

sungen in Benzol-Äther, beim Erwärmen und Umkrystallisieren mit Alkohol und Äther bilden sich oft unter Schwefel- und Schwefelwasserstoff-Abscheidung grüne, nach der Entfärbung mit Tierkohle blaue Lösungen, aus denen beim Abdunsten unter andrem ein schwefelfreier, gegen 180° schmelzender Körper auskrystallisiert. Für die Gewinnung des Triphenylmethylschwefelchlorids ist das Disulfid unbrauchbar: beim Einleiten von trockenem Chlor in die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bildet sich Triphenyl-chlor-methan. Mit alkoholischem Silbernitrat gibt eine absolut alkoholisch-ätherische Lösung in der Eiskälte einen gelben, sich bald schwärzenden Niederschlag; das Triphenylcarbinol ist im Filtrat enthalten; der gelbe Niederschlag färbt sich mit Wasser oder wäßrigem Ammoniak sofort schwarz.

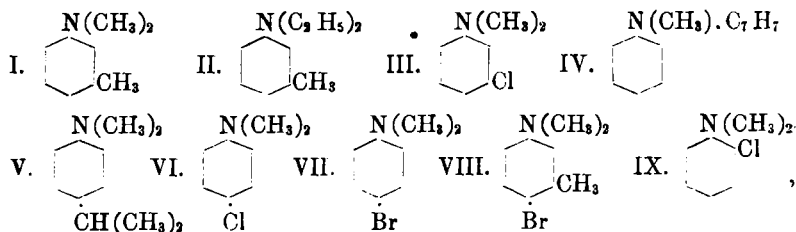
442. J. v. Braun und O. Kruber:

Tertiäre Derivate des *o*- und *p*-Amino-benzylalkohols. III.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Nachdem in den ersten beiden Mitteilungen¹⁾ die Aufnahme des Formaldehyds von seiten des Dimethyl-, Diäthyl- und *cyclo*-Pentamethylen-anilins, des Dimethyl-*o*- und -*p*-toluidins beschrieben und die verschiedenen Umsetzungen der so entstehenden tertiären Amino-benzylalkohole geschildert worden sind, sind wir mit Rücksicht auf die Mannigfaltigkeit dieser Umsetzungen der Frage näher getreten, wie sich wohl bei einer weiteren Anzahl tertiärer aromatischer Basen die Aufnahmefähigkeit für Formaldehyd gestaltet, wie sie von den bereits vorhandenen Substituenten abhängt. Zu diesem Zweck wurden die folgenden neun Basen untersucht:



die sämtlich in ganz reiner Form zur Untersuchung gelangten. Wir stellten dabei zunächst fest, daß *meta*-Substitutionsprodukte des Di-

¹⁾ B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056 [1913].

methylanilins (I und III) sich, wie zu erwarten war, dem Dimethylanilin eng anschließen, daß sie, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd fast quantitativ Diphenylmethan-Derivate ergebend, mit überschüssigem Formaldehyd nur in relativ geringer Ausbeute die basischen Alkohole liefern. Diäthyl-*meta*-toluidin (II) wiederum schließt sich ganz dem Diäthyl-anilin an: der Alkohol wird in weit besserer Ausbeute als bei I gebildet, erleidet aber beim Destillieren unter Wasser- und Formaldehyd-Abspaltung eine nicht unerhebliche Zersetzung. Noch weniger leicht ist die Reindarstellung der Alkohole bei Gegenwart noch größerer Komplexe wie Äthyl am Stickstoff, z. B. beim Methylbenzyl-anilin (IV). Wie das Dimethyl-*p*-toluidin beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ Mol wäßrigen Formaldehyds gar kein Diphenylmethan-Derivat liefert und durch genügend großen Überschuß an CH_2O sich in ausgezeichneter Ausbeute in den zugehörigen Alkohol verwandeln läßt, so gehen allgemein Dimethylaniline mit *para*-ständigen Substituenten (V, VI, VII, VIII) mit Leichtigkeit in die Alkohole über, nur tritt in den Fällen, wo Halogen in *para*-Stellung zum Stickstoff steht, die schon beim Dimethyl-*p*-toluidin-alkohol beobachtete Oxydation von CH_2OH zu COOH besonders leicht ein, so daß bei zu langer Einwirkung des Formaldehyds in saurer Lösung die Reaktion zu einer umfangreichen Carboxylierung des Benzolkerns wird. Am überraschendsten unter den untersuchten Aminen war für uns das Verhalten des *o*-Chlor-dimethylanilins (IX): es läßt sich bei gleicher Zeitdauer in einem 6-mal so großen Umfang wie das *o*-Dimethyltoluidin in den zugehörigen Alkohol verwandeln, und man kann daraus schließen, daß zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*-ständige Substituenten durchaus nicht in gleichartiger Weise die Umsetzungsfähigkeit des *para*-ständigen Kernwasserstoffatoms paralysieren, wie man aus den bekannten Untersuchungen Friedländers¹⁾ zunächst schließen könnte: im Gegenteil, ihre Wirkungsart scheint recht verschieden zu sein, und gerade mit Hilfe der mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Formaldehyd-Reaktion eröffnet sich hier die sehr erwünschte Möglichkeit, diese Verschiedenheit zahlenmäßig exakt festzustellen.

In Bezug auf die Kondensationsfähigkeit des alkoholischen Hydroxyls mit tertiären aromatischen Basen stellen sich die neu dargestellten basischen Alkohole den früher beschriebenen ganz zur Seite, so daß das Gebiet der tertiär-basischen Diphenylmethan- und weiterhin wohl. auch der Triphenylmethan-Derivate eine ganz ungewöhnlich große Ausdehnung erfährt: sind doch allein aus den bisher dargestellten 14 Alkoholen durch Kombination mit den 14 zugrunde-

¹⁾ M 19, 627 [1898].

liegenden tertiären Aminen außer 14 symmetrischen, 91 asymmetrische Diphenylmethan-Basen denkbar und zum größeren Teil wohl auch praktisch realisierbar.

I. Dimethyl-*m*-toluidin.

Mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd liefert Dimethyl-*m*-toluidin, wie schon Reitzenstein und Runge¹⁾ festgestellt haben, in einer 90% übersteigenden Ausbeute Tetramethyldiamino-ditolyl-methan, das am einfachsten und schnellsten durch Destillation des Rohprodukts im Vakuum gewonnen wird: es destilliert unter 12 mm Druck bei 253—256° und erstarrt sofort beim Abkühlen (Schmp. 82°; Pikrat Schmp. 150°). Im Vorlauf erhält man neben geringen Mengen Ausgangsbasis, um 140° wenige gelb gefärbte Tropfen, die — wie beim



Dimethylanilin — den Alkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, darstellen.

Reichlicher wird dieser gebildet, wenn man die zehnfache Menge Aldehyd nimmt: der bei 110—230° (20 mm) siedende Teil (der Rest stellt eine zähe, nicht destillierbare Masse dar), dessen Menge etwa 6% beträgt, liefert beim sorgfältigen Fraktionieren bei 138—142° (10 mm) die neue Verbindung als gelbes, ziemlich geruchloses, nicht erstarrendes Öl. Die Ausbeute beträgt etwa 20 g aus 1 kg Dimethyl-toluidin.

0.1242 g Sbst.: 0.3322 g CO_2 , 0.1025 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 10.85 ccm N (19°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. C 72.72, H 9.09, N 8.48.

Gef. » 72.94, » 9.23, » 8.58.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in schönen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 145—146°, das Jodmethylat bildet sich sehr leicht, konnte aber nur als Öl erhalten werden, das Platindoppelsalz löst sich ohne Zersetzung in heißem Wasser und krystallisiert in schönen Nadeln vom Schmp. 178°.

0.1091 g Sbst.: 0.0185 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 26.35. Gef. Pt 26.12.

Die — auch hier — sehr gut zur Charakteristik geeignete *m*-Nitrobenzoyl-Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 64°.

0.0917 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 760 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. N 8.92. Gef. N 9.02.

II. Diäthyl-*m*-toluidin

liefert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd im wesentlichen (80% Ausbeute) das noch unbekannte Tetraäthyldiamino-ditolylmethan,

¹⁾ J. pr. [2] 71, 57 [1905].

$(C_2H_5)_2N.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).N(C_2H_5)_2$, das unter 10 mm Druck bei 260—266° siedet, in der Kälte beim Reiben bald fest wird und bei 54—55° schmilzt.

0.1376 g Sbst.: 10.35 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{28}H_{34}N_2$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.56.

Mit überschüssigem Formaldehyd wird der Alkohol, $(C_2H_5)_2N.C_6H_3(CH_3).CH_2.OH$, primär in sehr guter Ausbeute gebildet, erleidet aber beim Destillieren unter Wasser- und Formaldehyd-Abspaltung eine Zersetzung, so daß seine Reindarstellung dieselben Schwierigkeiten wie beim Diäthylanilin bietet. Der zwischen 160° und 170° (8 mm) siedende Teil ist am reinsten.

0.1294 g Sbst.: 8.25 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{12}H_{19}NO$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.11.

Er liefert ein öliges Platinsalz, ein öliges Jodmethylat und ein langsam erstarrendes, in Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 100—103°.

0.0994 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{18}H_{22}N_4O_6$. Ber. N 13.27. Gef. N 13.08.

Mit Natrium und Alkohol findet wie bei den früher untersuchten Basen nur in ganz geringem Umfang Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff statt. Auch das kürzlich von Erik Clemmensen¹⁾ als Reduktionsmittel vorgeschlagene Zink-Amalgam, welches fettaromatische Ketone über die Alkohole hinaus bis zu den Kohlenwasserstoffen zu reduzieren vermag, hat sich hier und bei den übrigen tertiären basischen Benzylalkoholen wenig bewährt: es leistet noch weniger als metallisches Natrium.

III. Dimethyl-*m*-chlor-anilin.

m-Chlor-dimethylanilin (dargestellt aus reinstem *m*-Chlor-nitrobenzol) färbt sich beim Erwärmen mit Salzsäure und Formaldehyd ($\frac{1}{2}$ Mol.) infolge einer geringen Nebenreaktion rötlich und liefert nach 10 Stunden beim Alkalischemachen ein im wesentlichen aus dem Diphenyl-methan-Körper, $(CH_3)_2N.C_6H_3(Cl).CH_2.C_6H_3(Cl).N(CH_3)_2$, bestehendes rötliches Öl, das durch geringe Verunreinigungen am Festwerden verhindert wird. Eine einmalige Destillation im Vakuum, wobei das allermeiste unter 9 mm Druck bei 272—276° übergeht, genügt zur Reinigung: das noch rot gefärbte Destillat erstarrt fast vollständig und kann aus Alkohol, der den Körper schwer in der Kälte löst, gut umkrystallisiert werden. Schmp. 96—97°.

¹⁾ B. 46, 1837 [1913].

0.1045 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.1454 g AgCl.

$C_{17}H_{20}N_2Cl_2$. Ber. N 8.67, Cl 21.98.

Gef. » 8.88, » 21.90.

Das Pikrat — ein rotgelbes Krystallpulver — ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt (nicht ganz scharf) bei 130—133°; das Platinsalz löst sich schwer in Wasser, schwärzt und zersetzt sich von 230° ab.

Während die Oxydation der aus Dimethyl-*m*-toluidin entstehenden Ditolylmethan-Base zum entsprechenden Hydrol — wahrscheinlich infolge der zu CH_2 ortho-ständigen zwei Methylgruppen — sehr unvollständig verläuft (das schon von Reitzenstein und Runge¹⁾ isolierte Oxydationsprodukt besteht, wie wir fanden, im wesentlichen aus unverändertem Ausgangsmaterial), wirken beim neuen gechlorten Produkt die beiden zu CH_2 benachbarten Chloratome viel weniger störend; wenn man es genau nach der Vorschrift für das Michlersche Hydrol mit Bleisuperoxyd oxydiert, so erhält man die gechlorte Hydroxyverbindung in nur wenig klebriger Form und kann sie durch Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin leicht farblos und rein gewinnen.

0.1176 g Sbst.: 0.2608 g CO_2 , 0.0664 g H_2O .

$C_{17}H_{20}ON_2Cl_2$. Ber. C 60.18, H 5.9.

Gef. » 60.48, » 6.3.

Die Verbindung schmilzt bei 121° und löst sich in warmem Eisessig mit reinblauer Farbe. Kondensiert man sie in saurer Lösung mit Dimethylanilin, so erhält man das zweifach gechlorte Leukomethylviolett $[(CH_3)_2N.C_6H_3Cl]_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ als glänzende, in Alkohol sehr schwer lösliche Kryställchen vom Schmp. 193°.

0.0946 g Sbst.: 8.3 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{25}H_{29}N_3Cl_2$. Ber. N 9.50. Gef. N 9.63.

Die Leukoverbindung wird leicht zu einem Farbstoff von einer für Triphenylmethan-Derivate ganz ungewöhnlich großen Lichtechtheit oxydiert: seine Lösungen sind in der Farbnuance von Kupfersulfatlösungen kaum zu unterscheiden.

4-Dimethylamino-6-chlor-benzylalkohol,

$(CH_3)_2N.C_6H_3(Cl).CH_2.OH$, entsteht aus Dimethyl-*m*-chlor-anilin in noch schlechterer Ausbeute als der 4-Dimethylamino-6-methyl-benzylalkohol, wenn mit überschüssigem Formaldehyd gearbeitet wird: der größte Teil der zähen Reaktionsmasse ist in Äther gar nicht löslich, der äther-lösliche liefert in nicht ganz 2% betragender Ausbeute, das neue Produkt als gelbes, unter 9 mm bei 156—160° siedendes Öl,

0.1206 g Sbst.: 8.3 ccm N (17°, 746 mm). — 0.1141 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

¹⁾ l. c.

$C_9H_{12}ONCl$. Ber. N 7.55, Cl 19.14.

Gef. » 7.78, » 19.50,

dessen in warmem Alkohol leicht lösliches Pikrat bei 150° schmilzt,

0.0882 g Sbst.: 10.7 ccm N (20° , 750 mm).

$C_{15}H_{15}O_8N_4Cl$. Ber. N 13.48. Gef. N 13.64,

während das schön aus Wasser krystallisierende Platinsalz (Ber. Pt 24.94. Gef. 24.86) den Schmp. 184° zeigt.

IV. Methyl-benzyl-anilin

setzt sich mit Formaldehyd unvollständiger um als die niedriger alkylierten Aniline. Der zu erwartende Alkohol, $CH_3(C_7H_7)N.C_6H_4.CH_2.OH$, siedet im Vakuum um 230° , zersetzt sich aber etwas dabei, so daß wir ihn nicht rein isolieren konnten.

V. Dimethyl-cumidin.

Das *p*-Isopropyl-dimethylanilin, $(CH_3)_2N.C_6H_4.C_3H_7$, welches nicht allzuschwer in größerer Menge nach F. Sachs und L. Sachs¹⁾ aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gewonnen werden kann, liefert, wenn man es mit der 5-fachen Gewichtsmenge Formalin 22 Stdn. kocht, in einer 65% betragenden Ausbeute den zugehörigen 2-Dimethylamino-5-isopropyl-benzylalkohol, $(CH_3)_2N.C_6H_3(C_3H_7).CH_2.OH$, als gelbliches, unter 8 mm bei $140-144^\circ$ siedendes Öl.

0.1219 g Sbst.: 0.3350 g CO_2 , 0.1095 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 8.45 ccm N (15° , 760 mm).

$C_{12}H_{19}ON$. Ber. C 74.61, H 9.85, N 7.25.

Gef. » 74.93, » 10.05, » 7.53.

Sein in heißem Alkohol leicht lösliches Pikrat schmilzt bei $118-119^\circ$, das sich leicht bildende, in Alkohol spielend leicht lösliche Jodmethylat bei 147° , das aus Wasser in rotgelben Blättchen krystallisierende Platinsalz bei 187° .

0.1089 g Sbst.: 0.0265 g Pt.

$C_{24}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 24.49. Gef. Pt 24.29.

Wir haben den Alkohol, um das Versuchsmaterial etwas zu variieren, mit dem etwas höhermolekularen Phenyl-piperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_5$, bei Gegenwart von Chlorzink kondensiert und konnten feststellen, daß die Umsetzung auch hier recht glatt geht: das neue Diphenylmethan-Derivat, $(CH_3)_2N.C_6H_3(C_3H_7).CH_2.C_6H_4.NC_5H_{10}$, siedet unter 9 mm bei $260-266^\circ$ als helles, zähes Öl.

0.1442 g Sbst.: 10.85 ccm N (21° , 754 mm).

$C_{23}H_{33}N_2$. Ber. N 8.33. Gef. N 8.45.

¹⁾ B. 38, 517 [1905]; vergl. auch B. 40, 4356 [1907].

Es liefert ein gut krystallisiertes Platinsalz vom Schmp. 219—220° und ein leicht verschmierendes Pikrat, das unscharf bei 100—105° schmilzt.

Zum Vergleich mit der Isopropylverbindung hätten wir gerne auch das normale *p*-Propyl-dimethylanilin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, in den Kreis der Untersuchung gezogen; leider zeigte sich, daß die alte, scheinbar sehr einfache Vorschrift von Claus und Howitz¹⁾ (Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von *p*-Brom-dimethylanilin und Propylbromid) ein in so weiten Grenzen siedendes und so wenig reines Produkt liefert, daß — bevor das Verfahren nicht noch sorgfältiger durchgearbeitet ist — man mit ihm synthetisch kaum etwas anfangen kann.

VI. Dimethyl-*p*-chlor-anilin.

Reines (aus Helianthin gewonnenes) Dimethyl-*p*-chloranilin setzt sich mit Formaldehyd sehr schnell um, aber ebenso schnell findet Oxydation der CH_2OH -Gruppe statt. Man erhält beispielsweise aus 100 g Base bei 20-stündigem Erwärmen mit 300 g 40-prozentigem Formaldehyd und 100 ccm konzentrierter Salzsäure, wenn man in der gewöhnlichen Weise verarbeitet, unter 10 mm als Vorlauf (136—150°) nur ca. 15 g, bei 152—160° (Hauptmenge 158—160°) nur ca. 30 g, während der Rest in die 2-Dimethyl-amino-5-chlor-benzoesäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeht. Wir haben sie einstweilen nur in der früher beim Dimethyl-*p*-toluidin beschriebenen Weise²⁾ in Form ihres Chlorhydrats isoliert, welches in Alkohol spielend leicht löslich ist, bei 172—173° schmilzt,

0.1742 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 760 mm).

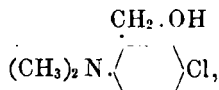
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 5.93. Gef. N 6.08.

und ein bei 190° schmelzendes Platinsalz liefert.

0.1412 g Sbst.: 0.0341 g Pt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_8$ Pt. Ber. Pt 24.28. Gef. Pt 24.15.

Der 2-Dimethylamino-5-chlor-benzylalkohol,



ähnelt in der gelben Farbe und in der Geruchlosigkeit den anderen Alkoholen.

0.1660 g Sbst.: 0.3549 g CO_2 , 0.0992 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 0.1112 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOCl}$. Ber. C 58.22, H 6.47, N 19.14.

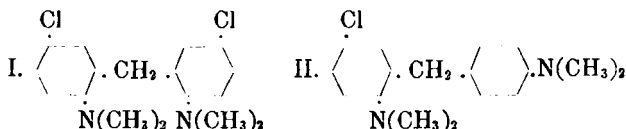
Gef. » 58.31, » 6.69, » 18.70.

¹⁾ B. 17, 1327 [1884].

²⁾ B. 45, 2977 [1912].

Er liefert ein auch in heißem Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 152°, und ein Jodmethylat, das von Alkohol leicht aufgenommen wird und bei 137° schmilzt.

Das Analogon des 2,2'-Tetramethyldiamino-5,5'-dimethyl-diphenylmethans¹⁾, die Verbindung I., kann erhalten werden, wenn *p*-Chlor-



dimethylanilin mit seinem Alkohol kondensiert wird, doch ist die Ausbeute keine gute (20%). Das bei 240–260° (14 mm) überdestillierende zähe Öl erstarrt ziemlich schnell und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 151°, nachdem es einige Grade vorher zusammengesintert ist.

0.1110 g Sbst.: 0.1002 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 21.98. Gef. Cl 22.34.

Kondensiert man den Alkohol mit Dimethylanilin, so erhält man in recht guter Ausbeute (60%) ein ziemlich einheitlich (242–246°, 12 mm) siedendes, sehr bald erstarrendes Produkt, welches aber trotzdem noch nicht einheitlich ist. Es enthält etwas weniger Chlor als sich für die Base II (vergl. oben) berechnet, und die Trennung dieser letzteren von dem chlor-ärmeren Begleitprodukt ist sehr mühsam und leider mit viel Materialverlust verbunden. Man kocht am besten zunächst mit Ligroin aus, läßt erkalten, saugt ab und krystallisiert noch dreimal aus Holzgeist um; der Schmelzpunkt, der zunächst unscharf bei 65–110° liegt, steigt allmählich auf 125°, 135°, schließlich 144°.

0.1330 g Sbst.: 0.3434 g CO_2 , 0.0894 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 0.0796 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 70.71, H 7.28, Cl 12.30.

Gef. > 70.42, > 7.52, > 12.73.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 165°, das Jodmethylat bildet sich wie bei der entsprechenden im Kern methylierten Verbindung schnell, wird von Alkohol sehr schwer aufgenommen und schmilzt bei 195°.

0.1341 g Sbst.: 6.0 ccm N (21°, 752 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{ClJ}_2$. Ber. N 4.89. Gef. N 5.04.

VII. Dimethyl-*p*-brom-anilin

schließt sich der *p*-Chlorverbindung völlig an; neben der Carbonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die wir fürs erste nicht isoliert haben und

¹⁾ B. 45. 2977 [1912].

ganz geringen Mengen unveränderter Ausgangsbasis erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen mit 30% Ausbeute den 2-Dimethyl-amino-5-brom-benzylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, der unter 13 mm bei 160–170° siedet und auch nicht fest wird.

0.1039 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1330 g Sbst.: 0.1094 g Ag Br.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOBr}$. Ber. N 6.09, Br 34.75.

Gef. » 6.24, » 35.00.

Der Schmelzpunkt des in Alkohol schwer löslichen Pikrats liegt bei 153°.

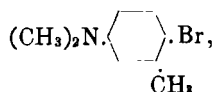
VIII. Dimethyl-brom-*m*-toluidin.

Die alte Angabe von Wurster und Riedel¹⁾, daß die durch Bromieren von Dimethyl-*m*-toluidin entstehende Base bei 98° schmilzt und bei 276° siedet, ist ganz unrichtig und wohl durch falsches Ausgangsmaterial bedingt. Die feste gebromte Base nämlich, die man durch Bromierung von reinem Dimethyl-*m*-toluidin in Eisessig, Zusatz von Wasser und Alkali erhält, schmilzt viel tiefer, nämlich bei 55°, läßt sich zwar im Vakuum destillieren (Sdp. 146–148° unter 17 mm), erleidet aber beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck völlige Zersetzung.

0.1485 g Sbst.: 0.1314 g Ag Br.

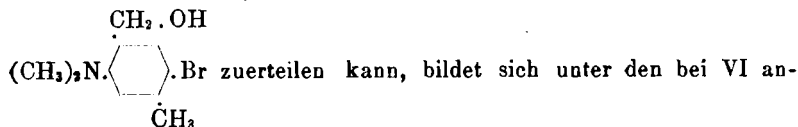
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NBr}$. Ber. Br 37.35. Gef. Br 37.65.

Die *para*-Stellung des Broms zur Dimethyl-amino-Gruppe,



haben wir durch Überführung in das bei 177° schmelzende Jodmethylat bewiesen, welches auch auf andrem Wege nach E. Fischer und Windaus²⁾ erhalten werden kann.

Der Alkohol, dem man wohl ziemlich sicher die Formel



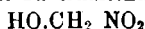
gegebenen Bedingungen gleichfalls in einer 30% betragenden Menge (neben der Carbonsäure) und siedet unter 14 mm bei 168–172°.

0.1875 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 740 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NOBr}$. Ber. N 5.74. Gef. N 5.47.

¹⁾ B. 12, 1800 [1879]. ²⁾ B. 33, 1967 [1900].

Das Pikrat bildet schöne, bei 150° schmelzende Blättchen; die in konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ leicht zu erhaltende, in verdünnten Säuren unlös-



liche Nitroverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{Br}$ stellt eine prachtvolle gelbe



Krystallmasse vom Schmp. 83° dar.

IX. Dimethyl-*o*-chlor-anilin.

Chlor-dimethylanilin, welches wir aus reinstem *o*-Chlor-nitro-benzol bereitet haben, liefert, wenn es 100 Stunden mit Salzsäure und der doppelten Gewichtsmenge Formalin erwärmt wird, ca. 50% unveränderte Base (Sdp. 100—110°, 11 mm) zurück und in einer Ausbeute von 50% ein Destillat (130—180°, Hauptmenge 160—180°), von dem Dreiviertel als reiner Alkohol $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Sdp. 168—170°) herausfraktioniert werden können. Dieser Ausbeute von ca. 36% stehen beim Dimethyl-*o*-toluidin bloß 6% gegenüber.

0.1549 g Sbst.: 0.3291 g CO_2 , 0.0907 g H_2O . — 0.1300 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 747 mm). — 0.1719 g Sbst.: 0.1324 g AgCl .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOCl}$. Ber. C 58.23, H 6.47, N 7.55, Cl 19.14.

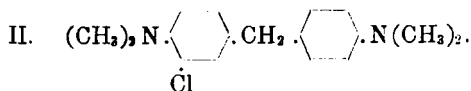
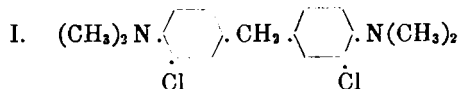
Gef. » 57.93, » 6.55, » 7.52, » 19.03.

Das Pikrat des 4-Dimethylamino-5-chlor-benzylalkohols ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 130°, das Platinsalz (ber. Pt 24.65, gef. 24.46) löst sich leicht in heißem Wasser und schmilzt bei 168°, das Jodmethylat wird von Alkohol recht leicht aufgenommen und schmilzt bei 119°, die in schwefelsaurer Lösung endlich gebildete Nitroverbindung wird ganz langsam fest und schmilzt nach scharfem Absaugen bei 80°.

0.1404 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 752 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. N 12.15. Gef. N 12.07.

Wenn man Chlor-dimethylanilin statt mit überschüssigem Formaldehyd bloß mit $\frac{1}{2}$ Mol. CH_2O erwärmt, so läßt sich — im Gegensatz wiederum zum Dimethyl-*o*-toluidin — neben viel unveränderter Base und ganz wenig Alkohol in ca. 10% Ausbeute das zweifach gechlorte Diphenylmethan-Produkt (I) fassen.



¹⁾ Vergl. die II. Mitteilung B. 46, 3056 [1913].

Reiner und in besserer Ausbeute (60%) gewinnt man es aber, wenn der gechlorte Alkohol mit der ihm zugrunde liegenden Base kondensiert wird. Die Verbindung stellt ein zähes, unter 10 mm bei 258—260° destillierendes Öl dar:

0.0942 g Stbst.: 7.3 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1660 g Sbst.: 0.1490 g AgCl.

$C_{17}H_{20}N_2Cl_2$. Ber. N 8.67, Cl 21.98.

Gef. » 8.72, » 22.20.

dessen (in H_2SO_4 dargestellte) tief gelbe Dinitroverbindung sich schwer in verdünnten Säuren löst, von Alkohol aber leichter als das chlorfreie Tetramethyldiamino-dinitro-diphenylmethan aufgenommen wird. Schmp. 144°.

0.1151 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O_4Cl_2$. Ber. N 13.56. Gef. N 13.69.

Das aus dem Alkohol in noch etwas besserer Ausbeute mit Dimethylanilin entstehende Diphenylmethan-Derivat II ist auch flüssig und siedet unter 12 mm bei 248—250°.

0.1633 g Sbst.: 0.0806 g AgCl.

$C_{17}H_{21}N_2Cl$. Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.21.

Es liefert ein bei 166—167° schmelzendes Pikrat und verbindet sich mit Jodmethyl recht schnell zu einem nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Wasser bei 201° schmelzenden Dijodmethyleat.

0.1469 g Sbst.: 6.6 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{19}H_{27}N_2ClJ_2$. Ber. N 4.89. Gef. N 4.97.

443. J. v. Braun und O. Kruber: Zur Kenntnis der sterischen Hinderung bei tertiären aromatischen Aminen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Wenn zwei gleiche, für eine bestimmte Umsetzung geeignete Komplexe in demselben Molekül — und zwar recht weit von einander — vorhanden sind, und der eine von ihnen sich in sterisch unbehinderter, der andre in sterisch behinderter Lage befindet, so wird man in Bezug auf die fragliche Umsetzung wohl zu der bestimmten Voraussage neigen, daß sie bei dem sterisch unbehinderten Komplex leicht, bei dem sterisch behinderten schwer oder gar nicht stattfinden wird. Zweifel an dieser fast selbstverständlich erscheinenden Ansicht, zu der auch wir natürlich anfangs neigten, stiegen in uns vor einiger Zeit auf, als wir aus den mit Hilfe der tertiären