

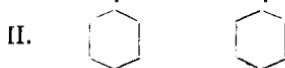
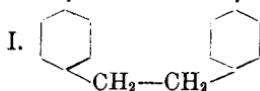
mit in der Tat identisch ist, konnten wir mit Leichtigkeit durch Darstellung des charakterisch gelb gefärbten, bei 136° schmelzenden 6,6'-Dinitroderivats zeigen, das durch Behandlung mit Salpetersäure bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden kann (l. c.). Das angebliche 2,2'-Tetramethyldiamino-diphenylpropan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

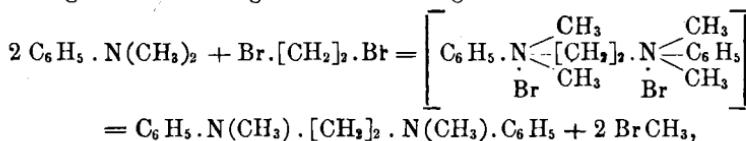
Die Darstellung des Körpers ist recht einfach: wenn man Äthylenbromid (1 Mol.) und Dimethyl-anilin (2 Mol.) längere Zeit

¹⁾ B. 18, 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].

auf dem Wasserbade erwärmt, sauer macht, das überschüssige Äthylenbromid ausäthert und nach dem Alkalischmachen das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf abtreibt, so hinterbleibt ein Öl, das unter 15 mm bei 220—223° ziemlich konstant und nur einen kleinen Rückstand hinterlassend siedet, schnell zu einer farblosen, bei 51° schmelzenden Masse erstarrt, und dessen Menge beim 8-tägigem Erwärmen der Komponenten ca. 15% der Theorie beträgt.

Um der Natur der Verbindung, die bei der Verbrennung mit der Theorie übereinstimmende Zahlen lieferte ($C_{18}H_{24}N_2$. Ber. C 80.6, H 8.95, gef. C 80.25, H 8.7) beizukommen, versuchten wir zunächst sie durch Bromcyan zum sekundären Diamin abzuwandeln, um aus dem letzteren dann zum p,p' -Diamino-dibenzyl, $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$, zu gelangen. Dabei ergab sich aber ein unerwartetes Resultat. Die Reaktion mit Bromcyan, die ohne besondere Intensität verläuft, lieferte uns ein ätherlösliches Produkt, das nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure unter 10 mm bei 134° destillierte, beim Abkühlen zu einer bei 28° schmelzenden Krystallmasse erstarrte und sich als Phenyl-methyl-cyanamid, $C_6H_5.N(CH_3).CN$, erwies. Daraus mußte geschlossen werden, daß eine Verknüpfung zweier Benzolkerne durch die $—CH_2.CH_2—$ Brücke auf keinen Fall hatte stattfinden können, und es ergab sich als wahrscheinlichste Deutung der Reaktion zwischen Äthylenbromid und Dimethylanilin die in folgender Gleichung zum Ausdruck gebrachte:



$$= C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_2.N(CH_3).C_6H_5 + 2 BrCH_3,$$

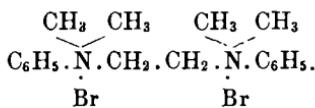
bei welcher das nur wenig im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt verschiedene Diphenyl-dimethyl-äthylendiamin (ber. C 80.0, H 8.33) entsteht. In der Tat ergab ein direkter Vergleich mit der letzteren, leicht aus Methylanilin und Äthylenbromid darstellbaren Base¹⁾ die absolute Identität: Siedepunkt und Schmelzpunkt erwiesen sich gleich (Mischprobe), und ebenso identisch erwiesen sich die Derivate.

Von diesen ist das schon von Fröhlich beschriebene Pikrat fest und schmilzt bei 178°, das leicht durch Bromieren in Eisessig entstehende, noch unbekannte p,p' -Dibromderivat löst sich schwer in Alkohol und krystallisiert daraus in Form eines feinen, farblosen Krystallmehls vom Schmp. 169°.

¹⁾ E. Fröhlich, B. 40, 762 [1907].

0.1638 g Sbst.: 0.2905 g CO₂, 0.0718 g H₂O.
 C₁₆H₁₈N₂Br₂. Ber. C 48.24, H 4.42.
 Gef. • 48.36, • 4.9.

Es verdankt also das Produkt der Reaktion seine Entstehung zweifellos einer vorübergehenden Alkylierung des Dimethylanilins am N durch Äthylenbromid und einer schon bei Wasserbad-Temperatur stattfindenden Dissoziation des diquartären Bromids,



Von dem Verhalten des Diphenyl-dimethyl-äthylendiamins ist am bemerkenswertesten die schon von Schoop beobachtete, später von Heumann und Wiernik¹⁾ etwas genauer untersuchte Färbung, die es an der Luft und mit einer Reihe von Oxydationsmitteln zeigt; sie scheint merkwürdigerweise Fröhlich und auch Wedekind, der in letzter Zeit quartäre Derivate dieses Diamins dargestellt hat²⁾, nicht weiter aufgefallen zu sein, wenigstens fehlt in ihren Publikationen jeder Hinweis darauf.

Diese Färbung, die in schwach saurer Lösung schon mit Spuren von Eisenchlorid, Chlorkalk, Kaliumbichromat und, wie wir im Gegensatz zu Heumann und Wiernik feststellten, auch in alkoholischer Lösung mit Chloranil auftritt, hat einen zwischen Grünblau und Rotblau etwas variierenden Ton, ist ungemein intensiv und wiederholt sich bei den zwei Homologen der Äthylenverbindung: bei der Trimethylenverbindung, C₆H₅.N(CH₃).[CH₂]₃.N(CH₃).C₆H₅, und — etwas schwächer — bei der Tetramethylenverbindung, C₆H₅.N(CH₃).[CH₂]₄.N(CH₃).C₆H₅, nicht aber mehr bei der Pentamethylenverbindung, C₆H₅.N(CH₃).[CH₂]₅.N(CH₃).C₆H₅, welche durch Eisenchlorid, Kaliumbichromat usw. lediglich gelbrot wie Dimethylanilin gefärbt wird. Mit der Erforschung dieser Oxydationsprodukte, die offenbar einer ganz neuen Farbstoffklasse angehören und deren Isolierung nicht ganz einfach ist, sind wir zurzeit noch beschäftigt.

¹⁾ B. 20, 909 [1887].

²⁾ Wedekind und Mayer, B. 42, 303 [1909]; Wedekind und Paschke, B. 44, 1406 [1911].