

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 CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. 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).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. N 19.05. Gef. N 19.29.

## 276. J. v. Braun: Über tertäre Amino-benzylalkohole und ihre Derivate. V<sup>1</sup>): 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 lässt<sup>2</sup>), 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-diphenylmethan<sup>3</sup>) und kürzlich am Tetramethyldiamino-xanthen<sup>4</sup>) ausprobiert hatte, und die 1. auf einen Ersatz der N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen durch N(CH<sub>3</sub>).CN-Gruppen, 2. einer Oxydation der Methylengruppe zu Carbonyl, 3. einer Ver-

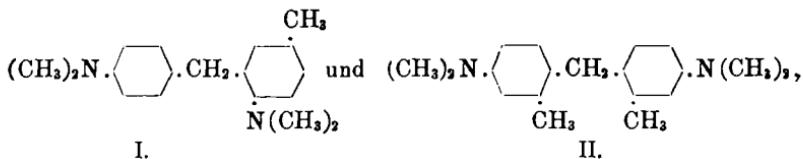
<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056, 3460 [1913]; 49, 691 [1916].

<sup>2)</sup> Kliegl, B. 39, 691 [1906].

<sup>3)</sup> B. 37, 2670 [1904].    <sup>4)</sup> B. 49, 989 [1916].

seifung der  $N(CH_3)_2CN$ -Gruppen zu  $NH.CH_3$ -Gruppen und 4. ihrer Methylierung zu  $N(CH_3)_3$ -Gruppen beruht.

Zur Prüfung dieser Frage wählte ich die zwei Verbindungen:



die ich für die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche in größerer Menge dargestellt hatte, und stellte fest, daß die Reaktionen recht glatt verlaufen: die Oxydation von  $-CH_2-$ , die mit der energisch wirkenden Chromsäure ausgeführt wird, wird durch die benachbarten Substituenten nicht gehemmt, gleichzeitig aber zeigt sich, daß die an den Benzolkernen befindlichen Methylgruppen keiner Zerstörung unter dem Einfluß der Chromsäure anheimfallen. Damit ist ein Weg zur Gewinnung zahlreicher unsymmetrisch substituierter basischer Derivate des Benzophenons gegeben, während für die symmetrischen mit *para*-ständigen basischen Resten natürlich die Phosgen-Methode in erster Linie in Frage kommt.

Wird das aus Base I entstehende Dicyanderivat,  $CH_3.(CN)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3).N(CN).CH_3$ , in der zur Lösung ausreichenden Menge Eisessig in der Wärme gelöst und Chromsäure (in wenig Eisessig gelöst) zugesetzt, so ist zur vollständigen Oxydation der Methylenbrücke ein fast dreifacher Überschuß an Oxydationsmittel notwendig. Man erwärmt, nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, setzt Wasser zu, saugt das abgeschiedene farblose Cyanketon,  $CH_3.(CN)N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3).N(CN).CH_3$  ab, trocknet und reinigt, da es in Alkohol allein sehr schwer löslich ist, dadurch, daß man es in wenig Chloroform löst und mit Alkohol ausfällt. Es stellt farblose verfilzte Nadeln dar vom Schmp. 237°. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

0.1055 g Sbst.: 0.2750 g  $CO_2$ , 0.0513 g  $H_2O$ . — 0.1618 g Sbst.: 26.2 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{18}H_{16}ON_4$ . Ber. C 71.05, H 5.25, N 18.42.  
Gef. » 71.09, » 5.56, » 18.42.

Wird das Keton in fein verriebener Form in eine konzentrierte alkoholische Lösung von salzaurem Hydroxylamin (2 Mol.) eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es langsam unter Oximbildung in Lösung. Das Oxim wird durch Wasser ausgefällt und durch Auflösen in Alkohol und Ausspritzen mit Petroläther farblos und gut krystallisiert erhalten. Schmp. 177°.

0.1578 g Sbst.: 31.2 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{18}H_{17}ON_5$ . Ber. N 21.94. Gef. N 22.10.

Bei  $2\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit der fünfzehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure, worin sich das Keton löst, verliert es seine zwei Cyangruppen. Das *disekundäre* Keton,  $CH_3.NH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH.CH_3$ , fällt mit Ammoniak als grau-gelbe feste Masse aus und wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther, schließlich durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol analysenrein erhalten.

0.1346 g Sbst.: 0.3725 g  $CO_2$ , 0.0854 g  $H_2O$ . — 0.1426 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$ . Ber. C 75.59, H 7.09, N 11.02.

Gef. \* 75.30, \* 7.10, \* 11.02.

Es stellt ein feines Pulver vom Schmp. 133° dar und besitzt ganz ähnlich dem *symm.-Dimethyldiamino-benzophenon* eine lebhaft gelb-grüne Farbe.

Das Platinsalz ist hellgelb, in Wasser unlöslich; es beginnt sich von 290° ab zu schwärzen und zu zersetzen (ber. Pt 29.36, gef. Pt 29.17); die Benzoylverbindung löst sich in Alkohol schwer und schmilzt bei 202°; die Nitrosoverbindung zeichnet sich durch eine viel geringere Färbung als die Ketobase selbst aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 221°.

0.1514 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_4$ . Ber. N 17.95. Gef. N 18.28.

Übergießt man die Base mit 3 Mol. Jodmethyl und erwärmt auf dem Wasserbade, so schmilzt sie allmählich zu einem braunen Öl. Man lässt nach 2 Stunden das überschüssige Jodmethyl verdampfen, löst in verdünnter Säure, setzt Alkali zu, schüttelt mit etwas Benzoylchlorid durch, filtriert die feste Masse, zerreibt mit verdünnter Säure



und fällt endlich die *tertiäre* Ketobase  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO \cdot \text{C}_6\text{H}_3(N(CH_3)_2)$

aus der sauren Lösung. Sie löst sich in organischen Lösungsmitteln viel leichter als das Michlersche Keton und kann am besten rein erhalten werden, wenn man sie in nicht zu viel Alkohol löst, mit Ligroin geringe grüne Flocken ausfällt, schnell abgießt und unter Zusatz von noch mehr Ligroin stehen lässt. Es scheiden sich alsbald farblose, bei 143—144° schmelzende Blättchen ab, die analysenrein sind. Die Ausbeute beträgt 65%.

0.1096 g Sbst.: 0.3067 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.59, H 7.80.

Gef. » 76.32, » 8.00.

Ganz ähnlich wie bei der Cyanverbindung aus Base I lässt sich die Oxydation bei der Cyanverbindung aus Base II durchführen, nur ist die Ausbeute am cyanierten Keton geringer (50%). Die neue Verbindung, CH<sub>3</sub>.N(CN).(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).N(CH<sub>3</sub>).CN, krystallisiert aus Alkohol in schönen, zuweilen etwas rötlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1478 g Sbst.: 0.3877 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1016 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 764 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 71.70, H 5.66, N 17.61.

Gef. » 71.54, » 5.81, » 17.97.

Das disekundäre Keton, CH<sub>3</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).CO—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).NH.CH<sub>3</sub>, wird, nachdem die Verseifung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt worden ist, am besten durch Einleiten von Ammoniak unter guter Kühlung ausgefällt. Es scheidet sich fest ab, schmilzt aber sehr niedrig und zeigt sehr wenig Neigung zum Krystallisieren, so daß es z. B. aus Alkohol mit Ligroin als ein erst nach langer Zeit erstarrendes Öl abgeschieden wird. Zur Reinigung wiederholt man am besten die Fällung mit gasförmigem Ammoniak aus ganz verdünnter saurer Lösung.

0.1528 g Sbst.: 14.8 ccm N (27°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 10.45. Gef. N 10.49.

Das Produkt ist fast farblos und schmilzt bei 62—63°; es liefert eine schlecht krystallisierende Benzoylverbindung und ein Dinitroso-derivat, das sich gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt, hellgelb ist und sich bei 102° verflüssigt.

0.0838 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 758 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 17.18. Gef. N 16.94.

**277. J. v. Braun und K. Heider: Über tertäre Amino-benzylalkohole und ihre Derivate. VI: Trioxymethylen und Dimethyl-*o*-toluidin.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Dimethyl-*o*-toluidin setzt sich mit Formaldehyd so träge um, daß das Reaktionsprodukt — der 4-Dimethylamino-5-methylbenzyl-alkohol — nur bei langandauerndem Erwärmen der Komponenten in greifbarer Menge gefaßt werden kann, wie dies der eine von uns