

0.1096 g Sbst.: 0.3067 g CO₂, 0.0784 g H₂O.

C₁₈H₂₂ON₂. 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, CH₃.N(CN).(CH₃)C₆H₃.CO.C₆H₃(CH₃).N(CH₃).CN, krystallisiert aus Alkohol in schönen, zuweilen etwas rötlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1478 g Sbst.: 0.3877 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₉H₁₈ON₄. Ber. C 71.70, H 5.66, N 17.61.

Gef. » 71.54, » 5.81, » 17.97.

Das diskundäre Keton, CH₃.NH.C₆H₃(CH₃).CO.C₆H₃(CH₃).NH.CH₃, 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).

C₁₇H₂₀ON₂. 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).

C₁₇H₁₈O₃N₄. Ber. N 17.18. Gef. N 16.94.

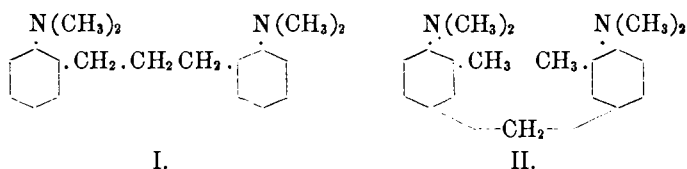
277. J. v. Braun und K. Heider: Über tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Derivate. VI: Trioxymethylen und Dimethyl-*o*-toluidin.

[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-methylbenzylalkohol — nur bei langandauerndem Erwärmen der Komponenten in greifbarer Menge gefaßt werden kann, wie dies der eine von uns

in Gemeinschaft mit O. Kruber vor mehreren Jahren zeigen konnte¹⁾. Bis dahin wurde das Stattfinden einer Reaktion zwischen Dimethyl-*o*-toluidin und Formaldehyd überhaupt geleugnet, selbst beim Erhitzen auf hohe Temperaturen im Einschlußrohr, wie dies bei den vor längerer Zeit schon von Alexander²⁾ ausgeführten Versuchen der Fall war. Gelegentlich dieser Versuche zeigte nun Alexander, daß, wenn man Trioxymethylen verwendet und bei Gegenwart einer verdünnten ($1/2$ -prozentigen) Chlorzinklösung 18 Stunden auf $170-180^\circ$ erhitzt, ein — nicht näher angegebener — Bruchteil des Dimethyl-*o*-toluidins in eine Base $C_{19}H_{26}N_2$ übergeht, die Alexander als ein Diphenyl-propan-Derivat (I.) formulierte: er wurde dazu durch die



Annahme geführt, daß die zu $N(CH_3)_2$ *ortho*-ständige Methylgruppe im Dimethyl-toluidin dieselbe Reaktionsfähigkeit wie die Methylgruppe im α -Picolin zeigen müsse.

Da diese Annahme bekanntlich völlig unzutreffend ist, schien es uns nicht uninteressant, die Base von Alexander näher zu untersuchen. Dabei stellten wir fest, daß, wenn man unter den von ihm angegebenen Bedingungen arbeitet, man nach Abtreiben des unveränderten Dimethyl-toluidins mit Wasserdampf in der Tat eine ganz einheitlich siedende, schwerflüchtige Base bekommt, deren Menge 25 % beträgt, deren Zusammensetzung genau der Formel $C_{19}H_{26}N_2$ entspricht:

0.1669 g Sbst.: 0.4933 g CO_2 , 0.1320 g H_2O .

$C_{19}H_{26}N_2$. Ber. C 80.85, H 9.2.

Gef. » 80.61, » 8.8,

die aber keinen teerartigen Geruch, wie dies Alexander angibt, besitzt, sondern fast geruchlos ist, und die nicht unter 40 mm bei $227-229^\circ$, sondern — ohne Vor- und Nachlauf — unter 11 mm bei $223-224^\circ$ destilliert; die Base besitzt demnach denselben Siedepunkt, wie das kürzlich von J. v. Braun, O. Kruber und E. Aust dargestellte, aus 4-Dimethylamino-5 methyl-benzylalkohol und Dimethyl-*o*-toluidin mit Hilfe von Chlorzink entstehende 4.4'-Tetramethyldiamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (II.)³⁾, und daß sie da-

¹⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 2977 [1912].

²⁾ B. 25, 2408 [1892].

³⁾ B. 46, 3056 [1913].

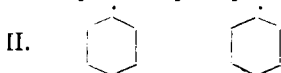
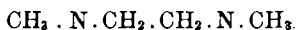
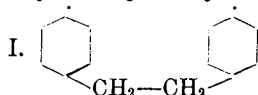
mit in der Tat identisch ist, konnten wir mit Leichtigkeit durch Darstellung des charakterisch gelb gefärbten, bei 136° schmelzenden 6,6'-Dinitroderivats zeigen, das durch Behandlung mit Salpetersäure bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden kann (l. c.). Das angebliche 2,2'-Tetramethyldiamino-diphenylpropan existiert also nicht und ist aus der Literatur zu streichen.

278. J. v. Braun und Z. Arkuszewski: Äthylenbromid und Dimethyl-anilin.

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

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat Schoop¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß Äthylenbromid und Dimethyl-anilin beim Zusammenbringen auf dem Wasserbade langsam auf einander einwirken und einen basischen Stoff liefern, welcher nach dem Abtreiben der leicht flüchtigen Ausgangsprodukte der Reaktion ein um 360° destillierendes, beim Erkalten fest werdendes Öl von der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2$ darstellt. Die Verbindung wurde von Schoop als Tetramethyldiamino-diphenyläthan (I.) aufgefaßt und wird als solche bis auf den heutigen Tag in den Handbüchern weitergeführt, obwohl bis jetzt nicht ein einziger Versuch vorliegt, der geeignet wäre, diese Auffassung zu stützen.



Im Anschluß an die in den letzten Jahren von dem einen von uns in Angriff genommenen synthetischen Versuche im Gebiete der fettaromatischen Verbindungen²⁾ haben wir uns der Schoopschen Base zugewandt mit der Absicht, ihre Konstitution festzulegen und sie — falls sie sich als der Formel I entsprechend erweisen sollte — zum Ausgangspunkt für andere Verbindungen in der Diphenyläthan-Reihe zu machen.

Die Darstellung des Körpers ist recht einfach: wenn man Äthylenbromid (1 Mol.) und Dimethyl-anilin (2 Mol.) längere Zeit

¹⁾ B. 13, 2196 [1880].

²⁾ B. 43, 2837 [1910]; 44, 2867 [1911]; 45, 384, 1563, 2171, 2188, 2504, 2977 [1912]; 46, 1266, 1511, 1526 [1913]; 47, 262, 799 [1914].