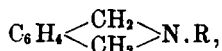


366. M. Scholtz und R. Wolfrum: Synthesen mit
o-Xylylenbromid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 15. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Basen fand M. Scholtz vor mehreren Jahren, daß diese Reaktion, je nach der Natur der Base, in sehr verschiedener Richtung verlaufen kann¹⁾. Primäre aliphatische Basen geben Dihydro-isoindol-Derivate,



primäre aromatische Amine hingegen liefern typische Beispiele der sterischen Hinderung, indem die Ringschließung nur dann eintritt, wenn das Amin keinen zur Aminogruppe *ortho*-ständigen Substituenten besitzt; ist ein solcher vorhanden, so entstehen Xylylendiamin-Derivate, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2.\text{NH.R.})_2$. Es wäre nun sehr wohl möglich, daß auch bei aliphatischen Aminen aus sterischen Gründen der Ringschluß ausbleiben könnte, wenn das an den Stickstoff tretende Kohlenstoffatom an drei Alkyle gebunden ist. Wir führten den Versuch mit tertiärem Butylamin aus, doch erfolgt hierbei glatt die Bildung des Butyl-dihydroisoindols, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N.C}(\text{CH}_3)_3$.

Mit *p*-Amino-acetophenon reagiert das *o*-Xylylenbromid, wie zu erwarten, unter Bildung von *p*-Acetophenyl-dihydroisoindol, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CO.CH}_3$. Das Verhalten des *p*-Aminoacetophenons gegen Aldehyde ist von M. Scholtz und Huber²⁾ untersucht worden, die feststellten, daß sich je nach den Bedingungen die Aminogruppe, das Methyl, oder beide gleichzeitig mit aromatischen Aldehyden kondensieren, so daß drei verschiedene Kondensationsprodukte entstehen können. In dem *p*-Acetophenyl-dihydroisoindol hat das Methyl seine Kondensationsfähigkeit beibehalten. Wir kondensierten diese Verbindung in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd. Hingegen versuchten wir vergeblich, die Kondensation mit Vanillin herbeizuführen, wie es auch früher nicht gelungen war, aromatische Oxyaldehyde mit dem Methyl des *p*-Aminoacetophenons in Reaktion zu bringen.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 444, 627, 1154, 1700, 1707 [1898].

²⁾ Diese Berichte **37**, 390 [1904].

Das Phenyl-dihydroisindol, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \end{array} \right\rangle N.C_6H_5$, das der eine von uns früher durch Einwirkung von Anilin auf *o*-Xylylenbromid dargestellt hatte, bildet beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol ein Jodmethylat. Aber nur bei 100° verläuft die Anlagerung glatt; erhitzt man das in ein Rohr eingeschmolzene Gemisch bis auf 115° , so bildet der Inhalt des Rohrs nach dem Erkalten zwei Schichten, deren untere aus Dimethyläther besteht. Es vereinigen sich also Jodmethyl und Methylalkohol unter Austritt von Jodwasserstoff. Diese Reaktion ist überraschend, da das Phenyl-dihydroisindol keine basischen Eigenschaften besitzt und keine Salze bildet.

Das Phenyl-dihydroisindol kann als ein Derivat des Dimethylanilins aufgefaßt werden. Wie dieses kondensiert es sich mit Aldehyden, und zwar erfolgt die Kondensation am besten unter dem Einfluß starker Salzsäure. Die entstehenden Verbindungen sind Derivate des Diphenylmethans oder bei Anwendung aromatischer Aldehyde des Triphenylmethans. So entsteht aus Phenyl-dihydroisindol und Formaldehyd das *Bis*-Xylylenamino-diphenylmethan, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$. Analoge Verbindungen stellten wir mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Dimethylaminobenzaldehyd dar. Wie beim Dimethylanilin findet die Kondensation in der *para*-Stellung zum Stickstoff statt, denn *p*-Tolyl-dihydroisindol, $C_6H_4:(CH_3)_2:N.C_6H_4.CH_3$, reagiert nicht mit Aldehyden, hingegen gibt das *m*-Tolyl-dihydroisindol mit Formaldehyd die Verbindung $CH_2 \left[\begin{array}{c} C_6H_4.N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \end{array} \right\rangle C_6H_4 \\ \left[\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array} \right] \end{array} \right]_2$. Das *o*-Tolyl-dihydroisindol

hat sich bisher nicht darstellen lassen, da, wie früher gezeigt wurde, bei der Einwirkung von *o*-Toluidin auf *o*-Xylylenbromid das Xylylen-di-*o*-toluidin, $C_6H_4(CH_2.NH.C_6H_4.CH_3)_2$, entsteht¹⁾. Das Verhalten sekundärer 1.4-Diamine gegen Aldehyde ist von M. Scholtz und K. Jaross²⁾ untersucht worden mit dem Resultat, daß in der Regel ohne Anwendung eines Kondensationsmittels beim Erwärmen in alkoholischer Lösung Kondensation eintritt, nur beim Xylylen-di-*o*-toluidin konnte sie unter diesen Bedingungen nicht herbeigeführt werden, was damals auf den hindernden Einfluß des *ortho*-Substituenten zurückgeführt wurde. Wir fanden nun, daß sich die Kondensation sowohl mit Formaldehyd, wie mit Benzaldehyd unter dem Einfluß starker Salzsäure erzielen läßt, und zwar sind es vermutlich die

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte **31**, 421 [1898].

²⁾ Diese Berichte **34**, 1504 [1901].

beiden sekundären Stickstoffatome, die an der Reaktion beteiligt sind, so daß also mit Formaldehyd das Methylene-di-*o*-tolyl-*o*-xylylen-

diamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N \begin{array}{c} \overset{1}{\cdot} C_6H_4 \cdot \overset{2}{CH_3} \\ \cdot CH_2 \cdot \\ \cdot CH_2 \cdot N \begin{array}{c} \underset{1}{\cdot} C_6H_4 \cdot \underset{2}{CH_3} \end{array} \end{array} \right\rangle$, entsteht. Wir schließen wenig-

stens auf die tertiäre Natur der Stickstoffatome der neuen Verbindung daraus, daß es nicht gelang, sie zu acylieren.

Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf sekundäre Amine kann nach den früheren Untersuchungen ebenfalls in verschiedenen Richtungen verlaufen. Aliphatische sekundäre Amine führen zu Ammoniumbromiden, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \cdot N \\ \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle N \left\langle \begin{array}{c} \text{Alph} \\ \cdot \\ \cdot \text{Alph} \end{array} \right\rangle$, aromatische hin-

gegen zu Xylylendiamin-Derivaten, $C_6H_4(CH_2.NH.Ar)_2$. Piperidin und *o*-Xylylenbromid reagieren zusammen unter Bildung von Xylylenpiperidiniumbromid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \cdot N \\ \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \\ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$. Diese

Verbindung reagiert beim Erhitzen mit Ammoniak in eigenartiger Weise, indem Brom gegen Amid ausgetauscht wird, während gleichzeitig die beiden Ringsysteme eine Aufspaltung erleiden und eine Base mit zwei sekundären Stickstoffatomen, das Pentamethylen-xylylendiamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$, entsteht¹⁾. Erhitzt

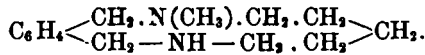
man hingegen das Xylylenpiperidiniumbromid mit sekundären aliphatischen Aminen, so wird das Brom gegen den Rest $\cdot N(Alph)_2$ ausgetauscht, und es entstehen Basen mit zwei tertiären Stickstoffatomen, für die früher die Konstitution $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N : C_5H_{10} \\ \cdot CH_2 \cdot N(Alph)_2 \end{array} \right\rangle$ angenommen

wurde. Erst später wurde die Bildung des Pentamethylen-xylylendiamins bei der Einwirkung von Ammoniak auf Xylylenpiperidiniumbromid beobachtet; es dürfte aber die Aufspaltung des Doppelringes in beiden Fällen in derselben Weise verlaufen, und es ist daher wahrscheinlicher, daß die früher beschriebenen Verbindungen aus Xylylenpiperidiniumbromid und Diäthylamin bzw. Diisobutylamin als an beiden Stickstoffatomen alkylierte Derivate des Pentamethylen-xylylendiamins aufzufassen sind, z. B. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$.

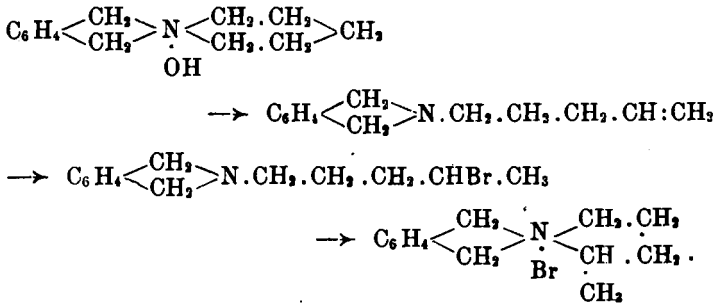
Die Einwirkung von primären aliphatischen Aminen auf Xylylenpiperidiniumbromid ist noch nicht geprüft worden. Wir untersuchten jetzt die Wirkung des Methylamins, wobei in Analogie mit

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 1700 [1898].

den Produkten, die beim Erhitzen von Xylylen-piperidiniumbromid mit Ammoniak und mit sekundären Basen entstehen, die Bildung eines Xylylendiamin-Derivates mit einem sekundären und einem tertiären Stickstoffatom zu erwarten war:

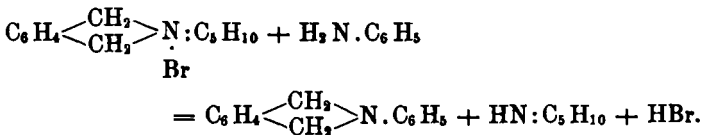


Der Versuch hat auch in diesem Sinne entschieden, die sekundäre Natur des einen Stickstoffatoms ließ sich durch Acylierung mit Benzolsulfochlorid feststellen. Zum weiteren Studium der Aufspaltung des Doppelringsystems versuchten wir, zu einem Xylylen-pyrrolidiniumbromid zu gelangen, daß aus der Xylylenpiperidiniumbase durch die Hofmannsche Aufspaltung, Anlagerung von Bromwasserstoff und Ringschließung zur Pyrrolidiniumverbindung entstehen sollte:



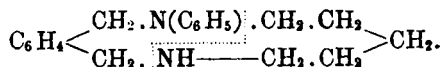
Da die bei der Destillation entstehende ungesättigte Base sehr hoch siedet, erleidet sie, auch wenn die Operation unter vermindertem Druck vorgenommen wird, zum größten Teil Zersetzung, so daß wir uns mit ihrer Isolierung und Analyse begnügen mußten.

Die Untersuchung der Einwirkung primärer aromatischer Basen auf Xylylenpiperidiniumbromid bei höherer Temperatur zeigte von neuem, wie schon in so vieler Beziehung bei der Untersuchung der *o*-Xylylenderivate, daß die Reaktionen je nach dem Charakter des Amins einen ganz verschiedenen Verlauf nehmen. Beim Erhitzen des Xylylenpiperidiniumbromids mit Anilin auf 200° entstehen Phenylidihydroisindol und Piperidin, es vollzieht sich also die Reaktion:



Dieser Reaktionsverlauf ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daß auch hier zunächst dieselbe Aufspaltung erfolgt, wie

bei der Einwirkung des Ammoniaks und Methylamins, daß sich aber die entstehende Verbindung in Piperidin und Phenyl-dihydroisindol spaltet:

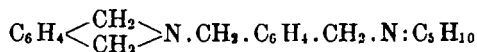


Ebenso führt Erhitzen mit *p*-Toluidin zum *p*-Tolyl-dihydroisindol, während sich bei der Einwirkung des *o*-Toluidins wiederum die sterische Hinderung bemerkbar macht. Das *o*-Tolyl-dihydroisindol ist durch Einwirkung von *o*-Toluidin auf *o*-Xylylenbromid nicht zu erhalten, vielmehr entsteht hierbei das oben schon erwähnte »Ausweichprodukt«. Auch aus Xylylenpiperidiniumbromid und *o*-Toluidin entsteht es nicht, auch ein Geruch nach Piperidin war nicht wahrnehmbar, wir vermochten aber auch kein anderes definierbares Produkt aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Das schon vor längerer Zeit¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid dargestellte Dixylylen-ammoniumbromid,



das bisher nur auf sein Verhalten gegen Ammoniak bei höherer Temperatur untersucht worden ist, erhitzen wir mit Piperidin und erzielen einen Austausch des Broms gegen den Rest $\cdot\text{N}:\text{C}_5\text{H}_{10}$. Die entstehende Base ist bitertiär und dürfte durch die Formel:



auszudrücken sein.

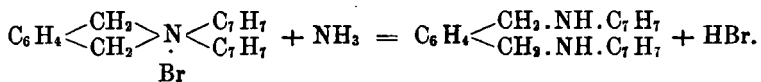
Das Piperidin war bisher die einzige sekundäre Base von ringförmiger Konstitution, die mit *o*-Xylylenbromid in Reaktion gebracht worden ist. Es war daher noch zu prüfen, ob auch hier, wie bei der Einwirkung primärer Basen, sterische Hinderung zu beobachten wäre, wenn der Piperidinring einen zum Stickstoff *ortho*-ständigen Substituenten enthielte. Bisher hat sich ein Einfluß räumlicher Verhältnisse auf die Bildung cyclischer Ammoniumverbindungen nicht beobachten lassen²⁾. Wir prüften das Verhalten des Tetrahydrochinolins und fanden, daß es normal, d. h. unter Bildung von Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N}:\text{C}_9\text{H}_{10}$,
Br

reagiert.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2402 [1891].

²⁾ Vergl. M. Scholtz, diese Berichte 35, 3047 [1902].

Ebenso wie *o*-Xylylenbromid tritt auch das 1.5-Dibrom-pentan mit sekundären aliphatischen Aminen unter Austritt von Bromwasserstoff zu cyclischen Ammoniumbromiden zusammen. Wie J. v. Braun¹⁾ gefunden hat, verhält sich aber das aus 1.5-Dibrompentan und Piperidin entstehende *Bis*-Piperidiniumbromid, $(C_5H_{10})_2N(C_5H_{10})_2Br$, beim Erhitzen mit Ammoniak anders, als das Xylylenpiperidiniumbromid, indem es selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 200° noch gar nicht, auch bei höherer Temperatur nur sehr langsam reagiert und dann zu einer kompliziert zusammengesetzten Base mit drei Stickstoffatomen umgesetzt wird. v. Braun macht hierbei darauf aufmerksam, wie sehr die Reaktion durch das Vorhandensein eines aromatischen Restes in den Xylylenverbindungen beeinflusst wird. Wenn nun die Stellung des Stickstoffs zum Benzolkern hierfür bestimmend ist, so war beim Dibenzyl-piperidiniumbromid, $C_6H_5N(C_7H_7)_2Br$, vielleicht dieselbe Aufspaltung durch Ammoniak zu erwarten, wie bei den Xylylenammoniumverbindungen, da es zwei Phenylreste in derselben Stellung zum Stickstoff enthält. War diese Vermutung richtig, so mußte die Verbindung beim Erhitzen mit Ammoniak eine bisekundäre Base der Formel $C_7H_7.NH.(CH_2)_5.NH.C_7H_7$ geben. Das Bromid wird auch bei 200° im Verlaufe weniger Stunden durch Ammoniak vollständig umgesetzt, und über der wäßrigen Flüssigkeit sammelt sich ein Öl, das sich aber als ein Gemisch mehrerer Basen erwies. Es konnten Benzylpiperidin, Benzylamin und Dibenzylamin in Gestalt ihrer salzsauren Salze isoliert werden. Die Entstehung von Benzylpiperidin und Benzylamin ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß zunächst Benzylbromid abgespalten wird, das nun mit Ammoniak reagiert. Nicht so einfach ergibt sich die Bildung des in reichlicher Menge vorhandenen Dibenzylamins, da sie bei dem großen Überschuß von Ammoniak schwerlich auf eine Reaktion zwischen dem zuerst gebildeten Benzylamin und später abgespaltenem Benzylbromid zurückgeführt werden kann. Die Quelle für das Dibenzylamin ist jedenfalls im Benzylamin zu suchen, denn wir überzeugten uns, daß dieses sowohl für sich, als auch mit wäßrigem Ammoniak, auf 200° erhitzt, reichliche Mengen von Dibenzylamin liefert. Das dem Dibenzylpiperidiniumbromid analog konstituierte Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid wird beim Erhitzen mit Ammoniak glatt ohne nachweisbare Nebenprodukte zu Dibenzyl-xylylendiamin aufgespalten:

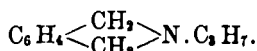


¹⁾ Diese Berichte 39, 4347 [1906].

Die Verschiedenheit im Verhalten der Piperidinium- und der Xylylenammoniumverbindungen beruht demnach auf dem am Ringschluß der letzteren beteiligten aromatischen Rest. Ebenso liefert das Xylylen-diisoamyl-ammoniumbromid mit Ammoniak Diamylxylylendiamin:



Aber auch bei den Xylylenammoniumbromiden ist die Bildung solcher bikundären Basen beim Erhitzen mit Ammoniak keine allgemeine Reaktion, ihr Eintritt ist von den gleichzeitig mit dem Xylylenrest an den Stickstoff gebundenen Gruppen abhängig. Schon früher ist nachgewiesen worden, daß das Xylylen-diäthyl-ammoniumbromid lediglich Äthylbromid abspaltet und in *N*-Äthyl-dihydroisindol übergeht¹⁾. Hier verläuft also die Reaktion ebenso, wie beim Dibenzylpiperidiniumbromid. Wir fanden jetzt, daß das aus *o*-Xylylenbromid und Dipropylamin entstehende Xylylen-dipropyl-ammoniumbromid, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(C_3H_7)_2.Br$, sich ebenso verhält: es wird Propylbromid abgespalten, und man erhält *N*-Propyl-dihydroisindol:



Die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf tertiäre aliphatische Amine erfolgt unter Anlagerung zweier Molekeln Base und Bildung einer Diammoniumverbindung. So entsteht aus Xylylenbromid und Tripropylamin das *o*-Xylylen-bis-tripropylammoniumbromid, $C_6H_4[CH_2.Br.N(C_3H_7)_3]_2$. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Ammoniak auf 200° wird das Tripropylamin unverändert abgespalten.

Experimentelles.

Tertiärbutyl-dihydroisindol, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N.C(CH_3)_3$.

Molekulare Mengen von *o*-Xylylenbromid, Tertiärbutylamin und Kalihydrat werden in alkoholischer Lösung eine Stunde gekocht. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Base destilliert unter 13 mm Druck zwischen 125—130° und erstarrt zu glänzenden, in Alkohol leicht löslichen Blättchen vom Schmp. 42°.

0.1970 g Subst.: 0.5917 g CO₂, 0.1871 g H₂O.

C₁₃H₁₇N. Ber. C 82.2, H 9.7.

Gef. » 81.9, » 10.5.

Das Jodmethylat, C₈H₈:N.C(CH₃)₃, CH₃J, durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° erhalten, ist farblos, in Wasser

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 1706 [1898].

und in Alkohol leicht löslich. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 221°.

0.1584 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{13}H_{20}NJ$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.7.

p-Acetophenyl-dihydroisindol, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N.C_6H_4.CO.CH_3$,

wurde durch Kochen von 1 Mol. *o*-Xylylenbromid und 3 Mol. *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Abkühlen der Lösung findet Krystallausscheidung statt, die durch Zusatz von Wasser vervollständigt wird. Die Verbindung läßt sich aus Aceton, Alkohol, Eisessig und Pyridin gut umkrystallisieren und bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 197°.

0.0698 g Sbst.: 0.2078 g CO_2 , 0.0430 g H_2O .

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.0, H 6.3.

Gef. » 81.2, » 6.9.

Die Kondensationsprodukte dieser Verbindung mit aromatischen Aldehyden wurden dargestellt, indem molekulare Mengen von *p*-Acetophenyl-dihydroisindol und Aldehyd in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und eine Stunde lang gekocht wurden. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Erkalten entweder von selbst aus, oder es wird durch Wasser gefällt.

Benzal-*p*-acetophenyl-dihydroisindol,

$C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$,

aus Benzaldehyd und *p*-Acetophenyl-dihydroisindol, ist auch in kaltem Alkohol schwer löslich. Es krystallisiert daraus in gelben, seidenglänzenden Blättchen, die bei 202° schmelzen.

0.0826 g Sbst.: 3.2 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{23}H_{19}ON$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.3.

Cinnamyliden-*p*-acetophenyl-dihydroisindol,

$C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$,

krystallisiert aus Aceton in orangefarbenen, sehr feinen Nadeln vom Schmp. 187°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung eine blutrote Farbe.

0.1803 g Sbst.: 3.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{25}H_{21}ON$. Ber. N 3.9. Gef. N 4.1.

p-Nitrobenzal-*p*-acetophenyl-dihydroisindol,

$C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2$,

ist in Alkohol, Aceton und Chloroform fast gar nicht löslich; leicht löst es sich in Pyridin, aus dem es als hellgelbes krystallinisches

Pulver ausfällt, das nach dem Waschen mit Alkohol den Schmp. 238° zeigt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es purpurrot, konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure intensiv orangefarben.

0.1530 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{23}H_{15}O_3N_2$. Ber. N 7.6. Gef N 7.5.

p-Dimethylamidobenzal-*p*-acetophenyl-dihydroisindol,
 $C_8H_8:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$,

aus Dimethylamidobenzaldehyd und Acetophenyl-dihydroisindol, ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr wenig, in Pyridin leicht löslich und krystallisiert aus diesem in goldgelben Blättchen vom Schmp. 196°.

0.1006 g Sbst.: 5.8 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{25}H_{24}ON_2$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.8.

Das Jodmethylat des Phenyl-dihydroisindols, $C_8H_8N.C_6H_5(CH_3J)$ entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Phenyl-dihydroisindols mit Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr in der Wasserbad-Kanone. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wird es in farblosen Blättchen vom Schmp. 177° erhalten. Beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, beim Eindampfen des Filtrats findet aber Abspaltung von Methylalkohol statt, und es hinterbleibt Phenyl-dihydroisindol.

0.2040 g Sbst.: 7.2 ccm N (16°, 758 mm). — 0.2342 g Sbst.: 0.1640 g AgJ.

$C_{15}H_{16}NJ$. Ber. N 4.1, J 37.7.

Gef. » 4.1, » 37.8.

Bis-Xylylenamino-diphenylmethan, $(C_8H_8:N.C_6H_4)_2CH_2$.

Das Phenyl-dihydroisindol kondensiert sich mit Aldehyden, und zwar mit Formaldehyd schon ohne Mitwirkung eines Kondensationsmittels. Erhitzt man es mit 40-prozentiger Formaldehydlösung mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 125°, so findet sich das Rohr nach dem Erkalten von einem festen Produkt erfüllt, das in Alkohol und Aceton unlöslich ist, sich aber aus Pyridin gut umkrystallisieren läßt. Es bildet dann ein Haufwerk feiner Nadeln, die erst bei 308—309° schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird diese Verbindung, wie auch die mit Hilfe anderer Aldehyde dargestellten, in tiefblaue Farbstoffe übergeführt.

0.1222 g Sbst.: 0.3872 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.2170 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{29}H_{26}N_2$. Ber. C 86.6, H 6.5, N 6.9.

Gef. » 86.4, » 6.9, » 7.1.

Bis-Xylylenamino-triphenylmethan, $(C_8H_8:N.C_6H_4)_2CH.C_6H_5$.

Aromatische Aldehyde reagieren beim Erhitzen nicht mit Phenyl-dihydroisindol, wohl aber in der Kälte unter dem Einfluß rauchen-

der Salzsäure. Mischt man 3 g Phenyl-dihydroisindol mit 6 g Benzaldehyd und 5 g rauchender Salzsäure, so tritt Lösung ein, und es erfolgt intensive Grünfärbung. Nach einigen Stunden kann man das Kondensationsprodukt durch Alkohol ausfällen. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht in Anilin und in Pyridin. Aus der Pyridinlösung wird es durch Alkohol in feinen, verfilzten, schneeweißen Nadeln vom Schmp. 265° gefällt. Beim Erwärmen mit Säuren färbt sich die Verbindung blau, beim Erwärmen mit Alkalien hellgelb.

0.1426 g Sbst.: 0.4577 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.3546 g Sbst.: 19.2 ccm N (18° , 756 mm).

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_2$. Ber. C 87.7, H 6.3, N 5.9.

Gef. » 87.5, » 6.4, » 6.2.

Bis-Xylylenamino-dimethylamino-triphenylmethan,
 $(\text{C}_6\text{H}_5:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Phenyl-dihydroisindol, wurde ebenso dargestellt, wie die vorige Verbindung. Alkohol fällt aus dem Reaktionsgemisch ein bläuliches Pulver, das beim Kochen mit Alkohol an diesen einen blauen Farbstoff abgibt, wobei es rein weiß hinterbleibt. Es läßt sich aus Pyridin umkrystallisieren und bildet dann farblose, sternförmig zusammenstehende Nadeln vom Schmp. 185° .

0.1369 g Sbst.: 10 ccm N (20° , 746 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_3$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.1.

Bis-Xylylenamino-diphenyl-cinnamyl-methan,
 $(\text{C}_6\text{H}_5:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5$,

aus Zimtaldehyd und Phenyl-dihydroisindol. Aus dem blutroten Reaktionsgemisch scheidet es sich als schwarzrote Masse ab. Aus Pyridin, worin es sehr leicht löslich ist, wird es durch Alkohol gefällt. Durch wiederholte Fällung wird es als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, das bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1582 g Sbst.: 7.5 ccm N (20° , 752 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.3.

Bis-Xylylenamino-di-*m*-tolyl-methan,
 $[\text{C}_6\text{H}_5:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2$.

Während das *p*-Tolyl-dihydroisindol, $\text{C}_6\text{H}_5:\overset{1}{\text{N}}:\overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4}:\overset{4}{\text{CH}_3}$, sich mit Aldehyden nicht in analoger Weise kondensiert, gibt das aus *o*-Xylylenbromid und *m*-Toluidin gewonnene *m*-Tolyl-dihydroisindol, $\text{C}_6\text{H}_5:\overset{1}{\text{N}}:\overset{3}{\text{C}_6\text{H}_4}:\overset{3}{\text{CH}_3}$, beim Erhitzen mit Formaldehyd ein Kondens-

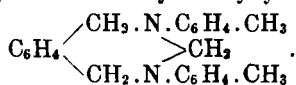
sationsprodukt, das ebenfalls aus Pyridin umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln vom Schmp. 255°.

0.2079 g Sbst.: 0.6571 g CO₂, 0.1400 g H₂O. — 0.2327 g Sbst.: 13.5 ccm N (18.5°, 764 mm).

C₃₁H₃₀N₂. Ber. C 86.1, H 7.4, N 6.5.

Gef. » 86.2, » 7.5, » 6.7.

Methylen-di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin,

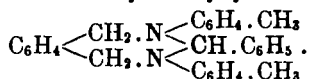


Xylylen-di-*o*-toluidin, C₆H₄(CH₂.¹NH.C₆H₄.²CH₃)₂, gibt, mit Formaldehyd und konzentrierter Salzsäure erhitzt, eine braune, klebrige Masse, die sich in Pyridin löst. Gibt man Alkohol bis zur Trübung hinzu, so fallen allmählich farblose, glänzende Schuppen aus, die bei 139° schmelzen. Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid sind auf die Verbindung ohne Einwirkung, die beiden Stickstoffatome sind also tertiärer Natur.

0.1385 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 754 mm).

C₂₃H₂₄N₂. Ber. N 8.5. Gef. N 8.8.

Benzal-di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin,



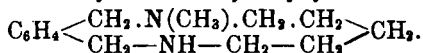
Benzaldehyd gibt unter dem Einfluß rauchender Salzsäure mit Xylylen-di-*o*-toluidin eine tiefgrüne Lösung, die beim Eindampfen harzartig erstarrt. Die grüne Masse ist in Chloroform löslich und wird daraus durch Äther als krystallinisches Pulver gefällt, das nach wiederholter Reinigung den Schmp. 180° zeigte.

0.1390 g Sbst.: 0.4378 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 756 mm).

C₂₉H₂₈N₂. Ber. C 86.1, H 6.9, N 6.9.

Gef. » 85.9, » 7.1, » 6.7.

Pentamethylen-methyl-xylylendiamin,



Wird das aus *o*-Xylylenbromid und Piperidin dargestellte Xylylenpiperidiniumbromid¹⁾ mit Methylamin in wäßriger Lösung im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 200° erhitzt, so verläuft die Reaktion

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 425 [1898].

in derselben Richtung, wie sie früher bei der Einwirkung von Ammoniak beobachtet worden ist¹⁾. Nach dem Erkalten schwimmt auf der wäßrigen Flüssigkeit ein Öl, das unter einem Druck von 15 mm zwischen 160° und 165° destilliert. Es ist wasserhell und von basischem, etwas piperidinartigem Geruch.

0.2674 g Sbst.: 0.7560 g CO₂, 0.2502 g H₂O — 0.1090 g Sbst.: 12.8 ccm N (26°, 756 mm).

C₁₄H₂₂N₂. Ber. C 77.1, H 10.1, N 12.8.

Gef. » 77.1, » 10.4, » 12.9.

Die sekundäre Natur des einen Stickstoffatoms ergibt sich aus dem Verhalten der Base gegen Benzolsulfochlorid. Schüttelt man sie mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid, so entsteht ein festes, in Kalilauge unlösliches Produkt, das, aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Schmp. 87° bildet.

0.2718 g Sbst.: 19 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₄H₂₁N₂.SO₂C₆H₅. Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Bei der Destillation des Pentamethylen-methyl-xylylendiamins wird ein geringer Vorlauf erhalten, der sich als das zuerst von Kurt Fränkel²⁾ dargestellte *N*-Methyl-dihydroisindol, C₈H₈:N.CH₃, erwies. Es findet also bei der Einwirkung des Methylamins auf Xylylenpiperidiniumbromid zum Teil Verdrängung des Piperidinrestes durch den Rest N.CH₃ statt. Dieselbe Verdrängung des Piperidinrestes findet bei der Einwirkung primärer, aromatischer Amine auf das Xylylenpiperidiniumbromid bei 200° statt. Anilin und Xylylenpiperidiniumbromid geben Phenyl-dihydroisindol und Piperidin, das sich durch den Geruch deutlich wahrnehmbar macht, und ebenso reagieren die Homologen des Anilins mit Ausnahme des *o*-Toluidins.

Amlylen-dihydroisindol, C₈H₈:N.CH₂.CH₂.CH₂.CH:CH₂.

Das Xylylenpiperidiniumbromid gibt, in wäßriger Lösung mit Silberoxyd geschüttelt, eine stark alkalische Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen Sirup hinterläßt. Wird dieser destilliert, so geht unter Wasserabspaltung und ziemlich weitgehender Zersetzung zwischen 270° und 290° eine ungesättigte Base über, die nach der Reinigung unter 12 mm Druck bei 140—150° destilliert. In schwefelsaurer Lösung wird Kaliumpermanganat von der Base auch in Eiskühlung sofort entfärbt. Die Salze der Base, soweit sie untersucht wurden, sind sämtlich ölig. Jodmethyl wird von ihr energisch addiert, gibt aber auch ein öliges Produkt.

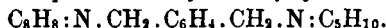
0.1448 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₂H₁₇N. Ber. N 7.5. Gef. N 7.6.

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 1703 [1898].

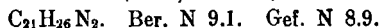
²⁾ Diese Berichte 33, 2815 [1900].

Xylylen-pentamethylen-xylylendiamin,



Erhitzt man das Dixylylenammoniumbromid, $\text{C}_8\text{H}_8:\text{N}:\text{C}_8\text{H}_8(\text{Br})^1$), mit Wasser und Piperidin im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 200° , so sammelt sich über der wäßrigen Flüssigkeit ein Öl, das unter 15 mm Druck bei $240\text{--}245^\circ$ destilliert. Die Verbindung ist durch Ersatz des Broms im Dixylylenammoniumbromid durch den Piperidinrest entstanden.

0.0727 g Sbst.: 5.8 ccm N (21.5° , 752 mm).

*o*-Xylylen-tetrahydrochinoliniumjodid, $\text{C}_8\text{H}_8:\text{N}:\text{C}_9\text{H}_{10}(\text{J})$.

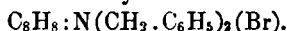
Läßt man gleiche Gewichtsmengen *o*-Xylylenbromid und Tetrahydrochinolin in Chloroformlösung auf einander einwirken, so hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung ein Sirup, aus dem sich in üblicher Weise das Ammoniumbromid isolieren läßt. Es stellt einen in Wasser und in Chloroform löslichen, in Äther unlöslichen Sirup dar. Wird das Bromid durch Silberoxyd in die Ammoniumbase übergeführt, so fällt beim Neutralisieren mit Jodwasserstoffsäure das Jodid aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 238° bildet.

0.1298 g Sbst.: 4.9 ccm N (22° , 751 mm).



Das Pikrat wird aus der Lösung der Ammoniumbase durch Pikrinsäure in gelben Nadeln gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 165° schmelzen.

0.0956 g Sbst.: 8.0 ccm N (19° , 755 mm).

*o*-Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid,

o-Xylylenbromid und Dibenzylamin wirken in Chloroformlösung unter Bildung von Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid auf einander ein. Die Verbindung stellt schneeweiße Blättchen vom Schmp. 188° dar. Sie läßt sich aus Wasser gut umkrystallisieren.

0.1426 g Sbst.: 4 ccm N (19° , 743 mm).

Dibenzyl-xylylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2$.

Das Xylylen-dibenzyl-ammoniumbromid gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° ein Öl, das sich auch im Vakuum nur unter

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 24, 2402 [1891].

starker Zersetzung destillieren läßt. Beim Verreiben mit Salzsäure entsteht das Chlorhydrat der Base als eine weiße Krystallmasse. In Alkohol gelöst und durch Äther gefällt, bildet das Salz farblose Blättchen vom Schmp. 251°.

0.1477 g Sbst.: 0.3794 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

C₂₂H₂₆N₂Cl₂. Ber. C 69.5, H 6.6.

Gef. » 69.8, » 6.8.

o-Xylylen-diisoamyl-ammoniumjodid, C₈H₈:N(C₅H₁₁)₂(J).

10 g *o*-Xylylenbromid und 12 g Diisoamylamin wurden in alkoholischer Lösung zusammengegeben, wobei geringe Erwärmung eintrat. Das Ammoniumbromid wurde nach dem Verdampfen des Alkohols und der Aufnahme des Rückstandes in Wasser durch Ätzkali als Öl abgeschieden, das nach der Isolierung allmählich zu einer sehr hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Viel leichter ist das Jodid rein zu erhalten, das aus der wäßrigen Lösung des Bromids auf Zusatz von Jodkalium in weißen Krystallen ausfällt und, aus Wasser umkrystallisiert, bei 139° schmilzt.

0.1604 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₈H₃₀NJ. Ber. N 3.6. Gef. N 3.7.

Diisoamyl-xylylendiamin, C₆H₄(CH₂.NH.C₅H₁₁)₂,

entsteht beim Erhitzen des Xylylen-diisoamyl-ammoniumbromids mit Ammoniak auf 200°. Die Base siedet unter 12 mm Druck bei 210°. Farbloses Öl.

0.1354 g Sbst.: 0.3932 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₁₈H₃₂N₂. Ber. C 78.9, H 11.5.

Gef. » 79.2, » 11.6.

Dibenzyl-piperidiniumbromid, C₅H₁₀:N(Br)(CH₂.C₆H₅)₂.

10 g 1.5-Dibrompentan (1 Mol.) und 17 g Dibenzylamin (2 Mol.) wurden in Chloroformlösung gemischt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine weiße Krystallmasse, die aus Dibenzyl-piperidiniumbromid und Dibenzylamin-chlorhydrat bestand. Aus der alkalisch gemachten, wäßrigen Lösung wurde zunächst das Dibenzylamin durch Äther ausgeschüttelt; wird jetzt die Lösung mit Ätzkali gesättigt, so scheidet sich das Dibenzyl-piperidiniumbromid als bald zu einer Krystallmasse erstarrendes Öl ab. Es ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht löslich. Aus Alkohol durch Äther gefällt, bildet es weiße Tafeln vom Schmp. 253°.

0.1961 g Sbst.: 7.2 ccm N (22.5°, 743 mm).

C₁₉H₂₄NBr. Ber. N 4.0. Gef. N 4.0.

Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° wird dieses Bromid innerhalb weniger Stunden vollständig umgesetzt. Auf der wäßrigen Flüssig-

keit schwimmt ein Öl, das innerhalb sehr großer Temperaturgrenzen destilliert. Es lag offenbar ein Gemisch verschiedener Basen vor, die sich durch Destillation nicht trennen ließen. Das Öl wurde daher mit konzentrierter Salzsäure verrieben, wobei eine weiße Krystallmasse entstand. Aus dieser ließen sich durch fraktionierte Krystallisation die Chlorhydrate dreier verschiedener Basen gewinnen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser fällt zuerst ein schwer lösliches Salz vom Schmp. 256° aus, das sich als das Chlorhydrat des Dibenzylamins erwies. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Durch fraktionierte Fällung mit Äther wurden zwei Salze von den Schmp. 180° und 240° erhalten, von denen das eine salzsaures Benzyl-piperidin, das andere salzsaures Benzylamin darstellt. Der Reaktionsverlauf ist demnach hier ein ganz anderer, als bei dem in der Konstitution dem Dibenzylpiperidiniumbromid so nahe stehenden *o*-Xylylen-dibenzylammoniumbromid, aber auch anders, als bei dem von J. v. Braun untersuchten *Bis*-Piperidiniumbromid.

o-Xylylen-dipropyl-ammoniumbromid, $C_8H_8:N(C_3H_7)_2(Br)$.

Dipropylamin reagiert mit *o*-Xylylenbromid unter Bildung von Xylylen-dipropyl-ammoniumbromid. Aus Chloroformlösung wird diese Verbindung durch Äther als weißes Krystallpulver gefällt. Aus Aceton krystallisiert es in farblosen Tafeln vom Schmp. 107°.

0.1936 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{14}H_{22}NBr$. Ber. N 4.9. Gef. N 4.6.

Wird dieses Bromid mit Ammoniak auf 200° erhitzt, so reagiert es abweichend von den vorher beschriebenen Xylylenammoniumbromiden, indem unter Abspaltung von Propylbromid *N*-Propyl-dihydroisindol, $C_8H_8:N.C_3H_7$, entsteht. Die Base bildet ein nahezu farbloses Öl, das keinen sehr scharfen Siedepunkt zeigte. Es destillierte zwischen 230° und 240°. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base unter heftiger Reaktion. Das Reaktionsprodukt wird aus alkoholischer Lösung durch Äther als weißes Krystallpulver gefällt, das bei 150° schmilzt.

0.1780 g Sbst.: 8 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{11}H_{15}N, CH_3J$. Ber. N 4.6. Gef. N 4.9.

Das Platinsalz der Base, aus Wasser umkrystallisiert, bildet ein rotgelbes, körnig-krystallinisches Pulver vom Schmp. 192°; doch beginnt es schon weit unterhalb des Schmelzpunktes, sich zu bräunen.

0.1274 g Sbst.: 0.0338 g Pt.

$(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.5. Gef. Pt 26.6.