

197. K. Auwers und A. Dombrowski: Über Kondensationsprodukte von Dibrom-*p*-oxybenzylbromid und aromatischen Basen.

(Eingegangen am 28. März 1908.)

Bereits mehrfach¹⁾ hat der eine von uns darauf hingewiesen daß der Verlauf chemischer Umsetzungen und die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Glieder bestimmter Klassen von Verbindungen nicht selten durch den Eintritt von Methylgruppen in das Molekül der reagierenden Stoffe stark beeinflußt wird, auch in Fällen, wo man es nicht erwarten sollte. Einen weiteren Beitrag zu diesem Kapitel liefern einige Beobachtungen, die wir gelegentlich anderer Versuche bei der Einwirkung von Dibrom-*p*-oxybenzylbromid auf Anilin und seine Homologen machten.

Für systematische Versuche über die Spaltbarkeit substituierter Oxybenzylaniline war das bekannte Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid mit einer Reihe einfach und mehrfach methylierter aromatischer Basen kombiniert worden, wobei im allgemeinen die gewünschten Substanzen ohne Schwierigkeiten in glatter Reaktion gewonnen werden konnten.

Als dagegen analoge Versuche mit dem Dibrom-*p*-oxybenzylbromid angestellt wurden, entstanden regelmäßig schmierige Produkte, deren Bildung auf einen komplizierten Verlauf der Umsetzungen hindeutete. Meist waren diese Substanzen gelb bis purpurrot gefärbt und nahmen zum Teil beim Stehen an der Luft einen schönen Kantharidenglanz an.

Bei Verwendung von Anilin und *p*-Toluidin, die zu den ersten Versuchen dienten, ließen sich aus diesen Schmierern durch Verreiben mit Benzol rote Pulver isolieren, die sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in prächtige, blaurote Krystalle verwandelten. Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen ergab bald, daß in ihnen die bereits von Paal und Kromschröder²⁾ dargestellten Dibrom-*p*-benzyliden-Derivate des Anilins und *p*-Toluidins vorlagen.

Ähnlich verlief ein Versuch mit *m*-Toluidin, bei dem ein orangefarbener Körper entstand, gleichfalls eine Benzylidenverbindung, denn Kondensation von Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd mit *m*-Toluidin lieferte dasselbe Produkt.

In diesen drei Fällen war somit das zu erwartende Benzylanilin derivat zu der entsprechenden Benzylidenverbindung oxydiert worden.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 3583 [1899]; **37**, 1473 [1904]; Ann. d. Chem. **344**, 129 [1906] u. a.

²⁾ Diese Berichte **28**, 3234 [1895].

Dagegen entstanden aus *o*-Toluidin und Pseudocumidin der Hauptsache nach die normalen Reaktionsprodukte, farblose Körper, die sich auch in chemischer Beziehung scharf von den leicht zersetzlichen Benzylidenderivaten unterschieden. Möglicherweise waren daneben auch hier kleine Mengen der letztgenannten Substanzen entstanden, da die primären Reaktionsprodukte gleichfalls gefärbt waren, doch konnten sie nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Da *o*-Toluidin und Pseudocumidin in Orthostellung zur Amidogruppe ein Methyl besitzen, die drei ersten Basen nicht, so war es wahrscheinlich, daß das orthoständige Methyl die Oxydation des normalen Kondensationsproduktes verhindert oder erschwert habe.

Versuche mit *p*-Xylidin und asymmetrischem *m*-Xylidin bestätigten diese Vermutung, denn diese orthomethylierten Basen lieferten gleichfalls Benzylanilinderivate und keine nachweisbaren Mengen von Oxydationsprodukten.

Diese schützende Wirkung des orthoständigen Methyls gegenüber oxydierenden Einflüssen scheint übrigens in gleicher Weise zur Geltung zu kommen, wenn das Methyl sich im anderen Benzolkern in Orthostellung zum CH_2Br befindet, denn bei den zahlreichen früheren Kondensationsversuchen mit Dibrom-*p*-oxyseudocumylbromid und ähnlichen Verbindungen mit organischen Basen ist niemals das Auftreten von Benzylidenderivaten beobachtet worden.

Einen bemerkenswerten Einfluß übt nach Versuchen von Hrn. Dr. E. Rietz bei diesen Kondensationen auch die Wahl des Lösungsmittels aus. Nur in ätherischer Lösung nehmen die Reaktionen den beschriebenen Verlauf; wendet man dagegen Benzol als Lösungsmittel an, so bildet sich aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid und *p*-Toluidin keine Spur der Benzylidenverbindung, sondern man erhält als Hauptprodukt der Reaktion das Biderivat von der Formel



Läßt man *p*-Toluidin in benzolischer Lösung statt auf das freie Phenolbromid auf dessen Acetat einwirken, so entsteht zwar eine gewisse Menge des normalen Reaktionsproduktes, daneben aber auch reichlich das Acetat des eben erwähnten Biderivats. Für die Neigung zur Bildung dieses letzteren Körpers spricht endlich noch die Tatsache, daß es neben freiem *p*-Toluidin auch bei der Verseifung des Acetats, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, mit alkoholischem Alkali gewonnen wird.

Schon früher hat der eine von uns gemeinsam mit Hrn. K. Müller einen ganz analogen Übergang eines ähnlichen Monamins in ein Diamin beobachtet. Das Tetrabrom-*p*-oxybenzylanilin verwandelt sich nämlich in kochender methyl- oder äthylalkoholischer Lösung allmäh-

lich unter Abspaltung von Anilin in die Base $C_6H_5.N(CH_2.C_6Br_4.OH)_2$. Sehr beschleunigt wird, wie Hr. Dr. Bondy fand, die Umwandlung durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, während Mittel wie Chloroform, Ligroin und aromatische Kohlenwasserstoffe ohne Wirkung sind.

Experimentelles.

Zur Gewinnung der Kondensationsprodukte von Dibrom-*p*-oxybenzylbromid mit aromatischen Basen verfuhr man im allgemeinen so, daß man 1 Mol-Gew. Bromid und 2 Mol-Gew. Base in einer reichlichen Menge kalten Äthers auflöste und die vermischten Flüssigkeiten 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ. Schon beim Zusammengießen pflegte sich die Lösung gelb zu färben; ließ man zum Schluß die vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Salz abfiltrierte Flüssigkeit freiwillig eindunsten, so vertiefte sich die Färbung mehr und mehr, namentlich bei den Versuchen, die mit orthomethylierten Anilinen angestellt worden waren. Durch Verreiben mit Benzol und Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln wurden die Reaktionsprodukte gereinigt.

In einigen Fällen, in denen die Aufarbeitung der entstandenen Schmierer Schwierigkeiten bereitete, verzichtete man auf die Reindarstellung der primären Reaktionsprodukte und behandelte den Verdunstungsrückstand direkt mit Essigsäureanhydrid. Durch dieses Agens werden nämlich die Benzylidenderivate schon in der Kälte in Aldehyd und die Acetylverbindung der betreffenden Base gespalten, während die Oxybenzylaniline unter diesen Bedingungen in ihre *N*-Acetate verwandelt werden. Da sich alle diese Verbindungen leicht isolieren und erkennen lassen, konnte auf diese Weise der Verlauf der Kondensation in jedem Fall mit Sicherheit festgestellt werden.

Übrigens haben wir die Reaktion mit Essigsäureanhydrid auch angewandt, um die in reinem Zustand gewonnenen Benzylidenverbindungen und Oxybenzylaniline als solche zu charakterisieren. Zur weiteren Unterscheidung diente das Verhalten gegen verdünnte warme Salzsäure: die Benzylidenverbindungen zerfielen in Base und den bekannten Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd vom Schmp. 182°; die Oxybenzylaniline wurden dagegen nicht verändert.

Die aus Dibrom-*p*-oxybenzylbromid und Anilin- bzw. *p*-Toluidin gewonnenen Benzylidenderivate zeigten die von Paal und Kromschröder (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften, namentlich die Fähigkeit, mit einem Molekulargewicht Alkohol prächtig schillernde, blaurote Krystalle zu bilden, während die alkoholfreien Präparate orangefarben bis rot gefärbt sind. Nur der Schmelzpunkt der Toluidinverbindung $C_6H_2Br_2(OH).CH:N.C_6H_4.CH_3 + C_2H_6O$ ist, wohl infolge

eines Druckfehlers, in der Abhandlung der genannten Autoren irrtümlich zu 157° angegeben worden, denn unsere Präparate, sowohl die direkt erhaltenen, wie die zum Vergleich aus Dibrom-*p*-oxybenzaldehyd und *p*-Toluidin dargestellten, schmolzen regelmäßig bei 187°.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir sowohl diese Verbindung, wie den durch Spaltung aus ihr entstandenen Aldehyd analysiert.

0.1190 g Sbst. (C₁₄H₁₁ONBr₂ + C₂H₆O): 0.1097 g AgBr.

C₁₆H₁₈O₂NBr₂. Ber. Br 38.5. Gef. Br 39.2.

0.1020 g Sbst. (C₇H₄O₂Br₂): 0.1370 g AgBr.

C₇H₄O₂Br₂. Ber. Br 57.1. Gef. Br 57.4.

Das noch nicht bekannte Dibrom-*p*-oxybenzyliden-*m*-toluidin scheidet sich aus Alkohol als dunkelrotes Krystallpulver aus, das in der Hitze in den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, leicht löslich ist. Die Substanz, die auch synthetisch aus Aldehyd und *m*-Toluidin dargestellt wurde, schmilzt bei 155.5—157° und enthält keinen Krystallalkohol.

0.1000 g Sbst.: 0.1030 g AgBr.

C₁₇H₁₁ONBr₂. Ber. Br 43.4. Gef. Br 43.8.

Das Dibrom-*p*-oxybenzyl-*o*-toluidin wurde als weißer Körper erhalten, der sich beim Liegen an der Luft oberflächlich gelb bis grünlichgelb färbt, ohne jedoch seinen Schmelzpunkt zu ändern.

Rascher und in besserer Ausbeute läßt sich die Verbindung gewinnen, wenn man die ätherische Lösung der Komponenten nach kurzem Stehen von ausgeschiedenem bromwasserstoffsäurem Toluidin abfiltriert, dann mit verdünnter Lauge durchschüttelt, den alkalischen Auszug durch einen Luftstrom von Äther befreit und schließlich Kohlendioxyd einleitet, wobei sich das Reaktionsprodukt als weißes Krystallpulver abscheidet.

Leicht löslich in den meisten Mitteln. Feines Krystallpulver aus Ligroin. Schmp. 117.5—119°.

0.1073 g Sbst.: 0.1094 g AgBr.

C₁₄H₁₃ONBr₂. Ber. Br 43.4. Gef. Br 43.4.

Das *N*-Acetat des Körpers krystallisierte in derben, nadelförmigen Krystallen aus, als man eine Lösung der Verbindung in kaltem Essigsäureanhydrid im Vakuum eindunsten ließ.

Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester; schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol; fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.0738 g Sbst.: 0.0670 g AgBr.

C₁₆H₁₅O₂NBr₂. Ber. Br 38.7. Gef. Br 38.6.

Die Dibrom-*p*-oxybenzyl-*o*-toluidin-*N*-Acetate des *u. s. m*-Xylidins und des *p*-Toluidins wurden nur in Form ihrer *N*-Acetate isoliert.

Die erstere Substanz schied sich aus einem Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol als weißes Krystallpulver, aus Eisessig in feinen Blättchen ab und schmolz bei 175°. Die letztere, die in den meisten Mitteln sehr schwer löslich ist, wurde aus Xylol umkrystallisiert. Schmp. 240—241°.

I. 0.1021 g Sbst. (*m*-Xylidinderivat): 0.0903 g AgBr.

II. 0.0894 » » (*p*- » »): 0.0777 » » .

$C_{17}H_{17}O_2NBr_2$. Ber. Br 37.5. Gef. Br I. 37.6, II. 37.0.

Zum Vergleich wurde auch das Dibrom-*p*-oxybenzyliden-*m*-xylidin durch Kondensation von Aldehyd und Amin dargestellt.

Rotes Pulver aus verdünntem Alkohol. Schmp. 161°.

0.1100 g Sbst.: 0.1078 g AgBr.

$C_{15}H_{13}ONBr_2$. Ber. Br 41.8. Gef. Br 41.7.

Das Dibrom-*p*-oxybenzyl-pseudocumidin krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadelchen, schmilzt bei 123—125° und löst sich leicht in den meisten organischen Mitteln.

0.1012 g Sbst.: 0.0947 g AgBr.

$C_{16}H_{17}ONBr_2$. Ber. Br 40.1. Gef. Br 39.8.

Sein *N*-Acetat ist in den meisten Mitteln schwer löslich, kann aus Benzol umkrystallisiert werden und schmilzt bei 205°.

0.1302 g Sbst.: 0.1100 g AgBr.

$C_{18}H_{19}O_2NBr_2$. Ber. Br 36.3. Gef. Br 36.0

Wurden benzolische Lösungen wechselnder Mengen von *p*-Toluidin und Dibrom-*p*-oxybenzylbromid in der Kälte zusammengegeben, so blieben nach dem Verdunsten zähe Massen zurück, die beim Verreiben mit wenig kaltem Benzol bald krystallinisch erstarrten und sich dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren lassen. Diese Produkte schmolzen unter vorhergehendem Erweichen bei 134—135° und waren den Analysen zufolge ein *Bis*-[dibrom-*p*-oxybenzyl]-*p*-toluidin.

0.4661 g Sbst.: 8.7 ccm N (13.5°, 769 mm). — 0.1206 g Sbst.: 0.1425 g AgBr. — 0.1003 g Sbst.: 0.1180 g AgBr.

$C_{21}H_{17}O_2NBr_4$. Ber. N 2.2, Br 50.4.

Gef. » 2.2, » 50.3, 50.1.

Die Kondensation von *p*-Toluidin mit der Acetylverbindung des Dibrom-*p*-oxybenzylbromids wurde in kochender, benzolischer Lösung bewirkt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, die Gemische der Verbindung $C_2H_3O.O.C_6H_2Br_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$ mit dem Acetat des Biderivats bildeten, wechselte. Da bei der Verseifung regelmäßig nur das Biderivat vom Schmp. 134—135° entstand, wurde eine kleine Menge des normalen Reaktionsproduktes, der Monoacetyl-

verbindung völlig gereinigt und für sich verseift, doch mit dem gleichen Erfolg.

Der Schmelzpunkt des Monoacetats liegt bei 109°.

0.1346 g Sbst.: 0.1227 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2NBr_2$. Ber. Br 38.7. Gef. Br 38.8.

Tetrabrom-*p*-oxybenzylanilin, in üblicher Weise aus Anilin und Tetrabrom-*p*-oxybenzylchlorid in heißer, benzolischer Lösung gewonnen, konnte am besten aus einem siedenden Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert werden.

Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 126—127°. Leicht löslich in Essigester, Aceton und Chloroform; mäßig in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol; schwer in Ligroin.

0.3877 g Sbst.: 8.9 ccm N (12°, 774 mm). — 0.1894 g Sbst.: 0.2754 g AgBr.

$C_{13}H_9ONBr_4$. Ber. N 2.7, Br 62.1.

Gef. » 2.8, » 61.9.

Hält man eine alkoholische Lösung des Körpers einige Augenblicke im Sieden, so beginnt sich ein feines, sandiges Pulver auszuscheiden, dessen Menge mit der Zeit zunimmt, jedoch auch bei vielstündigem Kochen nicht über etwa ein Drittel der angewandten Substanzmenge hinausgeht. Auch Erhitzen im Rohr mit Methyl- oder Äthylalkohol auf 100° ändert nichts an dem Mengenverhältnis, das offenbar dem Gleichgewichtszustand zwischen dem ursprünglichen Körper und seinen Zersetzungsprodukten Anilin und *Bis*-[tetrabrom-*p*-oxybenzyl]-anilin entspricht. Zusatz von etwas Eisessig erhöht die Ausbeute an der eben erwähnten Base sehr erheblich, da er das entstehende Anilin bindet.

Die Zusammensetzung der neuen Base ist von Hrn. Dr. R. Bondy durch die folgenden Analysen festgestellt worden.

0.1679 g Sbst.: 0.1603 g CO₂, 0.0222 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 2.2 ccm N (20°, 760 mm). — 0.3497 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1082 g Sbst.: 0.1731 g AgBr. — 0.1132 g Sbst.: 0.1812 g AgBr.

$C_{20}H_{11}O_2NBr_3$. Ber. C 25.6, H 1.2, N 1.5, Br 68.3.

Gef. » 26.0, » 1.5, » 1.8, 1.9, » 68.1, 68.1.

Der Körper wird von den meisten Lösungsmitteln schwer aufgenommen, läßt sich jedoch aus Eisessig, Xylol und Nitrobenzol unkristallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 212°.

Greifswald, Chemisches Institut.