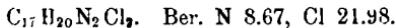


Reiner und in besserer Ausbeute (60%) gewinnt man es aber, wenn der gechlorte Alkohol mit der ihm zugrunde liegenden Base kondensiert wird. Die Verbindung stellt ein zähes, unter 10 mm bei 258—260° destillierendes Öl dar:

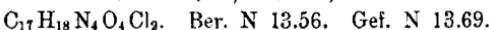
0.0942 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 744 mm). — 0.1660 g Sbst.: 0.1490 g AgCl.



Gef. » 8.72, » 22.20.

dessen (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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).



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.



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

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



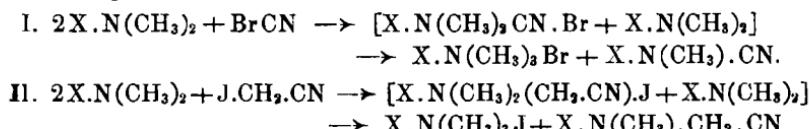
#### **443. J. v. Braun und O. Kruber: Zur Kenntnis der sterischen Hinderung bei tertiären aromatischen Aminen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

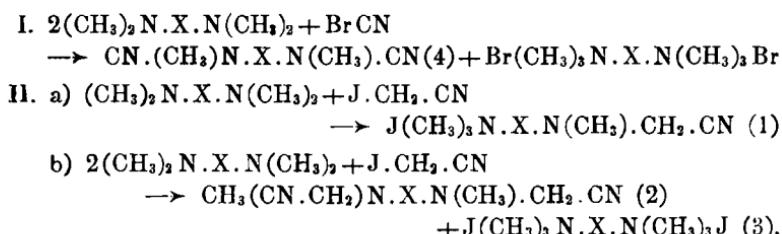
(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

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

Amino-benzylalkohole dargestellten, verschiedenen Diphenylmethanbasen die Jodmethylate zu bereiten versuchten: denn wir fanden, daß z. B. die Basen 5, 7, 8<sup>1)</sup> Jodmethyl und zwar zwei Moleküle schnell addieren, während die Addition z. B. bei 2, 4, 9 träge und langsam verläuft. Es hatte also den Anschein, als induziere bei 5, 7, 8 das Stattfinden der Reaktion an dem sterisch unbehinderten Stickstoff dieselbe Reaktion an dem andren, sterisch behinderten Genossen. Die Addition von Jodmethyl stellt nun aber eine Umsetzung dar, deren Verlauf zwischen einem nicht in *ortho*-Stellung substituierten, tertiären aromatischen Amin und einem einmal *ortho*-substituierten, keine sehr augenfälligen Unterschiede zeigt. In viel höherem Maße treten solche bei zwei andren, von dem einen von uns ausgearbeiteten Reaktionen auf, die primär auf einer *N*-Addition beruhen: der Einwirkung von Bromcyan und von Jod-acetonitril. Sie verlaufen bei einem tertiären aromatischen Monoamin  $X.N(CH_3)_2$  nach den Gleichungen:



und nehmen bei einem Diamin  $(CH_3)_2 N.X.N(CH_3)_2$  die Form an<sup>2)</sup>:



wobei besonders mit Jod-acetonitril drei sehr charakteristische Produkte entstehen: das in Wasser im allgemeinen leicht lösliche Di-jod-methylat (3), das in Wasser sehr schwer lösliche Cyanomethyl-jod-methylat (1) und das in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Di-cyanomethyl-Produkt (2), während Bromcyan das in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkohol meist sehr schwer lösliche Dicyanderivat (4) bildet.

In Bezug auf die Beeinflussung durch *o*-Substitution hat sich nun für Reaktion I bei Monoaminen herausgestellt<sup>3)</sup>, daß während sie bei sterisch unbehindertem Stickstoff in wenigen Augenblicken unter Wärmeentwicklung verläuft, sie bei Gegenwart eines *ortho*-Substituenten erst

<sup>1)</sup> Vergl. die Formeln weiter unten.

<sup>2)</sup> B. 37, 2670 [1904]: 41, 2130 [1908].    <sup>3)</sup> B. 41, 2108, 2151 [1907].

durch längeres Stehenlassen oder mehrstündigtes Erwärmen erzwungen wird, und für Reaktion II<sup>1</sup>), daß sie auch in der Wärme bei *ortho*-substituierten Aminen nicht erfolgt.

Wir haben infolgedessen eine Untersuchung dieser beiden Reaktionen im Gebiete der tertiären Diphenylmethan-Basen vorgenommen, und zwar war es uns mit Hilfe der tertiären Amino-benzylalkohole möglich, sämtliche Basen aufzubauen und in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, die durch wechselseitige Kombination des Dimethylanilin- und der drei Dimethyltoluidin-Reste denkbar sind. Außer den bereits bekannten Verbindungen 1 und 3 sind dies die Basen 2 und 4—10, von denen 2, 4, 5, 6, 7 kürzlich von uns beschrieben<sup>2</sup>), 8, 9 und 10 neu dargestellt worden sind:

1.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,
2.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,  
            CH<sub>3</sub>                                  CH<sub>3</sub>
3.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,     4.  $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 & \cdot \\ \text{N}(CH_3)_2 & \text{N}(CH_3)_2 \end{matrix}$ ,
5.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,  
            CH<sub>3</sub>
6.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,  
            CH<sub>3</sub>  
            ·      CH<sub>3</sub>
7.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$
8.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,  
            CH<sub>3</sub>                                  CH<sub>3</sub>
9.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$      10.  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(CH_3)_2$ ,  
            CH<sub>3</sub>                                  CH<sub>3</sub>                                  CH<sub>3</sub>

<sup>1</sup>) B. 41, 2130 [1907].

<sup>2</sup>) B. 46, 3056 [1913].

An sie schlossen sich noch 2 Basen von dem besonders interessanten Typus 5 und 7 an, in denen die Kern-Methylgruppen durch Chlor ersetzt sind. Was wir nun fanden, hat unsere mehr qualitativen Versuche mit Jodmethyl in bemerkenswerter Weise bestätigt: wir stellten fest, daß in beiden Kernen *ortho*-substituierte Amine (2, 4, 9) keine von beiden Reaktionen in merklichem Umfang eingehen, nur in einem Kern *ortho*-substituierte dagegen (5, 7, 8, 10) sich für sie genau so gut, wie die sterisch gar nicht behinderten (1, 3, 6) eignen und zwar daß sie in beiden Hälften des Moleküls reagieren. — Es ist nicht leicht, im Rahmen unserer heutigen Strukturformeln, die nur die Valenz-Beziehungen benachbarter Atome zum Ausdruck bringen, eine plausible Erklärung dieser sonderbaren »Fernwirkung« zu konstruieren; wir können diese letztere zunächst nur registrieren als Zeichen dafür, in wie unzulänglicher Weise das tatsächliche Spiel der Kräfte in einem Molekül durch unsere heutigen Valenz-Vorstellungen wiedergegeben wird, und in der Hoffnung, daß sich später einmal eine Deutung dafür wird finden lassen.

#### Experimentelles.

Da sich unter den Diaminen 1—10 solche mit *meta*-ständigen Methylgruppen befinden, haben wir zunächst an zwei einfachen Aminen — dem Dimethyl-*m*-toluidin und dem Dimethyl-*m*-chloranilin — den Einfluß festzustellen versucht, den *meta*-Substitution zum Stickstoff auf die Umsetzung mit Bromcyan und mit Jod-acetonitril ausübt. Er ist, wie zu erwarten war, gering; beide Basen reagieren nur ein klein wenig träger als das Dimethylanilin und Dimethyl-*p*-toluidin.

Wird Dimethyl-*m*-toluidin mit Bromcyan (etwa 1 Mol) versetzt, so findet eine nicht allzu starke Erwärmung statt, und zur Vollendung der Umsetzung muß man kurze Zeit stehen lassen; in wenigen Augenblicken ist die Reaktion dagegen beendet, wenn man die Base vorher auf dem Wasserbade schwach angewärmt hat. Beim Zerreiben mit Äther erhält man das *m*-Tolyl-trimethyl-ammoniumbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}$ , das sich in kaltem Alkohol schwer löst und bei ca. 200°, ohne zu schmelzen, verflüchtigt (Ber. Br 34.79, Gef. Br 34.50), während die ätherische Lösung beim Fraktionieren reines, unter 8 mr bei 142—144° siedendes *m*-Tolyl-methyl-cyanamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$ , als gelbes, nicht erstarrendes Öl liefert.

0.1486 g Sbst.: 24.8 ccm N (15°, 762 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. N 19.2. Gef. N 19.5.

Das in analoger Weise entstehende *m*-Chlorphenyl-methylcyanamid,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$ , stellt eine rötliche Krystallmas dar, die durch Lösen in Äther, Ausfällen geringer Verunreinigung

mit Ligroin, Eindunsten und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird. Schmp. 72°.

0.1044 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 762 mm).

$C_8H_7N_2Cl$ . Ber. N 16.82. Gef. N 16.45.

Es wird glatt zum Monomethyl-*m*-chloranilin (Sdp. 235°) verseift, das auf diesem Wege — ganz wie die vielen andren sekundären Amine — weit schneller und in besserer Ausbeute als durch Methylieren von *m*-Chlor-anilin<sup>1)</sup> gewonnen werden kann.

Jod-acetonitril und Dimethyl-*m*-toluidin setzen sich auf dem Wasserbade in wenigen Minuten zu einem dicken, braunen, bald erstarrenden Öl um, aus dem durch Behandlung mit Äther einerseits das bei 177° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche quartäre Jodid,  $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ , anderseits das in Äther lösliche, in verdünnten Säuren unlösliche Methyl-cyanomethyl-*m*-toluidin,  $CH_3.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$ , als gelbes, unter 8 mm bei 158° siedendes Öl isoliert werden kann.

0.0963 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{10}H_{12}N_2$ . Ber. N 17.50. Gef. N 17.87.

Bei der gechlorten Base dauert die Umsetzung mit  $J.CH_2.CN$  etwas länger, und wir haben das Erwärmen auf  $\frac{3}{4}$  Stunden ausgedehnt. Das quartäre Jodid,  $Cl.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ , ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 187°.

0.1418 g Sbst.: 0.1113 g  $AgJ$

$C_9H_{13}NClJ$ . Ber. J 42.69. Gef. J 42.41

während die Cyanomethyl-Verbindung,  $Cl.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$ , auch flüssig ist und unter 9 mm — nicht ganz konstant — bei 175—180° siedet.

0.0811 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1264 g Sbst.: 0.1025 g  $AgCl$ .

$C_9H_9N_2Cl$ . Ber. N 15.51, Cl 19.67.

Gef. » 15.84, » 20.06.

Von den tertiären Diaminen der Diphenylmethan-Reihe mußten, wie eingangs erwähnt, die Verbindungen 8, 9 und 10 neu dargestellt werden: sie wurden, gleich den übrigen unsymmetrisch gebauten, durch 8-stündiges Erwärmen von 2-Dimethylamino-5-methyl-

$CH_3$   
benzylalkohol,  $HO.CH_2.\langle \quad \rangle$  mit Dimethyl-*o*-toluidin (9) und  
 $N(CH_3)_2$

<sup>1)</sup> Stürmer, B. 31, 2531 [1898].

**Dimethyl-m-toluidin (10) resp. von 4-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , mit Dimethyl-m-toluidin (8) bei Gegenwart von Chlorzink erhalten und durch fraktionierte Destillation isoliert.**

Nachdem kürzlich für (2), (5), (6) und (7) nachgewiesen worden ist<sup>1)</sup>, daß die Aminoalkohole in die *para*-Stellung eines aromatischen Amins, falls diese unbesetzt ist, eingreifen, halten wir die Formeln 8, 9 und 10 für recht sicher.

**4.4'-Tetramethyldiamino-5 6'-dimethyl-diphenylmethan (8)** stellt ein gelbes, nicht erstarrendes, unter 10 mm bei 244—246° siedendes Öl dar.

0.1026 g Sbst.: 0.3042 g  $\text{CO}_2$ , 0.0862 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ . Ber. C 80.85, H 9.22.

Gef. > 80.87, > 9.40.

Mit Jodmethyl verbindet es sich schon in der Kälte sehr schnell. Das nach kurzem Stehen ohne Wärmezufuhr gebildete Jodmethylat, welches in Alkohol schwer löslich ist, schmolz bei 232—234° und zeigte bei der Analyse, daß eine fast vollständige Addition an beide Stickstoffatome stattgefunden hat.

0.1733 g Sbst.: 0.1425 g AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ . Ber. J 44.87. Gef. J 44.44.

**4.2'-Tetramethyldiamino-5.5'-dimethyl-diphenylmethan (9)** siedet unter 11 mm bei 218—222°,

0.1684 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 748 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 10.07,

liefert ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 95° und vereinigt sich mit Jodmethyl im Gegensatz zu (8) außerordentlich langsam. Das nach 14-tägigem Stehen isolierte Dijodmethylat krystallisierte aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 195°.

0.1394 g Sbst.: 0.1161 g AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ . Ber. J 44.87. Gef. J 45.00.

**4.2'-Tetramethyldiamino-5.4'-dimethyl-diphenylmethan** siedet unter 12 mm bei 230—235°,

0.1184 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 756 mm)

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 10.23,

und verbindet sich mit Jodmethyl wiederum sehr schnell und energisch zu dem bei 209° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer löslichen Dijodmethylat.

<sup>1)</sup> J. v. Braun, O. Kruber und E. Aust, B. 46, 3056 [1913].

0.1871 g Sbst.: 0.1559 g AgJ.

$C_2H_{32}N_2J_2$ . Ber. J 44.87. Gef. J 45.02.

Zum Studium der Umsetzung mit Bromcyan und mit Jod-acetonitril wählten wir bei den Basen 2 bis 10 die Versuchsbedingungen ähnlich, wie wir sie früher durch Vorversuche bei 1 als besonders günstig ausprobiert hatten<sup>1)</sup>, und hielten sie in allen 9 Fällen vergleichshalber genau inne. Zur Umsetzung mit Bromcyan wurde das Amin auf dem Wasserbade in einem geräumigen Schälchen auf 90° erwärmt, die gleiche Gewichtsmenge Bromcyan auf einmal zugesetzt, ohne Rücksicht auf das Aufschäumen weitere 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann erkalten gelassen und verdünnte Salzsäure zugesetzt. Falls eine Umsetzung überhaupt stattfindet, tritt augenblicklich mit Bromcyan Grün- bis Blaufärbung auf, die Masse erstarrt alsbald und ist in Säuren nur etwa zur Hälfte löslich; findet keine Umsetzung statt, so erfolgt auch keine Färbung, kein Erstarren beim Erkalten, und verdünnte Säure löst fast alles ohne Rückstand. Der in Säuren unlösliche Teil wurde nach gutem Zerreiben abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von etwas Wasser, umkristallisiert.

Was die Umsetzung mit Jod-acetonitril betrifft, so wurde die Base in einem Kölbchen mit der gleichen Gewichtsmenge  $J.CH_2.CN$  übergossen, auf das Wasserbad gestellt und  $\frac{3}{4}$  Stunden erwärmt. Findet eine Umsetzung statt, so wird nach einigen Minuten die zunächst leicht bewegliche braune Flüssigkeit dick und erstarrt meist kurz darauf zu einem Glas; findet keine Umsetzung statt, so bleibt sie leicht beweglich. Löst man dann in (möglichst wenig) heißem Alkohol, gießt in Äther, filtriert nach mehrstündigem Stehen vom Abgeschiedenen (A), und destilliert den Alkohol und Äther ab, so hinterbleibt neben kleinen (leicht mit Wasserdampf zu entfernenden) Mengen Jod-acetonitril, falls die gewöhnliche Umsetzung erfolgt ist, das säure-unlösliche Dicyanomethyl-Derivat des Diamins (a), dessen Menge wie früher bei (1) ca. 30 % der Ausgangsbase beträgt; hat keine Umsetzung stattgefunden, so stellt der Rückstand fast reines, säure-lösliches Ausgangsamin dar. Der Niederschlag A ist im ersten Falle sehr bedeutend und besteht aus dem Cyanomethyl-jodmethyle und dem Dijodmethyle des Diamins. Man löst in heißem Wasser, filtriert von kleinen Mengen beigemengten Dicyanomethyl-Körpers und lässt erkalten, wobei das in kaltem Wasser fast unlösliche Cyanomethyl-jodmethyle (b) sich abscheidet; aus dem Filtrat ist dann durch Eindampfen das Dijodmethyle (c) zu gewinnen. Hat mit Jod-acetonitril keine Umsetzung

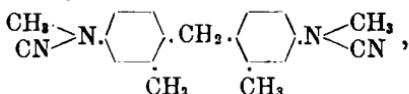
<sup>1)</sup> Vergl. B. 37, 2670 [1904]; 41, 2130 [1908].

stattgefunden, so tritt zwar meist auch ein Niederschlag A auf, er ist aber viel geringer und besteht der Hauptsache nach aus dem Jodhydrat der Ausgangsbase, kommt also durch eine sekundäre Zersetzung des Jod-acetonitrils zustande.

Von den drei Umsetzungsprodukten ist a verhältnismäßig leicht, wenn auch nicht im krystallisierten, so doch analysenreinen Zustand zu gewinnen; auch die Isolierung von c ist einfach, die Verbindungen vom Typus b dagegen zeigen geringe Krystallisationstendenz und wurden meist in Form sehr zäher Öle erhalten: charakteristisch ist für sie aber die ziemlich leichte Löslichkeit in heißem und unlöslich in kaltem Wasser.

Wenn man nun diese Verfahren auf die Basen 2, 4 und 9 anwendet, dann zeigt sich, daß weder mit Bromcyan noch mit Jod-acetonitril eine Reaktion in greifbarem Umfang eintritt. Die mit BrCN behandelten Amine bleiben leichtflüssig und lösen sich bis auf einen ganz geringen Rückstand in verdünnter Säure auf; beim Erwärmen mit Jod-acetonitril findet keine Verdickung statt; säure-unlösliche Cyanomethyl-Verbindungen konnten nicht gefaßt werden.

Von den sterisch auf beiden Seiten unbehinderten Diaminen 3 und 6 ließen sich vom ersteren die sämtlichen Derivate gut krystallisiert fassen. Die Dicyanoverbindung,

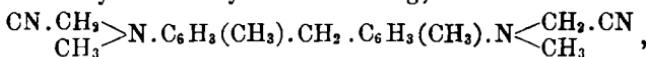


ist in Alkohol schwer löslich und stellt glänzende Blättchen vom Schmp. 130° dar.

0.1058 g Sbst.: 17.5 ccm N (24°, 760 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.46.

Die Di-cyanomethyl-Verbindung,

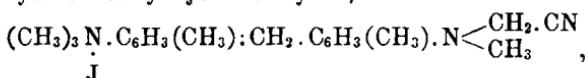


löst sich auch schwer in Alkohol und krystallisiert in schönen Nadeln vom Schmp. 134°.

0.1706 g Sbst.: 25.4 ccm N (20°, 762 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4$ . Ber. N 16.87. Gef. N 16.99.

Das Cyanomethyl-jodmethylethylat,



bleibt zwar zuerst ölig, erstarrt aber schließlich und krystallisiert gut aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 143°.

0.1732 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{21}H_{28}N_3J$ . Ber. N 9.36. Gef. N 9.49.

Das Dijodmethylelat (Schmp. 243°) endlich erwies sich mit einem direkt dargestellten Präparat identisch.

Nicht ganz so günstig wie bei 3 liegen die Verhältnisse bei 6: das Dicyanprodukt ist zwar fest und kann, wenn auch nicht so leicht wie bei 3, in gut krystallisiertem Zustand (Schmp. 125°) gewonnen werden.

0.0957 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}N_4$ . Ber. N 19.31. Gef. N 18.96.

Die Produkte der Umsetzung mit Jod-acetonitril sind aber ölig, und nur das Jodmethylelat (Schmp. 205°) ließ sich fest isolieren.

Von den halbseitig sterisch behinderten Diaminen liegen die Verhältnisse am günstigsten bei 7. Sein Dicyan-Derivat ist in heißem Alkohol noch schwerer löslich als das analoge Derivat von 3 und krystallisiert in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 151°.

0.0900 g Sbst.: 15.8 ccm N (24°, 758 mm).

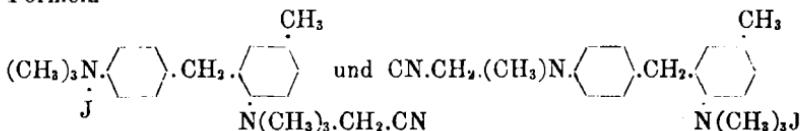
$C_{18}H_{18}N_4$ . Ber. N 19.31. Gef. N 19.54.

Die Di-cyanomethyl-Verbindung stellt in Alkohol schwer lösliche Blättchen vom Schmp. 104° dar.

0.0892 g Sbst.: 14.5 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{20}H_{22}N_4$ . Ber. N 17.61. Gef. N 18.08.

Das Cyanomethyl-jodmethylelat, für welches eine der zwei Formeln



(zwischen denen eine Entscheidung nicht möglich ist) in Frage kommt, ist fest und zeigt den Schmp. 165°.

0.0812 g Sbst.: 7.4 ccm N (27°, 758 mm).

$C_{20}H_{26}N_3J$ . Ber. N 9.66. Gef. N 9.98.

Im Gegensatz hierzu sind bei 5, 8 und 10 die analogen, mit Jod-acetonitril entstehenden Derivate ölig, so daß wir uns mit qualitativer Beobachtung des Reaktionsverlaufs und der Isolierung der nebenbei entstehenden Jodmethylete begnügen mußten; überdies haben wir bei 8 das Di-cyanomethyl-Produkt, welches nicht destillierbar ist, nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und längerem Stehen im Exsiccator analysiert.

0.1353 g Sbst.: 18.8 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{21}H_{24}N_4$ . Ber. N 16.87. Gef. N 16.30.

Günstiger liegen die Verhältnisse für die Umsetzung mit Cyanbromid. Das Dicyanderivat von 5 ist in Alkohol etwas leichter

löslich, wie die analogen Produkte bei 3, 6 und 7, kann aber gut unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 96—97°.

0.1044 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{19}H_{18}N_4$ . Ber. N 19.31. Gef. N 19.12.

Das Dicyanderivat von 8 schmilzt bei 90—91°.

0.1550 g Sbst.: 25 ccm N (18°, 764 mm).

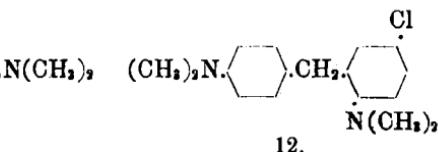
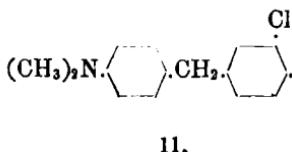
$C_{19}H_{20}N_4$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.64.

Die analoge, sich von 10 ableitende Verbindung endlich zeigte den Schmp. 120°, erweichte aber schon bei ca. 115°.

0.1628 g Sbst.: 25 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{19}H_{20}N_4$ . Ber. N 18.42. Gef. N 18.05.

Qualitativ überzeugten wir uns schließlich, daß 4.4'-Tetramethyl-diamino-5-chlor-diphenylmethan (11) und 4.2'-Tetramethyl-diamino-5'-chlor-diphenylmethan (12) sich an 5 und 7 in ihrem



Verhalten anschließen. Das Dicyanderivat aus 12 zeigte den Schmp. 157°, das Di-cyanmethyl-Produkt 105°, das Cyanomethyl-jod-methylat, für welches, wie bei 7, zwei Formeln in Betracht kommen, schmolz bei 141°.

0.1250 g Sbst.: 9.65 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{19}H_{22}N_3ClJ$ . Ber. N 9.22. Gef. N 8.90.

#### 444. Siegfried Hilpert und J. Paunescu: Über Mangan-carbide und ihre Darstellung durch Erhitzen des Metalls im Methan-Strom.

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

Eine Systematik der Metalcarbide auf chemischer Grundlage ist bisher noch nicht möglich; denn bei einer ganzen Reihe derartiger Verbindungen sind wir über die Konstitution des Moleküls ganz im unklaren, auch wenn die Stabilitätsverhältnisse in physiko-chemischer Hinsicht durchforscht sind. Immerhin kann man sich aus den vorliegenden Angaben der Literatur an der Hand des periodischen Systems eine gewisse Übersicht verschaffen. So stehen alle diejenigen