

hielten 25 g oder 50 pCt. des angewandten Anthracens als Anthraphenon. Dasselbe krystallisiert in bei 135—140° schmelzenden, kleinen Nadeln: Da ihr Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, so ist es möglich, dass hier eine geringe Verunreinigung mit Anthracen vorliegt. Um diese zu entfernen, wurde das Keton schliesslich aus Essigester umkrystallisiert. Die jetzt erhaltene Verbindung zeigt das-selbe Aussehen, schmilzt aber scharf bei 138° und gab bei der Elementaranalyse die gewünschten Resultate:

0.1601 g Sbst.: 0.5241 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

0.1416 g Sbst.: 0.4645 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

$C_{14}H_9 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Ber. C 89.36, H 4.96.
Gef. » 89.27, 89.46, » 5.22, 5.17.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine charakteristisch blaugrüne Färbung, die gegen Wasser unbeständig ist.

Was die Hydrirung des Anthraphenons betrifft, so wurden die hierauf bezüglichen Versuche mit Natrium und viel Amylalkohol ausgeführt. Das neue Product erscheint löslich in Amylalkohol. Letzterer wird durch Destillation mit Wasserdämpfen von ersterem getrennt. Die bisher ausgeführten Analysen zeigten, dass die gewünschte Verbindung durch eine kohlenstoffreichere, vielleicht Anthracen, verunreinigt sei.

Weitere Versuche, die hiermit vorbehalten werden, sollen aufklären, ob hier ein Carbinol, $C_{14}H_9 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, oder ein Pinakon, $(C_{14}H_9)_2 C(OH) \cdot C(OH) (C_6H_5)_2$, entsteht.

358. M. Scholtz: Sterische Hinderung chemischer Reactionen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Die früheren Versuche¹⁾ über die Einwirkung von Dibromiden auf Amine haben gezeigt, dass 1.4-Dibromide mit primären aromatischen Aminen unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes reagiren, wenn die Aminogruppe keinen Orthosubstituenten besitzt; dass die Ringbildung aber ausbleibt, wenn ein Orthosubstituent vorhanden ist, was dann zur Bildung von Derivaten von 1.4-Diaminooverbindungen führt. Da die Neigung zur Bildung von viergliedrigen Stickstoff-Kohlenstoff-Ringen eine bei weitem geringere ist, als zur Bildung fünfgliedriger Ringsysteme, so war bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf primäre aromatische Basen nicht ein so eindeutiger Verlauf der Reaction zu erwarten, wie er sich bei 1.4-Dibromiden hatte

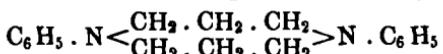
¹⁾ Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707; 32, 848.

beobachten lassen; immerhin ist es gelungen, auch hier den Einfluss eines zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten mit Sicherheit festzustellen.

Die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Anilin ist schon früher von Hanssen¹⁾ untersucht worden, welcher hierbei zum Diphenyl-trimethylendiamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, geklangte.

Es war indessen zu vermuten, dass sich neben dieser Verbindung auch das *N*-Phenyl-Trimethylenimin, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$, bilden würde. In der That gelang es, diese Verbindung aus dem bei der Destillation des Diphenyl-trimethylendiamins im Vacuum erhaltenen Vorlauf zu isoliren, die Menge derselben tritt aber gegen das Diphenyl-trimethylendiamin sehr zurück. Die letztere Verbindung bildet stets das Hauptproduct der Reaction, in welchen Mengenverhältnissen auch die beiden Reagentien auf einander einwirken mögen.

Ebenso wie ein Molekül Trimethylenbromid auf ein Molekül Anilin unter Bildung von *N*-Phenyl-trimethylenimin einwirkt, könnte auch eine Verbindung von dem doppelten Molekulargewicht entstehen, indem je zwei Moleküle der beiden Substanzen mit einander in Reaction treten, was dann zur Bildung der Verbindung:



führen würde, welche das Diphenylderivat des soeben von Howard und Marckwald²⁾ beschriebenen Bistrimethylendimins darstellt. Die Entstehung dieser Verbindung ist zweifellos, jedoch ergiebt sich aus den Analysen, dass sie noch nicht in reinem Zustande vorlag. Ich erhielt sie bei der Vacuumdestillation, nachdem das Diphenyl-trimethylendiamin übergegangen war, als ein sehr hoch siedendes, nur schwach gefärbtes, dickes Oel, welches bei Eiskühlung fest wurde, ohne aber Neigung zur Krystallisation zu zeigen. Zur Reindarstellung der Verbindung bedarf es noch weiterer Versuche.

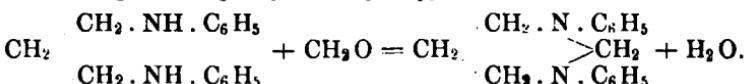
Anders ist das Resultat der Einwirkung von ortho-Toluidin auf Trimethylenbromide. Hier gelang es in keiner Weise, *N*-Tolyl-Trimethylenimin, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot C_6H_4$, zu isoliren; ebenso hinterblieb CH_3

bei der Vacuumdestillation des entstandenen Ditolyl-trimethylendiamins kein hochsiedender Rückstand, der darauf schliessen liesse, dass auch hier ein Derivat des Bistrimethylendimins entstanden ist. Es ist also die sterische Wirkung des Orthosubstituenten deutlich zu erkennen.

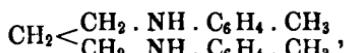
¹⁾ Diese Berichte 20, 781.

²⁾ Diese Berichte 32, 2038.

Das Diphenyl-trimethylendiamin ist ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von sauerstofffreien Derivaten des Hexahydropyrimidins. So reagiert dasselbe sehr leicht mit Formaldehyd unter Bildung von Diphenyl-hexahydropyrimidin,

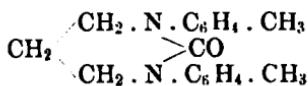


Das Eintreten dieser Reaction war insofern überraschend, als C. A. Bischoff bei seinen »Studien über Verkettungen« die Beobachtung gemacht hat, dass Di-para-Tolyl-Trimethylendiamin,

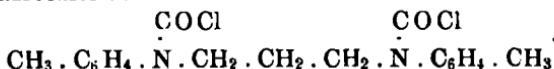


mit Formaldehyd nicht reagiert, was ihn zu der Vermuthung veranlasste, dass, da die zahlreichen, bisher bekannten Abkömmlinge des Sechsringes, $\text{C} < \begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\ \text{C}-\text{N} \end{array} > \text{C}$, entweder doppelte Bindungen oder zwischen den beiden Stickstoffatomen eine Carbonylgruppe enthalten, diese beiden Factoren räumlich günstigere Verhältnisse für die Richtungen der Stickstoffvalenzen zum Ringschluss bieten¹⁾). Der leichte Eintritt der Reaction beim Diphenyl-trimethylendiamin im Gegensatz zum Ausbleiben derselben beim Di-para-tolyl-trimethylendiamin ist indessen durch sterische Gründe kaum zu erklären. Auch mir gelang es nicht, trotz mehrfachen Wechsels der Versuchsbedingungen, die Condensation herbeizuführen.

Mit Carbonylchlorid reagiert das Di-para-tolyl-trimethylendiamin ebenfalls nicht unter Ringschliessung, was hier zu einem Harnstoffderivat:



führen würde, sondern es entsteht das Di-para-tolyl-trimethylen-dicarbaminsäurechlorid:



während auch bei dieser Reaction beim Diphenyl-trimethylendiamin die Ringbildung eintritt²⁾.

Auch das Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin reagiert nicht mit Formaldehyd, was sich hier sehr wohl durch den bindernden Einfluss des Orthosubstituenten erklären liesse; doch zeigt das Verhalten der Paraverbindung, dass die Ursache des Ausbleibens der Reaction anderer Natur sein muss.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3257.

²⁾ Diese Berichte 20, 781.

Experimenteller Theil.

Diphenyl-trimethylenediamin,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

A. Hanssen beschreibt das Diphenyl-trimethylenediamin als ein dickes, nicht erstarrendes Oel von brauner Farbe, welches sich im Vacuum nicht destilliren lasse, sondern Zersetzung erleide. Demgemäss konnte er es nicht in reinem Zustande darstellen und benutzte daher zu seiner Charakterisirung die Dinitrosoverbindung. Ich fand hingegen, dass es unter einem Druck von 16 mm zwischen 280 und 285° unzersetzt übergeht. Es stellt dann ein gelbes, dickflüssiges Oel dar.

$C_{15}H_{18}N_2$. Ber. C 79.6, H 7.9, N 12.4.
 Gef. » 79.4, » 8.3, » 12.5.

Die Base verbindet sich sowohl mit ein wie mit zwei Aequivalenten Säure. Das schwefelsaure Salz, welches den schon von Hanssen angegebenen Schmp. 156° besitzt, ist nach der Formel $C_{15}H_{18}N_2 \cdot H_2SO_4$ zusammengesetzt.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Diese Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung ölicher Tröpfchen, welche sich beim Erkalten wieder lösen. Auch in heissem Alkohol löst es sich leicht, um sich beim Erkalten in langen Nadeln abzuscheiden.

$C_{15}H_{18}N_2 \cdot H_2SO_4$. Ber. SO₄ 29.6. Gef. SO₄ 29.5.

Gegen Salzsäure hingegen verhält sich die Verbindung wie eine einsäurige Base. Löst man dieselbe in wenig Alkohol, giebt etwas Salzsäure und Aether bis zur starken Trübung hinzu, so scheidet sich das Salz allmählich in Nadeln vom Schmp. 145° ab.

$C_{15}H_{18}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.3.

Dem entsprechend ist das Platinsalz zusammengesetzt. Versetzt man die salzaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so entsteht zunächst eine Trübung und nach einigen Minuten beginnt an der Gefäßwandung die Ausscheidung rosettenförmig zusammenstehender Nadeln. Dieselben schmelzen bei 202° .

$(C_{15}H_{18}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.6.

N-Phenyl-trimethylenimin, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$.

Der bei der Destillation des Diphenyl-trimethylenamins gewonnene Vorlauf wurde wiederholt im Vacuum fractionirt, wobei schliesslich ein unter 16 mm Druck bei $130-132^{\circ}$ übergehender Anteil isolirt wurde, welcher das N-Phenyl-trimethylenimin darstellt. Die Verbindung lässt sich auch unter gewöhnlichem Druck destilliren und siedet dann zwischen $242-245^{\circ}$. Sie stellt ein farbloses, dünnflüssiges Oel dar.

$C_9H_{11}N$. Ber. C 81.2, H 8.2, N 10.5.
Gef. » 81.0, » 8.5, » 10.6.

Das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode entsprach vollkommen der Formel $C_9H_{11}N$. Die Bestimmung wurde in Benzollösung ausgeführt und ergab bei zwei Versuchen 129 und 134, während das Molekulargewicht der Verbindung $C_9H_{11}N$ 133 beträgt.

Das *N*-Phenyltrimethylenimin liefert ein in Alkohol leicht lösliches Pikrinsäuresalz. Beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung findet keine Fällung statt; giebt man aber die reine Base zu kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so löst sie sich zunächst auf und erst nach einiger Zeit beginnt das Salz sich in Nadeln abzuscheiden.

$C_9H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 49.7, H 3.8, N 15.4.
Gef. » 49.9, • 4.0, » 15.2.

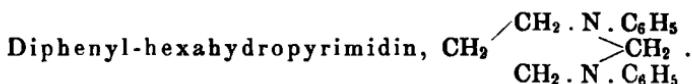
Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Trimethylenbromid (1 Mol.) und 107 g ortho-Toluidin (4 Mol.) in alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sodann der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Das Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin geht hierbei in Lösung, während bromwasserstoffsaures Toluidin zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der ölige Rückstand im Vacuum fractionirt, wobei man das Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin als ein unter 16 mm Druck zwischen 275 und 280° übergehendes gelbes Öl erhält.

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. C 80.3, H 8.6, N 11.0.
Gef. » 80.0, » 9.0, » 10.7.

Die Base bildet ein in Nadeln krystallisirendes schwefelsaures Salz vom Schmp. 216°. Man erhält dasselbe durch Lösen der Base in wenig Alkohol und Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, worauf sich das Salz bei andauerndem Reiben mit dem Glasstabe nach einigen Minuten abscheidet.

Der bei der Destillation der Base erhaltene Vorlauf ist viel geringer, als beim Diphenyl-trimethylendiamin und erwies sich bei wiederholtem Fractioniren als aus Toluidin und Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin bestehend. Das *N*-Tolyl-trimethylenimin war mithin nicht entstanden. Ebensowenig liess sich die Bildung dieser Verbindung bei anderem Mischungsverhältniss zwischen ortho-Toluidin und Trimethylenbromid beobachten.



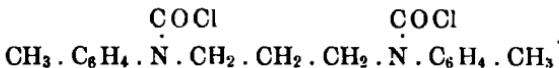
Das Diphenyl-trimethylendiamin geht in Diphenyl-hexahydro-pyrimidin über, wenn es mit 40-prozentiger Formaldehydlösung kräftig durchgeschüttelt wird. Nach Verlauf einiger Minuten beginnt eine krystallinische Abscheidung und nach kurzer Zeit hat sich das Öl völlig in die krystallisierte Substanz umgewandelt. Die Reaction tritt noch viel schneller ein, wenn man die durch Schütteln des Diphenyl-trimethylendiamins mit Formaldehydlösung erhaltene Emulsion auf 40—50° erwärmt. Dann findet die Umwandlung des Oels in den krystallisierten Körper momentan statt. Dieser ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisiert aus diesem in farblosen Prismen, welche bei 87° schmelzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 80.6, H 7.5, N 11.7.

Gef. » 80.4, » 7.8, » 11.7.

Das Di-ortho-ditolyl-trimethylendiamin geht diese Condensation mit Formaldehyd nicht ein, was indessen nicht allein auf der sterischen Hinderung des Orthosubstituenten beruhen kann, da, wie Bischoff gezeigt hat, und wie ich bei wiederholten Versuchen, die Reaction herbeizuführen, ebenfalls erfahren habe, auch das Di-paratolyl-trimethylendiamin mit Formaldehyd kein Condensationsproduct liefert.

Auch Phosgen führt die Ringschliessung nicht herbei, sondern liefert das Chlorid:



Man erhält dasselbe, wenn man die Lösung des Di-para-tolyl-trimethylendiamins in Toluol mit Phosgen in Toluollösung versetzt, von der sofort ausfallenden salzsäuren Base abfiltrirt und das Toluol verdunstet. Der krystallinische Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem sich die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 82° ausscheidet.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 60.1, H 5.2, N 7.3.
Gef. » 60.3, » 5.5, » 7.5.