

in Wasser spielend leicht löslich, die Diacetyl-Verbindung stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, seidenglänzende Schüppchen vom Schmp. 146° dar.

β -(*m,m'*-Diamino-benzoyloxy)-äthyl]-methyl-anilin (V).

Ganz entsprechend dem *p*-nitro-benzoesauren Natrium setzt sich auch das Natriumsalz der 3,5-Dinitro-benzoesäure mit Chlor-äthyl-methylanilin um. Das nach 2½ stündigem Erwärmen auf 150° resultierende rote Umsetzungsprodukt wird mit Wasser verrieben, auf Ton getrocknet und zur Reinigung in wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol versetzt. Das sich abscheidende *N*-[β -(3,5-Dinitro-benzoyloxy)-äthyl]-methylanilin, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_3(NO_2)_2$, ist tiefrot gefärbt und schmilzt bei 121°.

0.0814 g Subst.: 8.8 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{16}H_{15}O_6N_3$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.11.

Die Reduktion der zwei Aminogruppen mit Zinnchlorür verläuft in normaler Weise. Die in der Überschrift genannte Base scheidet sich beim Ausfällen mit Alkali etwas ölig ab, wird aber ganz fest, wenn man sie in Äther aufnimmt und den Äther verdunsten läßt. Vollends gereinigt kann sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Petroläther werden.

0.0852 g Subst.: 10.8 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{16}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.95.

Das [(Diamino-benzoyloxy)-äthyl]-methylanilin schmilzt bei 80°, sein Chlorhydrat ist an der Luft zerfließlich.

225. Julius v. Braun und Ludwig Neumann:

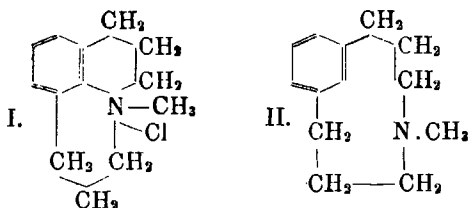
meta-Ringschlüsse in der Benzolreihe, I.:

Reduktion des Julolidin-chlormethylats.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin
(Eingegangen am 4. Oktober 1919.)]

Das Julolidin-chlormethylat (I) liefert, wie vor nicht langer Zeit berichtet wurde¹⁾, bei der Reduktion mit Natriumamalgam ein Gemenge von zwei Basen: Als Hauptprodukt Julolidin, in untergeordneter Menge ein tertiäres Amin, $C_{11}H_{19}N$, das gesättigt ist und dessen mit einer Methylgruppe beladener Stickstoff sich in nicht aromatischer Bindung befindet, so daß für die Base mit großer Wahrscheinlichkeit die zunächst etwas befremdende Formel II abgeleitet werden konnte:

¹⁾ B. 51, 1215 [1918].



Es wurde damals schon versucht, diese Formel durch Abbau zu stützen, indessen ohne richtigen Erfolg: die Destillation des dem Jodmethylat von (II) entsprechenden Ammoniumhydroxyds lieferte ein in weiten Grenzen siedendes basisches Produkt, aus dem zwar ein leidlich konstant siedender Teil herausfraktioniert werden konnte; dieser, der leidlich scharf auf die Formel $C_{14}H_{21}N$ einer ungesättigten Base stimmte, erwies sich aber als zu wenig einheitlich und in seinen sämtlichen Derivaten als zu wenig krystallisationsfreudig, um eine nähere Charakteristik zu erlauben und um als Ausgangsmaterial für einen noch weiteren Abbau zu dienen.

Da die Vermutung nahe lag, daß die damals angewandten Vakua für die offenbar leicht bei höherer Temperatur zersetzlichen Julolidinderivate zu hoch waren, wiederholten wir die früheren Versuche unter Anwendung größerer Vorsichtsmaßregeln, und es gelang uns dabei in der Tat zu einwandfreieren Resultaten zu gelangen.

Die früheren Angaben über die Gewinnung größerer Mengen Julolidin, über sein Jod- und Chlormethylat und dessen Verhalten zu Natriumamalgam konnten wir ganz bestätigen. Dagegen fanden wir, daß die uns interessierende Base $C_{13}H_{19}N$, die nach der Destillation im Wasserstrahl-Pumpen-Vakuum immer etwas gelb gefärbt ist, unter 0.01 mm sich völlig farblos verflüchtigt (bei 87–89°) und in gut verschlossenem Gefäß sich auch farblos aufbewahren läßt. Ferner stellten wir fest, daß, während ihr Pikrat den früher angegebenen Schmp. 189° zeigte, ihr Jodmethylat nicht bei 200°, sondern scharf bei 178° schmilzt¹⁾. Wie früher konnte durch Oxydation der Base reine Isophthalsäure erhalten werden.

Wenn man nun das Jodmethylat $C_{13}H_{19}N$, CH_3J mit Silberoxyd entjodet, die wäßrige Lösung des Ammoniumhydroxyds auf dem Wasserbade bis zum Sirup einengt, diesen dann im Wasserstrahl-Pumpen-Vakuum der schnellen Destillation unterwirft und das basische Destillat (das unter ca. 20 mm von etwa 150–230° übergeht) nach dem Trocknen im Quecksilber-Pumpen-Vakuum fraktioniert, so erhält

¹⁾ Worauf diese Diskrepanz zurückzuführen ist, ist zurzeit nicht festzustellen, da mein damaliger Assistent Hr. Dr. Karl Heider, von dem dieser Teil der Versuche stammte, inzwischen leider gestorben ist. v. B.

man ein wesentlich anderes Resultat als früher. Die Destillation beginnt unter 0.01 mm bei 110°, bis 140° geht ein verhältnismäßig geringer Teil über, dann folgt um 145° eine Hauptfraktion und innerhalb der nächsten zehn Grade ein kleiner Nachlauf; der Rückstand ist sehr unbedeutend. Durch fraktionierte Destillation ließ sich das Destillat in einen geringen Vorlauf A (110—120°), eine Zwischenfraktion B (120—140°) und eine Hauptfraktion C (145—147°) zerlegen.

A ist ziemlich dünnflüssig, erweist sich als sauerstoff-frei, als ungesättigt und dürfte als ein Gemisch der Ausgangsbasis $C_{13}H_{19}N$ und einer zweiten ungesättigten Base anzusehen sein, die sich vermutlich aus C (vergl. weiter unten) durch Wasseraustritt bildet und die seinerzeit wohl als mehr oder weniger verunreinigtes Hauptprodukt erhalten worden war, als bei der Destillation höherer Druck angewandt wurde. Denn wenn man sie mit ätherischer Pikrinsäure versetzt und das erst ölig ausfallende, allmählich fest werdende Pikrat mit nicht zu viel warmem Alkohol behandelt, so bleibt ein schwerlöslicher Teil zurück, der sich nach dem Umkrystallisieren aus mehr Alkohol identisch mit dem bei 189° schmelzenden Pikrat der Base $C_{13}H_{19}N$ erweist. Das leichter lösliche Pikrat krystallisiert langsam beim Abkühlen der alkoholischen Lösung, ist aber noch etwas klebrig und, wie sein Schmelzpunkt (79—90°) anzeigt, nicht einheitlich.

Die Zwischenfraktion B, die zweifellos Bestandteile von A und C enthält, haben wir nicht näher untersucht. Was C betrifft, so stellt es eine wasserklare Flüssigkeit von glycerin-ähnlicher Konsistenz und schwachem Geruch dar, die völlig haltbar ist und sich als eine Oxybase $C_{14}H_{23}ON$ erweist.

I. 0.1641 g Sbst.: 0.4615 g CO_2 , 0.1496 g H_2O . — II. 0.1728 g Sbst.: 0.4835 g CO_2 , 0.1676 g H_2O . — III. 0.1542 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{14}H_{23}ON$. Ber. C 75.95, H 10.48, N 6.33.

Gef. » 76.70, 76.31, » 10.20, 10.9, » 6.23.

Ihre Salze (Chlorhydrat, Platinsalz, Pikrat) sind ölig; auch das Jodmethylat, das sich unter Erwärmung bildet, konnte zwar nur in öligiger Form gefaßt werden, lieferte aber nach Umwandlung in das Chlormethylat ein festes Platinsalz, das sich ziemlich leicht in warmem Wasser löste und daraus in schönen orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 165° krystallisierte.

0.1192 g Sbst.: 0.1775 g CO_2 , 0.0671 g H_2O , 0.0286 g Cl, 0.0262 g Pt.

$C_{30}H_{52}N_2O_2Cl_6Pt$. Ber. C 40.89, H 5.95, Cl 24.17, Pt 22.17.

Gef. » 40.61, » 6.30, » 23.99, » 21.90.

Der Stickstoff der Base ist wie in dem Ausgangs-Amin in nicht-aromatischer Bindung vorhanden — die Base gibt keine einzige Reaktion der tertiären Aniline —, der Sauerstoff befindet sich, wie aus der Alkaliumlöslichkeit folgt, nicht in einem Phenolhydroxyl.

Damit stimmt, daß bei der Oxydation im Rohr mit verdünnter Salpetersäure (3 Tle. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.46 und 5 Tle. Wasser) nur Isophthalsäure gebildet wird, die wir leicht in reiner Form fassen konnten ($C_8H_6O_4$. Ber. C 57.82, H 3.64. Gef. C 57.54, H 3.90) und die wir noch zur Kontrolle in das charakteristische, in langen Nadeln krystallisierende Bariumsalz verwandelten.

0.1292 g Sbst. (wasserhaltig): 0.0340 g H_2O .

$C_8H_4O_4Ba + 6 H_2O$. Ber. H_2O 26.40. Gef. H_2O 26.32.

0.0952 g Sbst. (trocken): 0.0738 g $BaSO_4$.

$C_8H_4O_4Ba$. Ber. Ba 45.58. Gef. Ba 45.58.

Aus der Gesamtheit der geschilderten Tatsachen folgt zunächst mit voller Sicherheit, daß in der Base $C_{13}H_{19}N$ der Komplex $C_6H_{12}N(CH_3)$ in Form einer geschlossenen Kette an zwei in *meta*-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen des Benzolkerns angeschlossen ist, daß also hier der Fall der Angliederung eines Ringes in *meta*-Stellung an einen Benzolring tatsächlich und zwar zum erstenmal realisiert worden ist. Was die Struktur des Komplexes $>C_6H_{12}N.CH_3$ betrifft, so ist natürlich von vornherein mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die aus der Julolidin-Formel sich ergebende Formulierung II infolge sekundärer Atomverschiebungen durch Verzweigung der Kohlenstoff-Stickstoffkette eine Änderung erleidet; das scheint aber nicht der Fall zu sein.

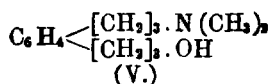
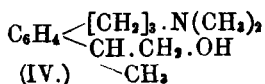
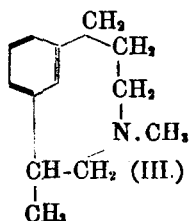
Wenn man nämlich das Jodmethylat der Oxybase entjodet und das Ammoniumhydroxyd destilliert, so erhält man zwar Trimethylamin und daneben ein stickstoff-freies Spaltungsprodukt, aber nur in sehr geringer Menge; der Hauptteil liefert die Oxybase zurück. Dieser Zerfall ist aber früheren Untersuchungen zufolge¹⁾ gerade für solche fettaromatischen Ammoniumhydroxyde charakteristisch, die den Stickstoff in γ -Stellung zum Benzolkern tragen, während die β -ständigen mit größter Leichtigkeit und quantitativ den Styrolkomplex bilden.

Daß die Hofmannsche Spaltung einer Ringbase zu einem tertiären Oxy-amin statt zu einem ungesättigten Amin führen kann, war bis vor kurzem noch unbekannt und ist erst im Jahre 1916 an einigen Beispielen von dem einen von uns festgestellt worden²⁾. Welche strukturellen Bedingungen dazu nötig sind, wissen wir nicht; wir werden aber kaum fehlgehen mit der Annahme, daß dem neu entstehenden Hydroxyl die Möglichkeit gegeben werden muß, eine primäre Stellung einzunehmen. Dann folgt also, daß in der Base $C_{13}H_{19}N$ die Ringkette $.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.$ enthalten

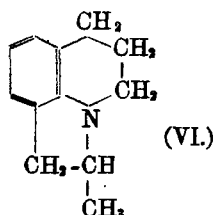
¹⁾ J. v. Braun, A. 382, 1 [1911].

²⁾ B. 49, 2629 [1916].

sein muß, daß also neben der Formel II höchstens noch die Formel III



in Betracht gezogen werden kann. Auch sie halten wir indessen nicht für diskutabel, denn erstens müßte sich bei einer Oxybase (IV) im Gegensatz zu (V) die Tendenz zur Abspaltung von Wasser und Bildung des methylierten Styrol-Komplexes recht stark geltend machen, und zweitens ist ja seinerzeit¹⁾ festgestellt worden, daß das dem Julolidin sehr ähnlich gebaute α -methylierte Lilolidin (VI) in Form



seines Chlormethylats auch nicht spurenweise in eine zu $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$ analoge Ringbase durch Reduktion verwandelt wird. Somit glauben wir, daß die anfangs aufgestellte Formel II allein den beobachteten Tatsachen entspricht. Sie durch weiteren Abbau zu stützen, wird wegen des Verhaltens der Oxy-base bei der erschöpfenden Methylierung leider kaum möglich sein; indessen hoffen wir, vielleicht von der aromatischen Seite her in die Einzelheiten des Molekularbaues noch weiter eindringen zu können.

¹⁾ B. 51, 1215 [1918].