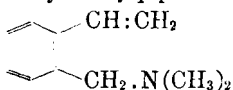


### 9. J. v. Braun: *o*-Vinyl-benzylbromid und seine Derivate.

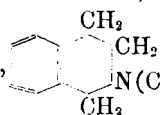
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 16. November 1916.)

Das bei der Einwirkung von Bromcyan auf *o*-Vinylbenzylpiperidin,  $\text{CH}_2\text{:CH.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N} < \text{C}_5\text{H}_{10}$ , entstehende Produkt ist, wie aus der Einwirkung von Trimethylamin hervorgeht, kürzlich publizierten Versuchen zufolge<sup>1)</sup> zweifellos ein nahezu äquimolekulares Gemenge von *o*-Vinyl-benzylbromid und Cyan-piperidin. Durch fraktionierte Destillation läßt es sich leider in seine Bestandteile nicht zerlegen. Auch die Verseifung von Cyanpiperidin durch Säuren kann nicht zur Herausarbeitung des neuen Bromids benutzt werden, da es dabei — einerlei, ob man mit Schwefelsäure oder mit Bromwasserstoffsäure arbeitet — weitgehend zersetzt wird. Ein Weg nun, der zur Isolierung der neuen, nach manchen Richtungen interessanten Bromverbindung führen mußte, bot sich durch die Überlegung, daß es nur nötig wäre, in dem Gemenge das Cyanpiperidin durch ein entweder viel höher oder viel tiefer siedendes oder endlich in verdünnten Säuren lösliches Cyanamid zu ersetzen. Diese Überlegung führte denn auch, als das *o*-Vinylbenzylpiperidin durch das *o*-Vinylbenzyl-

dimethylamin, , ersetzt wurde, glatt zum Ziel.

Die Darstellung dieser ungesättigten Base, die zuletzt von Emde<sup>2)</sup> beschrieben worden ist, läßt sich sehr verbessern, wenn man Di-

methyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, , im Va-

kuum aufspaltet. Das aus Tetrahydroisochinolin mit 1 Mol. Natriumhydroxyd und 2 Mol.  $\text{JCH}_3$  in einer Ausbeute von etwas über 70 % darstellbare quartäre Jodid liefert nach dem Entjoden und Eindampfen, wenn man es im luftverdünnten Raume destilliert, ein fast farbloses Destillat, das aus etwas Wasser und der vinylhaltigen Base besteht, ohne daß ein merklicher Rückstand zurückbleibt; beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck pflegt dagegen dieser harzige Rückstand ganz bedeutend zu sein. Beim Rektifizieren geht das Amin völlig konstant unter 17 mm bei 102° über. Die Ausbeute (auf das Jodid bezogen) beträgt etwas über 80 % (beim Destillieren unter ge-

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 49, 2629 [1916].    <sup>2)</sup> A. 391, 88 [1912].

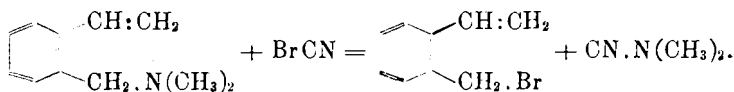
wöhnlichem Druck nur etwa 60 %), so daß aus 100 g Tetrahydroisochinolin leicht bis zu 65 g *o*-Vinylbenzyl-dimethylamin gewonnen werden können.

Bei Gegenwart von etwas Äther setzt sich die Base mit Bromcyan energisch um, so daß man zweckmäßig mit Eis kühlt. Man erhält eine feste Krystallabscheidung, die sich leicht in Alkohol löst, mit Äther daraus als feines, weißes Pulver vom Schmp. 178—179° abgeschieden wird und das durch Anlagerung von Vinylbenzylbromid an die Ausgangsbasis resultierende quartäre Produkt  $(\text{CH}_2:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2.\text{Br}$  darstellt;

0.1473 g Sbst.: 0.0787 g AgBr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NBr}$ . Ber. Br 22.34. Gef. Br 22.73.

Die ätherische Lösung dagegen enthält das neue Bromid und Cyandimethylamin,



Schüttelt man mit verdünnter Säure aus, so wird der Lösung das Cyanid nebst Spuren unverbrauchter Base entzogen, und man erhält nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers ein farbloses Öl, das unter 17 mm völlig einheitlich bei 119—120° ohne Rückstand siedet und analysenreines *o*-Vinyl-benzylbromid darstellt.

0.1761 g Sbst.: 0.3526 g  $\text{CO}_2$ , 0.0765 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0710 g  $\text{Br}^1$ ).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ . Ber. C 54.8, H 4.57, Br 40.6.

Gef. » 54.7, » 4.82, » 40.3.

Die Verbindung, die in einer Ausbeute von 50 % entsteht, von der also aus 100 g Tetrahydroisochinolin etwa 40 g erhalten werden können, stellt eine leicht bewegliche, spezifisch schwere, nicht erstarrende Flüssigkeit dar und zeigt die Eigenschaften der zwei Typen, als deren Verschmelzung man sie ansehen kann, nämlich des Benzylbromids und des Styrols.

Als Benzylbromid-Derivat besitzt sie den charakteristischen, in die Augen beißenden Geruch und setzt sich mit der dem Benzylbromid eigenen großen Leichtigkeit mit Wasser, Alkohol, Aminen, Natriummalonester usw. um. Über eine Reihe neuer Synthesen, die auf der Einführung des Vinylbenzylrestes beruhen, hoffe ich demnächst Näheres mitteilen zu können.

Als Styrolderivat zeigt die Verbindung die bekannten Polymerisations- und Additionsreaktionen. Sie ist auch bei tiefer Temperatur

<sup>1)</sup> Nach Dennstedt.

und im Dunkeln nicht unbegrenzt haltbar, sondern beginnt nach einiger Zeit dick zu werden und sich dabei bräunlich zu färben. Im Licht und bei Zimmertemperatur verläuft dieser Prozeß schneller. Mit größter Leichtigkeit addiert sie ferner wie das Styrol, Halogen, Wasserstoff und Halogenwasserstoff.

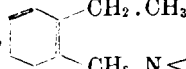
Versetzt man sie in Chloroform- oder in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit 1 Mol. Brom, so tritt momentan Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das nach einigem Stehen völlig erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton bei 46° schmilzt. Es stellt das erwartete Tribromderivat des *o*-Äthylmethylbenzols,  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ , dar und kann durch langsames Verdunsten der Äther-Petroläther-Lösung in prachtvollen, derben Prismen erhalten werden.

0.2119 g Sbst.: 0.2381 g  $\text{CO}_2$ , 0.415 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$ . Ber. C 30.25, H 2.5.

Gef. » 30.65, » 2.2.

Behandelt man das *o*-Vinylbenzylbromid in methylalkoholischer Lösung mit Wasserstoff nach Paal, so werden leicht zwei Atome aufgenommen. Man kann zu dem so entstehenden *o*-Äthylbenzylbromid,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$ , aber auch kommen, wenn man eine beliebige Base, die mit Bromcyan unter Vinylbenzylbromid-Bildung gespalten wird, vor der Behandlung mit Bromcyan in der Vinylgruppe reduziert. Führt man die Reaktion beispielsweise mit dem Vinylbenzylpiperidin,  $\text{CH}_2\text{:CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} < \text{C}_5\text{H}_{10}$ <sup>1)</sup>, aus, so erhält man quanti-

tativ das *o*-Äthylbenzyl-piperidin, , das unter

18 mm völlig konstant bei 147° siedet und gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei 0° mehrere Minuten lang beständig ist.

0.1309 g Sbst.: 0.3963 g  $\text{CO}_2$ , 0.1271 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. C 82.78, H 10.34.

Gef. » 82.70, » 10.70.

Sein in Alkohol sehr leicht lösliches, nicht hygroskopisches Chlorhydrat stellt schöne Blättchen vom Schmp. 212–213° dar,

0.1433 g Sbst.: 0.3685 g  $\text{CO}_2$ , 0.1122 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0212 g  $\text{Cl}^{2)}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NCl}$ . Ber. C 70.14, H 9.18, Cl 14.82.

Gef. » 70.05, » 9.33, » 14.77,

liefert ein sehr leicht lösliches Platinsalz und ein sofort ausfallendes, auch in heißem Wasser kaum lösliches Goldsalz, das sich bei 145° anfängt dunkel zu färben und bei 158° schmilzt.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 49, 2629 [1916].

<sup>2)</sup> Nach Dennstedt.

0.1446 g Sbst.: 0.0526 g Au.

$C_{14}H_{22}NCl_4$  Au. Ber. Au 36.25. Gef. Au 36.35.

Sein Pikrat ist in Alkohol schwerer löslich, als das Pikrat der ungesättigten Base.

0.0954 g Sbst.: 11.2 ccn N ( $24^{\circ}$ , 749 mm).

$C_{29}H_{24}N_4O_7$ . Ber. N 12.96. Gef. N 13.08.

Das Jodmethylat endlich, das sich leicht bildet und leicht in Alkohol löst, schmilzt bei  $145-146^{\circ}$ .

Läßt man Bromcyan auf die Base einwirken, so erhält man, fast ohne gleichzeitige Bildung eines ätherunlöslichen quartären Produkts, in quantitativer Ausbeute das unter 18 mm bei  $112-114^{\circ}$  ohne Rückstand destillierende Gemenge von Cyanpiperidin und *o*-Äthylbenzylbromid, und dieses Gemenge läßt, da die empfindliche additionsfähige Vinylgruppe des Vinylbenzylbromids darin fehlt, eine Verseifung des Cyanpiperidins mit Bromwasserstoffsäure zu. Kocht man  $3\frac{1}{2}$  Stunden mit 25-proz. Säure und nimmt das unlösliche Öl in Äther auf, so erweist es sich als stickstofffrei und als identisch mit dem Produkt der Wasserstoffaufnahme des Vinylbenzylbromids. Es destilliert unter 23 mm bei  $120-121^{\circ}$  und besitzt einen etwas weniger scharfen Geruch wie das ungesättigte Bromid.

0.1157 g Sbst.: 0.2314 g  $CO_2$ , 0.0583 g  $H_2O$ . — 0.1680 g Sbst.: 0.1572 g AgBr.

$C_9H_{11}Br$ . Ber. C 54.3, H 5.53, Br 40.1.

Gef. » 54.6, » 5.67, » 39.9.

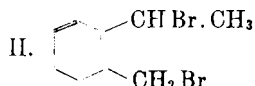
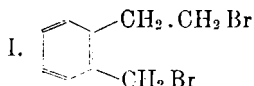
Schüttelt man Vinylbenzylbromid einige Zeit mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so ändert sich sein Aussehen nicht: nimmt man es aber in Äther auf, wäscht mit Wasser und verdunstet den Äther, so erstarrt der Rückstand nach 1 Tag zu einer strahligen Krystallmasse, die nach Abpressen auf Ton schneeweiß wird, bei  $36-37^{\circ}$  schmilzt und um die Elemente des Bromwasserstoffs reicher als die Ausgangsverbindung ist.

0.1307 g Sbst.: 0.1873 g  $CO_2$ , 0.0478 g  $H_2O$ . — 0.1605 g Sbst.: 0.2180 g AgBr.

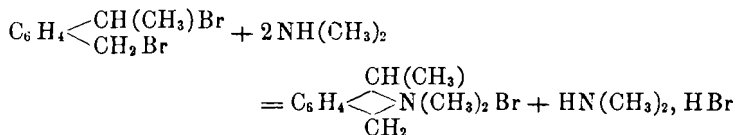
$C_9H_{10}Br_2$ . Ber. C 38.90, H 3.60, Br 57.5.

Gef. » 39.05, » 4.05, » 57.8.

Daß dem Dibromid, das nur schwachen Geruch besitzt und die Schleimhäute wenig (weniger als die Xylylenbromide) reizt, wie von vornherein zu erwarten war, nicht die Formel I, sondern Formel II eines in der Seitenkette methylierten Xylylenbromids,



zukommt, konnte leicht durch Einwirkung von Dimethylamin erwiesen werden. Vermischt man die benzolischen Lösungen von 1 Mol. Dibromid und 2 Mol. Dimethylamin, so findet Erwärmung und Abscheidung eines Krystallbreies statt. Man läßt zur Vervollständigung der Reaktion 12 Stunden stehen, scheidet durch Zusatz von Äther die nach der Gleichung:



gebildeten 2 Verbindungen vollends ab, löst in Wasser und setzt konzentriertes Alkali zu, wobei sich das quartäre Bromid als bald erstarrendes Öl abscheidet. Es ist leicht löslich in Alkohol und wird daraus mit Äther in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 216° gefällt.

0.1410 g Sbst.: 0.1097 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NBr}$ . Ber. Br 33.06. Gef. Br 33.11.

Daß es vom isomeren, aus I. zu erwartenden Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumbromid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \text{Br}$ , verschieden ist, folgt aus den Eigenschaften des zugehörigen Platinsalzes. Dieses ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert wasserhaltig in schönen Blättchen vom Schmp. 201°, während das Pt-Salz der Isochinoliureihe wasserfrei krystallisiert und bei 228° schmilzt.

0.1318 g Sbst.: 0.0335 g Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pt 25.39. Gef. Pt 25.42.

Sowohl das Methyl-xylylenbromid als auch das Tribrom-methyl-äthylbenzol dürften ähnlich wie das Vinylbenzylbromid für eine Reihe von Synthesen ein willkommenes Material abgeben, zumal die Ausgangssubstanz der Reihe, das Isochinolin, heute zu einem unschwer zugänglichen Produkt geworden ist.