

digen 1.2.9.10-Anthrachinon oxydiert werde, was natürlich ausgeschlossen ist. Anderseits spricht die stufenweise Reduktion zu 2 verschiedenenfarbigen Küpen für das Vorhandensein zweier Anthrachinonkerne in der Molekel.

Wir haben die nach der beiden Perkin Vorschrift dargestellte, mit heißem Barytwasser und wenig Eisessig ausgezogene, dann aus Nitro-benzol umkristallisierte und schließlich im Vakuum destillierte Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$ der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum unterworfen. Das Sublimat wurde mit siedendem Xylool aufgearbeitet. Zunächst krystallisierte mit wenig 2.2'-Bianthryl behaftetes Anthracen, aus der Mutterlauge beim Stehen in geringer Menge, aber großer Reinheit 2.2'-Bianthryl¹⁾. Die gereinigte Substanz zeigte alle Kennzeichen dieser Verbindung. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt stimmten überein.

Der Befund erscheint mit Rücksicht darauf, daß erheblich mehr Anthracen als Bianthryl erhalten wurde, nicht eindeutig. Die Biphenyl-Bindung des Bianthryls kann schon in dem Ausgangskörper $C_{28}H_{14}O_6$ enthalten gewesen, sie könnte aber auch aus einer Diphenyloxyd-Bindung durch Herausnahme des Sauerstoffs entstanden sein²⁾. Die Frage nach der Natur der Perkinschen Körper könnte nur durch erneute gründliche Untersuchungen entschieden werden.

250. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum: *N*-Methyl-vinyl-anilin.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 5. November 1919.)

Das von Gabriel vor einer Reihe von Jahren dargestellte sogenannte Vinylamin³⁾ ist bekanntlich später als Äthylen-imin erkannt worden⁴⁾, und auf denselben Typus ist auch das von Marckwald und Frobenius⁵⁾ dargestellte *N*-Methylderivat dieser Base zu beziehen. Amine primärer, sekundärer oder tertiärer Art mit einer unzweifelhaften Vinylgruppe am Stickstoff sind bis jetzt überhaupt noch nicht bekannt.

¹⁾ B. 52, 1834 [1919].

²⁾ Hans Meyer und Alice Hofmann, M. 37, 681 [1916] haben durch Überhitzen von Anthrachinon an gelbglühenden Platindrähten 2.2'-Bianthrachinonyl erhalten. Solche Umsetzungen kommen aber bei der Zinkstaub-Destillation im Wasserstoff-Vakuum nicht in Frage.

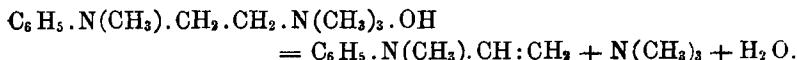
³⁾ B. 21, 1049 [1888]; 28, 2929 [1895].

⁴⁾ Howard und Marckwald, B. 32, 2036 [1899].

⁵⁾ B. 34, 3544 [1901].

Mit Rücksicht darauf, daß Äther, in denen der Komplex $\text{CH}:\text{CH}_2$ an den Sauerstoff gebunden ist, sich, wie die bisherigen, allerdings noch recht spärlichen Beobachtungen zeigen, durch eine Reihe von Eigentümlichkeiten in ihrem chemischen Verhalten auszeichnen, stellten wir uns zur Aufgabe, den wirklichen Vinyltypus auch in der Reihe der organischen Ammoniakderivate zu realisieren und fanden in Anlehnung an die Versuche über brom-alkylierte aromatische Basen einen Weg, der uns zum Ziele führte. Unsere Erwartung, daß eine vinyl-haltige Base ein von anderen Aminen abweichendes Verhalten zeigen würde, wurde durch die Beobachtungen an dem zunächst hergestellten *N*-Methyl-vinyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3\text{)}\text{.CH}:\text{CH}_2$, nicht nur bestätigt, sondern noch weit übertroffen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Methyl-vinyl-anilin dient das β -Bromäthyl-methylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3\text{)}\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$, das, wie seinerzeit gezeigt wurde¹⁾, mit Trimethylamin in das quartäre Bromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3\text{)}\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.N(CH}_3\text{)}_3\text{.Br}$, verwandelt werden kann. Wir hofften ursprünglich, die Einwirkung von Alkali würde leicht einen Zerfall des Moleküls herbeiführen, als dessen Produkt neben Wasser und Trimethylamin die gewünschte Vinylbase auftreten müßte. Zu unserer Überraschung stellten wir indessen fest, daß die Widerstandskraft des Bromids gegen Alkali eine außerordentlich große ist: selbst andauerndes Kochen mit 50-proz. Kalilauge führt keine Lockerung des Gefüges herbei. Erst dann gelingt es, einen Zerfall herbeizuführen, wenn man mit Silberoxyd das Brom gegen Hydroxyl austauscht und die quartäre Base in der bekannten Weise bei höherer Temperatur zersetzt:



Die unerlässliche Vorbedingung für ein Gelingen der Reaktion und die Isolierung des neuen Amins in reinem Zustande ist, wie wir nach einer ganzen Anzahl von Versuchen feststellten, absoluteste Reinheit des Ausgangsbromids. Man darf es nicht aus Bromäthyl-methylanilin und Trimethylamin durch Erwärmen²⁾ herstellen, sondern muß die Komponenten (1:1) in konzentrierter, alkoholischer Lösung in der Kälte aufeinander einwirken lassen. Unter diesen Umständen findet eine langsame Vereinigung zu dem Bromid statt, das sich allmählich in prachtvollen, kompakten, glänzenden Krystallen abscheidet. Nach 3 Tagen saugt man ab, wäscht mit wenig eiskaltem Alkohol und trocknet im Exsiccator. Die bräunlich gefärbte Mutterlauge, aus der sich bei weiterem Stehen das Bromid in schwach klebriger und nicht

¹⁾ B. 50, 1637 [1917].

²⁾ l. c.

farbloser Form absetzt, muß verworfen werden, so daß die Ausbeute nicht mehr als 40—45 % beträgt.

Nach dem Umsetzen des Bromids mit Silberoxyd erhält man eine völlig farblose Lösung, die man erst bei gewöhnlichem Druck, zum Schluß im Vakuum, eindunstet. Die Ammoniumbase, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$, hinterbleibt dann als farblose Krystallmasse, die im luftverdünnten Raum einer nicht zu schnellen Trockendestillation unterworfen wird. Achtet man darauf, daß der Druck nicht über 25 mm steigt, so läßt sich alles bis auf einen sehr geringen zähen, dunklen Rückstand bei 130—135° (Temperatur der Dämpfe) überreiben. Das Destillat — ein von Wassertropfen durchsetztes, fast farbloses Öl — wird in Äther aufgenommen, kurze Zeit mit geglähter Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Unter 16 mm geht bei 90° ein Tropfen über, dann steigt die Temperatur schnell auf 98°, und bis 99° destillieren rund $\frac{2}{3}$ des Kolbeninhalts als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über; dann fängt der Kolbeninhalt an, sich gelbbraun zu färben, die Temperatur steigt schnell, indem noch wenige Tropfen folgen, bis gegen 105°, wo sich der Inhalt des Kolbens in eine dunkelrote, zähe Masse verwandelt. Unterwirft man das Übergegangene einer zweiten Destillation, so wiederholen sich, auch wenn durch Herabsetzung des Drucks auf 1 mm die Siedetemperatur bedeutend herabgedrückt wird, dieselben Erscheinungen: rund $\frac{1}{3}$ bleibt als undestillierbare rote Masse zurück, die ihre Entstehung, wie aus Folgendem ersichtlich ist, wohl der Alkaliwirkung des Glases verdankt.

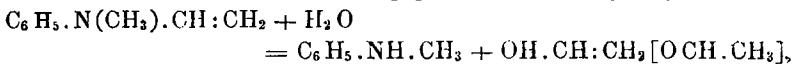
0.1036 g Sbst.: 0.3070 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1271 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 748 mm).

$C_9H_{11}N$. Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.53.

Gef. » 80.82, » 8.47, » 10.69.

Frisch destilliert, stellt das Methyl-vinyl-anilin eine wasserhelle, völlig klar in Benzol, Äther, Petroläther lösliche Flüssigkeit dar, die sich durch einen eigentümlichen, gar nicht basischen oder anilinähnlichen, sondern stechenden, an Form- und Acetaldehyd erinnernden Geruch auszeichnet. Ihre Dichte ist im Vergleich zu den tertiären (sowohl gesättigten als auch ungesättigten) Anilinen eine ungewöhnlich hohe, denn es berägt $d_4^{17.95} = 0.9887$, während bei Dimethyl-anilin $d_4^{20} = 0.9575$, bei Diäthyl-anilin $d_4^{20} = 0.9351$, bei Diallyl-anilin $d_4^{19.8} = 0.9538$ ist. Von den Anilinen sowohl als auch von anderen, bisher bekannten Basen unterscheidet sie sich ferner durch ihre Veränderlichkeit und geringe Haltbarkeit.

Läßt man sie stehen, so bemerkt man — auch bei Ausschluß des Lichtes — wie sie, ohne sich zunächst zu färben, zähflüssiger wird, wie sie beim Vermischen mit Äther in immer steigender Menge amorphe Flocken abscheidet, wie allmählich ein gelblicher, dann ein rotgelber Farnton auftritt und wie sie sich schließlich in eine zähe, rote, amorphe Masse verwandelt. Dichtemessungen ergaben 48 Stunden nach der Destillation den Wert $d_4^{17.8} = 1.0144$, 96 Stunden nach der Destillation $d_4^{17.8} = 1.0408$, 144 Stunden nach der Destillation war die Konsistenz bereits derartig, daß im Pyknometer eine Dichtebestimmung nicht mehr ausgeführt werden konnte. Zu diesem als Polymerisation aufzufassenden Verhalten tritt als zweite charakteristische Eigenschaft des Methyl-vinyl-anilins die ungemein leichte Abspaltbarkeit des Vinylrestes. Ob der stechende Geruch der Base durch Spuren von Acetaldehyd bedingt oder wenigstens mitbedingt wird, die sich bei der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit bilden könnten, ist kaum zu entscheiden. Feststellen ließ sich dagegen, daß diese Hydrolyse:



beim Kochen mit Wasser, leichter beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, durchgeführt werden kann.

Übergießt man die frisch destillierte Base mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so löst sie sich zunächst klar und farblos auf; beim Anwärmen macht sich bald der charakteristische intensive Acetaldehyd-Geruch bemerkbar, dann tritt Gelbfärbung und Abscheidung gelb-brauner Flocken auf, und nach etwa 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade enthält die filtrierte Flüssigkeit nur Methyl-anilin-Salz. Die Base wurde in der üblichen Weise isoliert und zur Charakteristik in das bei 120° schmelzende Chlorhydrat verwandelt.

0.1350 g Sbst.: 0.1354 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NCl}$. Ber. Cl 24.74. Gef. Cl 24.81.

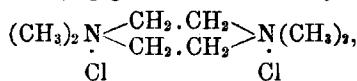
Beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali bleibt die Base, die dabei auch sofort Acetaldehyd-Geruch entwickelt, zunächst farblos, sehr bald tritt aber Gelb-, dann Braunrotfärbung unter Verdickung der Ölschicht ein, und wenn man das Methyl-anilin mit Wasserdampf abtreibt, hinterbleibt in recht bedeutender Menge ein roter, amorpher Körper, der mit dem Destillationsrückstand der reinen Base¹⁾ die größte Ähnlichkeit besitzt; beim Alkali scheint demnach die polymerisierende Wirkung stark mit der hydrolysierenden zu konkurrieren.

Irgendwelche Derivate des Methyl-vinyl-anilins konnten wir nicht in reiner Form fassen. Mit Chlorwasserstoff in absolut-ätherischer Lösung liefert

¹⁾ Vergl. oben.

sie eine zähe, dunkle Abscheidung, die sich durch Wasser in salzaures Methyl-anilin verwandeln läßt; die eiskalte, wäßrige, salzaure Lösung gibt mit Platinchlorid eine Fällung von gelbroten Flocken, die sich aber bei der Analyse trotz scharfen Schmelzpunktes (158—159°) als recht unrein erweisen; das Pikrat fällt in Äther als dunkles Öl aus, das allmählich zu einem amorphen Pulver erstarrt; mit Jodmethyl beginnt zunächst die Abscheidung weißer Flocken, sehr bald indessen tritt Braunfärbung der Flüssigkeit und des Niederschlags ein, der schließlich harzig wird.

Alles in allem, man hat im Methyl-vinyl-anilin einen neuen Typus einer organischen Base vor sich, dessen Eigenschaften ganz andere sind, als wir sie sonst im gesamten Gebiet der organischen Ammoniak-Abkömmlinge kennen. Ob diese Eigenschaften samt und sonders durch die Gegenwart des Vinylrestes an sich, oder zum Teil durch sein Zusammentreffen mit dem Phenylrest hervorgerufen werden, ist im Augenblick nicht zu entscheiden. Für höchstwahrscheinlich halten wir es, daß zum mindesten der leichte hydrolytische Zerfall von der Vinylgruppe als solcher abhängt, da er auch beim Äthyl-vinyl-äther, $C_2H_5 \cdot O : CH \cdot CH_2$, beobachtet worden ist, und daß er sich auch bei den — einstweilen leider synthetisch noch nicht zugänglichen — nicht-aromatischen Basen mit dem Komplex $.CH : CH_2$ wiederfinden wird. Und von diesem Gesichtspunkt aus möchten wir auf die Unwahrscheinlichkeit zweier in der Literatur auf zwei gesonderten Gebieten vertretener Ansichten hinweisen. Einmal darauf, daß die Bildung des *N*-Dimethyl-oxyäthylamins, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus *N*-Dimethyl-piperazin-dichlormethylat,



mit Alkali kaum so, wie es Knorr¹⁾ annimmt, erfolgen kann, daß primär die Vinylbase, $(CH_3)_2N \cdot CH : CH_2$, entsteht, die dann Wasser addiert, sondern offenbar so, daß die Oxy-base das primäre Spaltungsprodukt darstellt²⁾. Und zweitens darauf, daß die eigenartige Auffassung des Morphins als einer am Stickstoff vinylierten Base, die in neuerer Zeit von Wieland und Kappelmeier³⁾ vertreten worden ist, unseres Erachtens kaum den Tatsachen entsprechen dürfte: nach unserem Befund beim Methyl-vinyl-anilin müßte sich das Morphin in diesem Fall chemisch vollkommen anders verhalten, als es sich tatsächlich verbält.

¹⁾ B. 37, 3507 [1904].

²⁾ Daß bei der Hofmannschen Spaltung entgegen den bisherigen Beobachtungen auch Amino-alkohole auftreten können, ist von dem einen von uns in den letzten Jahren wiederholt beobachtet worden. Vergl. B. 52, 2018 [1919].

³⁾ A. 382, 306 [1911].