ganz in derselben Weise wie beim Tetramethyldiamino-diphenylmethan¹⁾ kann man aus den in den Kernen mono- und dimethylierten Verbindungen je nach der Menge der angewandten Salpetersäure Mono- oder Dinitro-Derivate darstellen; sie krystallisieren, wie wir an vier Beispielen festgestellt haben, gut und gehen durch Reduktion mit Zinnchlorür ganz wie die entsprechenden Derivate des Tetramethyldiamino-diphenylmethans in gleichfalls gut krystallisierende Mono- und Diamino-Abkömmlinge über.

¹⁾ Vergl. Ullmann und Marié, B. 34, 4307 [1901]; daselbst ältere Literatur.

Verbindung 5 (aus 4) ist im Gegensatz zum Dinitro-tetramethyldiamino-diphenylmethan, zu 6 und zu 8 in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und nicht rot, sondern gelb gefärbt. Schöne Blättchen vom Schmp. 125°.

0.0932 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{19}H_{24}N_4O_4$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.26.

Verbindung 6 aus der in der ersten Mitteilung beschriebenen Diphenylmethanbase (12) schmilzt noch tiefer (102°),

0.1114 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{19}H_{24}N_4O_4$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.71,

und liefert bei der Reduktion 7 als farblosen, krystallisierten Körper, den man am besten durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Ligroin reinigt.

0.0922 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{19}H_{28}N_4$. Ber. N 17.95. Gef. N 17.85.

Die aus 3 entstehenden Verbindungen 8—11 zeigen trotz ihrem asymmetrischen Bau eine ganz überraschende Analogie mit den entsprechenden Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Derivaten.

Verbindung 8 ist tiefrot, in heißem Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 187°.

0.1470 g Sbst.: 20.3 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{18}H_{22}N_4O_4$. Ber. N 15.64. Gef. N 16.09.

Die Base 9 krystallisiert aus Alkohol farblos und schmilzt bei 140°.

0.1414 g Sbst.: 0.3738 g CO_2 , 0.1123 g H_2O .

$C_{18}H_{26}N_4$. Ber. C 72.49, H 8.73.

Gef. » 72.10, » 8.88.

Die Nitroverbindung 10 ist gleichfalls rot wie 8, aber in heißem Alkohol leicht löslich; Schmp. 94°.

0.0905 g Sbst.: 10.95 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{18}H_{23}N_3O_2$. Ber. N 13.42. Gef. N 13.79.

Die Base 11 endlich wird am besten aus Äther-Ligroin umkrystallisiert und schmilzt dann bei 97—98°.

0.1272 g Sbst.: 0.3547 g CO_2 , 0.0988 g H_2O .

$C_{18}H_{25}N_3$. Ber. C 76.33, H 8.83.

Gef. » 75.91, » 8.69.

Die Stellung der Nitro- resp. Aminogruppe in 10 resp. 11 folgt daraus, daß die Base 11 sich von dem isomeren, bei 92° schmelzenden, auf S. 3063 beschriebenen Triamin unterscheidet, denn die Verbindungen drücken gegenseitig ihre Schmelzpunkte um 15—25° herab; es wird also bei beschränkter Nitrierung von 3 ausschließlich der methylfreie Benzolkern substituiert.

4.4'-Tetramethyldiamino-2.2'-diamino-diphenyl-methan,

erleidet bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure unter Ammoniak-Austritt Acridin-Ringschluß¹⁾. Einige der vorerwähnten Verbindungen, insbesondere 7, 9, 11 und 12 boten willkommene Gelegenheit zur Prüfung der Frage, ob ein solcher Ringschluß auch bei der Aufeinanderwirkung von NH₂ und N(CH₃)₂ oder N(CH₃)₂ und N(CH₃)₂ stattfinden kann. Das scheint nun nicht der Fall zu sein, oder zum mindesten nicht unter den Bedingungen, unter denen 2 Aminogruppen auf einander wirken: erhitzt man mit Salzsäure nicht allzu hoch (bis 160°) und nicht allzu lange, so erleiden die Basen keine Veränderung; läßt man Salzsäure energischer einwirken, so beginnt geringe Zersetzung, indem Formaldehyd auftritt, eine Abspaltung von Methyl-, Dimethyl- oder Trimethylamin ließ sich aber nicht wahrnehmen, so daß man für die Acridin-Ringbildung, falls eine solche sich überhaupt wird erzielen lassen, nach ganz andren Bedingungen wird suchen müssen.

Den chemischen Fabriken Leopold Cassella & Co. in Mainkur und Elektron in Griesheim möchten wir zum Schuß für die Überlassung einer größeren Quantität tertiärer aromatischer Basen, die wir für die vorstehende Untersuchung benötigten, auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sagen.

401. C. Paal und Arthur Karl: Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren.

II. Versuche mit Palladium als Wasserstoff-Überträger.

[Mitteil. aus dem Pharmazeut.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1913.)

In der ersten Mitteilung²⁾ wurde über das merkwürdige Verhalten berichtet, welches auf Metallpulvern niedergeschlagenes Palladium gasförmigem Wasserstoff gegenüber zeigt. Während auf Magnesium, Nickel oder Kobalt niedergeschlagenes Palladium Wasserstoff zu aktivieren und auf ungesättigte organische Verbindungen zu übertragen vermag, verliert es diese Eigenschaft, wenn es

¹⁾ Biehringer, J. pr. [2] 54, 241 [1896].

²⁾ B. 44, 1013 [1911].