

wird nach der mehrfach von mir angewandten Methode erhalten, wenn man 1 Mol. α, δ -Dibrom-butan mit 3 Mol. *n*-Amylamin mehrere Stunden in alkoholischer Lösung erwärmt, salzsauer macht, eindampft, Alkali zusetzt, mit Benzoylchlorid durchschüttelt, das Gemenge von *N*-Amyl-pyrrolidin und Benzoyl-amylamin austäthert und die tertäre Base dem Äther mit verdünnter Säure entzieht. Sie siedet völlig konstant bei 179°:

0.1456 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.1780 g H₂O.
 $C_9H_{19}N$. Ber. C 76.59, H 13.48.
 Gef. » 76.42, » 13.59,

liefert ein aus Alkohol in rotgelben Nadeln vom Schmp. 118—119° krystallisierendes Pikrat und ein hygroskopisches, in Alkohol leicht lösliches, bei 169—170° schmelzendes Jodmethylat.

0.1352 g Sbst.: 0.1118 g AgJ.
 $C_{10}H_{22}NJ$. Ber. J 44.87. Gef. J 44.69.

Es war nunmehr klar, daß der bei der Piperidinium-pyrrolidinium-hydroxyd-Destillation erhaltene Teil A nach seiner Absättigung mit Wasserstoff nichts anderes als ein Gemenge etwa gleicher Teile *N*-Butyl-piperidin und *N*-Amyl-pyrrolidin sein konnte, und in der Tat gelang es mir durch sehr sorgfältige Fraktionierung, das letztere aus dem am höchsten (um 179°) siedenden Teil zu isolieren und durch das Pikrat und Jodmethylat mit der synthetischen Base zu identifizieren.

282. J. v. Braun, O. Kruber und E. Danziger: Untersuchungen in der Inden-Reihe. III: β -Amino- β -methylhydridinen aus *o*-Xylylencyanid.

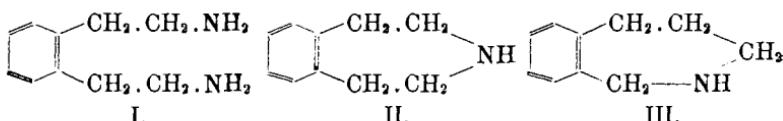
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

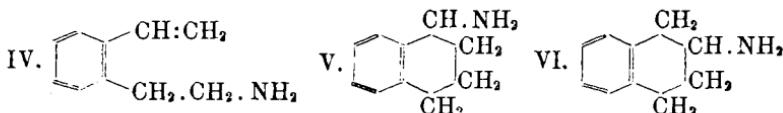
Im Jahre 1892 stellte Zanetti¹⁾ fest, daß *ortho*-Xylylen-cyanid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nicht nur das zu erwartende Diamin, $C_6H_4(CH_2.CH_2.NH_2)_2$, sondern daneben noch eine zweite Base liefert, deren Reindarstellung (über das Oxalat hinweg) zwar nicht völlig gelang, für die sich aber ziemlich sicher die Formel $C_{10}H_{13}N$ ableiten ließ. Nachdem Zanetti in den seither verflossenen 24 Jahren zu dem Thema nicht mehr zurückgekehrt ist, wandten wir uns der Untersuchung der Reduktionsprodukte des o-

¹⁾ G. 22, II 512 [1892].

Xylylencyanids zu, und zwar im Anschluß an die Arbeiten des einen von uns über mehr als sechsgliedrige Ringimine: bei der Leichtigkeit der Bildung und der Beständigkeit des Homo-tetrahydrochinolins¹⁾ hielten wir es von vornherein für höchstwahrscheinlich, daß die Base $C_{10}H_{13}N$ nichts anderes wie das Ammoniak-Abspaltungsprodukt des Diamins, $C_{10}H_{16}N_2$ (I.) darstellt, daß sie ähnlich wie das Piperidin aus Pentamethylen-diamin zustande kommt und somit als das eine (II) der beiden theoretisch denkbaren Homo-tetrahydroisochinoline (II. und III.) aufgefaßt werden muß.



Die Trennung und völlige Reindarstellung der Reduktionsprodukte des *o*-Xylylencyanids ließ sich leichter, als wir gedacht hatten, durchführen, denn sie gelingt ohne besondere Verluste durch einfaches Fraktionieren des Basengemenges. Viel umständlicher dagegen erwies sich die Aufklärung der Natur der Base $C_{10}H_{13}N$ und des recht komplizierten Mechanismus, der zu ihrer Bildung führt. Wider Erwarten zeigte sich nämlich vor allem, daß die Base nicht sekundärer, sondern primärer Natur ist; in Bezug auf das mit dem Benzolkern verbundene Kohlenstoffgerüst konnten wir sukzessive zeigen: 1. daß es keine Doppelbindung enthält (IV), 2. daß es wie das *o*-Xylylencyanid selber mit zwei Kohlenstoffatomen in *ortho*-Stellung an den Benzolkern gebunden ist, da durch Oxydation des Amins Phthalsäure erhalten werden konnte, und 3. daß der aminohaltige Ring, $C_6H_4 < C_4H_7.NH_2$, kein hydrierter Naphthalinring sein kann, denn die Base erwies sich chemisch und physiologisch²⁾ als völlig verschieden vom α - und β -Tetrahydro-naphthylamin (V. und VI.).

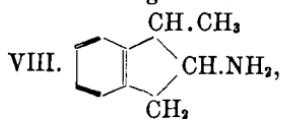
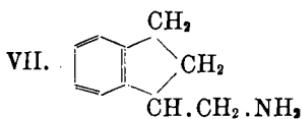


Somit blieb — da von der Annahme 3- und 4-gliedriger Ringsysteme abgesehen werden konnte — nur 4. der Schluß übrig, daß man es mit einem methylierten und amidierten Hydrinden-Ring zu tun hat, und es handelte sich darum, den Ort dieser Substituenten im Hydrinden-Ring zu fixieren. Die größte Wahrscheinlichkeit besaß.

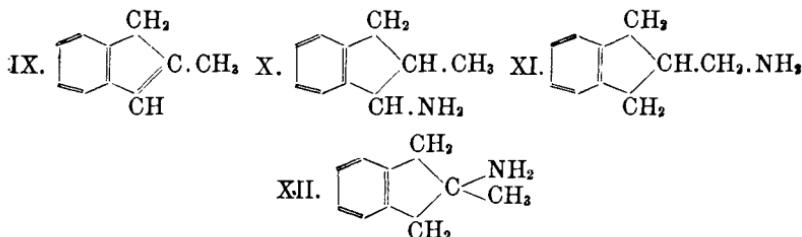
¹⁾ J. v. Braun und B. Bartsch, B. 45, 3376 [1912].

²⁾ Vergl. weiter unten.

won vornherein eine der beiden Formulierungen VII und VIII:

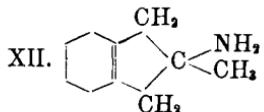
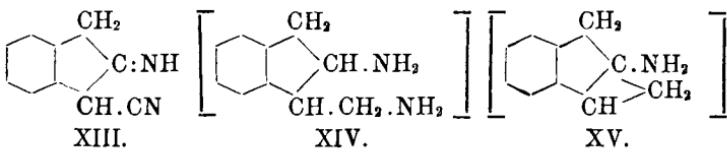


da VII unschwer aus I durch Abspaltung von Ammoniak, VIII unschwer aus IV durch Ringschluß unter Wasserstoff-Wanderung hervorgehen kann. Keine von beiden Annahmen erwies sich jedoch als richtig: denn sowohl durch Umwandlung des Amins in die quartäre Ammoniumbase, $C_6H_4 < C_4H_7 \cdot N(CH_2)_3 \cdot OH$, und deren Spaltung, als auch durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und Herausnahme von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid, $C_6H_4 < C_4H_7 Cl$, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der alle Kennzeichen eines Methyl-indens besaß, vom α -Methyl-inden, wie es die Formeln VII und VIII verlangen, jedoch verschieden war und somit nur das noch unbekannte β -Methyl-inden (IX.) sein konnte.



Für das Amin selbst folgte schließlich daraus eine der drei Formeln X bis XII, von denen aber nur XII mit Rücksicht auf das Verhalten des dem Amin entsprechenden Chlorids, $C_6H_4 < C_4H_7 Cl$, mit zweifellos tertiar gebundenem Chlor und vor allem mit Rücksicht auf den Weg, der vom *o*-Xylylencyanid aus zur Base führt, in Betracht gezogen werden kann.

In Bezug auf diesen Weg fanden wir nämlich Folgendes. Vor 8 Jahren zeigten bekanntlich Moore und Thorpe¹⁾, daß *o*-Xylylencyanid durch Alkali leicht in das cyclische Imino-nitril (XIII.)



übergeführt wird: bei den mit diesem Iminonitril von uns angestellten Versuchen zeigte sich nun, daß es als einziges Reduktionsprodukt unsere Base $C_6H_4 < C_4H_7.NH_2$ liefert, so daß offenbar die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf *o*-Xylylencyanid teils in einer direkten Reduktion (unter Bildung des Diamins), teils in einer Umlagerung und erst nachfolgenden Reduktion (unter Bildung des Monoamins) beruht. Die Entstehung von X und XI aus XIII ist nun ganz undenkbar, die Bildung von XII dagegen nicht allzu schwer zu deuten, wenn man die Zwischenphasen XIV und XV annimmt: immerhin gehört die ganze Reduktion, die in wenigen Minuten glatt verläuft und dabei ihren Weg über eine Reihe von Zwischenkörpern nimmt, zu einer der merkwürdigsten Reduktionen im Gebiete der organischen Chemie und dürfte wohl bis jetzt ohne Analogie dastehen.

Das β -Amino- β -methyl-hydinden, welches einen neuen, sehr leichten Zugang zur Inden-Reihe schafft, und welches wir noch für mancherlei Synthesen im Inden-Gebiet zu verwerten gedenken, zeichnet sich durch sehr bemerkenswerte physiologische Eigenschaften aus. Nach Feststellungen von Frl. Gertrud Bry im Pharmakologischen Institut der Breslauer Universität¹⁾ bewirkt es eine Blutdrucksteigerung, die größer als die des β -Phenyl-äthylamins und des *p*-Oxyphenyl-äthylamins (Tyramins) ist und hat sich — speziell bei subcutaner Darreichung — als ein ungemein kräftiges, zentral angreifendes Erregungsmittel für Atmung und Motilität erwiesen. Die Kombination der β -Stellung der Aminogruppe zum Benzolkern mit dem hydrierten Inden-Komplex und vielleicht auch noch die tertiäre Lage der Aminogruppe scheinen hier besonders günstige Bedingungen für die physiologische Wirksamkeit zu schaffen; welcher von den drei Faktoren der ausschlaggebendste ist, das hoffen wir durch weitere synthetische Versuche zu entscheiden.

Experimentelles.

Die Reduktion des nach der Vorschrift von Moore und Thorpe leicht darstellbaren *o*-Xylylencyanids kann mit Natrium (3-fache Menge) und trocknem Alkohol (40-fache Menge) auch in größeren Mengen (bis zu 100 g) bequem in einer Portion ausgeführt werden. Die sich braun färbende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Salzsäure schwach sauer gemacht, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückbleibende Flüssigkeit durch Filtration von einer geringen harzigen Masse befreit, stark alkalisch gemacht und die ba-

¹⁾ G. Bry, Dissertat., Breslau 1914 und Z. f. exp. Path. u. Ther., 16 [1914].

sischen Produkte der Reaktion, deren Gesamtmenge rd. 65 % der Theorie beträgt, ausgeäthert. Beim zweimaligen Fraktionieren gelingt es, das Gemisch der Amine in 3 Fraktionen zu zerlegen: in das unter 18 mm bei 118—119° siedende, ganz reine β -Amino- β -methylhydriden (36 % des Xylylencyanids), das reine, bei 165—170° siedende β,β' -Diamino-*o*-diäthylbenzol (18—20 % des Cyanids) und eine von 120—160° siedende, relativ geringe Zwischenfraktion (8—9 %), die am besten gemeinsam mit dem Produkt einer zweiten Reduktion verarbeitet wird.

β,β -Diamino-*o*-diäthylbenzol, $C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)_2$.

Das Diamin stellt eine farblose, fast geruchlose, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit dar.

0.1588 g Sbst.: 0.4264 g CO_2 , 0.1372 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 24.4 ccm N.

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73.17, H 9.76, N 17.07.

Gef. » 73.23, » 9.67, » 16.84.

Das Chlorhydrat fällt in Äther fest aus, ist aber ungemein hygrokopisch. Es liefert ein auch in heißem Wasser kaum lösliches rotgelbes Platinsalz, das von 250° ab sich schwärzt und bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1223 g Sbst.: 0.0416 g Pt.

$C_{20}H_{34}N_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.96. Gef. Pt 34.04.

Das Pikrat ist in warmem Alkohol leicht löslich; beim Erkalten — auch bei langsamem — scheidet es sich zunächst als Öl ab, das erst beim Reiben zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Schmp. 219—220°.

Die Acetylverbindung fällt, wenn man die mit Essigsäureanhydrid gekochte Base in Wasser gießt und Alkali zusetzt, fest aus, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin und schmilzt nach dem Reinigen bei 190°.

0.1091 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.47.

Die Benzoylverbindung endlich ist ziemlich schwer löslich in Alkohol; man erhält sie — namentlich auf Zusatz von wenig Wasser — in feinen, farblosen Nadeln, die bei 201° schmelzen.

0.1026 g Sbst.: 7.06 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{24}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.87.

Sehr merkwürdig scheinen sich gegenseitig im Diamino-diäthylbenzol die beiden Aminogruppen zu beeinflussen: die Base verhält sich bei verschiedenen Reaktionen nicht etwa wie die aliphatischen Diamine mit etwas weiter von einander entfernten Aminogruppen (Tetra-, Penta-, Hexamethylendiamin), sondern sie erinnert in gewisser Hinsicht, namentlich im Verhalten der Benzoylverbindung gegen Chlorphosphor und in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure an das

Äthylendiamin — eine Tatsache, die zweifellos in der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül ihre Ursache hat:

1. Schmilzt man die Benzoylverbindung mit 2 Mol. PCl_5 zusammen und versucht zu destillieren, so findet selbst im Vakuum und bei 100° eine Zersetzung statt: die Substanz wird dunkel und verharzt schließlich ganz so, wie das Dibenzoyl-äthylendiamin¹⁾; es konnte auch nicht ein Tropfen des eigentlich zu erwartenden β, β' -Dichlor-o-diäthylbenzols, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl})_2$, erhalten werden, dessen Siedepunkt im Vakuum verhältnismäßig niedrig (bei ca. 160°) liegen dürfte.

2. Methyliert man die Base erschöpfend, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung eine Verbindung, die nicht ganz scharf bei $175-185^\circ$ schmilzt und sich nicht als das diquartäre Produkt $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{J}]_2$, sondern als das fast reine tertiär-quarternäre $\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix}\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{J} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\end{matrix}>$ erweist; auch eine zweimalige Wiederholung der Operation zwingt das zweite Stickstoffatom nicht zur Jodmethyl-Aufnahme.

0.1262 g Sbst.: 8.0 ccm N (18° , 753 mm). — 0.1080 g Sbst.: 0.0722 g Ag J.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. J 50.40, N 5.56.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$. » » 35.08, » 7.74.

Gef. » 36.15, » 7.22.

3. Läßt man salpetrige Säure in der üblichen Weise auf die Base einwirken, so erhält man nicht ein Glykol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$, sondern ein in weiten Grenzen siedendes Öl, das noch ziemlich stickstoffhaltig ist.

Es ist bemerkenswert, daß man zu dem β, β' -Dioxy-diäthylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$, auch auf dem zweiten theoretisch denkbaren Weg, durch Reduktion des o-Phenylen-diessigsäure-diäthylesters, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nicht kommen kann. Die o-Phenylen-diessigsäure selbst, die bekanntlich aus dem o-Xylylencyanid durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade sich nur in schlechter Ausbeute bildet²⁾, und die man durch Verseifen mit Alkali überhaupt nicht gewinnen kann, da hierbei Braunkärbung und Verharzung erfolgt, bildet sich quantitativ und analysenrein, wenn man das Nitrit 5 Stunden im Rohr mit der 5-fachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 110° erwärmt, zur Trockne eindampft, mit Äther auskocht und den Äther verdunstet. Ihr in der

¹⁾ J. v. Braun, B. 38, 2340 [1905].

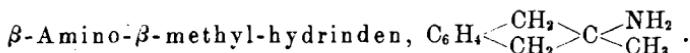
²⁾ Baeyer und Pape, B. 17, 447 [1884].

üblichen Weise dargestellter Diäthylester stellt ein unter 15 mm konstant bei 188° siedendes, farbloses Öl dar, das nur ganz schwachen Geruch besitzt.

0.1119 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0750 g H₂O.
 $C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.20, H 7.20.
 Gef. » 67.32, » 7.50.

Bei der Behandlung mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung findet intensive Rotfärbung statt, und wenn man nach Beendigung der Reduktion den Äthylalkohol abdestilliert und etwas Wasser zusetzt, bekommt man das Reaktionsprodukt in Form einer dunklen, zähen Masse, die das gesuchte Glykol — wenn überhaupt — nur in ganz geringer Menge enthalten dürfte.

Mit der gegenseitigen Beeinflussung der Aminogruppen scheint auch zusammenzuhängen, daß die Base nicht, wie man erwarten sollte, physiologisch an das β -Phenyl-äthylamin erinnert, oder es sogar in seiner blutdrucksteigernden Wirkung übertrifft, sondern sich als recht indifferent erweist. Voraussichtlich werden sich in dieser Hinsicht die Isomeren der *para*- und namentlich *meta*-Reihe abweichend verhalten¹⁾.



Wie das β,β' -Diamino-*o*-diäthylbenzol stellt auch das Amino-äthylhydrinden eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die von Wasser nur wenig gelöst wird und an der Luft sich nur wenig durch Kohlendioxyd-Anziehung ändert. Sein Geruch ist ausgesprochen basisch, aber nicht sehr intensiv.

0.1682 g Sbst.: 0.5012 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 9.84, N 9.52.
 Gef. » 81.27, » 8.69, » 9.70.

Seine Derivate zeichnen sich alle durch große Krystallisationsfreudigkeit aus.

Das Chlorhydrat ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 241°, das gut krystallisierende Bromhydrat zeigt den Schmp. 290—293°. Das Platinsalz fällt in Wasser in gelben Flocken aus, die sich in heißem Wasser etwas lösen; es schwärzt und zersetzt sich von 220° ab. Das Pikrat scheidet sich aus heißem Alkohol, von dem es auch nicht allzu reichlich gelöst wird, in schönen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 244° ab.

¹⁾ Die Untersuchung der Reduktion des *m*- und *p*-Xylylencyanids, von denen die erstere außerordentlich merkwürdig verläuft, ist vor kurzem auf meine Veranlassung von Fr. Karpf begonnen worden. v. B.

0.1118 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_7$. Ber. N 14.79. Gef. N 15.28.

Beim Benzoylieren der Base nach Schotten-Baumann bekommt man sofort die feste Benzoylverbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 160° schmilzt:

0.1402 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.87,

beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid, Eingießen in Wasser und Zusatz von konzentriertem Alkali die Acetylverbindung, die, mit Äther gereinigt, bei 127° schmilzt:

0.1625 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.58,

und sich in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löst; durch das Alkali wird sie lediglich ausgesalzen.

Von den Sulfoharnstoffen ist der mit Phenylsenföl entstehende N -[β -Methyl- β -hydrindyl- N' -phenyl-thioharnstoff (Schmp. 180°) sehr schwer löslich in Alkohol:

0.1127 g Sbst.: 10.15 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{17}H_{18}N_2S$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.16;

etwas leichter löslich ist der beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff sich leicht bildende und besonders schön krystallisierende N,N' -Di-[β -methyl- β -hydrindyl]-thioharnstoff.

Daß die Base, die in allen diesen Derivaten sich als verschieden vom α - und β -Tetrahydro-naphthylamin erweist, eine primäre NH_2 -Gruppe enthält, folgt aus ihrem Verhalten gegen Benzolsulfochlorid, Aldehyde, salpetrige Säure und Jodmethyle.

Mit Benzolsulfochlorid tritt sie zu einer Benzolsulfoverbindung zusammen, die von Alkali, wenn auch nur von überschüssigem, gelöst und aus der Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden wird. Sie schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 104°.

0.1812 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{17}O_2NS$. Ber. N 4.88. Gef. N 5.03.

Ungemein leicht kondensiert sich das Amin mit aromatischen Aldehyden. Von den so entstehenden Benzalverbindungen kristallisiert besonders schön die mit Salicylaldehyd entstehende, die gelb gefärbt ist und bei 92° schmilzt.

Setzt man die Base in der üblichen Weise mit salpetriger Säure um, so scheidet sich keine Nitrosoverbindung ab, sondern es erfolgt Stickstoff-Entwicklung, und ein stickstofffreies Öl wird abgesondert. Die Reaktion scheint — wie so oft bei der Behandlung mit salpetriger Säure — kompliziert zu verlaufen, denn das Reaktions-

produkt ist nicht einheitlich, destilliert im Vakuum z. T. unzersetzt (unter 13 mm Druck bei 120—130°), z. T. erleidet es dabei Zersetzung.

Das β -Oxy- β -methyl-hydrinden, $C_6H_4\begin{array}{c} CH_2 \\ < \\ CH_2 \end{array}>C\begin{array}{c} CH_3 \\ < \\ OH \end{array}$, das weiter unten beschrieben wird, kounten wir daraus leider nicht rein isolieren.

Behandelt man das β -Amino- β -methyl-hydrinden in der üblichen Weise mit Alkali (2 Mol.) und Jodmethyl (3 Mol.), so bekommt man ein quartäres, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliches Jodid, das zwar im wesentlichen die Verbindung $C_{10}H_{11}N(CH_3)_3J$ darstellt, aber im Schmelzpunkt (223—226°) und auch in der Zusammensetzung kleine Schwankungen aufweist und in der Regel etwas (0.5—0.8 %) Jod mehr enthält, als es dem trimethylierten quartären Jodid entspricht. Zum ganz reinen Jodid, $C_{10}H_{11}N(CH_3)_3J$, das wir für die im übernächsten Abschnitt beschriebenen Versuche brauchten, kommt man sicher, wenn man erst die Monomethylbase rein darstellt und diese dann weiter methyliert.

Das in Alkohol gelöste β -Benzolsulfoamino- β -methyl-hydrinden scheidet auf Zusatz von Natriumäthylat quantitativ das feste Natriumsalz ab; setzt man 1 Mol. Jodmethyl zu und erwärmt auf dem Wasserbade, so erfolgt bald Lösung. Wasser scheidet ein leicht in Äther gehendes Öl ab, das nach dem Abdestillieren des Äthers bald erstarrt, nach dem Abpressen auf Ton bei 93—95° schmilzt und sich als das fast reine [β -Methyl- β -hydrindyl]-methyl-benzolsulfamid, $C_{10}H_{11}N(CH_3).SO_2.C_6H_5$, erweist. Beim Verseifen mit konzentrierter Salzsäure bei 150° liefert es ganz reines [β -Methyl- β -hydrindyl]-methyl-amin, $C_{10}H_{11}.NH.CH_3$, als farblose, unter 15 mm bei 113—118° siedende Flüssigkeit.

0.1601 g Sbst.: 0.4810 g CO_2 , 0.1325 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.94, H 9.38.

Gef. • 81.93, ▶ 9.26.

Es liefert ein bei 212° schmelzendes, gut krystallisierendes Chlorhydrat:

0.1173 g Sbst.: 0.0211 g Cl.

$C_{11}H_{16}NCl$. Ber. Cl 17.95. Gef. Cl 17.99,

ein in heißem Wasser sehr schwer lösliches Platinsalz vom Schmp. 197°:

0.1592 g Sbst: 0.0426 g Pt.

$C_{22}H_{34}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.76.

ein bei 196—198° schmelzendes, dunkelgelbes Pikrat und eine schlecht krystallisierende Benzoylverbindung vom Schmp. 95—97°.

Behandelt man das am Stickstoff monomethylierte β -Amino- β -methyl-hydrinden in wäßriger Suspension mit 1 Mol. NaOH und 2 Mol. Jodmethyl, so findet Erwärmung statt, und sehr bald beginnt die Ab-

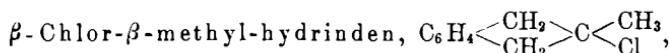
scheidung einer farblosen Krystallmasse, die nach einmaligem Umkryallisieren aus Wasser sich als das nunmehr reine, scharf bei 227° schmelzende Trimethyl-[β -methyl- β -hydrindyl]-ammonium-jodid erweist.

0.1092 g Sbst.: 0.3439 g J.

$C_{13}H_{20}NJ$. Ber. J 40.03. Gef. J 40.20.

Daß das Amino-methyl-hydrinden keine Doppelbindung enthält, ergibt sich 1. aus der völligen Indifferenz der Base selbst und ihrer Acetylverbindung bei der Behandlung mit Palladium und Wasserstoff, 2. aus der Unfähigkeit der Base, eiskalte, schwefelsaure Permanganatlösung zu entfärben, und 3. aus der Unfähigkeit der Benzoylverbindung, Brom aus Chloroformlösung aufzunehmen. Oxydiert man die Base in alkalischer Lösung mit überschüssigem Permanganat ($2\frac{1}{2}$ Tle.), so läßt sich im Filtrat von Mangandioxyd leicht Phthalsäure nachweisen.

Gegen Halogenwasserstoffsäuren ist der Ring der Base recht beständig; selbst bei stundenlanger Einwirkung rauchender Salzsäure bei 100—110° findet nicht die geringste Veränderung statt, so daß die Verbindung quantitativ zurückgewonnen werden kann. Das ist wichtig, weil es die Darstellung von



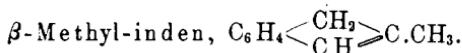
ermöglicht, das verhältnismäßig leicht gefaßt werden kann. Schmilzt man Benzoylarnino-methyl-hydrinden mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen und destilliert die Schmelze bei gewöhnlichem Druck, so verflüchtigt sich, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, bei 180—210° ein fast nur aus Benzonitril und Chlor-methyl-hydrinden bestehendes Gemenge, während der Rückstand sehr gering ist¹⁾. Man treibt mit Wasserdampf über, äthert aus, trocknet und entfernt das Benzonitril am besten nicht durch Erhitzen mit Salzsäure (ein kleiner Teil des neuen Chlorids wird dabei zersetzt), sondern durch Stehenlassen mit Alkohol und Salzsäure²⁾. Beim Fraktionieren erhält man schließlich das β -Chlor- β -methyl-hydrinden in einer Ausbeute von 60 % als farbloses, unter 15 mm bei 112—114° siedendes Öl von angenehmem, nicht sehr intensivem Geruch:

0.1122 g Sbst.: 0.2972 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1185 g Sbst.: 0.1014 g AgCl.

$C_{10}H_{11}Cl$. Ber. C 72.07, H 6.61, Cl 21.32.
Gef. » 72.19, » 6.30, » 21.17.

¹⁾ Beim Destillieren im Vakuum gehen bedeutende Mengen des primär gebildeten Imidechlorids ungespalten über.

²⁾ Vergl. J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 1464 [1911].



Sowohl vom Chlorid, als auch — und zwar besser — vom vorhin beschriebenen quartären Jodid aus kann man zu dem noch unbekannten β -Methyl-inden kommen.

Beim Destillieren des dem Jodid entsprechenden Hydroxyds wird Trimethylamin als einziges basisches Produkt abgespalten. Der Kohlenwasserstoff, der in einer Menge von 80 % gefaßt werden kann (aus 25 g Jodid etwas über 8 g), siedet nach dem Übertreiben mit Wasserdampf und gutem Trocknem unter 20 mm bei $62-65^\circ$, unter 741 mm bei $184-185^\circ$, also nicht unbedeutend tiefer als das α -Methyl-inden ($195-197^\circ$ unter 710 mm)¹⁾.

0.1305 g Sbst.: 0.4420 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.37, » 7.75.

Für seine Dichte fanden wir d₄¹⁴ = 0.9897, für die Lichtbrechung n_D¹⁴ = 1.57574, woraus sich die Molekularrefraktion zu 43.44 ergibt, während sie nach der Formel C₁₀H₁₀¹⁴ zu 42.11 berechnet wird. Das Inkrement ist wie beim Inden selbst, durch die Lage der Doppelbindung bedingt, von der man bei der bekannten²⁾ Tendenz zur Bildung des ungesättigten Inden-Ringes von vornherein annehmen könnte, daß sie nicht etwa semicyclisch liegt. Das β -Methyl-inden besitzt Inden-ähnlichen Geruch; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt ein Tropfen, im Gegensatz zum α -Methyl-inden, eine orangerote, harzige Abscheidung ohne gleichzeitige Fluorescenz. Mit aromatischen Aldehyden kondensiert es sich leicht: wie beim α -Methyl-inden³⁾ erfolgt besonders gut die Kondensation mit Anisaldehyd; das mit methylalkoholischem Kalium versetzte Gemisch färbt sich sofort gelb und scheidet über Nacht schöne, bei 118° schmelzende Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol sich bei 120° verflüssigen. Eine Mischprobe mit der bei $113-114^\circ$ schmelzenden Anisalverbindung des α -Methyl-indens zeigt den unscharfen Schmp. 92—95°.

Oxydiert man das β -Methyl-inden, das Permanganat schon in der Kälte lebhaft entfärbt, mit überschüssigem Permanganat, so wird, wie aus dem Amino-methyl-hydrinden selbst, Phthalsäure gebildet.

Bedeutend weniger bequem als die Spaltung des Methylhydrindyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds führt die Chlorwasserstoff-Entziehung aus dem β -Chlor- β -methyl-hydrinden zum β -Methyl-

¹⁾ Thiele und Bühner, A. 347, 249 [1906].

²⁾ Thiele und Rüdiger, A. 347, 275 [1906].

³⁾ Thiele und Bühner, l. c.

inden. Nach einstündigem Erwärmen mit Dimethylanilin oder Chinolin und Zusatz verdünnter Säure erhält man ein nur zum Teil mit Wasserdampf flüchtiges Öl, während ein großer Teil in Form einer harzigen Masse zurückbleibt. Das Destillat konnte durch den Siedepunkt und den Schmelzpunkt der Anisalverbindung als β -Methylinden identifiziert werden.

Noch weniger günstig gestaltet sich die Überführung des



in das β -Methyl-inden. Man kann diesen tertiären Alkohol leicht synthetisch aus β -Hydrindon, $\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ < \\ \text{CH}_2 \end{array}>\text{CO}$, Magnesium und Jodmethyl gewinnen. Er siedet unter 11 mm bei 132—135°, erstarrt sehr leicht und zeigt dann genau denselben Schmelzpunkt wie das β -Hydrindon, nämlich 52°; ein Gemisch der beiden Verbindungen verflüssigt sich indessen schon bei 40°.

0.1153 g Sbst.: 0.3415 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.03, H 8.17.

Gef. » 80.78, » 8.39.

Nicht isolierbar ist der Alkohol, der beim Benzoylieren in schlechter Ausbeute eine bei 145° schmelzende Benzoylverbindung liefert:

0.1550 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.92, H 6.40.

Gef. • 80.60, » 6.80,

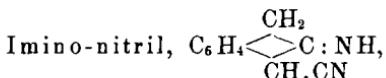
wie schon erwähnt aus β -Amino- β -methyl-hydriden mit salpetriger Säure, und auch seine Gewinnung aus β -Chlor- β -methyl-hydriden gelingt nicht in nachweisbarem Umfang: bei 4-stündigem Erwärmen zum gelinden Sieden des Chlorids mit Kaliumacetat und Eisessig erhält man eine chlorfreie, flüssige Verbindung, die bei nachfolgender Verseifung mit 10-prozentigem wäßrig-alkoholischem Kali zum Teil in eine mit Wasserdampf flüchtige ungesättigte Verbindung von Methylinden-Geruch übergeht, zum Teil sich in ein dickes, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl verwandelt, welches den tertiären Alkohol, wenn überhaupt, nur in sehr verunreinigter Form enthalten dürfte.

Kocht man den Alkohol mit Essigsäureanhydrid oder erhitzt mit Kaliumbisulfat auf 150°, so bekommt man in beiden Fällen ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt von Kohlenwasserstoff-Geruch, dessen Menge aber sehr gering ist, und das mit Anisaldehyd nur spurenweise die Anisalverbindung vom Schmp. 120° liefert.

Wie die Umwandlung des Chlors im β -Chlor- β -methyl-hydriden in die Hydroxylgruppe auf Schwierigkeiten stößt, so finden auch beim Versuch, das Hydroxyl des β -Oxy- β -methyl-hydridens durch Chlor

oder Brom zu ersetzen, Erscheinungen statt, die sehr merkwürdig sind und wohl ebenso ohne jede Analogie dastehen wie unser Ausgangsversuch — die Reduktion des *o*-Xylylencyanids. Wird der Alkohol (der beim Erwärmen mit konzentrierten Halogenwasserstoff-säuren verharzt) unter guter Kühlung mit Phosphortribromid versetzt und nach 24-stündigem Stehen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung schwach erwärmt, so erhält man auf Zusatz von Wasser ein in Äther gehendes Öl, das mit Hilfe von Soda in einen soda-unlöslichen, geringen, bromhaltigen Neutralteil und einen größeren soda-löslichen Teil zerlegt wird. Der Neutralteil (Sdp. 120—130° unter 11 mm) besteht wohl zum größten Teil aus dem tertiären Bromid, enthält aber noch zu wenig Brom; der soda-lösliche Teil wird durch Mineralsäuren als voluminöse, brom- und phosphorfreie Masse gefällt, die den Charakter einer starken Säure besitzt, deren nähere Erforschung weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muß.

Das



welches man aus *o*-Xylylencyanid nach der Vorschrift von Moore und Thorpe (l. c.) mit Leichtigkeit erhält, liefert, wenn es ganz nach der Vorschrift für *o*-Xylylencyanid reduziert wird, als basisches Produkt ausschließlich β -Amino- β -methyl-hydriden (Sdp. 114—116°), das durch Analyse und eine Reihe von Derivaten identifiziert werden konnte. Die Ausbeute ist etwas geringer (33%), doch hat dieser Weg für die Darstellung des Amins gegenüber dem eingangs angegebenen den Vorteil, daß man mit Sicherheit eine Beimengung des β,β' -Diamino-*o*-diäthylbenzols, wie sie bei nicht ganz sorgfältigem Fraktionieren vorkommen kann, vermeidet. Über die Etappen dieses Weges ist zurzeit noch nicht viel zu sagen: sicher ist, daß zunächst eine Reduktion des Iminokomplexes $>\text{C} : \text{NH}$ zu $>\text{CH.NH}_2$ und nicht etwa eine Hydrolyse zu $>\text{C} : \text{O}$ erfolgt; denn versucht man das — gleichfalls von Moore und Thorpe dargestellte — Cyan-

CH_2 ,
keton, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ >\text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH.CN} \end{array}$, in alkoholischer Lösung mit Natrium zu reduzieren, so wird lediglich die feste Natriumverbindung des Ketons abgeschieden, die ihrer Unlöslichkeit wegen dem Angriff des Wasserstoffs trotzt, so daß man nach dem Ansäuern das Ausgangsketon völlig unverändert zurückgewinnt.