

Mit Goldchloridlösung liefert die Verbindung ein schwer lösliches Goldsalz in langen gelben Nadeln.

Das Pikrat krystallisiert aus wenig lauem Wasser in derben, schräg abgeschnittenen, goldgelben Prismen, welche ihr Krystallwasser auf dem Wasserbade unter Schmelzung abgeben, um dann wieder fest zu werden.

114.4 mg Sbst.: 69.4 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. S 8.56. Gef. S 8.33.

Der Körper schmilzt wasserfrei nach starkem Sintern bei 160—161° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 164° klar wird.

Das Oxalat fällt durch Alkohol in farblosen Nadeln aus (Schmp. 181—182° unter Schäumen), die in Wasser sehr leicht löslich sind.

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 17.60. Gef. S 17.21.

β-Aminopropyl-äthyl-sulfid, CH<sub>3</sub>.CH(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, läßt sich in derselben Weise, wie die vorbeschriebenen Methyl-Verbindungen gewinnen, und zwar wurden 3 g Base, welche bei 756 mm zwischen 170—171° übergingen, aus 11 g β-Propylmercapto-phthalimid erhalten.

259.2 mg Sbst. erforderten zur Neutralisation 21.73 ccm  $\frac{N}{10}$ -HCl. Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NS: 21.63 ccm  $\frac{N}{10}$ -HCl.

Das Amin erinnert in seinem Verhalten außerordentlich an die homologe Methyl-Verbindung, auch am Geruch von ihm nicht zu unterscheiden.

Das Pikrat bildet Nadeln, die auf dem Wasserbade unter Abgabe von Krystallwasser schmelzen, um dann wieder fest zu werden. Die getrockneten Krystalle sintern stark von ca. 127° ab, sind bei 131—132° geschmolzen, bei 133° wird die Schmelze klar.

121.9 mg Sbst.: 79.3 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. S 9.20. Gef. S 8.93.

## 106. J. v. Braun: Zur Kenntnis der sterischen Hinderung bei tertiären aromatischen Aminen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. April 1916.)

Der Entdeckung der tertiären Amino-benzylalkohole hat mir unlängst<sup>1)</sup> die Möglichkeit gegeben, eine ganz neuartige Erscheinung auf dem Gebiet der sterischen Hinderung festzustellen: bei unsymmetrisch gebauten basischen Diphenylmethan-Derivaten, die mit Hilfe der tertiären Amino-benzylalkohole zugänglich geworden sind, kommen

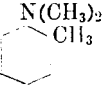
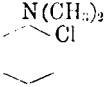
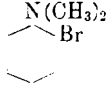
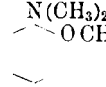
<sup>1)</sup> J. v. Braun und O. Krüger, B. 46, 3470 [1913].

Erscheinungen der sterischen Hinderung in einer Hälfte des Moleküls am Stickstoff nicht zustande, wenn in der anderen Hälfte die Bedingungen für eine sterische Hinderung am N fehlen.

Eine weitere Reihe von Erscheinungen aus dem Gebiet der sterischen Hinderung konnte ich bei den tertiären Amino-benzylalkoholen selber und den ihnen zugrunde liegenden tertiären aromatischen Basen feststellen: sie sind zum Teil nicht weniger überraschend, wie die in der I. Mitteilung geschilderten Tatsachen.

Verbindungen vom Typus des Dimethyl-*o*-toluidins zeichnen sich, wie man aus den Arbeiten namentlich von Weinberg<sup>1)</sup>, Gnehm und Bluhmer<sup>2)</sup>, Friedländer<sup>3)</sup> weiß, in chemischer Hinsicht erstens durch die Trägheit aus, mit welcher Additionen am Stickstoff verlaufen, und zweitens durch die Unbeweglichkeit des zum Stickstoff *para*-ständigen Wasserstoff-Atoms aus, die sie an der Umsetzung mit salpetriger Säure und den meisten Diazoverbindungen hindert; in Verbindung damit scheint die physikalische Erscheinung zu stehen, daß ihre Siedepunkte tiefer als die Siedepunkte der zugehörigen sekundären und primären Basen liegen.

Gegen Formaldehyd sind ihre *para*-ständigen Wasserstoff-Atome auch recht widerstandsfähig, da man aber hier — anders als bei der Einwirkung von salpetriger Säure und von Diazoverbindungen — die Möglichkeit hat, die Reaktion bei höherer Temperatur und längere Zeit hindurch verlaufen zu lassen, so läßt sie sich allmählich erzwingen und ihr Betrag in seiner Abhängigkeit vom *ortho*-Substituenten zum Stickstoff messen. Er ist sehr verschieden, wie die folgende Zusammenstellung der prozentuellen Mengen zeigt, die bei 100-stündiger Einwirkung von 10 Molekülen Formaldehyd bei Wasserbad-Temperatur auf vier verschiedene *ortho*-substituierte Dimethylaniline gebildet werden:

				
Einwirkung von CH <sub>2</sub> O	6% <sup>4)</sup>	36% <sup>5)</sup>	45%	60%
Malachitgrün-Reaktion.	negativ	negativ	spurenweise	deutlich
Addition von JCH <sub>3</sub>	7.6%	15.6%	16%	∞
Oxydation von CH <sub>2</sub> .OH	5%	16%	36%	>36%

Qualitativ stimmt mit diesem Resultat auch die Kondensation mit Benzaldehyd überein, bei der eine Isolierung der in minimaler Menge entstehenden Produkte zwar nicht möglich war, die sich aber

<sup>1)</sup> B. 25, 2610 [1892].    <sup>2)</sup> A. 304, 87 [1898].    <sup>3)</sup> M. 19, 627 [1898].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 45, 2989 [1912].

<sup>5)</sup> B. 46, 3469 [1913].

gut so verfolgen ließ, daß bei einem gleich langen Erwärmen gleicher Mengen der vier Basen mit Benzaldehyd und Chlorzink und Oxydation mit gleichen Mengen Chloranil die Intensität der entstehenden Malachitgrünfärbung verglichen wurde: sie nimmt im selben Sinne wie die mit Formaldehyd umgesetzten Mengen zu.

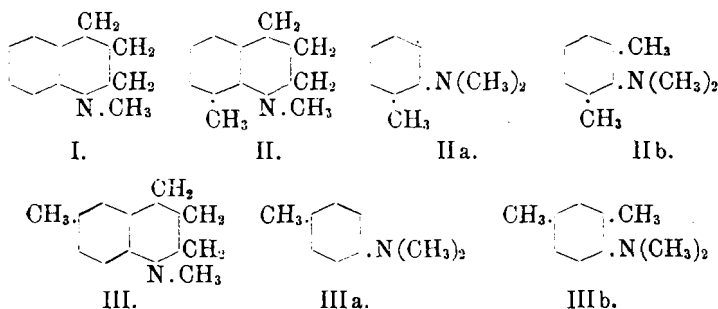
Im selben Sinne weisen eine Zunahme noch zwei weitere Umsetzungen auf: die Addition am Stickstoff, die durch Bestimmung der bei 120-stündiger Einwirkung gleicher Mengen Jodmethyl bei Zimmertemperatur gebildeten Jodmethylate gemessen wurde<sup>1)</sup>, und die Oxydation der durch Formaldehyd in *para*-Stellung zum N eingeführten  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe zu Carboxyl. Der Verlauf der ersten Reaktion, von der man bisher nur allgemein wußte, daß sie eine sehr träge ist, zeigt Abstufungen, die den bei der Einführung von  $\text{CH}_2\text{OH}$  beobachteten nicht unähnlich sind, und legt den Gedanken nahe, daß auch die Einwirkung von Formaldehyd, gleich z. B. der Bromierung<sup>2)</sup>, bei tertiären aromatischen Basen primär am Stickstoff einsetzt; es läßt sich aber zurzeit für den Mechanismus dieser Substitution noch kein einigermaßen plausibles Bild entwickeln. Viel unerklärlicher ist die Oxydation des primären Alkoholkomplexes  $\text{CH}_2\text{OH}$ , die, wie ich kürzlich geschildert habe<sup>3)</sup>, in eigenartiger Weise unter dem Einfluß überschüssigen Formaldehyds erfolgt, und von der man auf den ersten Blick annehmen sollte, daß sie bei der extranuclearen Lage der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe durch einen *ortho*-Substituenten zum Stickstoff nicht beeinflußt wird. Wenn sich trotzdem eine solche Beeinflussung zeigt, so ist das nur ein erneutes Beispiel dafür, daß unsere heutigen Valenz-Strukturformeln nur in sehr unvollständiger Weise das Spiel der Kräfte in einem Molekül wiedergeben und insbesondere über die Aufeinanderwirkung nicht direkt mit einander verknüpfter Gruppen nichts aussagen. Daß in tertiären Amino-benzylalkoholen die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen zu einander in irgend welcher näheren Beziehung stehen, dafür spricht die auffallend gelbe Farbe dieser Verbindungen, die bei einem gesonderten Auftreten der beiden Komplexe niemals beobachtet wird.

<sup>1)</sup> Kurz vor Ausbruch des Krieges hat Hr. Dr. J. Hirniak auf meine Veranlassung begonnen, die Addition von Jodmethyl und anderer Halogenalkylverbindungen exakt zu messen und namentlich, was uns besonders wichtig erschien, die Temperaturkoeffizienten dieser Additionen genau zu verfolgen. Die Arbeit mußte damals leider ganz in ihren Anfängen abgebrochen werden.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. B. **40**, 4260 [1907]; **41**, 2100 [1908].

<sup>3)</sup> B. **49**, 691 [1916].

Bekanntlich stellt sich das Kairolin (I.) in Bezug auf die Reaktionsfähigkeit seines zum Stickstoff *para*-ständigen Wasserstoffatoms dem Dimethylanilin ganz zur Seite: für die Nitrosierung ist dies längst bekannt, für die Einwirkung von Formaldehyd habe ich es kürzlich gemeinsam mit E. Aust<sup>1)</sup> gezeigt. Daraus läge es nahe den Schluß zu ziehen, daß die cyclische Bindung der Trimethylenkette ungemein viel schwächer sterisch hindernd als ein freischwebender *ortho*-Substituent wirkt, daß also das *o*- und *p*-methylierte Kairolin (II. und III.) sich in ihrem Verhalten nicht den dimethylierten Xylidinen IIb und IIIb, sondern den Toluidinen IIa und IIIa nähern müßten:



Überraschenderweise ergab die Untersuchung, daß die Verhältnisse noch ganz anders liegen. Wie die folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt, hat die Einführung des hydrierten Chinolinringes eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Stickstoff- und des dazu *para*-resp. *ortho*-ständigen Wasserstoffatoms zur Folge, so daß II noch viel reaktionsfähiger wie IIa, III noch viel reaktionsfähiger wie IIIa ist, und ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch, wenn man *p*-Chlor-kairolin und *p*-Chlor-dimethylanilin mit einander vergleicht.

Addition von JCH <sub>3</sub>	7.6%	21%	—	—
Einwirkung v. CH <sub>2</sub> O	6% <sup>2)</sup>	40% <sup>2)</sup>	45% <sup>3)</sup>	100% <sup>3)</sup>
Malachitgrün-Reaktion	negativ	deutlich	negativ	sehr deutlich

Es ist zurzeit kaum möglich, sich Rechenschaft darüber zu geben, worauf dieser Einfluß der cyclischen Bindung eines an N gebundenen Alkyls zurückzuführen ist. Es zeigt sich jedenfalls, daß die seiner-

<sup>1)</sup> B. 49, 501 [1916].    <sup>2)</sup> 10 Moleküle CH<sub>2</sub>O, 100 Stunden lang.

<sup>3)</sup> 10 Moleküle CH<sub>2</sub>O, 22 Stunden lang.

zeit von Bamberger betonte vollständige Analogie eines tertiären hydrierten Chinolins und eines tertiären offenen aromatischenamins bis zum gewissen Grade hinfällig wird, und daß die Angliederung eines hydrierten Chinolinringes die Lagerung der Atome und der Spannungsverhältnisse im Benzolkern in einer Weise beeinflußt, die unsere Formeln auch nicht andeutungsweise wiedergeben.

#### Experimentelles.

Die Bildung der tertiären Aminobenzylalkohole aus Dimethyl-*o*-toluidin und Dimethyl-*o*-chloranilin ist bereits in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> beschrieben worden. Wird *o*-Brom-dimethylanilin, das nach A u w e r s<sup>2)</sup> bequem aus *o*-Brom-anilin und zwar, wie wir fanden, mit einer Ausbeute von 55% dargestellt werden kann, in derselben Weise mit Formaldehyd und Salzsäure behandelt, so erhält man beim Fraktionieren des mit Alkali in Freiheit gesetzten Reaktionsprodukts unter 20 mm bei 116—122° unveränderte Ausgangsbasis in einer nur 55% betragenden Menge zurück; von den umgesetzten 45 Prozent destillieren 30% im wesentlichen bei 186—194° als ziemlich reiner 4-Dimethyl-amino-5-brom-benzylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , über, während 15% als die entsprechende Carbonsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in Alkali gelöst bleiben. Beim nochmaligen Fraktionieren verflüchtigt sich der neue Alkohol, nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassend, bei 190—192° als gelbe, auch beim längeren Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit.

0.1552 g Subst.: 0.2663 g  $\text{CO}_2$ , 0.0777 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0539 g Br.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ONBr}$ . Ber. C 46.95, H 5.22, Br 34.78.

Gef. » 46.80, » 5.60, » 34.73.

Das Platinsalz scheidet sich allmählich in gelben Krystallen ab und schmilzt bei 160°; das Pikrat läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und zeigt dann den Schmp. 175°.

0.1139 g Subst.: 12.9 ccm N (24°, 752 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_4\text{Br}$ . Ber. N 12.20. Gef. N 12.50.

Zur Darstellung des reinen Dimethyl-*o*-anisidins,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , wurde *o*-Anisidin durch Behandlung mit etwas mehr wie 2 Mol. NaOH und 3 Mol.  $\text{JCH}_3$  in das quartäre, sich schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildende Jodid  $\text{J} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  übergeführt, dieses durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt (es schmilzt dann unter Verflüchtigung bei 242°), mit Silberoxyd behandelt und destilliert: das Dimethyl-anisidin entsteht so in fast quantitativer Ausbeute und völlig rein. Die Behandlung mit Formaldehyd führt unter

<sup>1)</sup> B. 45, 2989 [1912]; 46, 3469 [1913].    <sup>2)</sup> B. 40, 2530 [1907].

Gelbfärbung der Flüssigkeit zu denselben Produkten wie bei der gebromten Base: 40% bleiben unangegriffen und können rein wiedergewonnen werden, etwas weniger wie 40% gehen in den Benzylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , über, etwas über 20% bleiben als Carbonsäure im Alkali gelöst.

Der 4-Dimethylamino-5-methoxy-benzylalkohol siedet unter 17 mm fast der ganzen Menge nach bei  $173-175^\circ$  und ist wie alle Vertreter dieser Körperklasse gelb gefärbt.

0.1266 g Sbst.: 0.3075 g  $\text{CO}_2$ , 0.1020 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 66.3, H 8.28.

Gef. » 66.1, » 8.64.

Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat krystallisiert in schönen rotgelben Nadeln vom Schmp.  $154^\circ$ , das Platinsalz ist in Wasser leicht löslich, das sich schnell bildende Jodmethylat löst sich in Alkohol im Gegensatz zum Jodmethylat des Dimethyl-*o*-anisidins ziemlich leicht. Es schmilzt bei  $155-156^\circ$ .

0.1087 g Sbst.: 0.0797 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NJ}$ . Ber. J 39.35. Gef. J 39.40.

Wenn man die vier dem Dimethyl-*o*-toluidin, *o*-Chlor-, *o*-Brom-anilin und *o*-Anisidin entsprechenden Alkohole mit der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure und der dreifachen Menge 38 proz. Formaldehydlösung 8 Tage lang auf dem Wasserbad erwärmt, alkalisch macht und das abgeschiedene Öl mit Äther auszieht, so kann man an unveränderter Benzylalkohol-Base bei dem Toluidinderivat 95%, bei der Chlorverbindung nicht ganz 85%, bei der Bromverbindung 64% und endlich bei dem Anisidinalkohol etwa 61—63% zurückgewinnen.

Die fehlenden 5, 16, 36 und 38% sind in den gelbgefärbten alkalischen Flüssigkeiten in Form von Alkalisalzen der zugehörigen Carbonsäuren enthalten und können in Form von Chlorhydraten dieser Säuren durch Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen mit absolutem Alkohol und nochmaliges Eindampfen unter Zusatz von etwas wässriger Salzsäure <sup>1)</sup> gewonnen werden. Alle diese Chlorhydrate sind noch bedeutend viel zerfließlicher, wie die kürzlich <sup>2)</sup> beschriebenen Verbindungen mit zu  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ortho-ständigem  $\text{CO}_2\text{H}$

$$\left( \text{z. B. } (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH}_3 \right) \left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right)$$

(die sich aus den zugehörigen Alkoholen unter den soeben erwähnten Bedingungen mit einer Durchschnittsausbeute von 80% bilden), so daß sie nur in öligor Form gefaßt werden konnten. Von der Chlorverbindung stellte ich, indem ich auf

<sup>1)</sup> Zur Verseifung etwa gebildeter Esterkomplexe.

<sup>2)</sup> B. 49, 691 [1916].

die nähere Untersuchung der übrigen einstweilen verzichtete, das Platindoppelsalz her, das goldgelb gefärbt ist und bei 190° schmilzt.

0.0834 g Sbst.: 0.0200 g Pt.

$C_{18}H_{22}O_4N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 24.28. Gef. Pt 23.98.

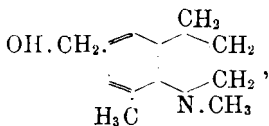
Um die Reaktionsfähigkeit der vier *ortho*-substituierten Dimethylaniline dem Benzaldehyd gegenüber vergleichen zu können, verfuhr ich in der Weise, daß je 0.2 g jeder Base mit je 0.2 g Aldehyd und 0.2 g Chlorzink versetzt, 10 Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt, mit 8 ccm Alkohol versetzt, aufgeköcht und mit 2 ccm einer heißgesättigten alkoholischen Chloranillösung vermischt wurden. In derselben Weise wurde auch beim Vergleich der methylierten Kairoline mit den Dimethyltoluidinen verfahren, wobei die in der Einleitung bereits angeführten Farberscheinungen beobachtet wurden.

Um den Einfluß des *ortho*-Substituenten auf die Halogenalkyladdition zu verfolgen, wurde je 1 g Dimethyl-*o*-toluidin, -chlor- und -bromanilin mit je 1 g Jodmethyl vermischt (wobei keine Erwärmung erfolgt), 120 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann die halbfeste Masse mit Äther zerrieben, abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Die Ausbeuten bei den drei Basen betrugen (und zwar gut übereinstimmend in je 6 Parallelversuchen) 0.155 g, 0.3 g und 0.274 g, was der in der Einleitung erwähnten Umsetzung von 7.5 %, 15 % und 16 % entspricht. Die Schmelzpunkte der drei Jodmethyle liegen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 209°, 152° und 159°. Die Anisidinbase läßt sich zu einem zahlenmäßigen Vergleich unter diesen Bedingungen nicht heranziehen: sie reagiert mit Jodmethyl in unverdünntem Zustande so viel energischer, daß sich die Mischung erwärmt, dadurch wird der Vereinigung Vorschub geleistet und die Reaktion kommt bedeutend schneller zu Ende: schon nach kurzer Zeit ist die tertiäre Base völlig in das quartäre Produkt verwandelt.

Wird *o*-Methyl-kairolin (II.), welches unter denselben Bedingungen 0.38 g = 20 % Jodmethylat vom Schmp. 189°<sup>1)</sup> liefert, mit der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure und der doppelten Menge Formalin erhitzt, so erhält man beim Fraktionieren des Reaktionsprodukts rd.  $\frac{6}{10}$  der Ausgangsbasis zurück; der Rest destilliert, indem er dabei eine kleine Zersetzung erleidet und einen geringen harzigen Rückstand hinterläßt, unter 16 mm bei 175–200°. Wieder-

<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun und E. Aust, B. 49, 501 [1916].

holt man die Destillation, so treten von neuem Zersetzungserscheinungen auf, so daß der neue Alkohol:

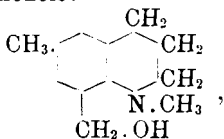


der gleichfalls gelb gefärbt ist und nicht zum Erstarren zu bringen war, nur mit Verlusten isoliert werden konnte. Die Analyse der unter 20 mm bei 190–200° siedenden Fraktion ergab:

0.1472 g Sbst.: 9.7 ccm N (23°, 750 mm).

 $C_{12}H_{17}ON$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.49.

Viel besser gelingt die Isolierung des dem *p*-Methyl-kairolin (III.) entsprechenden Benzylalkohols:



der überhaupt seiner leichten Bildung und großen Krystallisationsfähigkeit wegen wohl als der am leichtesten zugängliche Repräsentant der ganzen Klasse von tertiären Amino-benzylalkoholen gelten kann. Bei 22-stündigem Erwärmen von *p*-Methylkairolin mit konzentrierter Salzsäure (1 Tl.) und Formalin (2 Tle.) tritt quantitative Substitution ein, wobei der vierte Teil des neuen Alkohols weiter zur Säure oxidiert wird. Die übrigen  $\frac{3}{4}$  scheiden sich beim Alkalischemachen als ein bei starkem Abkühlen erstarrendes Öl ab. Schneller erfolgt die Krystallisation, wenn man im Vakuum überdestilliert, wobei bis auf einen geringen Rückstand alles unter 16 mm bei 182—185° sich verflüchtigt. Aus Petroläther, der die neue Base in der Kälte nur mäßig löst, scheidet sie sich in farblosen, glänzenden Kryställchen ab, die bei 60° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.1455 g Sbst.: 0.4011 g CO<sub>2</sub>, 0.1216 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{17}ON$ . Ber. C 75.4, H 8.9.

Gef. • 75.1, » 9.2.

Das Platinsalz fällt im ersten Augenblick ölig aus, erstarrt bald zu einem Brei von schönen Kryställchen, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 186°.

0.1537 g Sbst.: 0.0382 g Pt.

$$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt. Ber. Pt 24.6. Gef. Pt 24.85.}$$

Das Pikrat, das auch erst allmählich krystallisiert, schmilzt bei 107°; das Jodmethylat (Schmp. 157°) ist in Alkohol schwer löslich.

0.1116 g Subst.: 0.0332 g J.

$$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONJ. Ber. J 29.3. Gef. J 29.7.}$$

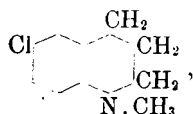


Die Isolierung des Chlorhydrats der dem Alkohol entsprechenden *o*-Carbonsäure des *p*-Methyl-kairolins geschah in der vorhin beschriebenen Weise: es ist fest, aber sehr hygroskopisch und liefert ein feinpulveriges, in Wasser kaum lösliches Platinsalz, das bei 211° unter Aufschäumen schmilzt.

0.1269 g Sbst.: 0.0303 g Pt.

$C_{24}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 23.73. Gef. Pt 23.86.

Die Reindarstellung des *p*-Chlor-kairolins,



welches noch als dritte Base aus der Chinolinreihe zum Vergleich herangezogen wurde, bietet insofern Schwierigkeiten, als bei der Reduktion des *p*-Chlorchinolin-jodmethylats in der bekannten Weise mit Zinn und Salzsäure, ein kleiner Teil des Chlors durch Wasserstoff ersetzt wird und man sehr sorgfältig fraktionieren muß, um den chlorärmeren Vorlauf (143—157° unter 15 mm) völlig abzutrennen. Die Fraktion 158—161° erweist sich als rein.

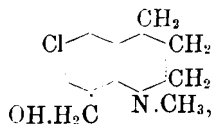
0.1320 g Sbst.: 0.3180 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O, 0.0263 g Cl.

$C_{10}H_{12}NCl$ . Ber. C 66.1, H 6.61, Cl 19.6.

Gef. » 65.7, » 6.80, » 19.9.

Sie stellt eine farblose, auch bei längerem Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit dar, liefert ein festes, feinpulveriges Platinsalz, das bei 175° schmilzt und von heißem Wasser schnell zersetzt wird, ein in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer lösliches Jodmethylat von ganz demselben Schmelzpunkt (175°) und ein Pikrat, das sich in ätherischer Lösung ganz allmählich in Form schöner langer Nadeln vom Schmp. 125° abscheidet.

Die Umsetzung mit Formaldehyd wandelt wie beim *p*-Methyl-kairolin in 22 Stunden restlos die ganze Base um (während beim *p*-Chlor-dimethylanilin <sup>1)</sup> der Umsatz 85 % beträgt), nur gehen fast 60 % (gegenüber den 25 % beim Methyl-kairolin) durch Oxydation weiter in die Carbonsäure über. Der in einer Ausbeute von 40 % zu fassende Benzylalkohol:



siedet unter 18 mm bei 205—210° als zähe, gelbe Flüssigkeit, erstarrt erst ganz allmählich zu einer harten Krystallmasse und krystallisiert

<sup>1)</sup> J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3466 [1913].

aus Petroläther in prachtvollen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 59°.

0.1293 g Sbst.: 0.3196 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O, 0.0231 g Cl.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ONCl. Ber. C 67.5, H 7.16, Cl 18.15.

Gef. » 67.3, » 7.60, » 17.90.

Das zuerst ölig ausfallende Platinsalz erstarrt bald zu einer krümeligen festen Masse, löst sich kaum in Wasser und schmilzt bei 190°.

0.1428 g Sbst.: 0.0351 g Pt.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Pt. Ber. Pt 24.35. Gef. Pt 24.53.

Das langsam erstarrende Pikrat krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln vom Schmp. 117°.

0.1071 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. N 12.7. Gef. N 13.1.

Das Jodmethylat löst sich in Alkohol schwerer wie das Jodmethylat des Chlorkairolins, bildet sich aus den Komponenten ziemlich langsam und schmilzt bei 160°.

Wie mir Vorversuche gezeigt haben, eignen sich der Erwartung zufolge die Benzylalkohole der Hydrochinolinreihe zu allen Umsetzungen, die man mit den analogen Derivaten des Dimethylanilins durchführen kann, insbesondere zu Kondensationen mit aromatischen Basen unter dem Einfluß von Chlorzink<sup>1)</sup>.

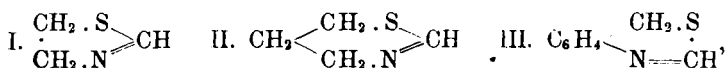
Das ist wichtig, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, Diphenylmethan-Derivate mit hydrierten Chinolinkomplexen und weiterhin hydrochinolinhaltige Di- und Triphenylmethan-Farbstoffe synthetisch und zwar in großer Mannigfaltigkeit zu gewinnen.

## 107. S. Gabriel: Über einige einfache Thiazolbasen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. April 1916.)

Abkömmlinge des Thiazolins (I.), des Penthiazolins (II.) und des bicyclischen Phenpenthiazols (III):



hat man schon längst in großer Zahl nach allgemein verwendbaren Methoden dargestellt.

Erst viel später ist die Gewinnung der erstgenannten Grundsubstanz nach einer bekannten Synthese ermöglicht worden, nachdem

<sup>1)</sup> Vergl. B. 46, 3063 [1913].