

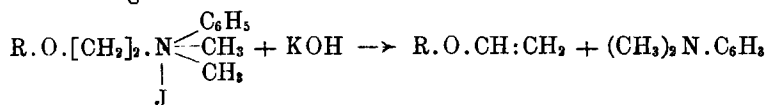
161. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum: Halogenalkylierte aromatische Amine, V.: Darstellung von Aryl-vinyl-äthern.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juni 1920.)

Unter den gemischten Äthern der Alkohole und Phenole sind bekanntlich die Vinyläther besonders schwer zu fassen. In der aliphatischen Reihe kennen wir bloß den aus β -Jod-äthyläther, $J \cdot [CH_2]_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, Chlor-acetal, $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2$, oder Acetal, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, darstellbaren Vinyl-äthyl-äther, $CH_2:CH \cdot O \cdot C_2H_5$, und sein durch Morpholin-Spaltung zugängliches Dimethyl-amino-Derivat, $CH_2:CH \cdot O \cdot [CH_2]_2 \cdot N[CH_3]_2$. In der aromatischen haben erst vor nicht langer Zeit Wohl und Berthold¹⁾ am Beispiel des Pherols, Guajacols und Eugenols gezeigt, daß man den Wasserstoff der Phenolgruppe durch den Rest $\cdot CH:CH_2$ ersetzen kann, wenn man erst mit Hilfe von Äthylenbromid den Komplex $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ einführt und dann durch Destillation mit wasserfreiem Kalihydrat Bromwasserstoff abspaltet. Die Ausbeuten sind gering und betragen bloß 12—25 % (bezogen auf das Phenol).

Ein Weg, der in allgemeiner Form die Darstellung eines beliebigen Vinyläthers gestatten würde, schien sich mit Hilfe des β -halogenäthylierten aromatischen Amins (z. B. $Br \cdot [CH_2]_2 \cdot N[CH_3] \cdot C_6H_5$), zu bieten; denn es war zu erwarten, 1. daß das Halogen sich unschwer gegen beliebige sauerstoffhaltige Reste OR würde austauschen lassen, 2. daß ebenso leicht die basischen Äther, $R \cdot O \cdot [CH_2]_2 \cdot N[CH_3] \cdot C_6H_5$, mit Jodmethyl (oder Dimethylsulfat) sich vereinigen würden, und 3. daß im Sinne der bekannten Gesetzmäßigkeiten²⁾ die neuen quartären Verbindungen beim Kochen mit Alkali eine Spaltung nach der Richtung:



erleiden würden.

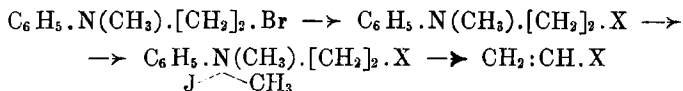
Bei der Inangriffnahme unserer Versuche stellte sich heraus, daß unsere Voraussetzung bezüglich des Punktes 3) leider nicht zutrifft, soweit es sich um aliphatische Reste R handelt: die quaternären Verbindungen spalten sich außerordentlich langsam und nur zum sehr

¹⁾ B. 43, 2175 [1910]. ²⁾ Vergl. J. v. Braun, A. 382, 1 [1911].

geringen Teil im Sinne des Pfeils; zum großen Teil erleiden sie eine tiefergreifende Zersetzung, nebenher gehen sie in die basischen Ausgangsäther, $R.O.[CH_2]_2.N(CH_3).C_6H_5$, wieder zurück. Sehr glatt findet dagegen die Reaktion statt, wenn sie auf Phenole angewandt wird: Wir konnten sie z. B. leicht beim β -Naphthol, Carvacrol, Tetrahydro- β -naphthol durchführen und ferner, was uns besonders willkommen war, zeigen, daß sie auch für Thio-phenole und Dioxybenzole Geltung hat. Auf diese kann aber die Wohlsche Methode nicht angewandt werden, da die gebromten Äther nicht gefaßt werden können. Aus Brenzcatechin kann man sowohl den Mono-, als auch den Divinyläther, $(HO.C_6H_4.O.CH:CH_2, CH_2:CH.O.C_6H_4.O.CH:CH_2)$, gewinnen, und sicher wird die Umsetzung auch bei anderen Polyoxybenzolen durchgeführt werden können.

Ein Interesse boten von vornherein die Vinyläther der Phenole und Thio-phenole in geruchchemischer Beziehung. Merkwürdigerweise ist nun der Einfluß der Einführung des Vinylkomplexes ein sehr ungleichmäßiger. Während der Phenyl-vinyl-äther sich qualitativ und quantitativ im Geruch von anderen Äthern des Phenols kaum unterscheidet, zeigt z. B. der β -Naphthol-vinyläther einen sehr schönen intensiven Geruch nach Mandarinenschalen und ist vom β -Naphthol-methyl-, -äthyl- und -allyläther deutlich verschieden und der Thiophenol-vinyläther riecht recht angenehm gewürzig. Auf der anderen Seite zeigt unerwarteterweise der Vinyläther des Carvacrols, bei dem wir den angenehmen Geruch des Carvacryl-äthyläthers — vielleicht noch gesteigert — anzutreffen hofften, eine sehr unangenehme Geruchsnuance. Wie endlich in Anschluß an unsere Versuche im Laboratorium der Chemischen Werke Grenzach festgestellt wurde, zeigt der aus dem Vinyl-brenzcatechin darstellbare Aldehyd, $(CHO)^1C_6H_3(OH)^2(O.CH:CH_2)^3$, einen ganz an Vanillin erinnernden Geruch, so daß hier wiederum die Verschiedenheit zwischen der Vinyl- und Methylgruppe gar nicht in die Erscheinung tritt.

Die Darstellung der sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen mit dem Komplex $CH_2:CH$. stellt natürlich nicht die einzige Anwendung der halogenhaltigen Basen dar, zu der sie sich mit Hilfe der von uns angewandten Reaktionsfolge eignen. Es ist im Gegenteil vor auszusehen, daß der Übergang:



sich wohl noch in zahlreichen anderen Fällen wird realisieren lassen.

β -Naphthol-vinyläther, $C_{10}H_7.O.CH:CH_2$.

Besser als durch Umsetzung von Naphthol-natrium in alkoholischer Lösung mit *N*- β -Bromäthyl-methylanilin, gewinnt man das *N*- β -Naphthoxyäthyl-methyl-anilin, $C_{10}H_7.O.[CH_2]_2.N(CH_3).C_6H_5$, nach der Claisenschen Methode¹⁾ durch Kochen von β -Naphthol (1 Mol.) in der gleichen Gewichtsmenge Aceton mit der gebromten Base (1 Mol.) und Pottasche (1 Mol.). Die Umsetzung dauert zwar länger (8 Stunden gegen 2 Stunden), aber die Ausbeute steigt von 70 % auf über 80 %. Die neue Ätherbase fällt auf Zusatz von Wasser als dickes, bald erstarrendes Öl aus und ist nach gutem Abpressen auf Ton für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Analysenrein gewinnt man sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin sie sich schwer löst, oder durch Überdestillieren im Vakuum der Quecksilberpumpe, wobei sie bei 200–205° unzersetzt übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 75°.

0.1019 g Sbst.: 0.3074 g CO_2 , 0.0635 g H_2O . — 0.1977 g Sbst.: 9.3 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{19}H_{19}ON$. Ber. C 82.31, H 6.86, N 5.05.

Gef. » 82.27, » 6.97, » 5.33.

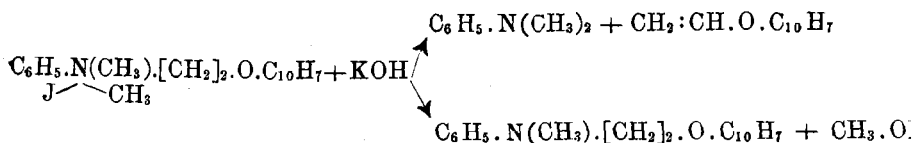
Der Äther zeigt nur schwach basische Eigenschaften und wird erst von stark überschüssigen verdünnten Säuren gelöst. Das Chlorhydrat scheidet sich schön krystallisiert in zu Rosetten gruppierten Nadeln ab, wenn man den Äther in alkoholischer Lösung mit etwas alkoholischer Salzsäure versetzt, Äthyläther bis zur Trübung zufügt und einige Zeit stehen läßt. Es schmilzt bei 150° und gibt ein gelbes, in Wasser unlösliches, flockiges Platinsalz vom Zersetzungspunkt 128–129°. Das Jodmethylat bildet sich in quantitativer Ausbeute bei etwa zweistündigem Digerieren der Ätherbase mit Jodmethyl auf dem Wasserbade. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, worin es sich schwer löst, schmilzt es bei 137°.

0.1310 g Sbst.: 0.0734 g AgJ.

$C_{20}H_{22}ONJ$. Ber. J 30.31. Gef. J 30.31.

Um die Zersetzung des Jodmethylats durchzuführen und den Naphthol-vinyläther zu fassen, haben wir es am zweckmäßigsten gefunden, das quartäre Jodid siedend heiß in Wasser zu lösen, so viel 40-proz. Lauge zuzusetzen, daß eine ungefähr 15-proz. alkalische Flüssigkeit resultiert, den Kolben mit einem Zuleitungsrohr für Wasserdampf und einem absteigenden Kühler zu verbinden und in die kochende Flüssigkeit Wasserdampf einzuleiten. Die Zersetzung findet — und dasselbe gilt für die nachfolgend beschriebenen Fälle — gleichzeitig nach den zwei Richtungen statt:

¹⁾ A. 401, 21 [1913].



N-Dimethyl-anilin und Vinyl- β -naphthyl-äther werden vom Wasserdampf schnell mitgerissen, der Ausgangsäther bleibt zurück. Sobald das Destillat klar kommt, unterbricht man die Destillation und schüttelt die übergegangene wäßrige Flüssigkeit, in welcher ein fast farbloses Öl schwimmt, mit verdünnter Säure durch. Während das Dimethyl-anilin in Lösung geht, bleibt der Vinyläther als farblose feste Krystallmasse zurück und erweist sich nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton als rein. Die Ausbeute (auf das quartäre Jodid bezogen) beträgt zwischen 45 und 50 %, die zweite Hälfte des Jodids findet sich als *N*- β -Naphthoxyäthyl-methyl-anilin im Rückstand von der Wasserdampf-Destillation in gleichfalls so gut wie analysenreiner Form. Durch nochmaliges Binden an Jodmethyl, Behandlung mit Alkali usw. kann man schließlich eine gegebene Menge der naphthoxylierten Basis so gut wie restlos in den Vinyl-naphthyl-äther verwandeln.

Der neue Äther, der sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst, schmilzt bei 63–64° und siedet unter 13 mm bei 137°.

0.1016 g Sbst.: 0.3146 g CO₂; 0.0576 g H₂O.

C₁₂H₁₀O. Ber. C 84.7, H 6.0.

Gef. » 84.5, » 6.3.

Er riecht intensiv nach Mandarinenschalen, und zwar zeigt er einen feineren Geruch als der Methyl- und der Äthyläther des β -Naphthols, die ja beide bekanntlich nach Orangenblüten riechen¹⁾, während der Allyläther des β -Naphthols nur einen schwach süßlichen Geruch zeigt²⁾.

Im Gegensatz zum Allyläther ist die Vinylverbindung — und zwar gilt das auch für alle anderen Repräsentanten dieses Typus — nicht im Stande, die Claisensche Umlagerung in im Kern vinyliertes Naphthol zu erleiden; die Vinylgruppe läßt ferner keine glatte Bromaufnahme zu (es findet gleichzeitig unter Bromwasserstoff-Entbindung Substitution statt), und endlich stellten wir fest, daß auch die katalytische Hydrierung nach Paal ganz außerordentlich träge und unvollständig verläuft. Gegen Hydrolyse sind die aromatischen

¹⁾ Der Geruch des Äthyläthers wird nicht ganz treffend als ananasartig bezeichnet. Vergl. Gildemeister »Die ätherischen Öle«, 2. Aufl., Bd. I, S. 514.

²⁾ Claisen, B. 45, 3158 [1912].

Vinyläther beständiger als die sehr leicht verseifbaren aliphatischen Glieder: erst nach längeren Kochen mit Alkalien oder mit verdünnten Säuren macht sich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar.

Carvacrol-vinyläther, $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CH}:\text{CH}_2$.

Das [Carvacryl-oxäthyl]-methyl-anilin, $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}[\text{CH}_2]_2.\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5$, kann mit noch etwas besserer Ausbeute als das β -Naphthylderivat gewonnen werden und stellt ein ziemlich dickes, unter 11 mm bei 220–221° siedendes Öl dar.

0.1009 g Sbst.: 0.2977 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ON}$. Ber. C 80.6, H 8.83.

Gef. » 80.5, » 8.96.

Sein Pikrat ist in Alkohol und alkohol-haltigem Äther ungemein leicht löslich, sein Chlorhydrat ölig und auch das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Jodmethylat konnten wir trotz mehrmaligem Umfällen mit Alkohol-Äther nur in öliger Form gewinnen. Es wurde daher zur Analyse in das dem Chlormethylat entsprechende Platinsalz verwandelt, welches in Form eines voluminösen, in heißem Wasser leicht löslichen Niederschlags ausfällt und bei 90° schmilzt.

0.0963 g Sbst.: 0.0188 g Pt.

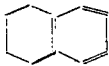
$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 19.42. Gef. Pt 19.52.

Bei der Zersetzung des Jodmethylats mit Alkali wird der Ausgangsäther in etwas größerer Menge als die Vinylverbindung gebildet. Diese destilliert unter Atmosphärendruck konstant bei 217–218°, ist farblos und besitzt auch nach mehrmaligem Rektifizieren einen unangenehmen, an den Methyl- und Äthyläther des Carvacrols kaum erinnernden Geruch.

0.1026 g Sbst.: 0.3062 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 81.82, H 9.1.

Gef. » 81.73, » 9.4.

β -Tetrahydronaphthol-
vinyläther,  $\text{O}.\text{CH}:\text{CH}_2$,

Das Produkt der Kombination von Tetrahydro- β -naphthol¹⁾ und N- β -Bromäthyl-methylanilin, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}.\text{O}[\text{CH}_2]_2.\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5$, wird zweckmäßig nach der Darstellung durch Destillation gereinigt, da schon kleine Verunreinigungen es am vollständigen Festwerden verhindern. Es siedet nach einem kleinen Vorlauf unter 14 mm bei

¹⁾ Vergl. Bamberger und Kitschelt, B. 23, 885 [1880].

257—258° und erstarrt dann sehr bald zu einer harten, weißen Krystallmasse vom Schmp. 52—53°.

0.1537 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{19}H_{23}ON$. Ber. N 5.69. Gef. N 5.51.

Das Chlorhydrat löst sich nicht sehr leicht in Alkohol und schmilzt bei 163°; auch das Pikrat, das sich bei 122° verflüssigt, wird von Alkohol ziemlich schwer aufgenommen. Leicht löslich darin ist dagegen das Jodmethylat, das durch Äther als farbloses Krystallpulver vom Schmp. 123° gefällt wird.

0.1426 g Sbst.: 0.0792 g AgJ.

$C_{20}H_{26}ONJ$. Ber. J 30.02. Gef. J 30.02.

Der Vinyläther, der in etwa derselben relativen Menge wie in der nicht hydrierten Naphtholreihe gebildet wird, ist zum Unterschied von β -Naphthol-vinyläther flüssig und siedet unter 11 mm bei 121—122°.

0.1056 g Sbst.: 0.3202 g CO_2 , 0.0789 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O$. Ber. C 82.76, H 8.05.

Gef. » 82.69, » 8.86.

Er besitzt einen nicht unangenehmen, aber schwachen und nicht weiter charakteristischen Geruch. Die Verhältnisse scheinen hier umgekehrt wie in der β -Naphthol-Reihe zu liegen, denn der Allyläther des Tetrahydro- β -naphthols, den wir zum Vergleich herstellten und der ein unter 23 mm bei 158—161° siedendes Öl darstellt, riecht sowohl stärker, als auch angenehmer.

0.1321 g Sbst.: 0.4002 g CO_2 , 0.1014 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O$. Ber. C 82.08, H 8.51.

Gef. » 82.63, » 8.52.

Monovinyl- und Divinyläther des Brenzcatechins.

Bei der Umsetzung des Brenzcatechins mit *N*-Bromäthyl-methylanilin fanden wir es für die Ausbeute gleichgiltig, ob man in Acetonlösung mit Kaliumcarbonat oder in Alkohollösung mit Natriumäthylat arbeitet. In beiden Fällen wird ferner, wenn Brenzcatechin und Brombase im molekularen Verhältnis angewandt werden, nicht allein die Verbindung $OH.C_6H_4.O.[CH_2]_2.N(CH_3).C_6H_5$ gebildet, sondern daneben auch $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_2.O.C_6H_4.O.[CH_2]_2.N(CH_3).C_6H_5$, und es bleibt natürlich ein Teil des Brenzcatechins unverbraucht. Arbeitet man in alkoholischer Lösung und läßt nach dem Verschwinden der alkalischen Reaktion erkalten, so scheidet sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit der Hauptteil der Umsetzungsprodukte als fester Krystallbrei ab. Man fügt, ohne zu filtrieren, Wasser und Natron-

lange zu, schüttelt gut durch und saugt ab. Aus dem Filtrat läßt sich durch Ansäuern und Zusatz von Sodalösung *N*-[β -(*o*-Oxy-phenoxy)-äthyl]-methylanilin, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{O}[(\text{CH}_2)_2.\text{N}(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_5]$, als schwach grau gefärbter Niederschlag ausfällen, der Rückstand enthält den nur wenig verunreinigten Diäther. Beide sind in Alkohol schwer löslich und lassen sich nach dem Abpressen auf Ton durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser rein gewinnen.

Das [(*o*-Oxy-phenoxy)-äthyl]-methylanilin, das bei den angeführten Mengenverhältnissen mit fast 65 % Ausbeute (bezogen auf das Brenzcatechin) entsteht, schmilzt bei 71°.

0.1394 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.8. Gef. N 6.2.

Sein Chlorhydrat ist in Wasser schwer löslich, färbt sich über 140° dunkel und schmilzt bei 195°, sein Pikrat löst sich spielend leicht in Alkohol und scheidet sich beim Verdunsten in orange Blättchen vom Schmp. 146° ab. Mit Essigsäure-anhydrid liefert es eine ölige Acetylverbindung, mit Jodmethyl ein Jodmethylat, das auch längere Zeit ölig bleibt, beim Reiben jedoch fest wird und aus Wasser, von dem es wenig in der Kälte aufgenommen wird, in farblosen Blättchen vom Schmp. 135° krystallisiert.

0.1317 g Sbst.: 0.0907 g AgJ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. J 32.99. Gef. J 33.10.

Der *symm.* Bis-[β -(methyl-phenyl-amino)-äthyl]-äther des Brenzcatechins, dessen Ausbeute unter den angeführten Mengenverhältnissen nur knapp 20 % (auf das Brenzcatechin bezogen) beträgt, dessen Quantität aber auf 80 % gebracht werden kann, wenn man Brombase und Phenol im Verhältnis 2 Mol.: 1 Mol. anwendet, schmilzt bei 90—91°.

0.1457 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 751 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 7.44. Gef. N 7.58.

Sein Chlorhydrat ist zum Unterschied vom Chlorhydrat des Monoäthers in Wasser leicht löslich, sein Pikrat wiederum — ein feines, gelbes Pulver vom Schmp. 103° — löst sich sehr schwer in Alkohol. Das Jodmethylat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 96°.

0.1341 g Sbst.: 0.0942 g AgJ.

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{J}_2$. Ber. J 38.48. Gef. J 37.98.

Im übrigen zeigt das Diamin, wie wir uns durch flüchtige Versuche in bezug auf das Verhalten gegen Formaldehyd, Benzaldehyd, Bromcyan usw. informiert haben, vollkommen die Eigenschaften des

N-Dimethyl-anilins; die von ihm ableitbaren Farbstoffe zeigen auch keine auffallenden Verschiedenheiten in der Nuance von den Dimethyl-anilin-Derivaten.

Zur Darstellung des Brenzcatechin-monovinyläthers kocht man das Jodmethylat des basischen Monoäthers einige Minuten mit Alkali, bis die bald oben aufschwimmende Ölschicht (Dimethyl-anilin) sich nicht mehr vermehrt, kühlt ab, äthert aus, macht schwach sauer, dann sodaalkalisch, äthert das nunmehr abgeschiedene Öl 2–3 Mal aus und fraktioniert nach dem Trocknen, wobei fast alles bei 213° übergeht. Die Spaltung des quartären Jodids ist in diesem Fall nur in sehr geringem Maße auf die Abstoßung einer Methylgruppe gerichtet. Das neue Analogon des Guajacols $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, das mit 75 % Ausbeute entsteht, stellt eine farblose, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit von schwachem Geruch dar.

0.1168 g Subst.: 0.3013 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.35, » 5.99.

Auf seine zahlreichen Derivate und sein pharmakologisches Verhalten werden wir bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Zur Darstellung des Divinyläthers des Brenzcatechins verfährt man am besten wie beim β -Naphthol, indem man durch die heiße, alkalische Flüssigkeit Wasserdampf durchleitet. Das neue Analogon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2)_2$ des Veratrols ist flüssig, siedet bei 206–209°, erstarrt auch in Eis nicht und besitzt einen scharfen, nicht angenehmen Geruch. Die Spaltung verläuft hier ziemlich in gleichem Betrage nach zwei Richtungen, so daß die Ausbeute etwa 50% beträgt.

0.1442 g Subst.: 0.3902 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 73.80, » 6.35.

Phenyl-vinyl-sulfid ([Thio-phenol]-vinyläther),

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$.

Thio-phenol setzt sich mit *N*- β -Bromäthyl-methylanilin bei Gegenwart von alkoholischem Alkali sehr schnell und glatt um. Wasser scheidet den basischen Thioäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, als ein Öl ab, das fast ohne Vorlauf unter 14 mm bei 222–224° siedet, auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt und ziemlich geruchlos ist.

0.1742 g Subst.: 9.0 ccm N (19°, 744 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}$ Ber. N 5.76. Gef. N 5.81.

Sein Chlorhydrat ist ölig, sein Pikrat dagegen krystallisiert aus Alkohol, der es schwer löst, in schönen, gelben Nadeln vom

Schmp. 155°. Sehr wenig krystallisationsfreudig ist wiederum das Jodmethylat, das auch nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser, worin es sich warm leicht, kalt recht schwer löst, ölig herauskommt. Es wurde zur Analyse in das dem Chlorid entsprechende Platinsalz verwandelt, das aus heißem Wasser in feinen Schüppchen vom Schmp. 155° krystallisiert.

0.1140 g Sbst : 0.0242 g Pt.

$C_{32}H_{40}N_2S_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.10. Gef. Pt 21.22.

Die Spaltung des Jodmethylats mit Alkali verläuft sehr schnell und einheitlich und führt mit über 90 % Ausbeute zu dem leicht mit Wasserdampf flüchtigen Phenyl-vinyl-sulfid, ohned daß übelriechende, schwefelhaltige Zersetzungsprodukte in nennenswerter Menge entstehen.

Das neue Sulfid stellt eine fast farblose Flüssigkeit dar und siedet völlig konstant bei 200—201°. Es besitzt frisch destilliert einen recht angenehmen, gewürzigen und zugleich an Rettich erinnernden Geruch. Beim Stehen trübt es sich ein klein wenig, und es macht sich gleichzeitig ein unangenehmer Nebengeruch bemerkbar.

0.1022 g Sbst.: 0.2650 g CO_2 , 0.0555 g H_2O .

C_8H_8S . Ber. C 70.59, H 5.88.

Gef. » 70.70, » 6.11.

N-[β -Amyloxy-äthyl]-methyl-anilin,

$C_8H_{11}.O.[CH_2]_5.N(CH_3).C_6H_5$.

Der Ersatz des Broms in β -Bromäthyl-methyl-anilin durch Reste aliphatischer Hydroxylverbindungen findet langsamer als durch Phenolreste statt. Will man z. B. die in der Überschrift genannte Verbindung, an deren Beispiel wir die für die Fettreihe maßgebenden Verhältnisse kurz schildern wollen, erhalten, so muß man das Erwärmen mit einer Auflösung von Natrium in Amylalkohol bis zu 45 Stdn. fortsetzen, bevor das Brom vollständig eliminiert ist. Der in der Überschrift genannte Äther stellt eine farblose, unter 10 mm bei 154—156° siedende Flüssigkeit von ganz schwachem Geruch dar.

0.1100 g Sbst.: 0.3065 g CO_2 , 0.1089 g H_2O .

$C_{14}H_{23}ON$. Ber. C 76.02, H 10.41.

Gef. » 75.99, » 10.57.

Er bildet ölige Salze und ein auch nicht krystallisierendes Jodmethylat. Das Platinsalz des Chlormethylats ist ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, wird bei 160° dunkel und zersetzt sich bei 166°.

0.1153 g Sbst : 0.0256 g Pt.

$C_{30}H_{52}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 22.16. Gef. Pt 22.16.

Durch Alkali wird das Jodmethylat sehr langsam im Vergleich zu den Derivaten des Phenols zersetzt. Treibt man nach einiger Zeit Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich neben [β -Amyloxy-äthyl]-methyl-

anilin auch ein stickstoff-freies, säure-unlösliches Öl von äther-ähnlichem Geruch, seine Menge ist aber äußerst gering. Nicht besser sind die Resultate, die man bei Anwendung anderer aliphatischer Reste erhält.

N-[β -Rhodan-äthyl]-methyl-anilin, $\text{NCS} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

In der Hoffnung, daß bei Angliederung von aliphatisch-gebundenem Schwefel die Reaktion die gewünschte Richtung nehmen und daß es uns auf diesem Wege u. a. gelingen würde, das einfachste ungesättigte Rhodanid, $\text{NCS} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, und daraus vielleicht das in mancher Hinsicht interessante Vinylsenfö, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{NCS}$, zu fassen, haben wir auch die in der Überschrift genannte Verbindung untersucht. Sie entsteht außerordentlich leicht (schon beim Kochen von β -Bromäthyl-methyl-anilin mit wäßrig-alkoholischem Rhodankalium) in fast theoretischer Ausbeute als schwach gelb gefärbte, ziemlich geruchlose Flüssigkeit, die unter 10 mm bei 186° siedet und hierbei keine Umlagerung in die isomere Senföilverbindung erleidet.

0.1059 g Sbst.: 13.8 ccm N (20° , 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.7.

Das in kaltem Wasser schwer lösliche, gut krystallisierende Jod-methylat:

0.1400 g Sbst.: 0.0988 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SJ}$. Ber. J 38.02. Gef. J 38.14

schmilzt bei $137-138^\circ$ und wird durch Alkali sehr schnell zersetzt. Wasserdampf führt eip Öl mit sich, das im ersten Augenblick deutlich nach Rettich riecht, während sich alsbald ein unerträglicher Mercaptangeruch bemerkbar macht. Äthert man das Destillat aus und destilliert den Äther ab, so verflüchtigt sich ein sehr niedrig siedender Stoff von Mercaptan-Eigenschaften, während reines Dimethyl-anilin in fast theoretischer Ausbeute zurückbleibt. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation enthält Schwefel und eine dunkle, amorphe, schwefelhaltige Verbindung. Es scheint demnach, als würde primär unserer Erwartung zufolge ein Gemisch von $\text{NCS} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ gebildet, nur ist das Vinylrhodanid — wenigstens unter den angewandten Versuchsbedingungen — nicht existenzfähig und zerfällt sofort weiter. Ein Auseinanderfallen des Moleküls in Rhodanwasserstoff, CNSH , und Acetylen spielt hierbei offenbar keine Rolle, denn es gelang uns nicht, in der alkalischen Flüssigkeit Rhodankalium nachzuweisen. Die Wirkung muß demnach vom wäßrigen Alkali ausgehen, und es ist daher denkbar, daß bei seiner Abwesenheit es einmal noch gelingen wird, den einfachsten ungesättigten Ester der Rhodanwasserstoffsäure zu fassen.