

oder ähnliche die Constitution des Körpers ausdrücken, bleibt fraglich, da zu einer ausführlichen Untersuchung das Material — etwa 4 g — nicht ausreichte.

Das zweite Nebenproduct löst sich im Gegensatz zum ersten leicht in verdünnten Alkalien; die Lösung ist charakteristisch grünlich gefärbt. In allen gebräuchlichen Mitteln ist der Körper leicht löslich; am besten krystallisiert man ihn aus Eisessig um, aus dem er sich in weissen Nadeln abscheidet, die constant bei 181° ohne Zersetzung schmelzen.

Den Analysen zufolge ist der Körper isomer mit dem Dibrom-pseudocumenolbromid.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_3O$.

Procente: C 28.95, H 2.41, Br 64.34.

Gef. » » 29.22, » 2.86, » 63.98.

Auch in diesem Falle verhinderte die geringe Ausbeute eine nähere Untersuchung der Verbindung. Nur konnte festgestellt werden, dass dem Körper weder durch kochendes Alkali noch durch siedendes Anilin Brom entzogen wird. Von der Aufstellung einer Constitutionsformel muss vorläufig Abstand genommen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

202. K. Auwers und H. A. Senter: Ueber die Umsetzungsprodukte des Dibrompseudocumenolbromids mit aromatischen Basen.

(Eingegangen am 11. April.)

β -Naphtylaminlderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NH C_{10}H_7$.

Um zu prüfen, ob complicirtere primäre aromatische Basen mit Dibrompseudocumenolbromid ebenso reagiren, wie Anilin, wurde die Einwirkung von β -Naphtylamin studirt.

Die Reaction verläuft nicht so glatt wie mit Anilin, und es empfiehlt sich, bei niedriger Temperatur zu arbeiten. Die günstigsten Ausbeuten an dem Naphtylaminderivate wurden bei folgendem Verfahren erhalten: Concentrirte benzolische Lösungen von 1 Mol. Dibrompseudocumenolbromid und etwas mehr als 2 Mol. β -Naphtylamin werden miteinander vermischt und durch Eiswasser gekühlt, bis das Benzol zu gefrieren beginnt; darauf filtrirt man den reichlich gebildeten weissen Niederschlag ab. Im Filtrat befindet sich der Ueberschuss des Naphtylamins und nur wenig von der neuen Base; die Hauptmenge derselben bleibt vermischt mit bromwasserstoffsaurem Naphtylamin und etwas Stilbenderivat (232°) im Rückstand. Man

entzieht diesem zunächst durch Schütteln mit Wasser das bromwasserstoffsaure Salz, trocknet das Ungelöste und kocht mit wenig siedendem Benzol aus. Dabei bleibt das Stilbenderivat ungelöst zurück und kann leicht identifiziert werden. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die neue Base in silberglänzenden Blättchen aus, die bei 181—182° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}Br_2NO$.

Procente: Br 36.78, N 3.22.

Gef. » » 36.87, » 3.16.

Der Körper ist so gut wie unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heissem Benzol. Auch von Eisessig wird er in der Hitze leicht aufgenommen, doch tritt dabei Zersetzung ein, indem unter Abspaltung von Naphthylamin das Tetramethyltetrabromdioxystilben entsteht.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung selbst beim Kochen nur schwierig, bleibt aber dann in Lösung und wird durch Kohlensäure auch nach längerem Kochen unverändert wieder ausgesetzt.

Methylanilinderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2 \cdot N(CH_3)C_6H_5$.

Versucht man, das Einwirkungsproduct des secundären Methylanilins auf das Tribromderivat in der gewöhnlichen Weise durch Vermischen der benzolischen Lösungen beider Componenten herzustellen, so scheidet sich allmählich ein schweres, grünes Oel aus, das nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Auf dem Umweg über das Chlorhydrat gelangt man jedoch zum Ziel.

Man verreibt in einer Schale Dibromseudocumenolbromid mit so viel Methylanilin, dass ein dicker Brei entsteht, und lässt darauf unter beständigem Umrühren langsam verdünnte Salzsäure hinzutropfen. Die Masse schwollt beträchtlich an und verwandelt sich schliesslich in ein schweres, weisses Pulver, das Chlorhydrat der Base. Sobald man einen Ueberschuss von Salzsäure zugegeben hat, filtrirt man ab und wäscht mit Salzsäure nach, da reines Wasser das Salz dissociert. Dieses Salz wird darauf mehrfach sorgfältig mit verdünnter Sodalösung verrieben und das Product mit Soda und schliesslich Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Spur von Salzsäure mehr enthält. Das so erhaltene weisse Pulver trocknet man möglichst schnell auf porösem Thon, da bei Erwärmung oder längerem Liegen an der Luft Zersetzung eintritt, und hebt es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Die Ausbeute ist annähernd quantitativ, und die Substanz besitzt ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt 99°. Sie ist sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und Aceton, leicht in heissem Ligroin und Alkohol. Man kann sie aus diesen Mitteln in Form kleiner weisser, concentrisch gruppirter Nadelchen gewinnen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}Br_2NO$.

Procente: Br 40.10, N 3.51.

Gef. » » 39.89, » 3.68.

Wie die Derivate anderer secundärer Basen, ist auch dieses Methylanilinderivat sehr zersetzungsfähig. Erwärmst man den Körper kurze Zeit auf dem Wasserbade oder lässt ihn einige Stunden an der Luft liegen, so färbt er sich grünlich und wird schwer löslich in Benzol.

In kalter verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung auf und wird nicht nur durch Kohlensäure, sondern auch durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt, da ihre Salze durch überschüssiges Wasser zerlegt werden. Kocht man die alkalische Lösung, so beginnt sofort die Abspaltung von Methylanilin, das mit Aether extrahiert und durch seine Acetylverbindung identifiziert wurde. Aus der Lösung, die sich dunkelroth gefärbt hat, fällt Kohlensäure ein schweres, gelbes Pulver, das durch Umkristallisiren aus Benzol leicht auf den constanten Schmelzpunkt 232^0 gebracht wird und sich als das Stilbenderivat erweist. Auch bei längerem Stehen einer alkalischen Lösung der Base tritt allmählich die gleiche Spaltung ein, doch erhält man meist schwer trennbare Gemische der unveränderten Base und des Zersetzungsproduktes.

Das Bromhydrat der Base gewinnt man als weisses Pulver durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine benzolische Lösung der Base. Es ist wenig beständig, denn schon gegen 60^0 entwickelt es dicke Nebel von Bromwasserstoffsäure.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}Br_3NO$.

Procente: Br 50.00.

Gef. » » 49.46.

Condensationsproduct von Dibrompseudocumenolbromid mit Chinolin, $C_9H_9Br_3O \cdot C_9H_7N$.

Wie mit anderen tertiären aromatischen Basen tritt das Tribromderivat auch mit Chinolin zu einem Condensationsproduct zusammen, das aus gleichen Molekülen beider Componenten gebildet ist. Es scheidet sich als schwerer, gelblicher Niederschlag aus, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Körper in benzolischer Lösung zusammenbringt. Nach dem Waschen mit Benzol ist die Verbindung rein; sie schmilzt bei 226^0 .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}Br_3NO$.

Procente: Br 47.81.

Gef. » » 47.16.

Die Substanz ist unlöslich in Benzol, Xylool, Ligroin, Aceton und Eissigester, schwer löslich in heissem Alkohol. Aus heissem Eisessig, der mit Bromwasserstoffsäure versetzt ist, scheidet sie sich als kry-

stallinisches, weisses Pulver aus, das gleichfalls bei 226° schmilzt. Versetzt man die essigeaure Lösung jedoch statt mit Bromwasserstoffsäure mit Wasser, so tritt Zersetzung ein, und es fällt das Acetat, $C_9H_9Br_2O \cdot C_2H_3O_2$, aus, das an seinem Schmelzpunkt 111—113°, seiner Krystallform und seiner Umwandlung in das Stilbenderivat (232°) erkannt wurde. Ob man das Wasser zur heissen oder zur kalten Lösung des Chinolinderivates fügt, macht keinen Unterschied.

Ein Product, welches dem unbeständigen gelben Körper entspräche, der aus dem Pyridinadditionsproduct unter dem Einfluss von Natronlauge entsteht¹⁾, beobachtet man beim Chinolinadditionsproduct nicht. Verreibt man es mit Wasser und fügt Natronlauge hinzu, so färbt sich die Masse erst braun, später röthlich, und der Geruch nach Chinolin tritt auf. Erwärmt man das Gemisch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade, so löst sich die Substanz bis auf einen geringen dunkel-rothbraunen Rückstand auf. Aus der Lösung kann in üblicher Weise das Stilbenderivat isolirt werden

Diäthylanilinderivat, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH:N(C_2H_5)_2C_6H_5$.

Fügt man zu einer benzolischen Lösung von Dibrompseudo-cumenolbromid Diäthylanilin in äquivalenter oder überschüssiger Menge, so tritt eine rasch vorübergehende rothbraune Färbung auf, worauf sofort die Ausscheidung weisser Krystalle beginnt, die bald einen dicken Brei bilden. Das Rohproduct braucht zur Reinigung nur mit Benzol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet zu werden. Es schmilzt scharf, doch hängt der Schmelzpunkt sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab; 245—246° und 256—257° bezeichnen etwa die Grenzen. Aus reinem oder bromwasserstoffhaltigem Eisessig krystallisiert der Körper in langen, durchsichtigen, glasglänzenden Nadeln, die sich beim Schmelzen ebenso verhalten.

Kocht man das Tribromderivat $\frac{1}{4}$ Stunde mit überschüssigem Diäthylanilin, so scheidet sich aus der dunkelrothen Lösung beim Erkalten der gleiche Körper ab.

In Wasser, Benzol, Xylol, Ligroin, Aceton und Chloroform ist die Verbindung unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig.

Der Körper ist ein directes Additionsproduct seiner beiden Componenten und entspricht der Formel



Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}Br_3NO$.

Procente: Br 45.98, N 2.68..

Gef. » » 45.72, » 2.84.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2913.

In Natronlauge löst sich die Substanz sehr leicht auf, spaltet jedoch nicht wie die analoge, früher beschriebene Dimethylanilinverbindung sofort Bromwasserstoffsäure ab, sondern wird durch Kohlensäure unverändert gefällt. Selbst kochende, etwa 10 proc. Natronlauge greift den Körper schwer an, denn nach halbstündigem Kochen lassen sich kaum Spuren von Bromwasserstoff in der Lösung nachweisen. Erst wenn man das Bromid stundenlang mit Alkali erhitzt, verliert es langsam ein Molekül Bromwasserstoffsäure, und aus der Lösung wird dann durch Kohlensäure die freie Base



gefällt. Zur Reinigung kocht man ihre alkoholische Lösung längere Zeit mit Thierkohle. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in Rosetten langer, feiner Nadeln aus, die bei 89—90° schmelzen.

In Wasser ist der Körper unlöslich, leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Ligroin, Chloroform, Essigester und Xylool.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{23}Br_2NO$.

Procente: N 3.17.

Gef. » » 3.24.

Jodmethylat des Dimethylanilinderivates,



Die Base, welche aus Dimethylanilin und Dibrompseudocumenolbromid unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entsteht¹⁾, addiert mit grösster Leichtigkeit ein Molekül Jodmethyl. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Substanzen in benzolischer Lösung 2 Stunden im Rohr auf 100°, so bildet sich ein dicker Brei gelblicher, silberglänzender Blättchen, die nach dem Waschen mit Benzol völlig rein sind. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 190—191°.

Der gleiche Körper entsteht, wenn man das Dimethylanilinderivat mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr erhitzt. Die Reaction verläuft in diesem Falle quantitativ, denn aus 0.3 g Base wurden 0.40 g Jodmethyle gewonnen, statt 0.402 g.

Schon in der Kälte findet die Reaction statt, doch erhält man dann nur geringere Ausbeuten, etwa 65 pCt. der Theorie.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist es am bequemsten, die benzolische Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler einige Stunden auf dem Wasserbade zu kochen. Man filtrirt von Zeit zu Zeit die entstandenen Niederschläge ab und erhitzt so lange, bis keine weitere Ausscheidung erfolgt. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2910.

Man kann den Körper aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin umkristallisiren, doch ändert sich der Schmelzpunkt dabei nicht. Das mit Benzol ausgekochte Rohproduct ist bereits analysenrein.

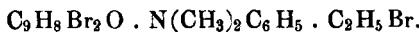
Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, Xylol, Ligroin und Aether, sehr schwer löslich in Essigester, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Alkohol. In heissem Wasser löst sie sich unter geringer Zersetzung. Natronlauge wandelt sie in die unten beschriebene Base um.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{22}Br_2JNO$.

Procente: N 2.52.

Gef. » » 2.67.

Bromäthylat des Dimethylanilinderivates,



Bromäthyl lagert sich viel schwieriger als Jodmethyl an das Dimethylanilinderivat an. Eine Addition findet jedoch statt, wenn man die Base mit einem grossen Ueberschuss von Bromäthyl 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt feine, hellbräunliche Nadeln dar, die bei $189-192^{\circ}$ unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Zur Reinigung wurde der Körper fein gepulvert und $\frac{1}{2}$ Stunde mit Benzol ausgekocht, doch änderte sich der Schmelzpunkt hierbei nicht.

Die Verbindung ist unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig, Chloroform und heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}Br_3NO$.

Procente: Br 45.98.

Gef. » » 45.47.

Natronlauge nimmt das Bromäthylat bei gelindem Erwärmen auf. Beim Erkalten scheiden sich feine weisse Krystalle aus, die bei $153-154^{\circ}$ schmelzen, während sich im Filtrat Bromnatrium befindet. Das Bromäthylat wird also offenbar in ähnlicher Weise zerstetzt wie das Jodmethylat (vgl. unten).

Base, $C_9H_8Br_2O \cdot N(CH_3)_2C_6H_5 \cdot CH_3OH$.

Uebergiesst man das Jodmethylat des Dimethylanilinderivates mit verdünnter wässriger Natronlauge, so geht die gelbliche Farbe sofort in Weiss über. Kocht man einige Zeit, so entsteht eine wasserhelle Lösung, aus der sich beim Erkalten grosse, sehr dünne, silberglänzende Blätter ausscheiden. Aus 5 g Jodmethylat wurden 4 g der neuen Verbindung erhalten, d. h. 75 pCt. der Theorie. Der Körper lässt sich aus heissem Wasser umkristallisiren. Langsam erhitzt schmilzt er bei $203-204^{\circ}$, rasch bei $205-207^{\circ}$.

Die ersten Analysen des Körpers schienen darauf hinzuweisen, dass der Körper aus dem Jodmethylat durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure entstanden sei. Nicht im Einklang damit stand jedoch die Thatsache, dass die Verbindung stark basischen Charakter besitzt, denn sie bläut in alkoholischer oder wässriger Lösung rothes Laemuspapier. Die Reaction bleibt bestehen, auch wenn man den Körper wiederholt aus Wasser umkristallisiert, kann also nicht von anhaftendem Alkali herrühren. Ferner ist die heisse wässrige Lösung der Substanz stark alkalisch, das Filtrat der nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aber nur schwach, ein weiterer Beweis dafür, dass die alkalische Reaction von der organischen Verbindung herröhrt.

Da es hiernach wahrscheinlicher war, dass in dem Körper das Jodatom des Jodmethylats durch Hydroxyl ersetzt sei, also eine Ammoniumbase vorliege, wurde die Einwirkung von überschüssigem feuchtem Silberoxyd auf das Jodmethylat studirt. Beide Substanzen wurden mit Wasser verrieben und blieben unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reactionsproduct mit siedendem Wasser ausgezogen, die etwas röthlich gefärbte Lösung concentrirt, mit Thierkohle entfärbt und schliesslich zur Krystallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen anfänglich bei ungefähr 180° , nach wiederholtem Umkristallisiren aus Wasser wurde jedoch der Schmelzpunkt bei $203-204^{\circ}$ constant. Auch in allen anderen Eigenschaften erwies sich der Körper identisch mit dem Product, welches mit Natronlauge gewonnen war.

Die hierdurch verstärkte Annahme, dass die Base ein Derivat des Ammoniumhydroxyds sei, also der Formel $C_{18}H_{23}Br_2NO_2$, und nicht der wasserärmeren Formel $C_{18}H_{21}Br_2NO$ entspreche, wurde durch eine Reihe Analysen der sorgfältig gereinigten und getrockneten Substanz als richtig erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}Br_2NO$: C 50.59, H 4.92, Br 37.47, N 3.28.
 » » $C_{18}H_{23}Br_2NO_2$: » 48.54, » 5.17, » 35.96, » 3.15.
 Gefunden: » 49.01, » 5.59, » 36.51, » 3.32.
 » 48.41, » 5.62, » 36.17.

Besondere Sorgfalt ist auf das Trocknen der Substanz zu verwenden. Lässt man die grossen Krystalle, welche sich aus wässriger Lösung abscheiden, im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so zerfallen sie unter beträchtlicher Volumvergrösserung in ein Haufwerk kleiner Blättchen. Die Substanz scheint hierbei 3 Mol. Krystallwasser zu verlieren.

0.3926 g Substanz verloren 0.0460 g = 11.71 pCt., statt ber. 10.82 für $C_{18}H_{23}Br_2NO_2 + 3 \text{aq.}$

Die entwässerte Substanz ist äusserst hygroskopisch, muss daher im geschlossenen Gefäss abgewogen werden.

Die Base ist unlöslich in Benzol, Ligroin, Aceton, Chloroform, Essigester, Aether und Xylol, schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. In Alkalien löst sich der Körper nur in der Hitze und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus.

Versuche, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure die Base in das Jodmethylat zurückzuverwandeln, haben noch nicht zu einem bestimmten Ergebniss geführt.

Jodmethylat des Diäthylanilinderivates,



Einige beiläufige Versuche zeigten, dass sich das Diäthylanilinderivat vollkommen analog wie die Methylverbindung verhält, nur erfolgt die Anlagerung des Jodmethyls an diesen Körper schwieriger. Zur Vollendung der Reaction muss man die Componenten in benzolischer Lösung viele Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Der Körper wird in der gleichen Weise gereinigt wie das oben beschriebene Jodmethylat und gleicht ihm sehr. Er schmilzt bei 177—178°, ist unlöslich in Benzol und Ligroin, mässig löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{JNO}$.

Procente: N 2.47.

Gef. » » 2.40.

Natronlauge wandelt das Jodmethylat in eine Base um, die aus heissem Wasser in silberglänzenden, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191—192° krystallisiert.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Anilin- und Piperidinderivat.

Die Umsetzungsproducte primärer und secundärer Basen mit Di-brompseudocumenolbromid scheinen, wie Hr. Hof fand, keine derartigen Additionsproducte mit Jodalkylen zu liefern. Digerirt man z. B. das Anilinderivat mit Jodmethyl in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade, so erfolgt keine Reaction. Erhitzt man im Rohr auf 100°, so scheiden sich langsam Nadeln in geringer Menge aus, die nach dem Auskochen mit Benzol rein sind und bei 182° schmelzen. Der Körper ist jodbaltig, jedoch kein Jodmethylat, sondern nichts anderes als das jodwasserstoffsäure Salz des Anilidokörpers. Behandelt man nämlich die Substanz mit Natronlauge, so löst sie sich glatt auf, und aus der Lösung fällt Kohlensäure das bei 134° schmelzende Anilinderivat.

Das Jodhydrat und die regenerirte Anilidoverbindung wurden analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}Br_2JNO$.

Procente: N 2.73.

Gef. » » 3.11, 2.89.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}Br_2NO$.

Procente: Br 41.56.

Gef. » » 41.79.

Dasselbe Jodhydrat erhält man in Form schöner, gleichfalls bei 182° schmelzender Prismen, wenn man gasförmige Jodwasserstoffsäure in eine Lösung des Anilinderivats in Eisessig einleitet.

Das Auftreten des Jodhydrats lässt darauf schliessen, dass ein Theil des Anilidokörpers bei der Reaction methylirt wird, doch ist ein derartiges Product noch nicht isolirt worden.

Aehnlich, nur energischer, wirkt Jodmethyl auf das Piperidinderivat ein. Vermischt man concentrirte benzolische Lösungen beider Körper, so erfolgt sofort eine Ausscheidung kurzer Prismen, die aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert werden können. Sie schmelzen scharf bei 206° , sind fast unlöslich in heissem Ligroin und Aether, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Leichter löst sich der Körper in heissem Wasser, doch wird dabei etwas Jodwasserstoffsäure abgespalten. Aus seiner alkalischen Lösung fällt Kohlensäure das ursprüngliche Piperidinderivat.

Diese Eigenschaften, die Synthese des Körpers aus dem Piperidokörper und Jodwasserstoffsäure, sowie eine Stickstoffbestimmung erweisen die Verbindung als das Jodhydrat des Piperidinderivates.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}Br_2JNO$.

Procente: N 2.78.

Gef. » » 3.07.

Die Untersuchung des methylirten Piperidinderivates steht noch aus.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.