

Das Präparat hält sich monatelang unverändert.

Sehr rasch und glatt erfolgt in alkoholischer Lösung der Übergang der Additionsverbindung in Anisazoniumchlorid unter innerer Oxydation. Wir lösten 0.5 g in Methylalkohol und erhielten so, schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnend, unmittelbar beim Erwärmen auf dem Wasserbad die charakteristische tiefe Lösung des Anisazoniumsalzes. Durch Reduktion mit Zinkstaub wurde Dianisyl-dihydroanisazin erhalten, das, in Alkohol unlöslich, dem überschüssigen Zinkstaub durch siedendes Toluol entzogen wurde. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, zeigte die Substanz alle Reaktionen der schon früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung¹⁾; sie besaß den Schmp. 290°. Diese Umwandlung scheint quantitativ vor sich zu gehen, da wir ca. 0.2 g Anisazin isolieren konnten.

112. Heinrich Wieland: Die Oxydation des *p*-Anisidins und Dimethyl-*p*-anisidins.

(In Gemeinschaft mit Ernst Wecker.)

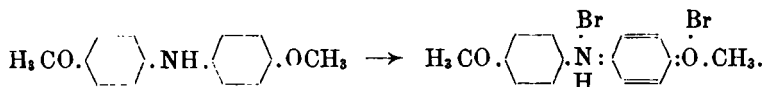
[Mitteil. aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

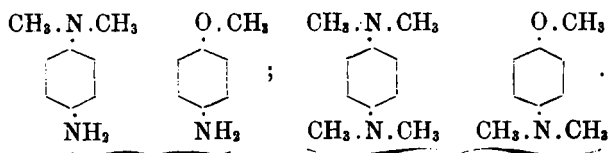
Aus dem Inhalt der vorhergehenden Abhandlung ergibt sich, daß für die Addition von Brom an tertiäre und namentlich sekundäre aromatische Amine ein Unterschied besteht zwischen der Phenyl- und TolyI-Reihe und den methoxylierten Aminen. Den leicht veränderlichen, kaum isolierbaren, farbigen Bromiden des Triphenylamins und *p*-Tritolylamins stand das beständige blaue Bromid des *p*-Trianisylamins gegenüber, und während die Erscheinungen der Addition unter Farbeäußerung beim Diphenylamin und Ditolylamin ganz ausblieben, sahen wir sie beim *p*-Methoxy-diphenylamin und besonders deutlich beim *p*-Dianisylamin und noch weiter bei seinem Dibromderivat auftreten. Diese besondere Stellung der Methoxylverbindungen drängt zu der Vermutung, daß hier der Sauerstoff an der Addition mitbeteiligt sei, daß er vermöge seiner basischen Natur zum Stickstoff einen Gegenpol für die Addition bilde, durch dessen Vorhandensein die chinoide Umformung besonders erleichtert und die Lebensfähigkeit der farbigen Salze deutlich erhöht werde. Die neuartige Funktion, die so

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3494 [1908].

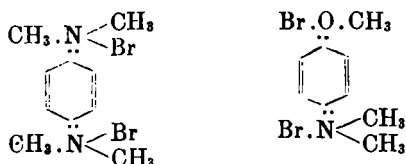
der Sauerstoff übernimmt, drückt sich in folgender Bildungsgleichung für das dunkelgrüne Bromid des Dianisylamins aus:



Um die Existenz der so formulierten Oximoniumsalze möglichst sicher zu stellen, haben wir die für die Frage besonders wichtige Untersuchung des *p*-Anisidins und seines Dimethylderivats unternommen. Hier liegt die Parallele zur Reihe des *p*-Phenylendiamins klar zutage, wenn wir den sekundären Sauerstoff den Platz des tertiären Stickstoffs einnehmen lassen.



Wie die beiden Diamine durch Aufnahme von Brom in chinoide Di-imoniumsalze, die sogenannten Wursterschen Salze übergehen, so ließ sich nach dem Erörterten für die Anisidinbasen die Entstehung isologer Oximoniumsalze erwarten, z. B. entsprechend



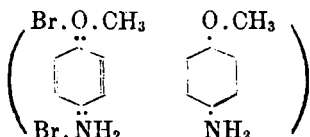
Es ist nun auch möglich gewesen, das Auftreten derartiger Additionsverbindungen auch von den einfachen Anisidinen, namentlich beim Dimethylanisidin, mit Sicherheit nachzuweisen, wiewohl ihre außerordentliche Unbeständigkeit nicht den gründlichen Einblick in ihre Natur erlaubte, wie ihn Willstätter und Piccard¹⁾ in die der Wursterschen Salze getan haben.

Die Oxydation des Anisidins.

In der Literatur findet sich die an sich auffallende Angabe verzeichnet, daß Anisidin mit Eisenchlorid eine violette Farbreaktion gebe. Diese Färbung hat mit der sogenannten Eisenchlorid-Reaktion der Phenole nichts zu tun, sie ist vielmehr die Folge einer Oxydationswirkung, die auch durch Chromsäure, unterchlorige Säure,

¹⁾ Diese Berichte 41, 1458, 3245 [1908].

Brom und andere Oxydationsmittel in saurer Lösung hervorgebracht wird. Unsere anfängliche Meinung, es liege in diesem violetten Farbstoff das dem Wursterschen Rot entsprechende merichinoide Salz



vor, mußten wir rasch aufgeben, da die glatte Reduktion des Farbstoffs zum Anisidin nicht möglich war. Es entstand vielmehr eine Leukobase, ein Zeichen, daß schon mehrere Moleküle sich vereinigt hatten, wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie dies vor kurzem von Willstätter und Piccard¹⁾ bei der Oxydation von *p*-Amidophenol festgestellt worden ist. Da demnach der violette Farbstoff das Gebiet des Anisidins schon verlassen hat, haben wir ihn vorerst nicht weiter untersucht. Wenn man aber die Oxydation des Anisidins mit Bromwasser bei möglichst tiefer Temperatur vor sich gehen läßt, so beobachtet man keine violette, sondern eine rein indigoblaue Färbung, die erst nach und nach rostichig wird. Es ließ sich wahrscheinlich machen, daß diese blaue Verbindung mit dem oben angenommenen primären Additionsprodukt identisch ist, und zwar durch die quantitative Untersuchung der Reduktion zweier gleich behandelter Lösungen, von denen die eine zwei Minuten nach der Oxydation, die andere aber erst nach einer Stunde reduziert wurde. In beiden Fällen war das Brom völlig aufgebraucht²⁾.

Zu je 0.5 g Anisidin, in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure gelöst — die Lösung wurde auf 200 ccm verdünnt — ließ man unter Kühlung im Kältegemisch 16 ccm einer 2.1-proz. wäßrigen Bromlösung aus der Bürette zufließen. I. wurde nach zwei Minuten, II. nach 1 Stunde durch Einwerfen von Zinkstaub reduziert. Die entfärbten Lösungen wurden vom Zinkstaub abgesaugt, mit Natronlauge übersättigt und wiederholt ausgeäthert. Die scharf getrockneten Ätherlösungen versetzte man in tarierten Soxhlet-Kölbchen mit ätherischer Salzsäure, goß nach erfolgter Klärung den Äther von dem auskrystallisierten Chlorhydrat ab und trocknete das Salz im Vakuum über Kali und Schwefelsäure.

Erhalten wurden so bei I. 0.3468 g Chlorhydrat = 0.2665 g Anisidin,
II. 0.2760 g » = 0.2122 g » .

¹⁾ Diese Berichte 42, 1902 [1909].

²⁾ Die Prüfung auf freies Brom nimmt man in Gegenwart chinoider Verbindungen am einfachsten in der Weise vor, daß man zu einer Probe der mineralösen Lösung einige Tropfen Natriumacetatlösung fügt. Jodkalium-Stärke-Papier wird so nur bei überschüssigem Brom gebläut.

Die Wiederholung dieses Versuches gab ein ähnliches Verhältnis der isolierten Salzmengen.

Neben dem violetten Farbstoff, der in mineralaurer Lösung nur bei Verwendung einer ungenügenden Menge an Bromwasser entsteht, tritt viel Chinon auf, namentlich wenn alles Anisidin oxydiert wird. Es findet also eine auffallend leichte Abspaltung der Methylgruppe statt. Wenn man unter den gleichen Verhältnissen, unter guter Kühlung, die Oxydation möglichst rasch vollständig vor sich gehen läßt, kann man *p*-Anisidin so gut wie quantitativ in Chinon überführen. 0.5 g Anisidin wurden mit 0.18 g Salzsäure (2.5 ccm 7-prozentiger Salzsäure) in 150 ccm Wasser gelöst; dazu ließ man 23.5 ccm 3.1-proz. Bromwasser (2 Atom Brom = 22.8 ccm) rasch zufließen. Nach kurzem Stehen war die anfangs blauviolette Lösung kaum mehr rötlich gefärbt, das Brom war verbraucht.

Außer Chinon, Bromammonium und freiem Bromwasserstoff ließ sich nichts darin nachweisen; auf die Isolierung des entstandenen Methylalkohols wurde verzichtet. Die Titration des nach Zugabe von angesäuerter Jodkaliumlösung frei gemachten Jods zeigte nahezu die theoretisch mögliche Menge an Chinon (97%) an. Um ein absolut zuverlässiges Resultat zu erhalten, habe ich folgende einfache und für die vorliegenden Zwecke genügend genaue Methode der Chinon-Bestimmung ausgearbeitet. Sie gründet sich auf die quantitative Oxydation von Hydrochinon durch Jod bei Anwesenheit von Natriumbicarbonat. 0.1 g Hydrochinon brauchte 18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 99% der Theorie. Da beim Ansäuern das gebildete Chinon wieder quantitativ Jod frei macht, das direkt mit Thiosulfat titriert werden kann, so ist eine unmittelbare Kontrolle der ersten Bestimmung möglich.

Man reduziert das in Lösung befindliche Chinon mit wenig Zinkstaub, filtriert die farblose Lösung, setzt einen kleinen Überschuß an Bicarbonat zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indicator.

0.148 g Chinon verbrauchten so 27.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und 27.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, entsprechend 0.148 g Chinon. — 0.118 g Chinon verbrauchten so 21.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und 21.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung, entsprechend 0.1177 bzw. 0.1156 g Chinon.

Um absolut sicher zu sein, daß bei dieser Bestimmungsart nur Chinon und nicht auch andere chinoide, basische Verbindungen mit getroffen werden, äthert man die ursprüngliche Lösung 8—10-mal aus und schüttelt im Scheidetrichter mit wenig verdünnter Essigsäure und Zinkstaub, den man in mehreren kleinen Portionen zugibt, kräftig durch, bis alles farblos geworden ist oder eine bleibende Färbung nicht weiter zurückgeht. Hierauf wird der Äther direkt auf dem

Wasserbad abdestilliert, die wäßrige Lösung filtriert und wie oben ihr Gehalt an Hydrochinon bestimmt.

0.179 g Chinon brauchten so 33.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, entsprechend 0.180 g = 100.6% der Theorie. Diese genauen Werte erhält man nur mit reinen Chinonlösungen; die Methode verliert etwas an Schärfe, wenn dem Chinon andere Substanzen beigemischt sind, die neben dem Hydrochinon auch von Jod oxydiert werden; infolgedessen zeigen sich in den unten aufgeführten, praktischen Bestimmungen meist kleine Differenzen im Verbrauch von Jod- und Thiosulfatlösung. Der Rechnung wurden stets die (niedrigeren) der zweiten Titration (mit Thiosulfat) zugrunde gelegt.

Übrigens gibt auch die von Nietzki eingeführte Titrationsart des Chinons mit schwefliger Säure auch für Ätherlösungen scharfe Werte, wenn man das in saurer Lösung freigemachte Jod durch einen kleinen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. SO_2 -Lösung reduziert, die wäßrige Lösung abläßt und den Äther mit wenig Sodalösung ausschüttelt, die man dann der sauren Lösung zufügt.

Das von 0.208 g Chinon freigemachte Jod wurde mit 45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. SO_2 -Lösung reduziert; zum Zurücktitrieren des Überschusses waren 6.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung nötig. Gefunden wurden demnach 0.2089 g Chinon.

Für die Oxydationen zu Chinon wurde *p*-Anisidin in Mengen von 0.2—0.5 g in einem ganz geringen Überschuß verdünnter Salzsäure ($\frac{1}{3}$ Mol.) gelöst und in der Verdünnung auf 100—250 ccm unter starker Kühlung mit gesättigtem Bromwasser (1 Mol.) ziemlich rasch oxydiert; die Lösung bleibt zum Schluß schwach rötlich; die Reaktion ist schon 3—5 Minuten nach Zugabe des Broms beendet. Von den drei folgenden Chinonbestimmungen ist die erste nach der oben angegebenen Methode direkt, die zweite nach dem Ausäthern ausgeführt worden; bei der dritten wurde ebenfalls ausgeäthert und das Verfahren von Nietzki angewandt.

Anisidin		Thiosulfat	Chinon	Proz. d. Theorie
0.200 g	32.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod	31.9 ccm	0.1723 g	98.1
0.200 »	30.8 » »	30.3 »	0.1636 »	93.2
0.300 »	47.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. SO_2	—	0.257 »	97.7

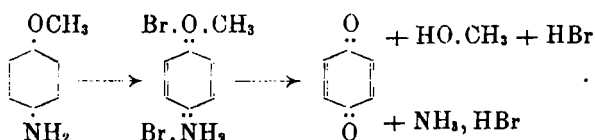
Wenn die Ätherlösung des Chinons direkt mit Wasserdampf übergetrieben wurde, wobei nachweislich Chinon zerstört wird, erhielt man durch Titration des in saurer Lösung freigemachten Jods zwischen 75 und 80% der theoretisch möglichen Menge.

Während bei der Oxydation mit 2 Atomen Brom so gut wie gar nichts von dem violetten Farbstoff entsteht, tritt er neben Chinon bei Einwirkung von 1 Atom in beträchtlicher Menge auf; daher wird in diesem Fall wesentlich weniger Chinon gebildet.

0.5 g Anisidin gaben 0.156 g Chinon anstatt 0.219 g.

Oxydiert man mit Eisenchlorid, so tritt, auch mit der ausreichenden Menge, die Chinonbildung gegenüber der Farbstoffbildung stark in den Hintergrund. Bromwasser verwandelt in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat alles Anisidin in den Farbstoff, der sich nach kurzem Stehen zu braunen, in Alkali unlöslichen Flocken, zersetzt.

Die glatte Verseifung der sonst so fest haltenden Methoxylgruppe, die sich in dieser Chinonbildung ausdrückt, enthält, wie ich glaube, eine wichtige Stütze für den von mir angenommenen Gang der Reaktion, nach der das primär entstehende chinoides Oximoniumsalz an beiden Enden verseift wird.



Daß es sich in dem vorliegenden Fall um eine Hydrolyse der Methoxylgruppe und nicht um die Abspaltung von Brommethyl handelt, wurde dadurch bewiesen, daß bei der Reaktion nicht ein, sondern zwei Moleküle freie Säure entstehen.

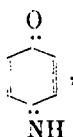
0.2 g Anisidin in 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gelöst (ber. 16.3 ccm) — die Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt —, wurden mit 8.5 ccm 3.1-prozentiger Bromlösung oxydiert. Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ n. Natronlauge wurden 37 ccm bis zur Neutralisation verbraucht (Prüfung mit Lackmuspapier), während sich 36.7 ccm berechnen; ein zweiter, gleicher Versuch ergab einen Verbrauch von 37.8 ccm.

In gleicher Weise und unter den gleichen Bedingungen wie Anisidin läßt sich auch *p*-Amido-phenol quantitativ zu Chinon oxydieren¹⁾. Wenn man zu der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats bei 0° 1 Mol. Bromwasser zufügt, so erhält man nach vorhergehender, kaum merklicher Violettfärbung und Abscheidung eines farblosen Niederschlags eine klare, im ersten Augenblick so gut wie farblose Lösung, die aber schon nach 1—2 Minuten goldgelb wird und stark nach Chinon riecht. Die analytischen Bestimmungen zeigten, daß schon nach dieser kurzen Zeit alles Amidophenol in Chinon umgewandelt ist.

¹⁾ Die Oxydation von *p*-Amidophenol zu Chinon ist natürlich nicht neu. Willstätter und Dorogi (diese Berichte **42**, 2166 [1909]) haben gezeigt, daß sie bei längerer Einwirkung von Chromsäure in 25-proz. Schwefelsäure auch quantitativ verläuft. Hier interessiert namentlich die Promptheit der Reaktion in ganz schwach saurer Lösung.

salzsaures Amidophenol	$\frac{1}{10}$ -n. Jod	$\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat	Chinon	Proz. d. Theorie
0.400 g	54.8 cem	54.5 cem	0.294 g	99
0.206 »	28.5 »	27.9 »	0.151 »	98.7
0.193 » (ausgeäthert)	25.0 »	21.2 »	0.131 »	91.6

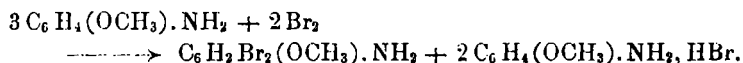
Es dürfte kaum einem Zweifel unterliegen, daß diese Oxydation über das sehr unbeständige Chinon-monimin¹⁾,



führt, das spontan von der vorhandenen Mineralsäure verseift wird. Den gleichen Weg dürfte auch die Oxydation des *p*-Anisidins nehmen, aus dem ja durch die wohl zuerst erfolgende Hydrolyse der Oxoniumgruppe die gleiche Verbindung hervorgeht.

Die Einwirkung von Brom führt in wäßriger Lösung nie zur Kernsubstitution. Dagegen entsteht in organischen Lösungsmitteln, neben dem violetten Farbstoff, stets in reichlicher Menge ein noch unbekanntes Dibromanisidin. Auch hier bedeutet der Eintritt von zwei Bromatomen das Minimum der Substitution; es liegen also ähnliche Verhältnisse vor, wie sie in der vorhergehenden Mitteilung zur Sprache gekommen sind.

Bei der Bromierung in Chloroform bemerkt man deutlich, ebenso wie in Wasser, eine anfangs auftretende intensive Blaufärbung, die sehr schnell zurückgeht; die Lösung bleibt aber durch einen mit entstehenden Farbstoff stark rotviolett gefärbt. Durch vergleichende Versuche haben wir festgestellt, daß auf diesem Wege nie Mono-, sondern stets Dibromanisidin entsteht; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Bei Zugabe von mehr Brom wird auch die als Salz gebundene Base unter Bromwasserstoff-Entwicklung bromiert.

Je 3 g Anisidin wurden, in 10 cem Chloroform gelöst, unter Kühlung mit 2 g ($\frac{1}{2}$ Mol.), 4 g (1 Mol.), 6 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Brom behandelt. Der entstehende Niederschlag — Bromhydrat des Anisidins, bei mehr Brom gemischt mit dem des Dibromanisidins —, sowie der Inhalt der Lösung wurden quantitativ zerlegt in Anisidin und Dibromanisidin. Dieses wurde aus der salzsäuren wäßrigen Lösung ausgeäthert, jenes wie oben isoliert.

¹⁾ Willstätter und Pfannenstiel, diese Berichte **37**, 4607 [1904].

Es wurden erhalten: Bei I. 1.9 g Dibromanisidin und 1.5 g Anisidin
 II. 2.9 » » » 1.6 » »
 III. 3.95 » » » 1.15 » »

Die Zahlen beziehen sich auf die rohen Basen, die stets von dem violetten Farbstoff beigemengt erhalten. Die Versuche sollen zeigen, in welchem weitem Spielraum der angewandten Brommenge sich die Bildung der dibromierten Base bewegt.

Dibrom-*p*-anisidin krystallisiert aus Gasolin oder Alkohol in langen Nadeln, die man durch Tierkohle oder noch besser durch etwas Zinkstaub und Eisessig von einer zäh anhaftenden, braunen Färbung befreit. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°.

0.2564 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 719 mm). — 0.1924 g Sbst.: 0.2582 g AgBr.

$C_7H_7ONBr_2$. Ber. N 4.94, Br 56.94.

Gef. » 5.06, » 57.13.

Die Verbindung, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, besitzt noch geringe Basizität; aus ihrer ätherischen Lösung fällt Chlorwasserstoff ein krystallisiertes Chlorhydrat. Mit Brom wird in Chloroformlösung langsam ein lösliches, braungrünes Additionsprodukt gebildet, das beim Stehen neben höher bromiertem Anisidin stark gefärbte Körper liefert.

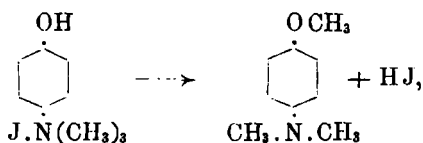
Es interessiert uns nun, im Zusammenhang mit dem Grundthema der Abhandlung die Frage, ob auch beim Anisidin der Weg zu Kernbromierung über das chinoide Primärprodukt führt. Die außerordentlich große Reaktionsgeschwindigkeit hat leider eine ganz einwandfreie Beantwortung nicht erlaubt, obwohl die äußeren Erscheinungen auf den in Frage stehenden Verlauf hindeuten. Ein gewisses positives Resultat, das wir aber noch für keinen exakten Beweis ausgeben möchten, hat eine Serie von Versuchen gegeben, den primären Körper aus der ätherischen Lösung zu isolieren. Wenn man bei -20° die Lösung von 1.5 g Anisidin in 30 ccm absolutem Äther mit 1.1 g Brom im gleichen Lösungsmittel in rascher Tropfenfolge versetzt, so fällt neben viel Anisidinbromhydrat eine blauviolette Verbindung aus; auf vorgekühltem Trichter wurde so schnell als möglich abgesaugt, viermal mit kaltem Äther gewaschen und der Niederschlag sofort in kaltes Chloroform gebracht. Er löste sich mit rein blauer Farbe, die bald in violett überging. Bei der Aufarbeitung der Lösung wurden ca. 50 mg Dibromanisidin isoliert, das, aus Gasolin umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 80.5° besaß. Um den Einwand zu begegnen, das Dibromanisidin könne als bromwasserstoffsäures Salz von Anfang an im Niederschlag enthalten gewesen sein, haben wir bei der Wiederholung des Versuchs einen Teil des Niederschlags in Chloroform ge-

geben, den Rest aber sofort in stark gekühltem, verdünntem Alkohol mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert. Aus der Chloroformlösung erhielten wir so wieder eine relativ ansehnliche Menge der dibromierten Base, während von dem reduzierten Anteil äußerst geringe Spuren, die sehr wohl während der Manipulationen entstanden sein konnten, gewonnen wurden. Vielleicht wird die Fortsetzung dieser Versuche bei noch niedrigeren Temperaturen die Isolierung des primären Additionsproduktes in größerer Menge erlauben.

Über Dimethyl-anisidin.

Die große Geschwindigkeit, mit der sich das primäre Produkt der Addition beim Anisidin verändert, findet sich bei dieser Base einigermaßen abgeschwächt. Es gelang deshalb hier, die Verwandlungen klarer zu beobachten, wichtige Glieder aus dem Gang der Reaktion zu isolieren und so den exakten Beweis für die oben gegebene Auffassung zu liefern. Auffallender- und für die Untersuchung günstigerweise, wurde hier in keinem Fall eine Substituierung des Benzolkerns durch Brom angetroffen. Ein gleiches Verhalten zeigt das chinoide Bromid des Tetramethyl-*p*-phenylendiamins, das im Gegensatz zum grünen Bromid des *p*-Phenylendiamins¹⁾ selbst sich auch nicht unter Einwanderung von Brom weiter verändert. Eine Erklärung für die Ursache dieser Verschiedenheit kann nicht gegeben werden.

p-Dimethylanisidin ist von P. Griess²⁾ bei der trocknen Destillation von *p*-Trimethylphenolammoniumjodid:



zuerst gewonnen worden, offenbar nur in geringer Menge, da die Base nicht analysiert, sondern bloß durch den Schmelzpunkt charakterisiert wurde. Wir haben *p*-Anisidin durch Eintragen in Dimethylsulfat direkt methyliert, und zwar haben wir zwei Mol.-Gew. Dimethylsulfat verwendet; das zweite wurde zugegeben, nachdem die Reaktion mit dem ersten vollendet war. Nach einstündigem Erhitzen auf 120° wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, das abgeschiedene Öl abgehoben oder ausgeäthert und zur Bindung von Mono-methyl-anisidin mit dem halben Gewicht an Essigsäureanhydrid versetzt. Aus der schwach

¹⁾ Pringsheim, diese Berichte **38**, 3354 [1905].

²⁾ Diese Berichte **13**, 249 [1880].

essigsäuren Lösung wurde dann die Dimethylbase mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem alkalisch gemachten Destillat durch Filtration isoliert. Die Ausbeute ließ sich außerordentlich steigern durch Destillation der ursprünglichen wäßrigen Lauge nach Zusatz von weiterem Ätznatron, am bequemsten aus einer kupfernen Retorte. Dabei wird die in reichlicher Menge vorhandene quartäre Ammoniumbase glatt in Dimethylanisidin und Methylalkohol zerlegt. Dimethylanisidin wird am besten aus der 4-fachen Menge 60-prozentigen Alkohols umkrystallisiert: man erhält es so in glänzenden, schwach rosafarbenen Blättern, die ihre Farbe beim wiederholten Umkrystallisieren völlig verlieren. Die Base besitzt einen charakteristischen, süßlichen Geruch mit dem basischen Unterton des Dimethylanilius. Sie schmilzt scharf bei 49° (Griess 48°). Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. Ihre Salze — dargestellt wurden Chlorid, Bromid, Pikrat — krystallisieren gut.

0.1601 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.1268 g H₂O. — 0.1638 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 722 mm).

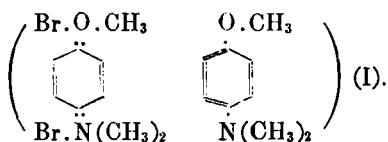
C₉H₁₁ON. Ber. C 71.52, H 8.60, N 9.27.

Gef. » 71.78, » 8.86, » 9.09.

Die Einwirkung von Brom. Läßt man unter starker Kühlung zur Chloroformlösung von Dimethylanisidin, 2 g in 15 ccm Chloroform, Brom, im gleichen Lösungsmittel gelöst, tropfen, so bemerkt man schon beim ersten Tropfen eine intensiv feurig rote Färbung, die nach Zugabe von etwa einem Atomgew. Brom (1 g) ihren Höhepunkt erreicht¹⁾. Eine Isolierung des farbstoffartigen, roten Salzes ist nicht möglich; es zersetzt sich nach kurzem Stehen, wobei die Farbe der Lösung in blau übergeht. Gleichzeitig ist Dimethylanisidin-hydrobromid entstanden, das auf Zusatz von Benzol in Menge auskrystallisiert. Da 2—2.5 g davon isoliert werden können und da gleichzeitig viel Formaldehyd entsteht, so ist anzunehmen, daß der primäre rote Farbstoff innerer Oxydation verfallen ist, bei der fast alles Brom in Bromwasserstoff verwandelt zu sein scheint. Über die Natur des Oxydationsprodukts, das als stechend riechendes Öl aus der Lösung gewonnen werden kann, vermögen wir keine Angaben zu machen. — Setzt man die Zugabe von Brom zur ursprünglichen Lösung unmittelbar fort, so beobachtet man ein deutliches Abfallen der Farbe, und nach und nach beginnt ein grüner Körper sich auszuschcheiden. Man

¹⁾ Daß in der Methoxylgruppe die Ursache für das Auftreten der hier untersuchten Färbungen zu suchen ist, zeigt sehr schön der Vergleich von Dimethylanisidin mit dem sonst gleichartig gebauten *p*-Dimethyltoluidin. Die Toluidinbase gibt in Chloroformlösung mit Brom keine Spur von Färbung, ebenso wenig wie *p*-Toluidin und Dimethylanilin.

kaum nahezu drei Atomgew. Brom verbrauchen, ohne daß freies Brom in der Lösung bleibt. Der auskristallisierte Körper wird dann abgessaugt, mit kaltem Chloroform-Benzol und zum Schluß mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und sofort im Vakuum auf Ton getrocknet. Er enthält drei Atome Brom an ein Mol. Dimethylanisidin angelagert, ist frisch bereitet geruchlos und kristallisiert in prächtigen, dunkelgrünen Blättchen mit starkem Oberflächenglanz. Der Gang der Reaktion erinnert lebhaft an die mehrfach erwähnte Oxydation der *p*-Phenylendiamine. Der feurig rote Farbstoff erscheint als merichinoide Bromid, (I) aus dem dann das holochinoide, zwar stark gefärbte, aber keinen Farbstoffcharakter aufweisende¹⁾, grüne Bromid hervorgeht.



Die Analysen des kristallisierten Salzes mußten nach viertelstündigem Verweilen der Substanz im Vakuum vorgenommen werden, da nach 30–40 Minuten die Krystalle klebrig werden, um dann bald, stark nach Formaldehyd riechend, zu einer lehmbräunen Masse zusammenzusinken. Der Schmelzpunkt des reinen Bromids liegt scharf bei 49–50°. Man erhält davon gut die Menge der angewandten Base.

0.2093 g Sbst.: 0.2130 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.2147 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 710.5 mm). — 0.1912 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 717.5 mm). — 0.2847 g Sbst.: 0.4092 g AgBr.

C₉H₁₂ON.Br₃. Ber. C 27.62, H 3.32, N 3.58, Br 61.38.

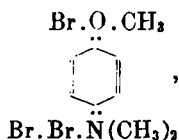
Gef. » 27.75, » 3.52, » 3.78, 3.82, » 61.16.

Das gepulverte Bromid ist braungrün; von Wasser und Alkohol wird es spärlich mit gelbroter Farbe aufgenommen. Es zeigt also ähnliche Farbverschiedenheit zwischen festem und gelöstem Zustand, wie das kürzlich von Piccard²⁾ beschriebene merichinoide Salz vom Dimethyl-*p*-phenylendiamin. (Eiskaltes) Aceton besitzt etwas größeres Lösungsvermögen. In Benzol, Äther, Gasolin ist die Substanz unlöslich, auch Chloroform löst nur wenig davon. Die Lösungen des Bromids halten sich auch in der Kälte nur wenige Minuten; bei der Zersetzung entsteht, namentlich wenn der freiwerdende Bromwasserstoff durch Natriumacetat abgestumpft wird, ein blauer Farbstoff, von dem später noch die Rede sein wird.

¹⁾ Vgl. dazu J. Piccard, diese Berichte **42**, 4332 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 4340 [1909].

Die Konstitution der Verbindung als chinoides Perbromid,



wurde durch die quantitative Reduktion sichergestellt. Dabei fanden sich Brom und Dimethylanisidin im theoretischen Verhältnis wieder vor.

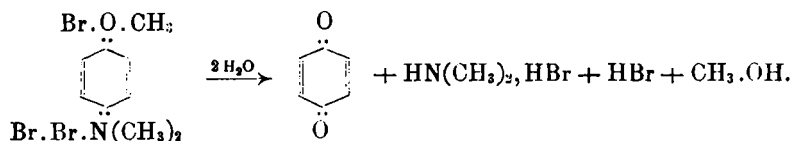
0.2 g (I) und 0.7 g (II) des reinen Präparats von der gleichen Darstellung wurden in die stark gekühlte Suspension von Zinkstaub in Alkohol und wenig Eisessig möglichst rasch mit einem Glasstab eingerieben. In I wurde der gebildete Bromwasserstoff, in II durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung das Dimethylanisidin bestimmt.

Erhalten wurden 0.2899 g AgBr = 61.68% Br statt der berechneten 61.38% und 0.2851 g Base (0.3549 g Chlorid) = 40.7% (ber. 38.62%).

Die Bestimmung des aktiven Broms, bzw. des Oxydationswerts der Verbindung durch Titration mit Zinnchlorür gab stets zu niedrige Werte, im besten Fall 52% anstatt 61.38%. Daran ist sicherlich die große Zersetzlichkeit des Bromids und seine geringe Löslichkeit schuld.

Sehr klar prägt sich in der gegebenen Konstitution die Veränderung des Bromids durch Wasser aus. Schon nach etwa 1 Stunde ist bei Zimmertemperatur vollkommene Zersetzung eingetreten; die gelbe Lösung enthält reines Chinon, bromwasserstoffsäures Dimethylanilin, freien Bromwasserstoff und wahrscheinlich Methylalkohol.

Es hat also glatte Hydrolyse an den semicyclisch gebundenen Gruppen stattgefunden:



Freies Brom ist nicht vorhanden; das dritte Bromatom ist jedenfalls zur teilweisen Oxydation des Methylalkohols verbraucht worden.

Zum Studium des quantitativen Verlaufs dieser Zersetzung wurden 0.5 g des grünen Bromids in 25 cm Wasser eingetragen; nach einigem Stehen ist die rote Farbe der Lösung honiggelb geworden, und das vorher suspendierte Salz hat sich z. T. in gelbgrüne Flocken¹⁾ verwandelt, die nach und nach auch fast gänzlich verschwinden. Die stark sauer reagierende Lösung enthält

¹⁾ Diese erwiesen sich als identisch mit dem chinoiden Perbromid des Dimethylanilido-phenols (vergl. das Folgende).

kein freies Brom. Durch Titration des ausgeschiedenen Jods wurde ein Gehalt von 0.126 g Chinon festgestellt, während sich 0.138 g berechnen, gefunden wurden demnach 91% der Theorie. Weitere Bestimmungen nach den oben gegebenen Methoden, wobei das Chinon vorher ausgeäthert wurde, gaben aus 0.365 g Bromid 0.100 g Chinon, anstatt 0.099 g, aus 0.526 g 0.150 g Chinon anstatt der berechneten 0.146 g. (Methode mit schwefliger Säure.) Bei einem Parallelversuch, der dem quantitativen Nachweis des bromwasserstoffsäuren Dimethylamins diente, wurde das Chinon mit Äther der Lösung entzogen und so in vollkommen reiner Substanz isoliert; die saure Lösung gab, auf dem Wasserbad eingedampft, 0.150 g Salz statt der berechneten 0.161 g, das sind 93% der Theorie. Die Identifizierung des Dimethylamins wurde mit einer größeren Menge Substanz ausgeführt; die Base wurde aus der alkalisch gemachten Lösung in 5-proz. Salzsäure destilliert, das durch Eindampfen gewonnene — in Chloroform lösliche — Chlorhydrat aus Alkohol umkrystallisiert und dann in das Platinchloriddoppelsalz verwandelt, das ebenso wie ein Vergleichspräparat bei 214.5° schmolz.

0.0284 g Subst. hinterließen nach dem Glühen 0.0173 g Platin.

$(C_2H_7N)_2 \cdot PtCl_6H_2$. Ber. Pt 38.94. Gef. Pt 39.08.

Weniger durchsichtig als in Wasser verläuft die Selbstzersetzung des grünen Bromids im indifferenten Lösungsmittel. In Chloroform eingetragen, geht die Substanz nach etwa 50 Minuten unter totaler Veränderung mit honiggelber Farbe in Lösung. Die Lösung riecht stark nach Formaldehyd. Nach dem Eindampfen im Vakuum hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Es hat den Charakter eines Salzes, es löst sich in Wasser mit vergänglicher, blauer Farbe und steht offenbar noch in naher Beziehung zum Dimethylanisidin, da bei der unter starker Kühlung ausgeführten Reduktion mit Zinkstaub aus 1.1 g angewandten und in Chloroform zersetzten Bromids 0.45 g Dimethylanisidin-chlorhydrat isoliert werden konnten. Das sind 85% der Theorie. Bei der Zersetzung des grünen Bromids im Vakuum verloren 0.3019 g Substanz 0.0461 g an Gewicht.

Die Oxydation in wäßriger Lösung.

Während bromwasserstoffsäures Dimethylanisidin in Chloroformlösung mit Brom nicht in Reaktion tritt, wird die wäßrige Lösung des Salzes sofort davon angegriffen. Dieses hängt ohne Zweifel damit zusammen, daß im indifferenten Lösungsmittel der Zusammenhalt zwischen Base und Säuremolekül ein so fester ist, daß der Stickstoff keine Affinität mehr zu äußern vermag. In wäßriger Lösung hingegen befindet sich das Salz partiell hydrolytisch dissoziiert, die vorhandenen Moleküle der freien Base können mit Brom in dem oben gedachten Sinn in Wechselwirkung treten. — Dimethylanisidin wird, ebenso wie Anisidin, in wäßriger Lösung mit außerordentlicher Ge-

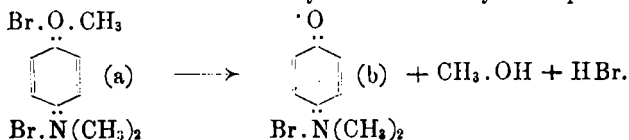
schwindigkeit verändert. Für die hier zu beschreibenden Versuche wurde die Base in Essigsäure gelöst, durch Zusatz von Natriumacetat wurde dafür gesorgt, daß während der Reaktion keine freie Mineralsäure auftrat. Unter diesen Bedingungen tritt auch hier alsbald Rotfärbung ein, z. T. wohl von merichinoidem Oximoniumsalz, der Hauptsache nach aber schon von einem Umwandlungsprodukt der Dimethylbase herrührend. Dieses rote Salz ist nicht beständig, es geht schon nach kurzem Stehen in ein blaues über, in dasselbe, von dem schon oben die Rede war. Daß schon das rote Salz im wesentlichen nicht mehr der Anisidinreihe angehört, zeigte wieder die vergleichende Reduktion, vorgenommen in der roten Lösung nach 3, in der blauen nach 75 Minuten, und zwar mit einem und zwei Atomen Brom.

I. Je 0.5 g Dimethylanisidin wurden in teilweise gefrorener Lösung mit je 8.4 ccm 3.2-proz. Bromwassers (1 At.) oxydiert; die rote Lösung gab, nach 3 Minuten reduziert, 0.420 g Chlorhydrat = 0.343 g Dimethylanisidin¹⁾, die blaue (nach 75 Minuten) 0.394 g Chlorhydrat = 0.317 g Dimethylanisidin.

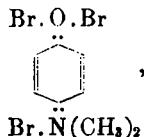
II. Die gleichen Versuche, mit 2 At. Brom (16.8 ccm) lieferten 0.167 g Chlorhydrat = 0.134 g Base und 0.112 g Chlorhydrat = 0.090 g Base.

Die immerhin vorhandene Differenz in der Menge der regenerierten Base deutet an, daß wenigstens geringe Mengen eines primären Produkts bei der bald erfolgten Reduktion noch vorhanden waren.

Anisidin ging, je nach den Bedingungen der Oxydation in Chinon oder in den aus 2 Mol. aufgebauten Farbstoff über, beim Dimethylanisidin besteht die erste, sofortige, scharf nachweisbare Veränderung in der hydrolytischen Eliminierung der tertiären Oxoniumgruppe. Man gelangt alsbald in die Reihe des oxydierten Dimethylaminophenols:

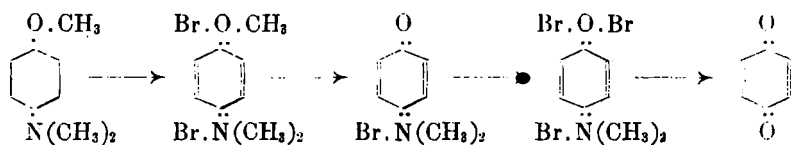


Bei der sofort ausgeführten Reduktion wird das fehlende Dimethylanisidin als Dimethylamidophenol vorgefunden. Da das angezeichnete chinoide Bromid (b) mit Brom ein ziemlich beständiges, gelbes Perbromid liefert, jedenfalls von der Konstitution



¹⁾ Daß die Methode (vergl. oben beim Anisidin) das neutrale, reine Chlorid gibt, wurde eigens durch Titration festgestellt; anstatt 0.081 g wurden 0.080 g Salzsäure erhalten.

das sich durch Zinkstaub und Säure glatt zu *p*-Dimethylamido-phenol reduzieren läßt, so hat man bei Anwendung von 4 Atomen Brom eine bequeme präparative Methode, dieses Phenol aus Dimethylanisidin darzustellen. Bei 0° findet also auch hier wieder mit erstaunlicher Geschwindigkeit und Leichtigkeit die Verseifung eines Phenoläthers statt, eine Reaktion, die durch Salzsäure bei 170° noch nicht zu erreichen ist. Da das chinoide Perbromid beim Stehen mit Wasser in Chinon und Dimethylamin zerfällt, so ist auch für die Oxydation in wäßriger Lösung in klarer und durchsichtiger Reaktionsfolge der Abbau zum Chinon durchgeführt. Der Weg wird durch das nachstehende Schema veranschaulicht:



Die zuerst entstehende rote Lösung enthält, außer dem höchst unbeständigen Oximoniumsalz ohne Zweifel das chinoide Moniminsalz. Man erhält die gleiche farbige, auch veränderliche Lösung bei der Oxydation von Dimethylaminophenol; sie tritt umgekehrt auch bei der Reduktion des gelben Perbromids vorübergehend auf. So kann man durch Wegnahme der Perbromatome beim Schütteln der Substanz mit Wasser und Zinkstaub die Lösung des roten Salzes erhalten. Dagegen leitet sich das blaue Salz nicht mehr direkt vom Dimethylaminophenol her; seine Reduktion führt vielmehr zu einer gelben Leukobase, deren Konstitutionsermittlung nicht mehr zu den Aufgaben der vorliegenden Untersuchung gehört.

Wie oben erwähnt, enthält die mit 1 Mol. Brom oxydierte Lösung von Dimethylanisidin die Hauptmenge der Substanz als chinoide Salz des Dimethylaminophenols. Man kann durch Reduktion Dimethylaminophenol daraus isolieren. Besser erzeugt man durch Zugabe von einem weiteren Mol.-Gew. Brom das gelbe Perbromid, das sich bequem absaugen und dann reduzieren läßt. Wir haben die ersten Versuche in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit von Natriumacetat vorgenommen; man muß stark kühlen und das Bromwasser unter stetem Umschütteln zufließen lassen. Die anfangs auftretende, rosenrote Färbung verschwindet nach Zugabe der halben Brommenge, während das an der Einfallstelle schon von Anfang an flüchtig sich zeigende Perbromid in der Lösung suspendiert bleibt. Wenn keine Fällung mehr eintritt, wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet. Die so bereitete Substanz, die sich nicht umkristallisieren läßt, schmolz

bei 85°; sie war, wie die Brombestimmung zeigt, nicht völlig rein. Die Verunreinigungen stammen von dem blauen Farbstoff, dessen Bildung sich unter den gewählten Bedingungen nicht ganz vermeiden läßt.

0.1707 g Sbst.: 0.2501 g AgBr.

$C_8H_{10}ONBr_3$. Ber Br 63.83. Gef. Br 62.35.

Das Perbromid gibt sein Perbrom leicht ab; so entsteht beim Eintragen in die essigsäure Lösung von Dimethylanisidin sofort das rote Oxydationsprodukt. Reduktion führt mit Hilfe der meisten Reduktionsmittel, auch durch schweflige Säure, glatt zum *p*-Dimethylamidophenol, wenn man rasch und unter guter Kühlung arbeitet. Am besten trägt man das feuchte Perbromid in die kalte Suspension von Zinkstaub in verdünnter Essigsäure ein und sorgt durch Zerdrücken und Reiben für sofortige Umsetzung. Dabei soll nur vorübergehend Rot-, aber keine Blaufärbung auftreten. Die farblose Lösung wird mit Soda versetzt und einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des vorher mit Chlorcalcium getrockneten Äthers bleibt das Phenol in bräunlichen Krystallen zurück. Man reinigt es entweder durch Krystallisation aus Ligroin, oder besser in der Weise, daß man in wenig Äther löst und bis zur beginnenden Trübung Gasolin zusetzt. Nach einigem Stehen wird es so in farblosen, vierseitigen Prismen erhalten, die sich beim Aufbewahren bald bräunlich färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 78° (v. Pechmann 74—76°).

0.285 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 724 mm).

$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10.21. Gef. N 9.93.

Zum Vergleich haben wir das Präparat nach dem Verfahren v. Pechmanns¹⁾ dargestellt und mit dem unserigen verglichen. Beide gaben mit Brom reines, bei 90° schmelzendes Perbromid, und zwar wurden zu seiner Gewinnung ziemlich genau 4 Atome Brom verbraucht. Mit diesem Befund ist gleichzeitig der scharfe Beweis für die chinoide Struktur des Perbromids erbracht; zwei Atome werden zur Bildung des Imoniumbromids + HBr, zwei als Perbromatome verbraucht. Aus 0.5 g Dimethylaminophenol erhielten wir 1.3 g reines Perbromid (ber. 1.38 g).

0.1414 g Sbst.: 0.2107 g AgBr.

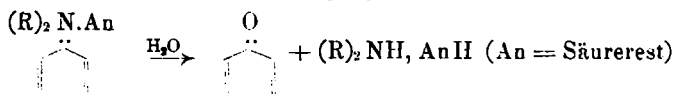
$C_8H_{10}ONBr_3$. Ber. Br 63.83. Gef. Br 63.41.

Bei längerem Stehen unter Wasser zerfällt das Perbromid in Chinon, salzsaures Dimethylamin und freies Brom; der Nachweis dieser Verbindungen erfolgte nach bekannten Methoden. Die beschriebenen Reaktionen eignen sich vortrefflich für die präparative Darstellung von *p*-Dimethylamino-phenol aus Anisidin bezw.

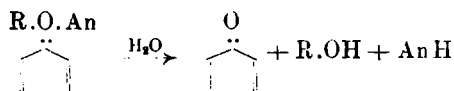
¹⁾ Diese Berichte 32, 3682 Anm. [1899].

Dimethyl-anisidin. Sie verlaufen äußerst glatt und geben nahezu theoretische Ausbeute. Jedoch empfiehlt es sich, die Oxydation mit Brom in schwach salzsaurer Lösung vorzunehmen, da hierbei das störende Auftreten des blauen Farbstoffs vermieden wird.

Zum Schluß sei, vom theoretischen Gesichtspunkte aus, nochmals an die spielende Leichtigkeit erinnert, mit der die sonst so fest haftende Methoxylgruppe beim Anisidin, wie auch beim Dimethyl-anisidin das Molekül verläßt. Der Sauerstoff verhält sich hierbei dem Stickstoff erstaunlich ähnlich. Wie dessen Haftintensität beim Übergang der einfachen benzoiden in die semicyclische chinoide Bindung von Grund aus verändert wird, so erwächst auch dem Sauerstoff aus den hier behandelten Additionen heraus die gleiche fundamentale Veränderung. Dem Vorgang



tritt jetzt der isologe

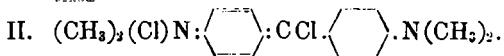
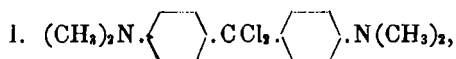


an die Seite.

113. F. Straus und R. Bormann: Über Tetramethyldiamido-benzophenon und Diphenyl-diamidodiphenylmethan.

(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

Nach einer älteren Angabe von Baither¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Tetramethyldiamido-thiobenzophenon ein farbloser Körper, den der Verfasser auf Grund der analytischen Daten und der hydrolytischen Spaltung in Salzsäure und Michlers Keton als farbloses Ketochlorid dieses Ketons (I.) anspricht.



Da das Dichlorid aber als Produkt freiwilliger Zersetzung eines primär gebildeten gefärbten Additionsprodukts beider Körper erhalten wird, liegt in der Darstellung selbst keine Stütze für diese Auffassung.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1738 [1887].