

nicht aber in wässriger, Lösung glatt in Dibrompropyltrimethylammoniumbromid überführen. Unsere Versuche ergaben, dass das Allyltriäthylammoniumbromid auch aus sehr verdünnter wässriger Lösung ($\frac{2}{100}$ -normal), in welcher es, aller Analogie nach zu schliessen, sehr weitgehend ionisirt ist, durch überschüssiges Bromwasser sofort unter Bildung eines rothen krystallinischen Niederschlages von Dibrompropyltriäthylammoniumperbromid gefällt wird. Dasselbe verliert beim Stehen an der Luft Brom und geht in das gelbe, aus warmem Alkohol umkrystallisirbare Dibrompropyltriäthylammoniumtribromid über.

$(C_3H_5Br)_2(C_2H_5)_3NBr_3$. Ber. Br 73.80. Gef. Br 73.77.

Das Tribromid löst sich in Aceton sehr leicht mit gelbrother Farbe auf; bei gelindem Erwärmen tritt plötzlicher Farbenschlag in hellgelb ein, und nun fällt Aether farblose, seidenglänzende Blättchen von Dibrompropyltriäthylammoniumbromid aus.

$(C_3H_5Br)_2(C_2H_5)_3NBr$. Ber. Br 62.82. Gef. Br. 62.65.

Irgend ein Unterschied in der Additionsfähigkeit von Brom und Chlor an eine Aethylenbindung in dem eingangs besprochenen Sinne konnte also nicht nachgewiesen werden.

Ich werde diese Untersuchung nach verschiedenen Richtungen weiter ausdehnen.

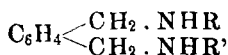
197. M. Scholtz: Zur Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Zur weiteren Bestätigung der bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine auf *o*-Xylylenbromid gefundenen Gesetzmässigkeit¹⁾ habe ich den Verlauf der Reaction bei einigen weiteren, substituirten Anilinen untersucht.

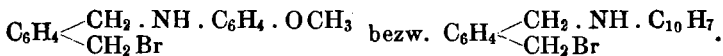
Es hatte sich nach den bisherigen Beobachtungen herausgestellt, dass primäre, orthosubstituirte, aromatische Aminoverbindungen mit *o*-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins:



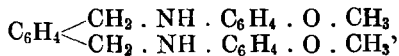
Anilin und andere nicht orthosubstituirte Amine hingegen Derivate des Xylylenimins oder Dihydroisindols: $C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{cases} \text{NR}$, liefern. Ich

¹⁾ Diese Berichte 31, 414 und 627.

habe früher den Einfluss der Orthosubstituenten CH_3 , $\text{O} \cdot \text{CH}_3$, NO_2 , COOH , Cl und Br und des zweiten Benzolkerns des Naphtalins auf den Verlauf der Reaction nachgewiesen, doch zeigten diese Untersuchungen noch einige Lücken. Xylylendiamin- und Dihydroisindol-Derivate, je nach der Stellung des Substituenten, waren bisher nur von Aminen mit den Substituenten CH_3 , NO_2 und COOH erhalten worden, von Chlor- und Brom-Anilinen hatte ich erst die *m*- und *p*-Verbindungen untersucht, und beim *o*-Anisidin und α -Naphtylamin war wohl, wie dies für orthosubstituirte Aniline zu erwarten war, kein Dihydroisindolderivat entstanden, aber es hatte nur Ersatz eines Bromatoms des Xylylenbromids stattgefunden unter Bildung der Körper:

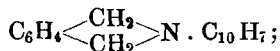


Ich habe nunmehr auch *o*-Chlor- und *o*-Brom-Anilin der Reaction unterworfen und in beiden Fällen das Ausbleiben der Ringschliessung und Bildung von Xylylendiaminderivaten constatiren können. Ferner habe ich nochmals das Verhalten von *o*-Anisidin und α -Naphtylamin gegen Xylylenbromid untersucht; während ich aber früher die bromhaltigen Verbindungen in Chloroformlösung und in der Kälte erhielt, habe ich jetzt das betreffende Amin mit Xylylenbromid in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht und dadurch einen Ersatz beider Bromatome durch zwei Moleküle des Amins erzielt, sodass aus dem Reactionsproduct Xylylen-bis-*o*-Anisidin:



bzw. Xylylen-bis- α -Naphtylamin: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \langle \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$, isolirt werden konnte.

Das β -Naphtylamin war früher auf sein Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid noch nicht untersucht worden. Dasselbe liefert im Gegensatz zum α -Naphtylamin ein Dihydroisindolderivat:

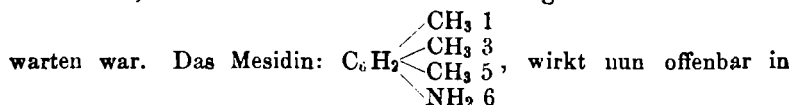


es ergibt sich also hieraus mit Sicherheit, dass der zweite Benzolkern des Naphtalins, genau wie bei der Esterificirung der Naphtoesäuren¹⁾, in sterischer Hinsicht wie ein Orthosubstituent wirkt. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass die Reaction bei allen nicht orthosubstituirten Aminen sehr glatt verläuft, sodass die entstandenen Dihydroisindolderivate mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten werden können, während bei der Einwirkung orthosubstituierter Aniline zweifellos Nebenreactionen eintreten, da die Ausbeute hier meist eine

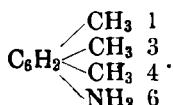
¹⁾ V. Meyer, diese Berichte 28, 183.

geringe ist und die Reindarstellung der Xylylenderivate häufig Schwierigkeiten bereitet.

Nach diesen Ergebnissen war es von besonderem Interesse, das Verhalten eines di-orthosubstituirtens Amins gegen *o*-Xylylenbromid zu untersuchen, da hier eine weitere Erschwerung der Reaction zu erwarten war. Das Mesidin:

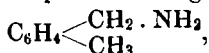


ganz anderer Richtung auf Xylylenbromid ein. Am geeignetsten zu einem Vergleich mit dem Mesidin ist das ihm isomere Pseudo-Cumidin:

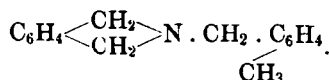


Während dieses in Chloroformlösung schon in der Kälte mit *o*-Xylylenbromid unter Erwärmung und Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Pseudo-Cumidin reagirt¹⁾, tritt zwischen Xylylenbromid und Mesidin in der Kälte selbst nach längerer Zeit überhaupt keine Reaction ein. Kocht man die Lösung, so tritt Rothfärbung ein, und nach einstündigem Kochen findet sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Mesidin als bromwasserstoffsaures Salz im Rückstande. Aus dem ausserdem noch entstandenen Reactionsproduct irgend einen den obigen Verbindungen analogen Körpern zu isoliren, ist trotz wiederholter, unter verschiedenen Bedingungen angestellter Versuche nicht gelungen, sodass offenbar eine in anderer Richtung gehende Zersetzung des Xylylenbromids stattfindet.

Zur Vervollständigung dieser Versuche war nunmehr nur noch erforderlich, das Verhalten eines Amins zu prüfen, welches wohl einen Orthosubstituenten besitzt, dessen Einfluss die Aminogruppe aber entzückt ist. Es ist schon früher mitgetheilt worden, dass Benzylamin viel energischer mit Xylylenbromid reagirt, als Anilin, was sich aus der Entfernung der Aminogruppe von den orthoständigen Wasserstoffatomen erklärt²⁾. Dem entsprechend reagirt *o*-Tolubenzylamin:



wie ein nicht orthosubstituirtes Amin, also unter Bildung eines Dihydroisindolderivates:



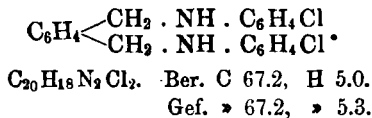
Diese Verbindung ist ebenso wie die entsprechende, aus Benzylamin erhaltene eine Base, während die aus aromatischen Aminen erhaltenen Substanzen völlig indifferenten Natur sind.

¹⁾ Diese Berichte 31, 422.

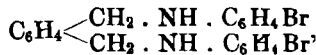
²⁾ Diese Berichte 31, 417.

Experimenteller Theil.

Während *m*- und *p*-Chloranilin, wie früher beschrieben¹⁾, in Chloroformlösung unter Erwärmung mit *o*-Xylylenbromid reagieren, wirkt *o*-Chloranilin bedeutend träger ein. Es tritt keine Erwärmung ein, und erst nach einiger Zeit findet eine allmähliche Abscheidung von bromwasserstoffsauerm Chloranilin statt. Wird von diesem abfiltrirt und das Filtrat eingedunstet, so hinterbleibt ein Syrup, der sich in concentrirter Salzsäure vollständig löst. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein Oel gefällt, welches allmählich erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man erhält so farblose Blättchen, welche bei 79° schmelzen. Die Verbindung stellt das Xylylen-bis-*o*-Chloranilin dar:



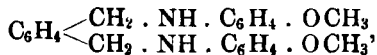
Das *o*-Bromanilin reagirt in Chloroformlösung in der Kälte überhaupt nicht mit Xylylenbromid, woraus wohl geschlossen werden darf, dass das Brom entsprechend seinem grösseren Atomgewicht, auch einen stärker hindernden Einfluss auf den Eintritt der Reaction ausübt. Beim Kochen der Lösung tritt reichliche Krystallabscheidung ein. Das Filtrat wurde eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Das Xylylen-bis-*o*-Bromanilin:



bleibt hierbei ungelöst. Dasselbe ist in heissem Alkohol schwer löslich und wird daraus in weissen Blättchen gewonnen. Bequemer gewinnt man es aus Aceton, in welchem es sich sehr leicht löst, durch Fällen mit Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 132°.



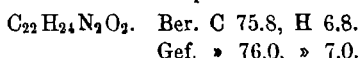
Das Xylylen-bis-*o*-Anisidin:



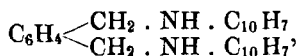
wurde durch halbstündiges Kochen von *o*-Anisidin mit Xylylenbromid in alkoholischer Lösung gewonnen. Wird die rothe Lösung in Wasser gegossen, so findet eine ölige Ausscheidung statt, die, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten wiederum als Oel ausfällt, welches nach Verlauf eines Tages von Krystallen durchsetzt ist. Durch Absaugen auf dem Thonteller werden dieselben vom Oel getrennt und durch Umkrystallisiren

¹⁾ Diese Berichte 31, 629.

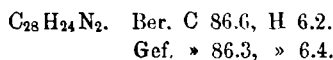
aus Alkohol, in welchem die Substanz in der Wärme leicht löslich ist, in langen zarten Nadeln vom Schmp. 105° erhalten.



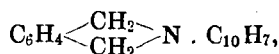
Das Xylylen-bis- α -Naphthylamin:



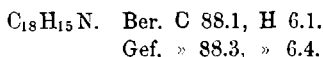
wurde auf dieselbe Weise erhalten. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser entsteht eine dunkle, flockige Fällung, die durch Absaugen gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Schmp. 148°.



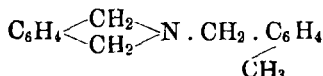
Im Gegensatz zum α -Naphthylamin reagirt β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung sofort unter Erwärmen und Krystallabscheidung auf Xylylenbromid. Wird das Filtrat in Wasser gegossen, so fällt das β -Naphthyl-Dihydroisindol:



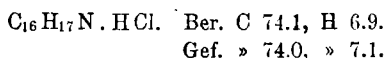
sofort als weisse, krystallinische Masse aus. In Alkohol ist es sehr wenig löslich, leichter in heissem Eisessig, aus dem es in farblosen Blättchen erhalten wird, die bei 232° schmelzen.



o-Tolubenzylamin reagirt in Chloroformlösung unter Erwärmung und Krystallausscheidung auf Xylylenbromid. Die Isolirung des Reactionsproducts geschah in genau derselben Weise, wie früher für das *N*-Benzyl-dihydroisindol beschrieben wurde¹⁾. Auch hier konnte das salzsaure Salz der wässrigen Lösung durch Chloroform entzogen werden. Aus der Chloroformlösung wurde es dann durch Aether krystallinisch gefällt. Die aus diesem Salz durch Kali abgeschiedene Base konnte nicht in festem Zustande erhalten werden, und da der mit einer kleinen Menge vorgenommene Versuch der Destillation zur Zersetzung führte, so wurde das salzsaure Salz zur Analyse benutzt, aus welcher hervorgeht, dass *o*-Methyl-Benzyl-dihydroisindol:



entstanden ist.



¹⁾ Diese Berichte 31, 424.