

0.2038 g Sbst.: 0.1802 g AgBr. Nach weiterem Umkristallisieren:  
0.2006 g Sbst.: 0.1798 g AgBr. — 0.2084 g Sbst.: 0.1896 g AgBr.

$C_{18}H_{12}SBr_2$ . Ber. Br 38.10. Gef. Br 37.63, 38.14, 38.17.

### Einwirkung von Dimethylsulfat.

2 g wurden mit Dimethylsulfat im Überschuß erwärmt, bis alles gelöst war. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten dunkelgrüne krystallinische Massen aus, und zwar 2.5 g. Dieses Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, noch einmal in Dimethylsulfat gelöst, scheidet es sich ebenso wieder aus. Das gleiche Produkt wurde auch erhalten, als der Körper  $C_{18}H_{12}S$  mit Dimethylsulfat 1 Stunde auf  $150^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde und das überschüssige Dimethylsulfat mit absolutem Äther ausgewaschen wurde. Es schmilzt unter Zersetzung und gab folgende Analysenzahlen:

0.1385 g Sbst.: 0.2475 g  $CO_2$ , 0.0469 g  $H_2O$ . — 0.1906 g Sbst.: 0.3210 g  $BaSO_4$ .

$C_{11}H_{10}S_2O_4$ . Ber. C 48.89, H 3.71, S 23.70, O 23.70.  
Gef. • 48.74, • 3.79, • 23.14, —

### 68. J. v. Braun: Über tertäre Amino-benzylalkohole, und ihre Derivate. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

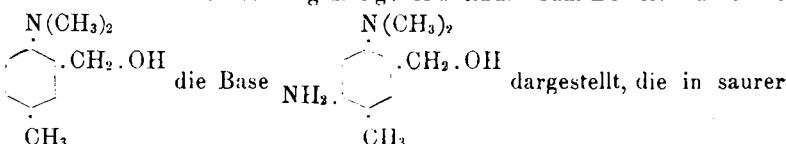
(Eingegangen am 8. März 1916.)

Im Anschluß an die in den drei ersten Mitteilungen<sup>1)</sup> geschilderten Umsetzungen der tertären Aminobenzylalkohole mögen im Folgenden noch einige Seiten ihres Verhaltens Erörterung finden. Abschnitt I berührt die schon früher angeschnittene Frage, weshalb sich diese Verbindungen zu einer Kondensation mit aromatischen Basen in wäßriger saurer Lösung unter Bildung von Diphenylmethan-Derivaten nicht eignen; Abschnitt II hat ihre Oxydation zu dialkylierten Aminobenzoësäuren mit Hilfe von Formaldehyd zum Gegenstand; Abschnitt III endlich befaßt sich mit dem Übergang der aus tertären Aminobenzylalkoholen darstellbaren unsymmetrischen Diphenylmethan-Basen in die zugehörigen unsymmetrischen Benzhydrole.

<sup>1)</sup> B. 45, 2977 [1912]; 46, 5056, 3460 [1913].

I. Nitrierung und Reduktion  
der aus Dimethyl-*o*- und *p*-toluidin darstellbaren tertiären  
Amino-benzylalkohole.

Tertiäre Aminobenzylalkohole vermögen sich nicht beim Erwärmen ihrer sauren Lösungen mit Anilin und anderen aromatischen Basen zu Diphenylmethan-Derivaten zu kondensieren, während beim *o*- und *p*-Aminobenzylalkohol und ihren Monoalkyl-Derivaten die Reaktion leicht erfolgt. Ich habe in der II. Mitteilung dieses Verhaltnisse nicht etwa auf sterische Verhältnisse, sondern auf die Unfähigkeit der tertiären Verbindungen zurückgeführt, in Anhydrokomplexe überzugehen, die allein für die Umsetzung maßgebend sind. Zum Beweis wurde aus

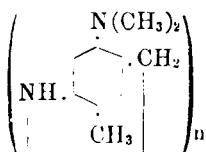


Lösung wahrscheinlich einer Anhydrisierung (zwischen  $\text{NH}_2$  und  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ ) unterliegt und demzufolge leicht mit Anilin, Dimethylanilin usw. reagiert. Mit Rücksicht darauf, daß dieses Diamin in freiem Zustande die intakten Gruppen  $\text{NH}_2$  und  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  enthält und nur bei Gegenwart von Säuren mit einiger Wahrscheinlichkeit sein Übergang in eine Anhydroverbindung nachgewiesen werden konnte, schien es mir wichtig, die Verhältnisse noch etwas zu klären. Dabei fand ich<sup>1)</sup>, daß wenn man die Base mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 120° im Rohr erhitzt, die Elemente des Wassers eliminiert werden und man einen mit Alkali in Flocken ausfallenden, nach dem Trocknen bei 119—121° schmelzenden Stoff erhält, der der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$  entspricht.

0.1236 g Sbst.: 18.85 ecm N (20°, 757 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. N 17.29. Gef. N 17.44,

und ein Gemenge isomerer, offenbar verschieden-molekularer Verbindungen:

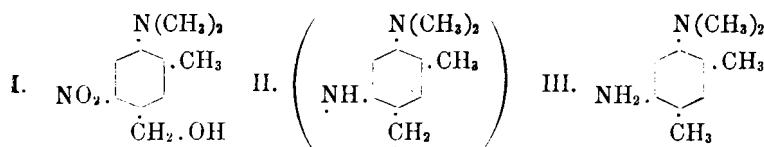


darstellt, die zum Teil leicht in einander übergehen. Beim Extrahieren mit Benzol erhält man einen bei 190—192° schmelzenden Rückstand

<sup>1)</sup> Genauere Angaben über die im Folgenden nur ganz kurz wieder-gegebenen Versuche finden sich in der Inaugural-Dissertation von Erich Aust, Breslau 1914.

(gef. 17.39 N), beim Fällen der Benzollösung mit Petroläther eine flockige, hellbraune, bei 168° schmelzende Anhydroverbindung (gef. 17.62 N), beim Eindunsten des Filtrats endlich ein allmählich fest werdendes Öl, das zunächst bei ca. 100°, dann — in Petroläther ganz unlöslich werdend — bei 140° schmilzt (gef. 17.24 N). Alle diese Anhydroverbindungen geben mit trockner ätherischer Salzsäure — ganz wie der 2-Dimethylamino-4-amino-5-methyl-benzylalkohol — farblose Chlorhydrate, die an feuchter Luft schnell zu rotgelben Ölen zerfließen und sich mit Dimethylanilin quantitativ zum früher beschriebenen Diphenylmethan-Derivat vom Schmp. 92° kondensieren.

Noch genauer ließ sich in der isomeren, dem Dimethyl-*o*-toluidin entsprechenden Reihe zeigen, wie sehr die Kondensationsfähigkeit mit der Anhydroform eines aromatischen Aminoalkohols verknüpft ist. Wird die schon früher beschriebene Nitroverbindung (I.) ganz ent-



sprechend dem *p*-Toluidinderivat mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, so wiederholen sich die von Thiele und Dimroth<sup>1)</sup> beim *p*-Nitrobenzylchlorid beobachteten Erscheinungen: Man erhält mit Alkali eine zinnhaltige organische Base, in der das Zinn sehr fest gebunden ist. Wendet man hingegen Zinnstaub an (auf 5 g Nitroalkohol gelöst in 30 ccm Alkohol, 25 ccm konzentrierte Salzsäure und 20 g Zinkstaub) und erwärmt 1/2 Stunde, so fällt mit carbonatfreier Natronlauge ein Gemisch von *N*-Dimethyl-diamino-xylol (III.) und einem wasserstoffärmeren Stoff C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> als Öl aus. Das Xyolderivat, das seine Entstehung einer zu weitgehenden Reduktion verdankt, kann durch vorsichtiges Abdestillieren im Vakuum, wobei es sich bei 140—170° (11 mm) verflüchtigt, entfernt werden. Der im Kolben verbleibende, beim Erkalten erstarrende Rückstand wird in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und aus Petroläther umkristallisiert. Er schmilzt bei 105—110°,

0.1537 g Sbst.: 0.4156 g CO<sub>2</sub>, 0.1221 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 16.1 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.07, H 8.64, N 17.29,  
Gef. » 73.75, » 8.89, » 17.20,

gibt in ätherischer Lösung ein festes, an der Luft zu einem roten Öl zerfließendes Chlorhydrat, ein bei 200° schmelzendes Pikrat, konden-

<sup>1)</sup> A. 305, 102 [1899].

siert sich nicht mit Aldehyden und wird in Einklang damit mit salpetriger Säure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, die schwach basische Eigenschaften besitzt und bei 172° schmilzt.

0.1054 g Sbst.: 21.2 ccm N (22°, 741.5 mm).

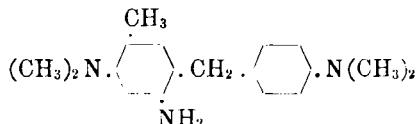
$C_{10}H_{18}N_2O$ . Ber. N 21.99. Gef. N 22.23.

Daß die Molekulargröße dieser Anhydroverbindung, die sich auch bei stundenlangem Erwärmen in saurer Lösung nicht hydratisiert und mit Ammoniak unverändert ausgefällt werden kann, keine sehr große ist, ging von vornherein schon aus ihrer leichten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Petroläther) hervor; in der Tat ergab die direkte Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol, daß die Verbindung im wesentlichen bimolekular ist und daß mit zunehmender Konzentration ihre Tendenz sich stärker zu polymerisieren wächst.

I.	0.2829 g Sbst. in 9.1664 g Benzol	gaben eine Depression von 0.440°.
II.	0.3309      »      »      »	0.504°.
III.	0.3981     »     »     »	0.602°.

( $C_{10}H_{14}N_2$ )<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 324. Gef. I. 358, II. 365, III. 377.

In wäßriger saurer Lösung findet mit aromatischen Aminen sehr leicht Kondensation statt. Mit Dimethylanilin z. B. erhält man das feste, nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 145—146° schmelzende Diphenylmethan-Derivat:



0.1410 g Sbst.: 0.3926 g  $CO_2$ , 0.1119 g  $H_2O$ . — 0.0877 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{18}H_{25}N_3$ . Ber. C 76.33, H 8.83, N 14.85.  
Gef. » 75.95, » 8.88, » 14.75,

mit Anilin ein öliges Produkt, das mit Benzoylchlorid in ein bei 170° schmelzendes Dibenzoylderivat übergeht.

0.0992 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 743 mm).

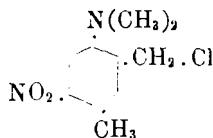
$C_{30}H_{29}O_2N_3$ . Ber. N 9.07. Gef. N 9.55.

Es scheint mir somit keinem Zweifel zu unterliegen, daß die bei Gegenwart von Wasser stattfindende Umsetzung basisch substituierter Benzylalkohole mit aromatischen Verbindungen in einer Anlagerung an den  $>N\text{-CH}_2$ -Komplex besteht und nur bei Anwesenheit dieses Komplexes erfolgen kann. Damit wird auch der früher<sup>1)</sup> an anderen

<sup>1)</sup> J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3952 [1913].

Beobachtungen von mir gezogene Schluß gestützt, daß der Übergang tertärer Aminobenzylaniline in Diphenylmethan-Verbindungen nicht primär in einem Freiwerden tertärer Aminobenzylalkohole bestehen kann.

Im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Versuchen möge noch erwähnt werden, daß während im Nitro-Alkohol I aus Dimethyl-*o*-toluidin die Hydroxylgruppe ebensowenig wie in der nicht nitrierten Ausgangsverbindung durch Chlor ersetzt werden kann, ein solcher Ersatz in der isomeren Verbindung der *p*-Toluidinreihe leicht gelingt, wenn man sie mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure 6 Stunden auf 120° erwärmt. Das gelbe basische Nitrobenzylchlorid:



schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 73°,

0.1607 g Sbst.: 0.1010 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ . Ber. Cl 15.51. Gef. Cl 15.55,

liefert ein bei 172° schmelzendes Chlorhydrat und verliert sein Chlor ungemein leicht durch Hydrolyse, so daß seine synthetischen Verwendungen, denen ich anfangs größere Hoffnungen entgegengebracht habe, leider ziemlich gering bleiben dürften. So z. B. wurde durch Vorversuche festgestellt, daß die für das *p*-Nitrobenzylchlorid charakteristische Umwandlung durch Alkali in ein Stilbenderivat nicht erzwungen werden kann. Auf der anderen Seite wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß — abgesehen von primären und sekundären Basen — auch mit dem tertiären Pyridin eine Umsetzung unter Chlorwasserstoff-Austritt erfolgt. Die Aufklärung der Natur des Kondensationsproduktes, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 167° schmilzt, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

0.0850 g Sbst.: 0.2049 g  $CO_2$ , 0.0486 g  $H_2O$ . — 0.0799 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{15}H_{17}N_3O_2$ . Ber. C 66.42, H 6.27, N 15.50.  
Gef. > 65.75, > 6.40, > 15.70,

## II. Oxydation tertärer Amino-benzylalkohole mit Formaldehyd.

Bei längerem Erwärmen des Dimethyl-*p*-toluidins und ähnlicher tertärer Basen in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Formaldehyd

findet, wie früher kurz erwähnt wurde<sup>1)</sup>, eine Oxydation statt, und die Flüssigkeit enthält dann Chlorhydrate tertärer Aminosäuren, die in der seinerzeit beschriebenen Weise isoliert werden können. Diese salzsäuren Salze zeichnen sich durch Hygroskopizität aus, so daß sehr sorgfältiges Trocknen notwendig ist, um konstante Schmelzpunkte zu erhalten. Der früher zu 189° angegebene Schmelzpunkt des Chlorhydrats der Säure aus Dimethyl-*p*-toluidin ließ sich auf 202°, der Schmelzpunkt des analogen Produktes aus *p*-Chlor-dimethylanilin auf 204° (früher 173°) bringen. Die Analyse dieses letzteren Salzes, von dem nur eine Stickstoffbestimmung vorlag, ergab:

0.1944 g Sbst.: 0.3242 g CO<sub>2</sub>, 0.0895 g H<sub>2</sub>O. — 0.1602 g Sbst.: 0.0954 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 45.76, H 4.70, Cl 15.03.

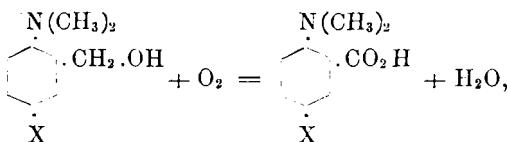
Gef. » 45.48, » 5.15, » 14.73.

Das Chlorhydrat der Säure aus *p*-Brom-dimethylanilin endlich zerfließt an der Luft so schnell, daß zur Analyse das zugehörige, bei 215° schmelzende Platinsalz verwendet wurde.

0.1679 g Sbst.: 0.0366 g Pt.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 21.74. Gef. Pt 21.80.

Daß diese Salze tatsächlich neben der intakten Dimethylamino-gruppe und den übrigen Substituenten der Ausgangsbase die durch Oxydation der CH<sub>2</sub>.OH-Gruppe entstandene Carboxylgruppe tragen, läßt sich sehr leicht zeigen, wenn man sie mit Kalk erhitzt: sie bilden dabei leicht Dimethyl-*p*-toluidin, Dimethylamino-*p*-chlor- und -*p*-brom-benzol zurück, die sich durch ihre Salze identifizieren lassen. Das Hauptinteresse bot natürlich die Frage, wie wohl in allen diesen Fällen die Oxydation zustande kommt. Bei der Untersuchung dieser Frage konnte leicht festgestellt werden<sup>2)</sup>, daß es nicht der Luftsauerstoff ist, der die zwei Wasserstoffatome der primären Alkoholgruppe oxydiert:



sondern daß der Formaldehyd selber das oxydierende Agens darstellt: die Umwandlung des fertigen Alkohols in die Säure verläuft im selben Umfang wie an der Luft auch im Bombenrohr, wenn seine mit überschüssigem Aldehyd versetzte salzsäure Lösung unter völligem Ausschluß von Luft in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre erhitzt wird; und

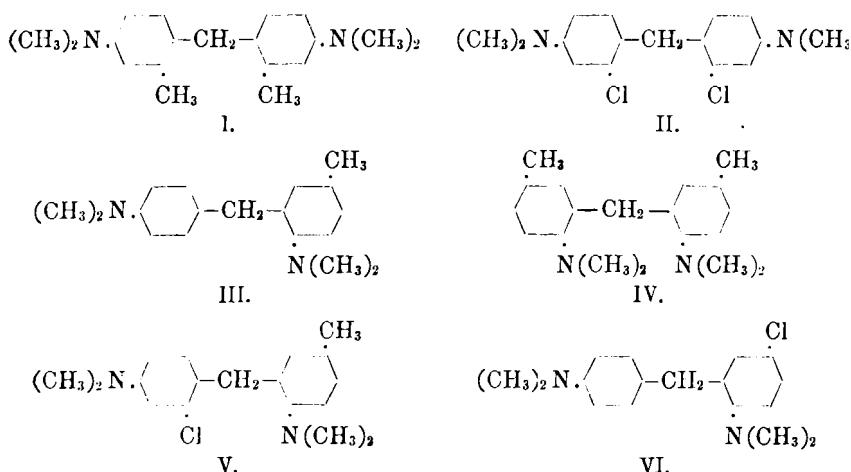
<sup>1)</sup> B. 45, 2981 [1912]; 46, 3466 [1913].

<sup>2)</sup> Vergl. das Nähere in der erwähnten Dissertation von E. Aust.

zwar beträgt die Ausbeute bei 8-tägigem Erhitzen auf 100° und Anwendung von 6 Molekülen CH<sub>2</sub>O etwas über 80 %. Daß eine primäre Alkoholgruppe in dieser Weise vom Formaldehyd oxydiert werden kann, ist meines Wissens bisher nie beobachtet worden. Daß eine sekundäre Alkoholgruppe einer solchen Oxydation anheimfallen kann, stellte bald nach Abschluß dieser (im Sommer 1913 ausgeführten) Versuche Heß bei seinen Arbeiten in der Hygrinreihe<sup>1)</sup> fest.

### III. Unsymmetrisch substituierte basische Benzhydrole.

Die Methylen-Brücke im 2,2'-Dimethyl-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan (I.) wird, wie ich kürzlich<sup>2)</sup> gezeigt habe, durch die benachbarten Methylgruppen so vor der Oxydation geschützt, daß mit Bleisuperoxyd nur eine minimale Bildung des zugehörigen Hydrols eintritt. Treten an Stelle der Methylreste Chloratome ein (II.), so stören sie die Oxydation viel weniger<sup>3)</sup>.



Die durch die Synthese der tertiären Aminobenzylalkohole zugänglich gewordenen Diphenylmethan-Derivate mit zu CH<sub>2</sub> *orthoständigen* N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen gaben die Möglichkeit, den sterischen Einfluß auch dieser Gruppen festzustellen. Er ist, wie zu erwarten war, sehr groß und entspricht wohl dem der Methylgruppen, denn von den vier untersuchten Verbindungen III, IV, V und VI blieben IV und V beim Behandeln mit Bleisuperoxyd unter den für die Synthese des Michlerschen Hydrols üblichen Bedingungen unverändert, während

<sup>1)</sup> B. 47, 4104 [1914].

<sup>2)</sup> B. 46, 3464 [1913].

<sup>3)</sup> l. c.

nur III und VI einer Oxydation zu den Hydrolen anheimfallen, die sich allerdings leicht weiter in charakteristischer Weise verändern.

Das 2.4'-Tetramethyldiamino-5-methyl-6'-chlor-diphenylmethan gewinnt man aus 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol und *m*-Chlormethylanilin durch 7-stündiges Erwärmen mit Chlorzink auf 140°. Das Rohprodukt (60 % Ausbeute) siedet nach einem kleinen Vorlauf unter 10 mm bei 228—244° und enthält etwas zu wenig Chlor. Annähernd rein erweist sich die bei 228—230° siedende Hauptfraktion.

0.2474 g Sbst.: 0.0894 g AgCl.

$C_{18}H_{22}N_2Cl$ . Ber. Cl 11.73. Gef. Cl 11.12.

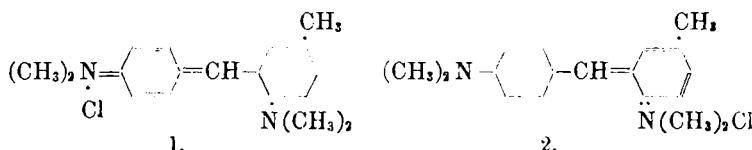
Mit Bleisuperoxyd in Gegenwart von Essigsäure zeigt es ebenso wie die Base IV keine Spur von Blauviolettfärbung und kann unverändert zurückgewonnen werden. Eine Färbung tritt dagegen in ganz normaler Weise bei Base III auf. Beim Alkalischmachen erhält man eine dunkelviolette, halbfeste Fällung, die sich im Gegensatz zum Michlerschen Hydrol sehr leicht in Alkohol löst, und nur so gereinigt werden kann, daß man sie in Äther aufnimmt, den allergrößten Teil des Lösungsmittels abdestilliert, längere Zeit in der Kälte stehen läßt, die etwas ölige Masse scharf absaugt, mehrere Male mit ganz kleinen Mengen Äther verreibt und schließlich aus Äther umkristallisiert. Man erhält so das Hydrol völlig farblos vom Schmp. 85°. Die Ausbeute lässt sich bei einiger Übung auf 65 % der Theorie bringen, doch stellt die ganze Darstellung eine ziemlich diffizile Operation dar.

0.1472 g Sbst.: 0.4089 g  $CO_2$ , 0.1104 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{24}ON_2$ . Ber. C 76.05, H 8.45.

Gef. » 75.76, » 8.49.

Die Farberscheinungen, die das neue Hydrol mit Alkohol, mit Essigsäure, mit wenig Salzsäure gibt, sind von denen des Michlerschen Hydrols nicht zu unterscheiden. Man wäre zunächst geneigt, daraus zu schließen, daß das Methan-Hydroxyl mit der *p*-Dimethylaminogruppe in Beziehung tritt (1.), indessen spricht das weitere



Verhalten der sauren Lösungen mehr für die Formulierung 2. Während das Michlersche Hydrol sehr beständig ist und erst nach mehrtagigem Erwärmen der sauren Lösung in *p*-Dimethylamino-benzaldehyd,  $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2O$ , und Dimethylanilin,  $C_6H_5.N(CH_3)_2$ , ge-

spalten wird<sup>1)</sup>), verändern sich die Lösungen des neuen Hydrols sehr schnell; schon nach 2 Stunden sind nur noch Spuren in unveränderter Form vorhanden, und wenn man alkalisch macht, erhält man eine Base, der keine wägbaren Mengen Wasserdampf-flüchtiger Bestandteile beigegeben sind, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren lässt, bei  $89^{\circ}$  schmilzt und die Zusammensetzung  $C_{17}H_{22}N_2$  besitzt.

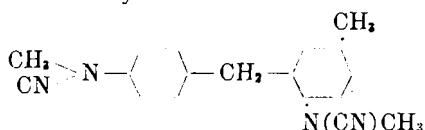
0.1204 g Sbst.: 0.3540 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O. — 0.1266 g Sbst.: 0.3726 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. — 0.1355 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{17}H_{22}N_3$ . Ber. C 80.32, H 8.66, N 11.02.

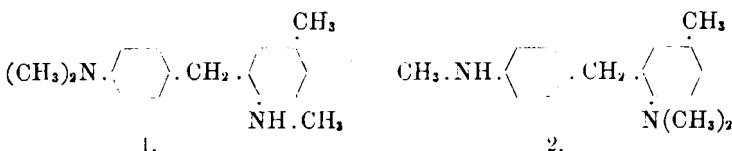
Gef. » 80.19, 80.26, » 8.68, 8.92, » 10.7.

Mol.-Gew. Ber. 254. Gef. 250, 251, 254.

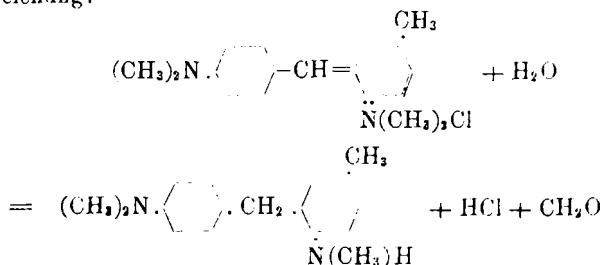
Die neue Verbindung, die sich vom Ausgangsdiamin durch Ersatz von  $\text{CH}_2$  durch H unterscheidet, enthält das Kohlenstoffgerüst dieses letzteren, da sie durch Bromcyan unter energischer Reaktion in das früher beschriebene Dicyanderivat:



vom Schmp. 151° verwandelt wird; sie ist tertiar-sekundärer Natur, da sie mit salpetriger Säure ein säurelösliches — sehr schlecht krystallisierendes — Nitrosoderivat liefert, und es dürfte ihr von den zwei möglichen Formeln:

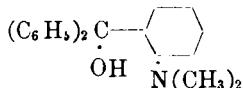


die Formel 1 zukommen, da sie sich nur ganz außerordentlich träge (zu einem gleich der Nitrosoverbindung sehr schlecht krystallisierenden Acetyl derivat) acetylieren lässt. Es findet also vermutlich im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Weil, B. 27, 3316 [1894].

eine ähnliche Abspaltung von Formaldehyd statt, wie sie vor 11 Jahren Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> beim *o*-Dimethylamino-triphenylcarbinol:



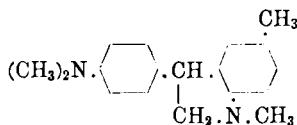
— allerdings nur in Berührung mit konzentrierter Salzsäure — festgestellt haben, während eine analoge Entmethylierung *para*-ständiger Dimethylaminogruppen, die durch neuere Versuche von Nölling und Saas<sup>2)</sup> wahrscheinlich geworden ist, nur in geringem Grade stattzufinden scheint. So wahrscheinlich es demnach erscheint, daß in den Salzen des neuen Hydrols die *ortho*- und nicht die *para*-chinoide Form vorliegt, so bemerkenswert ist die außerordentliche Übereinstimmung in der Farbe mit den *para*-chinoid gebauten Salzen des Michlerschen Hydrols<sup>3)</sup>.

Wird 2,4'-Tetramethyldiamino-5-chlor-diphenylmethan (VI.) mit Bleisuperoxyd behandelt, so erhält man aus der sich violett färbenden Lösung mit Alkali eine Fällung, die bei der Herausarbeitung des reinen Hydrols noch größere Schwierigkeiten wie die methylierte Verbindung (III.) bot. In Anbetracht der Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des ganz reinen Ausgangsmaterials verknüpft ist<sup>4)</sup>, habe ich mich begnügt, mit verdünnter Säure bis zum Verschwinden der Hydrolfärbung zu erwärmen und mit Alkali die trimethylierte Diphenyl-

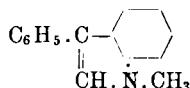
<sup>1)</sup> B. 38, 3191 [1905].

<sup>2)</sup> B. 46, 952 [1913]; A. 372, 115 [1909].

<sup>3)</sup> Die Abspaltung von Formaldehyd führt vermutlich über das Zwischenglied:



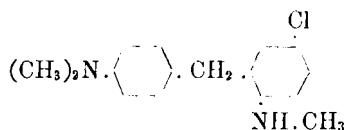
hinweg. Ich habe mich deshalb bemüht, das 1-Methyl-3-phenyl-indol:



zu hydrieren, um zu sehen, ob das Dihydroderivat durch Säuren unter Herausnahme von  $-\text{CH}_2-$  in Form von  $\text{CH}_2\text{O}$  eine Ringsprengung erleidet. Überraschenderweise zeigte sich, daß das 3-Phenylderivat im Gegensatz zur 2-Phenylverbindung auch bei energischster Behandlung mit Reduktionsmitteln intakt bleibt.

<sup>4)</sup> B. 46, 3467 [1913].

methanbase auszufällen. Sie läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, schmilzt dann bei 150° und besitzt wohl die Konstitution:



0.1261 g Sbst.: 0.3236 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 69.94, H 6.92.

Gef. » 69.99, » 7.19.

## 69. H. Kiliani: Über Digitalis-Samen-Glykoside und deren Spaltungsprodukte.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Februar 1916.)

Für die Verarbeitung des Digitalinum germanicum auf Digitonin usw. habe ich ein neues, einfacheres Verfahren ausfindig gemacht; hierbei ergaben sich als wesentliche Nebenresultate 1. die Krystallisierbarkeit des früher nur amorph erhaltenen Gitonins und 2. das Vorliegen eines neuen Glykosides im rohen Digitonin. Die Digitogensäure, das erste Oxydationsprodukt des Digitogenins, wurde (nach Ausarbeitung einer neuen Reinigungsmethode) in ihren Methyl- und Äthylester verwandelt, aus deren Analyse gefolgt werden muß, daß die Esterbildung auffälligerweise mit der Abspaltung von einem weiteren Molekül Wasser verknüpft ist; außerdem konnte die Digitogensäure zu einer Säure mit nur mehr 16 C abgebaut werden, und endlich wurden die bei der Hydrolyse des Digitonins entstehenden Zucker genauer untersucht, wobei sich unerwartete Dinge ergaben. Über alle einschlägigen Beobachtungen soll im Folgenden berichtet werden.

**Verarbeitung des Digitalinum germanicum auf Digitonin, Gitonin (sowie auf ein neues Glykosid) und auf Digitalinum verum.**

Zu diesem Zwecke habe ich früher das Dig. germanic. in 95-proz. alkoholischer Lösung der fraktionierten Fällung durch Äther unterworfen, aus dem Niederschlage durch entsprechende Behandlung mit 85-proz. Alkohol das krystallisierte Digitonin, aus der alkoholisch-ätherischen Lösung dagegen nach bestimmter Vorschrift das Digitalinum