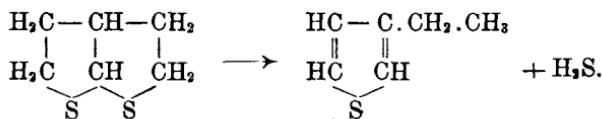


trockenen Destillation unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Spaltung erleiden, etwa entsprechend dem Schema:



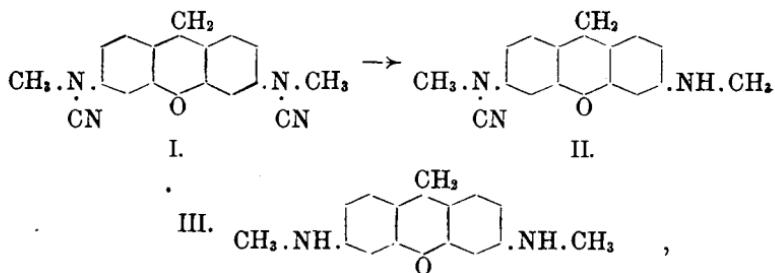
Dies Verhalten wäre analog der Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen aus hydroaromatischen Verbindungen unter Wasserstoff-Abspaltung bei der trocknen Destillation der Steinkohle¹⁾.

275. J. v. Braun: Partielle Verseifung von Bis-cyanamiden.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität u. Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Zwei gleichartige, im selben Molekül befindliche *N*-Acidyl- (Acetyl-, Benzoyl- usw.) Gruppen lassen sich bekanntlich nicht in der Weise mit sicherem Erfolg verändern, daß die eine verseift wird und die andere intakt bleibt. Gelegentlich der ganz kürzlich²⁾ publizierten Versuche in der Pyronin-Reihe habe ich mich bemüht, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen man das Dicyan-xanthen-Derivat (I.) in der gewünschten Weise abwandeln kann:

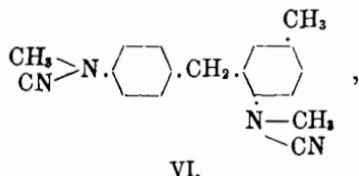
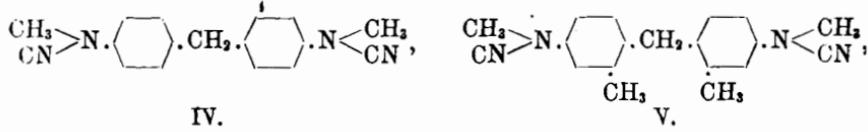


um die Verbindung II, die eine Mittelstellung zwischen I und III einnimmt, auf ihr Verhalten gegen diejenigen Oxydationsmittel zu untersuchen, welche I ganz intakt lassen, dagegen basische Verbindungen vom Typus III mit so großer Leichtigkeit in Pyronin-Farbstoffe überführen.

¹⁾ A. Pictet und Ramseyer, B. 44, 2486 [1911]; A. Pictet und Bouvier, B. 46, 3342 [1913].

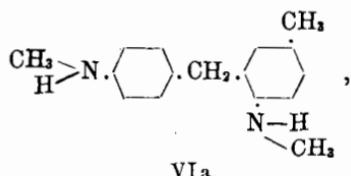
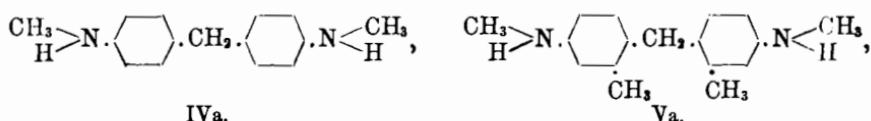
²⁾ B. 49, 989 [1916].

Nach einer Reihe von Vorversuchen gelang es mir — indem ich einige leichter als die Verbindung I zugängliche Dicyanverbindungen als Untersuchungsmaterial wählte —, die Bedingungen zu treffen, unter welchen sich eine solche partielle Verseifung glatt realisieren läßt, so daß man es in der Hand hat, Bis-cyanamide, wie z. B. IV, V, VI:



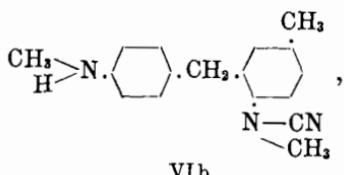
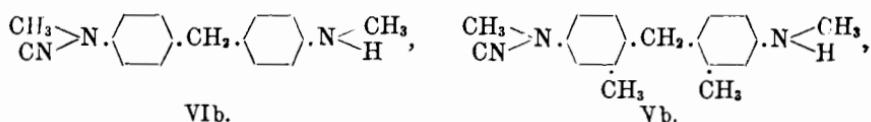
VI.

nach Belieben in die zweisäurigen Basen IVa, Va, VIa:



VIa.

oder auch in die unsymmetrischen einsäurigen Amine IVb, Vb, VIb:



VIb.

zu verwandeln. Diese einseitige Verseifung, deren unsymmetrisch gebaute Produkte ein willkommenes Material für mannigfache weitere Untersuchungen abgeben werden, läßt sich merkwürdigerweise nur

dann erzielen, wenn man einerseits mit der Temperatur unterhalb von 100° bleibt, andererseits aber konzentrierte Salzsäure anwendet. Erhitzt man die Cyanamide mit konzentrierter Salzsäure zum Sieden, so werden gleichzeitig beide Cyankomplexe angegriffen, es bleibt bei zu kurzer Einwirkung nur unverändertes Ausgangsmaterial unangetastet. Dasselbe — nur entsprechend langsamer — findet statt, wenn man die Siedetemperatur beibehält, aber mit der Konzentration der Säure heruntergeht, während verdünnte Säure unterhalb von 100° so gut wie ohne Wirkung ist. — Auf das eingangs erwähnte Xanthen-derivat, das den Anstoß zu der Untersuchung gegeben hat, ließ sich die Methode leider nicht übertragen: wie auch die Bedingungen variiert wurden, stets wurden bei der Verseifung die beiden Cyanamido-gruppen angegriffen.

Die vollständige Verseifung des *symm.-Dicyan-dimethyl-diamino-diphenylmethans* (IV.) ist von mir schon vor einer Reihe von Jahren beschrieben worden¹⁾. Um das halbseitig verseifte Produkt IVb zu fassen, übergießt man die Dicyan-Verbindung mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure und erwärmt die klare Lösung 10 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade. Setzt man Wasser zu, so scheiden sich 75% des angewandten Dicyanids unverändert ab und können von neuem der Verseifung unterworfen werden; 25% sind als Monocyanid (IVb) in der sauren Lösung enthalten und werden durch Alkali in farbloser, schwach klebriger Form gefällt. Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, der die Verbindung in der Kälte schwer löst, liefert sie rein vom Schmp. 112°.

0.1588 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{16}H_{17}N_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.95.

Das Chlorhydrat löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, die Nitrosoverbindung ist schwach gelb gefärbt, in Alkohol viel leichter löslich wie das Dinitroso-dimethyl-diamino-diphenylmethan und schmilzt bei 121°.

0.1410 g Sbst.: 25 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O$. Ber. N 20.00. Gef. N 20.23.

Wird 2.2'-Dimethyl-4.4'-dicyan-dimethyl-diamino-diphenylmethan (V.) mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, so bleibt die Flüssigkeit, wenn man nach etwa 4 Stunden Wasser zusetzt, klar und scheidet mit Alkali das sekundäre Amin Va ab. Es fällt fest aus, ist aber weniger krystallisationsfreudig als das methylärmere Amin IVa und zum Unterschied von diesem nicht ohne Zersetzung destillierbar. Aus

¹⁾ J. v. Braun und E. Kayser, B. 37, 2670 [1905].

einem Gemisch von Äther und Ligroin scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in weißen, bei $81-82^\circ$ schmelzenden Blättchen ab.

0.1149 g Sbst.: 11.2 ccm N (20° , 760 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.09.

Auch die Derivate der Base (so das sich von 220° ab schwärzende Platinsalz, die bei 118° schmelzende Benzoylverbindung, der bei 171° schmelzende Phenyl-sulfoharnstoff) zeichnen sich durch geringe Krystallisationstendenz aus. Nur die Dinitrosoverbindung lässt sich aus Alkohol in schönen gelben Krystallblättchen vom Schmp. $105-106^\circ$ gewinnen.

0.0924 g Sbst.: 14.8 ccm N (23° , 764 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_2$. Ber. N 17.95. Gef. N 18.06.

Das Monocyanid Vb wird ganz entsprechend der Verbindung IVb und in derselben Ausbeute gewonnen. Es ist in Alkohol etwas schwerer löslich als dieses und schmilzt bei $89-90^\circ$.

0.0828 g Sbst.: 10.9 ccm N (19° , 760 mm).

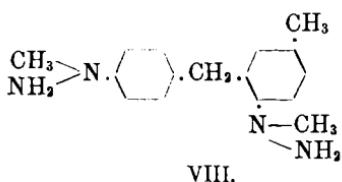
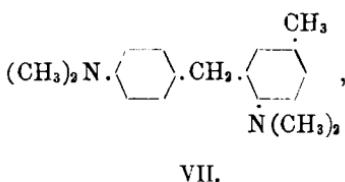
$C_{18}H_{21}N_3$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.06.

Mit salpetriger Säure setzt es sich zur Cyan-nitroso-Verbindung $CH_3.(CN)N.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).N(NO).CH_3$ um, die man aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. $93-94^\circ$ gewinnen kann.

0.1540 g Sbst.: 24.4 ccm N (18° , 759 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O$. Ber. N 18.07. Gef. N 18.19.

Wie im 2.4'-Tetramethyldiamino-5-methyl-diphenylmethan (VII.) die Einführung zweier Cyanreste an Stelle zweier Methylgruppen am Stickstoff mit derselben Leichtigkeit wie im



4.4'-Tetramethyldiamino-diphenylmethan erfolgt ¹⁾), so zeigt auch die Verseifung, einerlei ob es sich um die Bildung der disekundären Base (VIa.) oder der monocyanierten (VIb.) handelt, genau denselben Verlauf. Es ist daher schwer zu sagen, ob bei der Bildung der letzteren der zu $-\text{CH}_2-$ *para*- oder *ortho*-ständige Rest CN eliminiert wird. Aus Gründen der sterischen Hinderung erscheint mir das erstere wahrscheinlicher, und ich möchte deshalb für das

¹⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3470 [1913].

Produkt die eingangs aufgestellte Formel VIb bevorzugen, ohne indessen zu erkennen, daß die isomere Formel $\text{CH}_3\text{.N}(\text{CN})\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{.NH}\text{.CH}_3$ von vornherein nicht auszuschließen ist: eine Entscheidung zwischen den beiden ist zurzeit nicht möglich.

Das disekundäre Amin VIa und seine sämtlichen Derivate zeigen die weitgehendste Analogie mit der Base IVa und ihren Abkömlingen.

2.4'-Dimethyldiamino-5-methyl-diphenylmethan krystallisiert sehr leicht und schmilzt bei 57° .

0.0929 g Sbst.: 9.9 ccm N (24° , 760 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.89.

Sein Pikrat fällt fest aus, verschmilzt aber leicht an der Luft, die Benzoylverbindung zeigt nur geringe Krystallisationstendenz, während die Acetylverbindung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid leicht fest vom Schmp. 124° gewonnen wird.

0.1654 g Sbst.: 12.8 ccm N (15° , 760 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 8.65. Gef. N 9.01.

Ganz entsprechend dem Dinitrosoderivat von IVa ist die Nitrosoverbindung von VIa schwer löslich in Alkohol und sehr krystallisationsfreudig (Schmp. 101°).

0.0826 g Sbst.: 13.95 ccm N (21° , 760 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 18.80. Gef. N 19.13.

Sie läßt sich in ganz derselben Weise wie das *symm.*-Dinitroso-dimethyl-diamino-diphenylmethan¹⁾ zum unsymmetrischen Dihydrazin (VIII.) reduzieren, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol fast denselben Schmelzpunkt zeigt ($104-105^\circ$),

0.1421 g Sbst.: 0.3700 g CO_2 , 0.1065 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. C 71.11, H 8.15.

Gef. » 71.01, » 8.33.

und überraschenderweise genau dasselbe Verhalten Aldehyden und Ketonen gegenüber aufweist. Mit Ketonen kondensiert es sich nicht merklich, mit Aldehyden reagiert es mit größter Leichtigkeit unter Bildung von Kondensationsprodukten, die denen des symmetrischen Diphenylmethan-dimethyldihydrazins, $\text{NH}_2\text{.N}(\text{CH}_3)\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, in Schmelzpunkt und Löslichkeit äußerst ähnlich sind²⁾.

¹⁾ J. v. Braun, B. 41, 2169 [1908].

²⁾ So z. B. schmilzt das Produkt aus Formaldehyd bei 140° , aus Önanthol bei 54° , aus Benzaldehyd bei 220° ; Fructose und Dextrose reagieren nicht, Arabinose und Galaktose geben schleimige Niederschläge, die nach dem Trocknen bei 165° resp. 180° schmelzen. Rhamnose liefert etwas langsamer einen mehr körnigen Niederschlag vom Schmp. 159° .

Wie die disekundäre Base VIa der Base IVa sehr ähnelt, so stimmt auch VIb im Aussehen und in der Löslichkeit mit IVb. Das Produkt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 111—112°,

0.1398 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.0873 g H₂O.

C₁₇H₁₉N₃. Ber. C 76.98, H 7.17,

Gef. » 76.90, » 6.98,

liefert ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 173°, eine schlecht kristallisierende Benzoylverbindung (Schmp. 100°) und ein Nitrosoproduct, das sich aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 105° abscheidet.

0.0857 g Sbst.: 14.85 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₇H₁₈N₄O. Ber. N 19.05. Gef. N 19.29.

276. J. v. Braun: Über tertäre Amino-benzylalkohole und ihre Derivate. V¹): Basische Derivate des Benzophenons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Während sich bekanntlich das 4.4'-Tetramethyldiamino-diphenylmethan mit Hilfe von Chloranil recht glatt zum Michlerschen Keton oxydieren lässt²), stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man diese Oxydation auf basische Diphenylmethan-Derivate zu übertragen versucht, die benachbart zur Methylenbrücke in einem oder in beiden Benzolkernen Substituenten tragen, welche, wie z. B. die Methyl- oder die Dimethylamidogruppe, sterisch hindernd wirken. Gerade solche Diphenylmethan-Abkömmlinge sind aber neuerdings durch die Synthese der tertären Aminobenzylalkohole, insbesondere des leicht zu fassenden Alkohols aus Dimethyl-p-toluidin, in größerer Anzahl zugänglich geworden. Es bot daher ein gewisses Interesse, festzustellen, ob sich auf diese Verbindungen diejenige Methode übertragen lässt, die ich seinerzeit am Tetramethyldiamino-diphenylmethan³) und kürzlich am Tetramethyldiamino-xanthen⁴) ausprobiert hatte, und die 1. auf einen Ersatz der N(CH₃)₂-Gruppen durch N(CH₃).CN-Gruppen, 2. einer Oxydation der Methylengruppe zu Carbonyl, 3. einer Ver-

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056, 3460 [1913]; 49, 691 [1916].

²⁾ Kliegl, B. 39, 691 [1906].

³⁾ B. 37, 2670 [1904]. ⁴⁾ B. 49, 989 [1916].