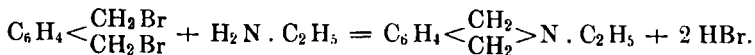


In Wasser wie in Alkohol ist das Jodmethylat sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als Krystallpulver gefällt.

Um den Nachweis zu führen, dass die Base *N*-Aethyldihydroisindol darstellt, bereitete ich diese Verbindung aus Orthoxylylenbromid und Aethylamin. Orthoxylylenbromid reagirt mit primären aliphatischen Aminen ganz allgemein unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Derivaten des Dihydroisindols:



Zu diesem Zweck wurden 10 g Xylylenbromid in Alkohol gelöst und 20 g 33-procentiger Aethylaminlösung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fand mässige Erwärmung statt. Nach einigen Stunden wurde die noch klare Lösung salzsauer gemacht und eingedampft. Es hinterließ eine weisse Krystallmasse. Diese wurde in Wasser gelöst und die Base durch Kali abgeschieden. Nach dem Trocknen mit kohlen-saurem Kalium zeigte sie denselben Siedepunkt und gab dasselbe Platinsalz und dasselbe Jodmethylat, wie die aus Xylylendiäthylammoniumbromid gewonnene Verbindung. Im Gegensatz zu dem von Gabriel und Neumann<sup>1)</sup> durch Reduction des Chlorphtalazins erhaltenen Dihydroisindol ist das *N*-Aethyldihydroisindol in Wasser fast unlöslich.

## 277. M. Scholtz: Anwendung des *o*-Xylylenbromids zur Charakterisirung von Basen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

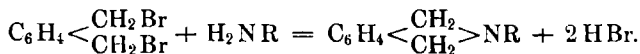
Nachdem an einer grossen Zahl von Beispielen<sup>2)</sup> gezeigt worden ist, dass die Wirkungsweise des *o*-Xylylenbromids gegenüber Basen nicht nur davon abhängt, ob dieselben ein primäres, secundäres oder tertiäres Stickstoffatom besitzen, sondern dass auch die Constitution des mit dem Stickstoff verbundenen Radicals auf den Verlauf der Reaction von entscheidendem Einfluss ist, sollen hier die dabei beobachteten Gesetzmässigkeiten kurz zusammengefasst werden, da die Reactionsproducte in den meisten Fällen gut krystallisirende Verbindungen darstellen, die zur Charakterisirung der Basen sehr geeignet sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 526.

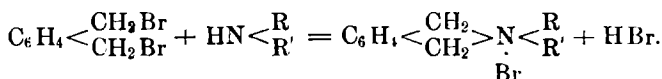
<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 444, 627 u. 1154.

Die Amine lassen sich in Bezug auf ihr Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid in acht Gruppen einteilen:

1. Primäre aliphatische Amine reagieren unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Derivaten des Xylylenimins (Dihydroisindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillierbare Flüssigkeiten von basischem Charakter.

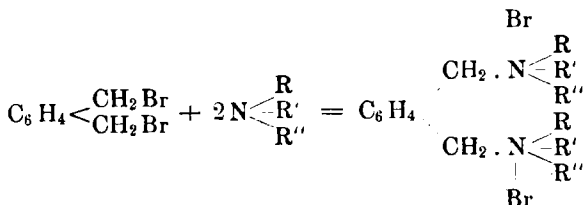


2. Secundäre aliphatische Amine führen zur Bildung von Ammoniumbromiden, indem molekulare Mengen der beiden Reagentien auf einander wirken:



Diese Ammoniumverbindungen sind meistens gut krystallisierende Körper, welche aus der Lösung in Chloroform durch Aether sofort krystallinisch gefällt werden. In einzelnen Fällen entstehen allerdings syrupartige Ammoniumbromide, die aber dann nach Ueberführung in das entsprechende Chlorid als Platin- oder Gold-Doppelsalze in gut charakterisirten Verbindungen erhalten werden können.

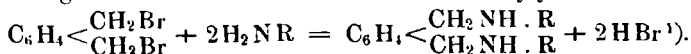
3. Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter directer Vereinigung von 2 Mol. des Amins mit 1 Mol. Xylylenbromid:



4. Primäre aromatische Amine, deren Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten besitzt, bilden, wie die primären aliphatischen Amine, Derivate des Xylylenimins, doch besitzen diese Verbindungen keine basischen Eigenschaften<sup>1)</sup>.

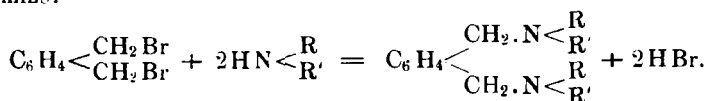
<sup>1)</sup> Wie ich früher (diese Ber. 31, 627) gezeigt habe, stellt der von Leser bei der Einwirkung von Anilin auf *o*-Xylylenbromid erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 171° nicht Diphenyl-*o*-Xylylendiamin, sondern *N*-Phenyldihydroisindol dar. Indessen entsteht neben Phenyldihydroisindol bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Anilin thatsächlich auch in geringer Menge Diphenyl-*o*-Xylylendiamin. Dasselbe ist im Gegensatz zum Phenyldihydroisindol in conc. Salzsäure unlöslich und kann dadurch von diesem getrennt werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 114°. Aus Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, erhält man es in farblosen Blättchen. Sehr leicht

5. Primäre aromatische Amine mit einem zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins:



6. Primäre aromatische Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten reagieren im Gegensatz zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid. Bei längerem Erwärmen tritt Zerstörung des Xylenbromids unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Amin ein.

7. Secundäre aromatische Amine (ebenso wie gemischt aromatisch-aliphatische, z. B. Monomethylanilin) bilden Derivate des Xylylendiamins:



8. Tertiäre aromatische Amine (auch gemischt aromatisch-aliphatische, wie Dimethylanilin<sup>2</sup>)) reagieren überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid. Das Ausbleiben der Reaction in diesem Falle ist zweifellos dadurch zu erklären, dass hier nur, wie bei tertiären aliphatischen Aminen, Diammoniumbromide entstehen könnten, dass aber erfahrungsgemäss die aromatischen Amine zur Bildung von Ammoniumverbindungen wenig geeignet sind. Demgemäss schliesst sich auch das Pyridin, das ja mit Leichtigkeit Ammoniumverbindungen bildet, in seinem Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid nicht den aromatischen, sondern den aliphatischen tertiären Aminen an, d. h. es führt nach der unter 3. angegebenen Gleichung zu einem Xylylen-diammoniumbromid.

löst es sich auch in Eisessig, aus dem es durch Wasser, und in Benzol, aus dem es durch Ligroin krystallinisch gefällt wird.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Ber. C 83.3, H 6.9, N 9.7.

Gef. » 83.4, » 7.2, » 9.6.

Die oben geschilderte Gesetzmässigkeit in der Wirkungsweise des *o*-Xylylenbromids wird durch die Entstehung des Diphenylxylylendiamins nicht beeinflusst, da dasselbe nur bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Anilin und neben dem Hauptproduct der Reaction, dem *N*-Phenyldihydroisindol, nur in sehr geringer Menge entsteht.

<sup>1</sup>) Ein ganz ähnlicher Einfluss der Constitution auf die Ringbildung, wie er bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf aromatische Amine zu Tage tritt, ist vor einigen Jahren von Busch bei der Untersuchung der Einwirkung von *o*-Amidobenzylanilin auf aromatische Aldehyde beobachtet worden. (Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 414.)

<sup>2</sup>) Partheil und Schumacher, diese Berichte 31, 593.