

368. J. v. Braun: Die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

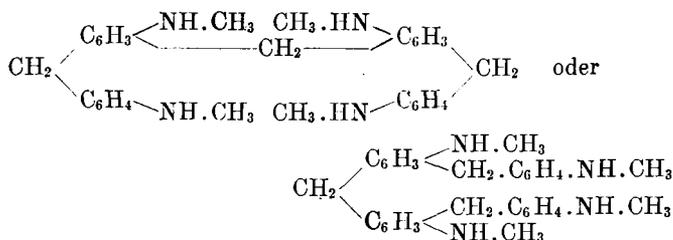
Während die Frage nach der Art und Weise, wie Formaldehyd auf primäre aromatische Amine einwirkt, schon seit längerer Zeit eine wissenschaftliche Bearbeitung gefunden hat, während man weiß, daß es damit zu den Anhydroverbindungen $\text{CH}_2:\text{N.R}$ in ihren verschiedenen Modifikationen, zu den Anhydroverbindungen des *p*-Amidobenzylalkohols (z. B. $\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}$) oder endlich zu Methylendiaminderivaten $\text{CH}_2(\text{NH.R})_2$ zusammentreten kann, während ferner die Umlagerungsfähigkeit dieser letzteren in Derivate des Diphenylmethans bekannt ist¹⁾, beschränkt sich bei den sekundären Basen unsere Kenntnis der mit Hilfe von Formaldehyd erzielbaren Umwandlungen nur auf wenige, dürftigen Patentbeschreibungen zu entnehmende Tatsachen: danach können sich sekundäre Basen mit Formaldehyd in saurer Lösung zu Diphenylmethanverbindungen²⁾ oder zu monoalkylierten *p*-Amidobenzylalkoholen³⁾ kondensieren. Ob sich aber diese Kondensationen glatt vollziehen, ob sich Formaldehyd auch mit den am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatomen unter Bildung von Methylendiaminderivaten zu kondensieren vermag, wie diese Kondensierbarkeit von Substituenten im Benzolkern abhängt, ob endlich solche ditertiäre Methylendiamine, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{R}_1)(\text{R})]_2$, analog den disekundären in Körper vom Diphenylmethantypus verwandelt werden können, — über alle diese Fragen scheinen noch gar keine wissenschaftlichen Beobachtungen vorzuliegen, und ich habe daher, angeregt in erster Linie durch die in der Abhandlung auf S. 2100 mitgeteilten Beobachtungen, versucht, die hier vorliegende Lücke auszufüllen. Dabei ergab sich einstweilen Folgendes: In neutraler oder alkalischer Lösung lassen sich Methylamin und seine aliphatischen Homologen, wie zu erwarten war, mit Formaldehyd sehr leicht zu Methylendiamin-Derivaten kondensieren; geht man aber über zum Methyl-*o*-toluidin, so findet die Reaktion bedeutend schwieriger statt, und noch schwieriger verläuft sie wider alles Erwarten, wenn man Methyl-*p*-toluidin zu kondensieren versucht. Kocht man

¹⁾ Vergl. Eberhardt und Welter, diese Berichte **27**, 1804 [1894].

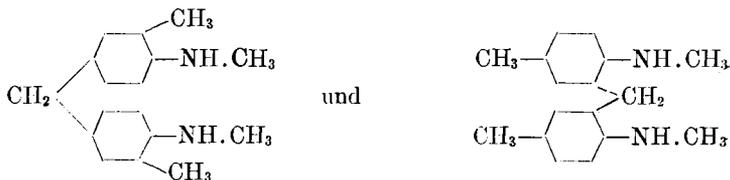
²⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 68011, 67478, 68004 (Friedländer III, 90—92); vergl. auch Guelm und Blumer, Ann. d. Chem. **304**, 114 [1899].

³⁾ Kalle & Co., D. R. P. 97710. Vergl. auch Goldschmidt, Chem.-Ztg. **24**, 284 [1900].

Dimethyl- (oder Diäthyl-)diphenyl-methylendiamin mit Säuren, oder behandelt von vornherein Methyl- (resp. Äthyl-)anilin (2 Mol.) mit Formaldehyd (1 Mol.) in saurer Lösung, so ist das Produkt der Umsetzung in beiden Fällen das gleiche (ein Zeichen dafür, daß die Umlagerung der Methylendiaminbasen in Diphenylmethanbasen primär in einer Spaltung in Formaldehyd und Methyl- (resp. Äthyl-)anilin besteht); dieses Produkt ist aber nicht im entferntesten der reine Diphenylmethankörper, sondern besteht — gleichgültig wie viel Säure man zur Reaktion verwendet — aus der sekundären Ausgangsbasis und einem nur durch Destillation unter vermindertem Druck glatt zu trennenden Gemenge des Diphenylmethankörpers und eines höhermolekularen Produkts, welches in der Methylreihe leidlich rein zu fassen war und mehr wie einen, etwa anderthalb, Formaldehydreste auf 2 Moleküle Base enthält: dementsprechend bildet sich dasselbe in größerer Menge, wenn man von vornherein Formaldehyd in größerem Überschuß verwendet, und dürfte, da es den Stickstoff in sekundärer Bindung enthält, dadurch zustande kommen, daß die zum Stickstoff orthoständigen Wasserstoffatome der Diphenylmethanbase einer weiteren Kondensation mit Formaldehyd eventuell unter Mitwirkung des noch vorhandenen Methylanilins anheimfallen, z. B.



Daß man mit dieser Annahme das Richtige trifft, ergibt sich, wenn man mit dem Verhalten des Methylanilins das Verhalten des Methyl-*o*- und Methyl-*p*-toluidins vergleicht. Die Diphenylmethanbasen



werden hier, da zu einer weiteren Kondensation nur halb so viel *o*-ständige Wasserstoffatome zur Verfügung stehen, nur von ganz geringen Mengen höher siedender komplizierter Kondensationsprodukte begleitet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch bei der Darstellung

primärer Diamidodiphenylmethanderivate eine ähnliche Wirkung des Formaldehyds über das beabsichtigte Ziel hinaus stattfindet (Andeutungen hierfür kann man in den Angaben von Eberhardt und Welter (l. c.) über die Darstellung von *p*-Diamidodiphenylmethan aus Anilin und Formaldehyd finden) — und es wäre eine lohnende Aufgabe, auch noch von diesem Gesichtspunkt aus das schon so vielfach bearbeitete Verhalten primärer aromatischer Amine gegen Formaldehyd einer Prüfung zu unterziehen. Doppelte Substitution der Amidowasserstoffatome in aromatischen Basen schränkt dagegen — wahrscheinlich aus sterischen Gründen — ein mehr wie einmaliges Eingreifen des Formaldehyds sehr ein: Dimethylanilin (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) liefern bekanntlich sehr reines Tetramethyldiamidodiphenylmethan¹⁾, und damit harmoniert vollkommen, daß Dimethyl-*o*-toluidin, wie schon früher bekannt war, und Dimethyl-*p*-toluidin, wie ich jetzt feststellen konnte, mit Formaldehyd keine Diphenylmethanbasen liefern, sondern nur in sehr geringem Umfang in Derivate des Benzylalkohols übergehen, die erst später zusammen mit den analogen, von sekundären Basen derivierenden Produkten beschrieben werden sollen.

Formaldehyd und Methylanilin.

Dimethyl-diphenyl-methylendiamin, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$.

Bringt man Methylanilin (2 Mol.) mit 40-prozentiger wäßriger Lösung von Formaldehyd (1 Mol.) zusammen, so tritt beim Durchschütteln sehr schnell eine Kondensation ein, die durch Zusatz von ein paar Tropfen Alkali befördert wird. Das in Äther aufgenommene und getrocknete Produkt geht unter 12 mm Druck, abgesehen von einem kleinen Vorlauf unter 12 mm Druck, als farblose Flüssigkeit über, die erst nach längerem Stehen zu einer weißen, bei 35° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

0.1687 g Sbst.: 16.5 ccm N (4.5°, 748 mm).

$\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.05.

Der Körper löst sich leicht auf in verdünnten Säuren, dabei tritt momentan der Geruch nach Formaldehyd und auf Zusatz von Alkali der Geruch nach Methylanilin auf: die im Folgenden beschriebene »umlagernde« Wirkung der Säuren äußert sich also primär in einer Rückwärtsspaltung in die Komponenten.

¹⁾ Nur bei größerem Überschuß von Formaldehyd bilden sich kompliziertere Produkte (vergl. Pinnow, diese Berichte **27**, 3166 [1894]; Cohn, Chem.-Ztg. **24**, 564 [1900]).

Methylanilin und Formaldehyd in saurer Lösung.

Wenn man nach den Angaben des D. R. P. 68011 2 Mol. (85.6 g) Methylanilin, 1 Mol. (12 g) Formaldehyd und ca. 1 Mol. (14.6 g) Chlorwasserstoff enthaltende wäßrige (nicht zu konzentrierte) Salzsäure in der Kälte vermischt, dann 10 Stunden auf 100° erwärmt, alkalisch macht und Wasserdampf durchbläst, so verflüchtigen sich etwa 14 g Methylanilin, und es bleibt ein zähes, braunes Öl zurück, das auch durch wochenlanges Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen war und durch Lösen in Ligroin und Abkühlen der Lösung nur ganz geringe Mengen von krystallisiertem Dinethyldiamidodiphenylmethan absetzte. Fraktioniert man hingegen das Öl nach dem Trocknen im Vakuum, so steigt die Temperatur schnell über 200°, und bei 252—262° (9 mm) destilliert die Hauptmenge als farblose, sirupöse Flüssigkeit über; ein kleiner, schon schwach gefärbter Teil folgt bis etwa 280°, dann steigt die Temperatur bis über 300°, wo die im Destillierkolben zurückbleibende, dunkelbraune, flüssige Masse eine beginnende Zersetzung zeigt. Das übergegangene Öl, dessen Menge im Durchschnitt 50 g beträgt, erstarrt sehr schnell beim Abkühlen, destilliert bei nochmaligem Fraktionieren ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf um 250° (9 mm) herum und zeigt dann den scharfen Schmelzpunkt 56° des Dimethyl-diamido-diphenyl-methans.

0.1487 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 744 mm).

$[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.54.

Zur Identifizierung wurde es mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in das von mir früher mit Kayser¹⁾ dargestellte, in Alkohol schwer lösliche Dinitrosoprodukt vom Schmp. 98°, mit Jodmethyl in das bei 90° schmelzende Tetramethyldiamido-diphenylmethan und endlich mit Bromcyan in das sehr charakteristische, bei 155° schmelzende¹⁾ Dicyan-dimethyl-diamido-diphenylmethan, $[\text{CN} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$, verwandelt.

Läßt man den Inhalt des Destillierkolbens, nachdem die Diphenylmethanbase überdestilliert ist, erkalten, so erstarrt die darin enthaltene schwarzbraune Masse zu einem Glas, welches nur durch Zertrümmern des Kolbens isoliert werden kann. Der Körper, dessen Menge zwischen 20 und 25 g schwankt, stellt beim Zerreiben ein hellbraunes, kolophoniumähnliches Pulver dar, wird von Alkohol und Äther leicht aufgenommen, löst sich schwer in Ligroin, gar nicht in Wasser und scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösungen oder beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und der ätherischen mit Ligroin als ein Öl ab, das langsam wieder zu einem amorphen Glas erstarrt. In Säuren löst sich die Verbindung unverändert auf; durch vorsichtiges Fällen der sauren Lösungen mit Ammoniak erhält man graue

¹⁾ Diese Berichte 37, 2670 [1904].

Flocken, die nach gutem Auswaschen mit Wasser zu einem leicht verreibbaren grauen Pulver eintrocknen. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht: sie erweicht bei 50° und geht über 100° in eine dünnflüssige Schmelze über. Bei der Analyse wurde gefunden:

0.1282 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 15.5 ccm N (15°, 753 mm),

gef. C 79.55, H 8.64, N 11.9,

während sich für eine Verbindung (2 C₆H₅.NH.CH₃ + 2 CH₂O — 2 H₂O) (1)

C 80.67, H 7.56, N 11.8

und für eine Verbindung (4 C₆H₅.NH.CH₃ + 3 CH₂O — 3 H₂O) (2)

C 80.17, H 7.8, N 12.07

berechnen. Es mag übrigens sein, daß hier ein Gemisch mehrerer Verbindungen vorliegt, die durch den Eingriff des Formaldehyds in das Molekül des Dimethyldiamido-diphenylmethans zustande kommen. Was sich über diesen Eingriff sagen läßt, ist einstweilen nur, daß die beiden Stickstoffatome ihre sekundäre Natur beibehalten: denn in saurer Lösung liefert der Körper mit Natriumnitrit sofort eine feste, in Säuren unlösliche Nitrosoverbindung, die zwar auch amorph ist, keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzt und einer Reinigung durch Umkrystallisieren sich unzugänglich erweist, aber dem Stickstoffgehalt zufolge auf je einen Benzolkern zwei Stickstoffatome zu enthalten scheint.

0.1229 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 739 mm).

Gef. N 17.2.

Eine vollständig am Stickstoff nitrosierte Verbindung (2) würde 18.9% N, eine nur zur Hälfte nitrosierte 15.5% erfordern; das Defizit gegenüber 18.9% ist erklärlich, wenn man bedenkt, wie unrein ein nur langsam eintrocknendes, amorphes Produkt ausfallen kann.

Die sämtlichen anderen Derivate des Körpers (Benzoyl-, Benzolsulfoverbindung) und die Salze sind nicht krystallisierbar.

Interessant ist, in wie weiten Grenzen die Kondensation von Formaldehyd und Methylanilin von der Menge der anwesenden Säure unabhängig ist.

Die Mengen des zurückgewonnenen Methylanilins, des Diphenylmethankörpers und des komplizierten Produktes ändern sich wie zahlreiche Versuche lehrten nur wenig, wenn man mit der Menge der Säure bis auf den zehnfachen Teil herunter- und bis zur fünffachen Menge heraufgeht: bei Anwendung von 58.4 g Salzsäure wurden etwas über 16 g Methylanilin und 57 g Diphenylmethanbase erhalten — die beste Ausbeute, die überhaupt zu erzielen war.

Ich habe mich daher in der Regel der angegebenen Menge Salzsäure bedient, wo es sich um die Darstellung des Dimethyldiamido-diphenylmethans handelte. Diese Darstellung wird dadurch etwas vereinfacht, daß das Abblasen des Methylanilins mit Wasserdampf überflüssig ist: man führt die Kondensation durch mehrstündiges Erwärmen

auf dem Wasserbad zu Ende, macht alkalisch, nimmt mit Äther auf, trocknet, fraktioniert und fängt, nachdem das Methylanilin übergegangen ist, zwischen 230° und 280° (10 mm) das nur ganz wenig verunreinigte Dimethyldiamido-diphenylmethan auf.

Ganz anders liegt die Sache, wenn man die Menge des Formaldehyds vergrößert; schon bei Anwendung der anderthalbfachen Menge sinkt die Ausbeute am Diphenylmethankörper und wächst die Menge des undestillierbaren Nebenprodukts, und wenn man auf 2 Mol. Methylanilin 3 Mol. Formaldehyd anwendet, so findet beim Erwärmen ein plötzliches, stürmisches Aufkochen statt, und der Kolbeninhalt verwandelt sich in eine zähe, braune Masse, die nur wenig Diphenylmethanbase enthält und wesentlich aus dem komplizierteren Produkt besteht. Etwas langsamer und weniger stürmisch bildet sich dasselbe, wenn Dimethyldiamido-diphenylmethan mit Formaldehyd und Salzsäure behandelt wird; so weit bei einem Körper von den angeführten Eigenschaften eine Identifizierung möglich ist, scheint es sich nicht von dem oben beschriebenen und analysierten Produkt zu unterscheiden.

Dimethyl-diphenyl-methylendiamin verwandelt sich unter dem Einfluß von Salzsäure in dasselbe Gemenge der drei Körper, die aus Formaldehyd und Methylanilin direkt entstehen, und ihre relative Menge entspricht auch der oben angeführten.

Formaldehyd und Äthylanilin.

symm. Diäthyl-diphenyl-methylendiamin, $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2 \cdot \text{CH}_2$, zeichnet sich vor der Methylverbindung durch seine hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus und wird am besten so dargestellt, daß man Äthylanilin (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) unter Zusatz einer Spur Natronlauge durchschüttelt und einige Zeit ruhig stehen läßt. Das Öl erstarrt allmählich zu einer festen Masse, die man auf Ton streicht und zur völligen Reinigung aus Ligroin, dem einzigen Lösungsmittel, welches die Verbindung in der Kälte schwer löst, umkrystallisiert. Man erhält so glänzende, weiße Nadeln, die bei 79° schmelzen.

0.1078 g Sbst.: 0.3182 g CO_2 , 0.0836 g H_2O . — 0.1346 g Sbst.: 12.75 ccm N (14°, 755 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2 \cdot \text{CH}_2$. Ber. C 80.3, H 8.66, N 11.02.

Gef. » 80.5, » 8.62, » 11.19.

Die Verbindung siedet unter 9 mm Druck bei 205°, doch läßt sich die Destillation schon mit etwas größeren Mengen nicht durchführen, da der Körper infolge dieses großen Krystallisationsvermögens das Kühlrohr alsbald verstopft. Beim Übergießen mit Säuren geht er in Lösung und wird dabei wie die Methylverbindung gespalten.

Diäthyl-diamido-diphenylmethan, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Äthylanilin bei Gegenwart von Salzsäure wiederholen sich dieselben Erscheinungen, wie beim Methylanilin; es wird Äthylanilin zum Teil frei wiedergewonnen, es wird in guter Ausbeute das zugehörige Diphenylmethanderivat gebildet, und es entsteht ein nicht unzersetzt siedendes Kondensationsprodukt, dessen Menge auch annähernd die Hälfte des Diäthyl-diamido-diphenylmethans beträgt und welches zum Unterschied von der Methylverbindung nicht fest wird, sondern eine dicke, zähe Masse darstellt. Auch in der Äthylreihe wächst die Menge dieses Körpers, wenn die Menge des Formaldehyds vergrößert wird, auch in der Äthylreihe werden endlich dieselben drei Produkte erhalten, wenn man vom diäthylierten Methylendiaminderivat ausgeht und dasselbe mit Säuren kocht.

Das bisher noch nicht bekannte Diäthyl-diamido-diphenylmethan destilliert, nachdem das Äthylanilin verflüchtigt ist, als geruchlose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit bei 255° unter 10 mm Druck und erstarrt auch bei längerem Abkühlen nicht.

0.2000 g Sbst.: 0.5848 g CO_2 , 0.1664 g H_2O .

$(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$. Ber. C 80.31, H 8.7.

Gef. » 79.75, » 9.2.

Die Salze und die Benzoylverbindung der Base sind gummiartig. Das Nitrosoderivat ist wie in der Methylreihe in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 83° .

0.1195 g Sbst.: 18.8 ccm N (7.5° , 739 mm).

$[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$. Ber. N 18.80. Gef. N 18.48.

Der Phenylsulfoharnstoff bildet sich leicht mit Hilfe von Phenylsenföf, ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und wird durch Fällen der Chloroformlösung mit Alkohol in schönen, weißen Krystallblättchen vom Schmp. 153° erhalten.

0.1574 g Sbst.: 14.5 ccm N (10° , 733 mm).

$[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.72.

Formaldehyd und Methyl-*o*-toluidin.

Darstellung von Methyl-*o*-toluidin.

Die Darstellung des reinen Monomethyl-*o*-toluidins, dessen Bereitung im Laboratorium bisher ebenso umständlich, wie die des Methyl-*p*-toluidins (vergl. S. 2108) war, wird ebenso wie dort, durch Anwendung der Bromcyan-Methode sehr vereinfacht, wenn auch sowohl der Ersatz des Methyls durch Cyan, als auch die Verseifung dieses letzteren wegen der Nachbarschaft der orthoständigen Methylgruppe langsamer vor sich gehen. Zum Zwecke der Cyanierung muß man mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmen; das neben ätherunlöslichen, sich bei 200° verflüchtigendem Trimethyl-*o*-

tolyl-ammoniumbromid, in einer Ausbeute von 75% der Theorie gebildete *o*-Tolyl-methyl-cyanamid stellt ein farb- und geruchloses Öl dar, welches unter 8 mm Druck bei 135—136° siedet.

0.1297 g Sbst.: 20.3 ccm N (10°, 752 mm).

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$. Ber. N 19.19. Gef. N 18.7.

Bei zweistündigem Kochen mit 30-prozentiger Schwefelsäure findet eine Verseifung zur sekundären Base bloß im Betrage von 30% statt, und erst nach 20-stündigem Kochen erhält man das Methyl-*o*-toluidin, welches dann völlig konstant bei 207—208° siedet, in einer Ausbeute von 85%, die auch bei weiterem Kochen nicht merklich steigt. Es hat sich vielmehr die interessante Tatsache herausgestellt, daß annähernd der zehnte Teil des Cyanamids beim Verseifen in einen mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körper verwandelt wird, der außer einer kleinen, höher (bei 176°) schmelzenden, in verdünnten Säuren nicht leicht löslichen Beimengung im wesentlichen ausfast reinem, bei 89° schmelzendem Dimethyl-diamido-di-*o*-tolyl-methan besteht, welches sich in allen seinen Eigenschaften mit der weiter unten beschriebenen Verbindung identisch erwies.

0.1260 g Sbst.: 0.3684 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.1216 g Sbst.: 0.3542 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.1723 g Sbst.: 16.7 ccm N (18.5°, 744 mm). — 0.1536 g Sbst.: 14.3 ccm N (9.5°, 743 mm).

$[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2]$.

Ber. C 80.3, H 8.66, N 11.02.

Gef. » 79.74, 79.44, » 8.62, 8.98, » 10.93, 10.90.

Die Bildung des Formaldehyds, welcher für das Zustandekommen der Verbindung nötig ist, findet nicht auf Kosten einer der Methylgruppen statt, denn dann müßte dem Methyltoluidin das um 15° niedriger siedende Methylanilin oder das um ebenso viel tiefer siedende *o*-Toluidin beigemischt sein, von denen aber selbst dort, wo ca. 10 g hätten erwartet werden können (berechnet aus der Menge des Ditolyl-methankörpers), keine Spur nachgewiesen werden konnte. Man ist daher zur Annahme gezwungen, daß der Kohlenstoff der Cyangruppe in diesem besonderen Fall zu dieser, wie es scheint noch nicht beobachteten Umwandlung in Formaldehyd bei der Verseifung, befähigt ist. — Es sei bemerkt, daß sich bereits das um ein Methyl am Stickstoff ärmere *o*-Tolyl-cyanamid anders verhält; die Verseifung, die hier auch langsam verläuft, führt außer zum *o*-Toluidin lediglich zum *o*-Tolyl-harnstoff vom Schmp. 182°, welcher selbst nach 10-stündigem Kochen noch in beträchtlicher Menge auftritt, aber frei von anderen Begleitern ist.

0.1467 g Sbst.: 23.3 ccm N (9°, 733 mm).

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.42.

symm. Dimethyl-di-*o*-tolyl-methylendiamin,
 $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3]_2$.

Die Verknüpfung zweier Moleküle Methyltoluidin am Stickstoff durch den Methylenrest läßt sich zwar in alkalischer Lösung durchführen, erfolgt aber sehr langsam: nach 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beträgt die umgesetzte Menge kaum 50%. Beim Fraktionieren geht zuerst Methyltoluidin über, dann steigt die Temperatur, und es destilliert bei 200—210° (15 mm) das Kondensationsprodukt, welches bei nochmaligem Destillieren in engen Grenzen (212—215°, 18 mm) als farblose Flüssigkeit übergeht, auch nach langem Stehen nicht erstarrt und durch Säuren glatt zerlegt wird.

0.1316 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3]_2$. Ber. C 80.32, H 8.66.

Gef. » 80.00, » 8.95.

Dimethyl-diamido-di-*o*-tolylmethan, $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3]_2$, bildet sich in Übereinstimmung mit den Angaben des Patents Nr. 67478 in sehr reinem Zustand und ohne nennenswerte Begleitung komplizierterer Kondensationsprodukte, wenn man Methyltoluidin in saurer Lösung mit Formaldehyd umsetzt. Es siedet unter 9 mm Druck bei 255°, erstarrt sehr schnell und schmilzt entsprechend der Angabe Gnehms bei 87°. Auch die Umlagerung des Dimethyl-ditolyl-methylendiamins durch Säuren verläuft sehr glatt: man erhält nach 12-stündigem Erwärmen und auf Zusatz von Alkali eine beinahe ganz feste, hell gefärbte Masse, die beim Destillieren im Vakuum keinen nennenswerten Vorlauf, sondern bei 250—260° direkt das Ditolyl-methanderivat liefert. Bis 280° folgen noch ein paar Tropfen, und es bleibt nur ein ganz geringer Rückstand zurück, in dem das Einwirkungsprodukt weiterer Mengen Formaldehyd vorliegt.

Dieses Produkt entsteht erst dann in größerer Menge, wenn man überschüssigen Formaldehyd verwendet; immerhin wird hier selbst bei einem Überschuß, welcher beim Methylanilin fast ein völliges Verschwinden des Diphenylmethankörpers zur Folge hat, noch nahezu die Hälfte des Methyltoluidins in das Ditolylderivat verwandelt. Das kompliziertere Kondensationsprodukt wird in genau derselben Weise isoliert und gereinigt wie in der Phenylreihe, hat dasselbe Aussehen, dieselben Eigenschaften (erweicht bei 50° und wird bei 90° dünnflüssig) und die analoge Zusammensetzung.

0.1500 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 738 mm).

$[4\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 + 3\text{CH}_2\text{O}] - 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.20.

Formaldehyd und Methyl-*p*-toluidin.

Methyl-*p*-toluidin reagiert in neutraler oder schwach alkalischer Lösung noch viel träger mit Formaldehyd, als die *o*-Verbindung — ein Verhalten, welches gegenüber dem Verhalten der Base bei der

Alkylierung ganz rätselhaft erscheint. Destilliert man das Reaktionsprodukt nach mehrstündiger Einwirkung, so gehen $\frac{3}{4}$ scharf beim Siedepunkt des Toluidins über, die Temperatur steigt dann langsam, indem in geringer Menge ein Gemisch von Toluidin und dem Kondensationsprodukt überdestilliert, und bei 215° (10 mm) folgt dann in geringer Menge das Dimethyl-di-*p*-tolyl-methylendiamin, welches ein großes Krystallisationsvermögen besitzt und in der Vorlage sofort zu weißen, bei 68° schmelzenden Krystallen erstarrt.

0.1291 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 751 mm).

CH₂[N(CH₃).C₆H₄.CH₃]₂. Ber. C 80.32, H 8.66, N 11.02.
Gef. » 80.48, » 8.79, » 11.28.

Auch die Verknüpfung zweier Methyltoluidinmoleküle im Benzolkern in saurer Lösung durch Formaldehyd verläuft langsamer, als in den drei bisher beschriebenen Fällen. Nach 12-stündiger Einwirkung erhält man beim Fraktionieren etwa den dritten Teil der Ausgangsbasis zurück, bei 227—228° (10 mm) destilliert die Hauptmenge als das Kondensationsprodukt über, und es bleibt nur eine unbedeutende Menge einer schwarzen, zähen, nicht destillierbaren Masse zurück. Das Dimethyl-diamido-di-*p*-tolylmethan, das natürlich die basischen Gruppen in *o*-Stellung zur Methylenbrücke enthalten muß, besitzt sehr unerquickliche Eigenschaften, welche zum Teil an die der oben beschriebenen komplizierteren Formaldehyd-Kondensationsprodukte erinnern, in denen ja gleichfalls Methylenbrücken in *o*-Stellung zum Stickstoff anzunehmen sind: es destilliert als gelbe Flüssigkeit über, geht aber beim Erkalten in eine zähe, gummiartige, dehnbare Substanz über, die keinen Schmelzpunkt besitzt, auch durch Lösen in Säuren und Fällen mit Ammoniak oder Alkali nur als Gummi niedergeschlagen wird¹⁾. Da die Verbindung selbst sich nicht gut zur Analyse eignet, begnügte ich mich mit der Analyse der Nitrosoverbindung, die fest ist und durch Umkrystallisieren aus Äther als hellgelbes Krystallpulver vom Schmp. 123° erhalten werden kann.

0.1278 g Sbst.: 0.3041 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.1311 g Sbst.: 21.2 ccm N (19°, 739 mm).

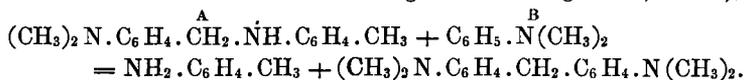
CH₂[C₆H₃(CH₃).N(NO).CH₃]₂. Ber. C 65.38, H 6.41, N 17.95.
Gef. » 64.90, » 6.66, » 18.08.

¹⁾ Es ist interessant, zu sehen, wie in der Reihe der Methylendiamin- und Diphenylmethanderivate, die sich vom Methylanilin, Äthylanilin, Methyl-*o*-toluidin und Methyl-*p*-toluidin ableiten, stets einem gut krystallisierenden Methylendiaminkörper ein schlecht krystallisierender Diphenylmethankörper und umgekehrt entspricht.

Die übrigen Derivate der Base und die Salze sind ölig. Mit Jodmethyl wird unter Erwärmung ein tertiäres Amin gebildet, das aber auch nicht kristallisiert.

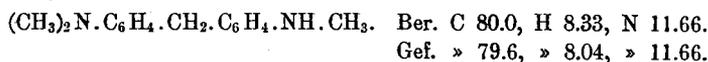
Anhang.

Dieselbe Verschiedenheit zwischen Methylanilin und Methyl-*o*-toluidin wie gegen Formaldehyd, zeigt sich auch bei einer anderen Reaktion, die bisher ebenfalls nur in Form von Patentangaben vorliegt und einer wissenschaftlichen Aufklärung harret: das ist die hochinteressante, in den Höchster Farbwerken aufgefundene Umwandlung von Amidobenzylbasen in Diphenylmethanbasen, die durch Kochen mit Aminen in saurer Lösung bewerkstelligt wird, z. B. 1):



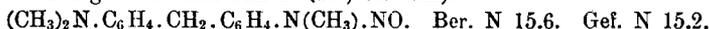
Während nämlich Methyl-*o*-toluidin (die merkwürdigerweise einzige bisher untersuchte, aliphatisch-aromatische, sekundäre Base) gemäß den Patentangaben einen sehr glatten Verlauf der Reaktion ergibt und bei Anwendung von Dimethylaminobenzyl-*p*-toluidin als Komponente A der Reaktion zum reinen, bei 258° (9 mm) siedenden Tolyphenylmethanprodukt $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}_6\text{H}_5} (\text{CH}_3) \cdot \overset{\cdot}{\text{N}}\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$ führt, erhält man aus Methylanilin, neben abgespaltenem *p*-Toluidin und dem Trimethyl-diamido-diphenylmethan, $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{\cdot}{\text{N}}\text{H} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$, wiederum in einer Menge von ca. 50 % dieses letzteren ein braunes, undestillierbares Produkt von komplizierterer Zusammensetzung, das dieselben Eigenschaften wie das Produkt der Formaldehyd-Kondensation aufweist, aber zähflüssig bleibt. Die noch unbekannt Trimethyldiamidodiphenylmethanbase siedet bei 245–246° (9 mm) und schmilzt bei 57°.

0.1703 g Sbst.: 0.4967 g CO₂, 0.1223 g H₂O. — 0.1326 g Sbst.: 13.3 ccm N (10°, 738 mm).



Sie liefert Salze und Derivate, die gummiartig sind, außer der Nitrosoverbindung, welche natürlich säurelöslich ist und aus Alkohol in gelben, bei 96–97° schmelzenden Kryställchen erhalten wird.

0.1215 g Sbst.: 15.5 ccm N (10°, 752 mm).



1) D. R. P. 55848, 107718, 104230, 105797, 108064 (Friedl., V, 78–86); eine diesen Gegenstand betreffende Publikation von Cohn und Fischer (diese Berichte **33**, 2586 [1900]; vergl. auch Ztschr. für angew. Chem. **1901**, 311) stellt im Grunde nur eine Nacharbeitung der Patentangaben dar, ohne den Versuch, in das Wesen der Reaktion einzudringen.

Die Konstitution der Trimethylbase folgt aus der Umwandlung mit Jodmethyl in das bei 90° schmelzende Tetramethyldiamido-diphenylmethan, welches zur Charakterisierung in die Dimethyl-Dicyan-Verbindung (Schmp. 155°) verwandelt wurde.

0.1014 g Sbst.: 16.9 ccm N (14.5°, 742 mm).

$[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}_2$. Ber. N 18.7. Gef. N 19.0.

Was das Zustandekommen der Diphenylmethanbase und des komplizierteren Reaktionsprodukts betrifft, so legt die Analogie mit der Formaldehyd-Reaktion nahe, anzunehmen, daß aus dem Amido-benzylkörper primär der Komplex $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{OH}$ abgespalten wird, der dann in die Komponente B ein- oder zweimal eingreifen kann: ich hoffe, daß es mir vielleicht durch Variation der Komponente A gelingen wird, die komplizierteren Produkte der Reaktion in analysierbarer Form zu fassen und so eine festere Stütze diesem ersten Erklärungsversuch der interessanten Reaktion zu geben.

369. J. v. Braun: Charakterisierung primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Hilfe von 1.5-Dibrom-pentan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

Seit der Entdeckung des 1.5-Dibrompentans oder, besser gesagt, der Methode, die dieses Bromid zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht hat, hatte ich verschiedentlich Gelegenheit, Amine primärer, sekundärer und tertiärer Natur damit in Reaktion zu bringen und habe auch einiges aus dem experimentellen Material bereits in früheren Publikationen gelegentlich mitgeteilt, so besonders die Darstellung von aromatischen und aliphatischen tertiären Piperidinen, deren ich für die Darstellung der Bromcyan-Aufspaltungsprodukte cyclischer Basen bedurfte; es sind auch bereits von anderen Seiten einige Male Versuche mit dem Dibrompentan nach dieser Richtung angestellt worden. Wenn ich in dieser Mitteilung diesem Gegenstand eine zusammenfassende Schilderung widme, so geschieht dies aus dem Grunde, weil fortgesetzte Versuche mich zu der Überzeugung geführt haben, daß das Dibrompentan, abgesehen davon, daß es ein bequemes Ausgangsmaterial für die Synthese stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen darstellt, auch einen Wert als diagnostisches Mittel zur Erkennung verschiedener Klassen von Aminen besitzt. Es ist in eine