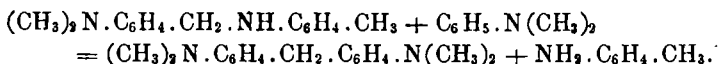


389. J. v. Braun und O. Kruber: Synthesen in der fett-aromatischen Reihe. VIII: Tertiäre Derivate des *ortho*- und *para*-Amino-benzylalkohols.

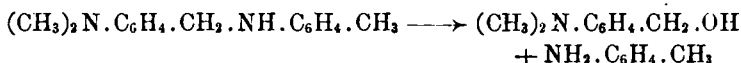
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1912.)

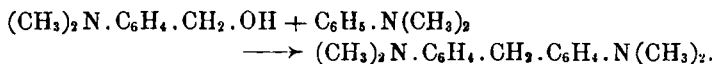
Wenn man *p*-Aminobenzyl-anilin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und seine Derivate in salzsaurer Lösung mit aromatischen Aminen kocht, so findet zufolge einer interessanten, in den Höchster Farbwerken gemachten Beobachtung<sup>1)</sup> die Bildung von Diphenylmethan-Derivaten statt, z. B.:



In welcher Weise die Umsetzung vor sich geht, ist noch unbekannt; vor mehreren Jahren sprach der eine von uns die Ansicht aus<sup>2)</sup>, daß wohl primär die substituierte Benzylbase hydrolytisch gespalten wird, z. B.:



und der entstandene Amino-benzylalkohol sich mit dem zugesetzten Amin kondensiert,



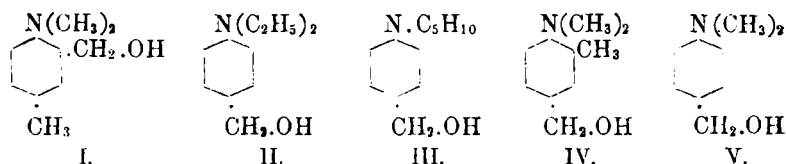
Um sie jedoch zu beweisen, war es notwendig, die tertiären Amino-benzylalkohole zu gewinnen und auf ihr Verhalten direkt zu prüfen. Die primären und sekundären Derivate dieser Körperklasse sind zwar bekannt, zeigen auch eine hervorragende Kondensationsfähigkeit mit aromatischen Verbindungen (Phenolen und Basen), können aber nicht ohne weiteres als Beweis herangezogen werden; denn sie enthalten in saurer Lösung gar keine Alkohol-Hydroxylgruppe mehr, sondern anhydrieren sich unter Bildung mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzter Stoffe (z. B.  $\left[ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \right]_n$ ,  $\left[ \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \right]_n$ ).

Die Darstellung der tertiären Derivate, die merkwürdigerweise trotz eifriger Bearbeitung des Gebietes der tertiären aromatischen Amine

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. 55848, 107 718, 104 230, 105 797, 108 064 (Friedländer V, 78–86); ferner noch Cohn und Fischer, B. 33, 2586 [1900]. Z. Ang. 1901, 311.

<sup>2)</sup> B. 41, 2155 [1908].

bis auf den heutigen Tag ganz unbekannt geblieben sind<sup>1)</sup>, erforderte eine Reihe recht mühsamer Vorversuche. Wir fanden schließlich, daß sich die Verbindungen fassen lassen, wenn man mit einem großen Überschuß von Formaldehyd arbeitet, und wurden so schließlich zu einer Darstellungsmethode geführt, die sich namentlich sehr bequem beim Dimethyl-*p*-toluidin (I) gestaltet; weniger leicht ist das Derivat des Diäthyl-anilins (II) und Phenyl-piperidins (III) zu fassen, noch schwieriger die Alkoholverbindung des Dimethyl-*o*-toluidins (IV), und besonders des Dimethyl-anilins (V); Diäthyl-*o*- und Diäthyl-*p*-toluidin endlich ließen fast gar keine Einführung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe mehr zu.



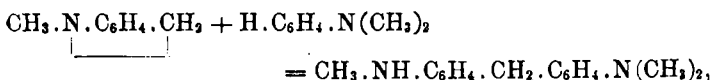
Die Gegenwart der tertiären Amino- und der primären Hydroxylgruppe ließ sich in den neuen Verbindungen, die sämtlich flüssig, gut destillierbar und — was besonders bemerkenswert ist — intensiv gelb gefärbt sind, in der üblichen Weise feststellen (Salzbildung, Addition von Jodmethyl, Entalkylierung mit Bromcyan bei den basischen Gruppen, Ersatz von Wasserstoff gegen Säurereste, Oxydation zum Carboxyl bei der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe). Der Nachweis der Stellung von  $\text{CH}_2\text{OH}$  gelang teils (z. B. bei I und IV) durch seine Reduktion zur Methylgruppe, teils (bei II) durch Oxydation zur Säure, teils endlich z. B. bei V, wo sich die Reduktion schwer durchführen ließ, durch Kondensation mit Dimethylanilin zum *p,p*-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Diese Kondensation gelingt stets unter den Bedingungen, unter welchen z. B. der nicht substituierte Benzylalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , die Einführung des Benzylrestes in ein aromatisches Molekül gestattet, nämlich beim Erhitzen mit Zinkchlorid (weniger gut mit konzentrierter Schwefelsäure). Versucht man aber, eine Kondensation mit aromatischen Basen (oder Phenolen) durch Kochen in verdünnter saurer Lösung herbeizuführen, dann zeigt sich, daß die Vereinigung nur eine minimale ist, daß das alkoholische Hydroxyl nicht beweglich genug ist, um in nennenswertem Umfang mit einem aromatischen Wasserstoff als Wasser auszutreten.

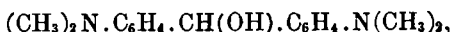
<sup>1)</sup> Auf eine gänzlich falsche, den *p*-Dimethylamino-benzylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$

betreffende Angabe kommen wir weiter unten zu sprechen.

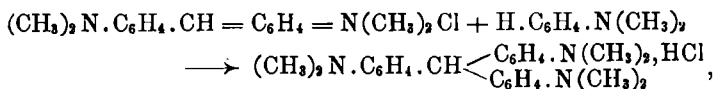
Dieser Befund ist nach mehreren Richtungen von Interesse: er zeigt erstens, wenn man der Trägheit der tertiären Amino-benzylalkohole die große Reaktionsfähigkeit der primären und sekundären gegenüberstellt, daß in diesen der besondere Anhydrid-Zustand, in dem sie sich befinden (z. B.  $\left[ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \right]_n$ ), reaktionsbefördernd wirkt, daß es sich bei ihnen um die Addition eines aromatischen Amins oder Phenols an die N.C-Bindung, z. B.:



und nicht um eine Kondensation im eigentlichen Sinne des Wortes handelt. Er weist zweitens darauf hin, daß dasselbe zweifellos auch der Fall ist beim Tetramethyldiamino-benzhydrol,



in sauren Lösungen, wo eine Umsetzung mit Aminen leicht erfolgt, und sicher auf die Gegenwart chinoider Komplexe zurückzuführen ist:



während das — nicht zur chinoiden Anhydrierung befähigte — Dimethylamino-benzhydrol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erst eines Erhitzens mit Chlorzink zur Erzeugung des Triphenylmethan-Komplexes bedarf<sup>1)</sup>. Es folgt drittens aus diesem Resultat, daß die übliche Annahme<sup>2)</sup> bezüglich der Tetramethyldiamino-diphenylmethan-Bildung, Formaldehyd kondensiere sich in verdünnter saurer Lösung mit Dimethylanilin erst zum Benzylalkohol V und dieser reagiere weiter mit einem zweiten Molekül Base, nicht richtig sein kann, daß vielmehr beide Prozesse unabhängig von einander sind, etwa so wie das Mesityloxyd kein Zwischenprodukt bei der Mesitylenbildung aus Aceton darstellt. Und viertens endlich ergibt sich aus unserem Befund, daß die Reaktion zwischen Amino-benzylanilin  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und seinen Derivaten auf der einen und aromatischen Monoaminen auf der anderen Seite keinesfalls unter primärer hydrolytischer Abspaltung eines Amino-benzylalkohols sich abspielen kann, denn sie erfolgt mit derselben Leichtigkeit auch dann, wenn der  $\text{NH}_2$ -Komplex durch  $\text{NR}_2$  ersetzt wird. Gegenüber diesem negativen Befund möchten wir heute noch keine genau präzisierete Ansicht über den wahrscheinlichsten Verlauf der in Frage stehenden Reaktion aus-

<sup>1)</sup> Albrecht, B. 21, 3292 [1888].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. F. Ullmann, Travaux Pratiques S. 181.

sprechen: wir haben Anzeichen dafür gefunden, daß Basen vom Typus des Amino-benzylanilins bei Gegenwart ganz bestimmter Mengen Säure eine sehr merkwürdige Schwächung der in der Mitte des Moleküls zwischen  $\text{CH}_2$  und  $\text{NH}$  befindlichen Bindung erleiden, und glauben ziemlich sicher, darin den Schlüssel zum Verständnis der Reaktion zu finden; wir möchten aber das Nähere erst mitteilen, wenn die experimentell etwas diffizile Beweisführung eine völlig beweiskräftige Gestalt angenommen haben wird.

Von der neuen Klasse der tertiären Amino-benzylalkohole, deren weiteres Studium wir uns für die nächste Zeit vorbehalten möchten, beschreiben wir im Folgenden zuerst das Produkt aus Dimethyl-*p*-toluidin, weil es seiner leichten Zugänglichkeit wegen am eingehendsten hat untersucht werden können.

### I. Dimethyl-*p*-toluidin und Formaldehyd.

Wenn man Dimethyl-*p*-toluidin mit der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure (die mit noch etwas Wasser verdünnt werden kann) und einer einem halben Molekül Formaldehyd entsprechenden Formalinlösung auf dem Wasserbad erwärmt, also den Bedingungen aussetzt, unter welchen aus Dimethylanilin fast quantitativ Tetramethyldiamino-diphenylmethan gebildet wird, so findet auch bei mehrtägiger Einwirkung eine kaum nennenswerte Umsetzung statt: das Reaktionsprodukt siedet fast der gesamten Menge nach bei der Temperatur des Dimethyltoluidins ( $97^\circ$  unter 16 mm), und nur zum Schluß erhält man, indem die Temperatur schnell steigt, einige Tropfen, die um  $140^\circ$  herum übergehen und sich durch ihre auffallend gelbe Farbe auszeichnen. Ihre Menge ist so gering, daß es erst der Anwendung einer recht großen Quantität Ausgangsmaterial bedurfte, um das Produkt rein zu fassen und es als 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol (I) zu identifizieren. Die Annahme, daß eine größere Menge Formaldehyd bei dem Widerstand, den das Dimethyltoluidin offenbar der Überführung in das Diphenylmethan-Derivat entgegenzusetzen, die Ausbeute an dem Alkohol nur günstig beeinflussen könnte, erwies sich als richtig und so wurden wir schließlich zu folgender Darstellungsmethode geführt, die sich als die günstigste erwies: man erwärmt Dimethyltoluidin mit derselben Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure und der dreifachen Menge 40-proz. Formaldehydlösung 24 Stunden auf dem Wasserbade, macht unter Kühlung alkalisch, nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht (zur Entfernung des Formaldehyds) wiederholt mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert im Vakuum: man erhält bis  $100^\circ$  das unverbrauchte Dimethyltoluidin (ca. die Hälfte des angewandten), bis  $128^\circ$  ein Gemisch

der Ausgangsbasis mit dem Amino-alkohol und von da bis gegen 150° (14 mm.) das bereits ziemlich reine Kondensationsprodukt (ca. 40%), während ein nur ganz geringer Rückstand im Kolben bleibt. Das bis 128° Übergangene wird zweckmäßig noch einmal der Behandlung mit Formaldehyd unterworfen und der rohe Alkohol, dessen Gesamtmenge im Durchschnitt 60% der Theorie entspricht, sorgfältig fraktioniert: es gelingt dabei, das meiste als einheitlich bei 135—136° unter 10 mm siedende Fraktion zu erhalten.

Der 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol stellt ein lebhaft gelb gefärbtes Öl von schwachem Geruch dar; unter gewöhnlichem Druck siedet er unter ganz geringer Zersetzung bei etwa 250°, bei längerem Verweilen in Eis erstarrt er — aber nur in völlig reinem Zustande — zu einer schneeweißen Krystallmasse, die bei 30° schmilzt.

0.1229 g Sbst.: 0.3261 g CO<sub>2</sub>, 0.1045 g H<sub>2</sub>O. — 0.2306 g Sbst.: 17 ccm N (12°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 72.73, H 9.1, N 8.48.

Gef. » 72.41, » 9.44, » 8.61.

Ein längeres als 24-stündiges Kochen bei seiner Darstellung erwies sich als nicht zweckmäßig: zwar wird hierbei das gesamte Dimethyltoluidin allmählich umgesetzt, gleichzeitig erleidet aber die CH<sub>2</sub>.OH-Gruppe im neu gebildeten Produkt eine Oxydation zu Carboxyl, so daß z. B. bei 6-tägiger Einwirkung nur ca. 30% der Ausgangsbasis als Benzylalkohol gefaßt werden können, während der Rest in die entsprechende Carbonsäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H, übergeht. Das Chlorhydrat dieser Säure ist leicht zu fassen, wenn man nach dem Alkalisichmachen und Ausäthern wieder mit Salzsäure ansäuert, eindampft und dem Rückstand das organische Salz mit Alkohol entzieht. Es kann durch Behandlung mit kaltem Alkohol, der es mäßig löst, leicht rein erhalten werden, schmilzt dann bei 188—189° unter Aufschäumen:

0.1652 g Sbst.: 10.3 ccm N (26°, 753 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Cl. Ber. N 6.50. Gef. N 6.81,

und liefert ein gut krystallisiertes, gelbes, bei 217—218° schmelzendes Platinsalz.

0.1404 g Sbst.: 0.0360 g Pt.

Ber. Pt 26.07. Gef. Pt 25.7.

Durch direkte Oxydation des Alkohols in saurer Lösung (z. B. mit Chromsäure) kann die Säure selbstverständlich leicht gewonnen werden.

Das Chlorhydrat des Dimethylamino-methyl-benzylalkohols ist ölig und in Wasser ganz ohne Gelbfärbung löslich, das Platindoppelsalz löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisiert beim Erkalten in schönen roten Kryställchen vom Schmp. 182° (unter Aufschäumen).

0.1256 g Sbst.: 0.0333 g Pt.

Ber. Pt 26.42. Gef. Pt 26.51.

Das Pikrat löst sich in Alkohol in der Kälte schwer auf und krystallisiert in gelben Blättchen vom Schmp. 160°.

0.1587 g Sbst.: 20.2 ccm N (21.5°, 753 mm).

$C_{10}H_{15}ON.C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 14.21. Gef. N 14.31.

Das Jodmethylat bildet sich erst bei mehrstündigem Erwärmen im Rohr auf 100°, ist in Alkohol kalt schwer löslich und bildet farblose Tafeln, die bei 147° unter Aufschäumen schmelzen.

0.2114 g Sbst.: 0.1616 g AgJ.

$C_{11}H_{18}ONJ$  Ber. J 41.36. Gef. J 41.31.

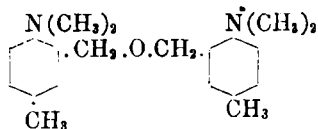
Wird der Alkohol mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so spaltet er nur wenig Formaldehyd ab und bleibt im wesentlichen unverändert; erwärmt man ihn mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100°, so findet der erwartete Ersatz des Hydroxyls gegen Chlor statt, denn mit Platinchlorwasserstoffsäure erhält man aus der völlig klaren Lösung ein bei 195° schmelzendes gelbrotes Platinsalz von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{14}N.Cl, HCl)_2PtCl_4$ .

0.1686 g Sbst.: 0.1910 g  $CO_2$ , 0.0606 g  $H_2O$ . — 0.1056 g Sbst.: 0.1562 g AgCl. — 0.1232 g Sbst.: 0.0307 g Pt.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_8Pt$ . Ber. C 30.98, H 3.86, Cl 36.55, Pt 25.09.

Gef. » 30.98, » 4.02, » 36.59, » 24.91.

Indessen ist die Bindung des Chlors in der Seitenkette eine sehr lockere: schon bei einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser verändert sich das Salz, indem es chlorärmer wird, und wenn man versucht, aus dem Chlorhydrat die gechlorte Base  $(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).CH_2.Cl$  selbst zu isolieren, so erhält man auch beim vorsichtigsten Arbeiten nur ein ganz chlorfreies Produkt: es stellt ein Gemenge dar von von der Ausgangs-Oxybase und einem viel höher siedenden Produkt, das sich als die weiter unten beschriebene Ätherbase:



erweist. Genau dasselbe Resultat erhält man, wenn die Alkoholbase in Ligroin-Lösung mit Phosphorpentachlorid behandelt und das nach der Auflösung von Phosphorpentachlorid als braunes Öl am Boden abgeschiedene Chlorhydrat der Chlorbase mit Alkali zerlegt wird. Es ist bemerkenswert, wie sehr die Hydrolysierbarkeit des Chlors

im Benzylchlorid durch die Nachbarschaft einer basischen Gruppe wächst<sup>1)</sup>.

Die durch Wasseraustritt zwischen zwei Molekülen Dimethylamino-methyl-benzylalkohol resultierende Ätherverbindung wird sowohl mit Hilfe von Salzsäure wie auch von Phosphorpentachlorid nur in geringer Menge erhalten. Viel leichter bildet sie sich mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure, nur müssen, wie uns eine Reihe von Versuchen lehrte, die Mengenverhältnisse genau innegehalten werden: man muß nämlich auf 1 Gewichtsteil Oxybase 2 Gewichtsteile Schwefelsäure verwenden; nimmt man mehr Schwefelsäure, so tritt völlige Verharzung ein, nimmt man weniger, so ist die Wasserabspaltung nur gering. Das unter Kühlung zusammengebrachte Gemenge wird 10 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, unter guter Kühlung mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl fraktioniert. Unter 19 mm Druck geht die Hälfte bei 130—150° als im wesentlichen unveränderte Oxybase über, dann steigt die Temperatur schnell, und bei 222—224° destilliert ohne nennenswerten Rückstand die neue Verbindung als geruchloses, dickes und farbloses Öl über (Ausbeute fast 50 %).

0.1494 g Sbst.: 0.4223 g CO<sub>2</sub>, 0.1242 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.92, H 9.00.

Gef. > 77.00, > 9.22.

Das Pikrat ist in Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 175°, das Jodmethylat (Schmp. 186°) zeichnet sich gleichfalls durch Schwerlöslichkeit in Alkohol aus, ist aber an der Luft etwas hygroskopisch.

0.2258 g Sbst.: 0.1767 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 42.61. Gef. J 42.31.

Daß der Verbindung in der Tat die Struktur einer Ätherbase zukommt, folgt aus ihrem Verhalten gegenüber hydrolysierenden Mitteln: beim Kochen mit verdünnter (10-prozentiger) Schwefelsäure geht sie quantitativ in den Dimethylamino-methyl-benzylalkohol über, wenn auch der Übergang keineswegs leicht erfolgt: bei zehnfachem Überschuß der verdünnten Säure ist nach 6-stündigem Kochen die Verseifung erst zu 30 %, nach 25-stündigem zu 90 % fortgeschritten und erst nach 50 Stunden beendet. — Mit Phosphorpentoxyd und Kaliumbisulfat findet bei der Oxybase bis 100° überhaupt keine Reaktion, bei höheren Temperaturen nur Verharzung ohne Bildung von

<sup>1)</sup> Beim Chlorhydrat des aus *o*-Amino-benzylalkohol erhältlichen *o*-Amino-benzylchlorids (Gabriel und Posner, B. 27, 3513 [1894]) fällt diese Tatsache nicht auf, da die Chlorbase intramolekular ungemein leicht Chlorwasserstoff abspaltet.

Ätherbase statt. Chlorzink wirkt, wie weiter geschildert wird, in ganz anderer Richtung.

Im Gegensatz zum Dimethylamino-methyl-benzylchlorid sind die Acidylderivate organischer Säuren durchaus beständig.

Die Acetylverbindung,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ , bildet sich zwar nicht beim Erhitzen der Oxybase mit Eisessig resp. Essigsäureanhydrid, sehr leicht aber, wenn man in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat nach Claisen Acetylchlorid einwirken läßt. Die Ausbeute ist quantitativ, wenn das Acetylchlorid in vier- bis fünffachem Überschuß angewandt wird und man für sehr gute Kühlung sorgt. Die neue Verbindung stellt eine farblose, ziemlich geruchlose Flüssigkeit dar, die bei 144—145° (16 mm) ohne jede Zersetzung konstant siedet.

0.1843 g Sbst.: 0.4704 g  $\text{CO}_2$ , 0.1394 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Ber. C 69.56, H 8.21.

Gef. » 69.61, » 8.46.

Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich, krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 117°.

0.0838 g Sbst.: 10 ccm N (27°, 760 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$ . Ber. N 12.84. Gef. N 13.1.

Das Platindoppelsalz ist gelbrot, fein krystallinisch, in Wasser leicht löslich und wird beim Erwärmen leicht zersetzt. Schmp. 169°.

0.1334 g Sbst.: 0.1709 g  $\text{CO}_2$ , 0.0567 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0821 g Sbst.: 0.0193 Pt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. C 34.95, H 4.37, Pt 23.66.

Gef. » 34.93, » 4.73, » 23.50.

Das Jodmethylat löst sich leicht in Alkohol auf und konnte nur als Öl erhalten werden.

Bequemer als der Acetylrest lassen sich aromatische Säure-Reste in das Molekül der Oxybase einführen.

Die Benzoylverbindung erhält man nach Schotten-Baumann als ein dickes Öl, das unter 16 mm bei 226—228° siedet, dabei aber eine geringe Zersetzung erleidet. Ihr bei 137—138° schmelzendes Pikrat ist in Alkohol schwer löslich.

0.0982 g Sbst.: 10.3 ccm N (27°, 753 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9$ . Ber. N 11.24. Gef. N 11.42.

Analysenrein und schön krystallisiert läßt sich die *m*-Nitrobenzoyl-Verbindung,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , fassen, wenn man das erst ölige *m*-Nitrobenzoylierungsprodukt in Äther aufnimmt, nach dem Verdunsten des Äthers bis zum Festwerden in Eis stehen läßt und dann aus Alkohol, der die Verbindung nicht leicht in der Kälte löst, umkrystallisiert. Das Produkt ist farblos und schmilzt bei 64°.

0.1736 g Sbst.: 0.4114 g  $\text{CO}_2$ , 0.0986 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1104 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 753 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 64.97, H 5.73, N 8.92.

Gef. » 64.64, » 6.03, » 8.88.



Das bei 154° schmelzende Pikrat ist in Alkohol fast unlöslich.

0.0845 g Sbst.: 10.1 ccm N (26°, 759 mm).

$C_{23}H_{21}N_5O_{11}$ . Ber. N 12.9. Gef. N 13.18.

Gegen Reduktionsmittel ist der Dimethylamino-methyl-benzylalkohol — im Gegensatz zu den leicht in Anhydridform übergehenden alkylärmeren Verbindungen — recht beständig. Zink und Säuren, Zinn, Zinnchlorür, Natriumhydrosulfit sind fast ohne Wirkung. Nur mit Natrium und Alkohol läßt sich — ganz wie beim Benzylalkohol — ein umfangreicherer Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff erzielen. Wendet man die vierfache theoretische Menge Natrium an, so beträgt die Menge des gebildeten *as-m*-Dimethyl-xylylidins,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2(2:4)$  50%: es läßt sich leicht von unveränderter Oxybase durch Destillation trennen und rein (Sdp. 205°) erhalten:

0.1255 g Sbst.: 0.3702 g  $CO_2$ , 0.1153 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{13}N$ . Ber. C 80.53, H 10.06.

Gef. » 80.45, » 10.20.

Es wurde mit *as-m*-Dimethyl-xylylidin identifiziert 1. durch das bei 123 — 124° schmelzende Pikrat:

0.1380 g Sbst.: 17.75 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_7$ . Ber. N 14.80. Gef. N 14.81,

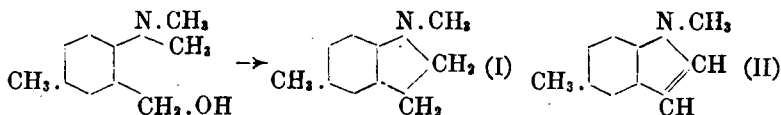
und 2. durch das aus Wasser gut krystallisierende Platinsalz vom Schmp. 219°.

0.1560 g Sbst.: 0.1954 g  $CO_2$ , 0.0600 g  $H_2O$ . — 0.0927 g Sbst.: 0.0254 g Pt.

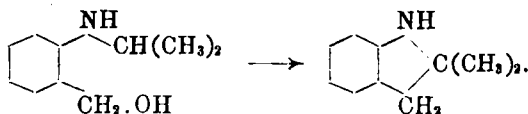
$C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$ . Ber. C 33.87, H 4.51, Pt 27.53.

Gef. » 34.16, » 4.30, » 27.41.

Das *as-m*-Dimethyl-xylylidin entsteht aus dem Dimethylamino-methyl-benzylalkohol merkwürdigerweise in bedeutendem Umfang auch bei einem ganz anderen Prozeß, nämlich bei der Einwirkung von Chlorzink. Wir haben diese Einwirkung untersucht, in der Erwartung, es würde sich hier eine ähnliche zum Indolring führende Wasserabspaltung:



erzielen lassen, wie sie Paal und Laudenheim<sup>1)</sup> beim Isopropyl-*o*-amino-benzylalkohol realisiert haben:



<sup>1)</sup> B. 25, 2974 [1892].

Man erhält in der Tat, wenn man die Oxybase mit der doppelten Menge Zinkchlorid etwa 2 Stunden auf 180° erwärmt (unterhalb ist die Reaktion eine sehr träge) und die braune, stark verharzte Masse mit überschüssigem Alkali versetzt, neben einem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Harz, in rund 20 % Ausbeute ein flüchtiges, basisches Produkt, das ziemlich nahe auf  $C_{10}H_{13}N$  stimmende Werte lieferte und das wir auch seinem Siedepunkt nach (92—95° unter 13 mm, 205—212° unter gewöhnlichem Druck) der Hauptsache nach für das *Bz*-3-Methyl-*N*-methyl-dihydroindol (I) hielten, nachdem Hegel<sup>1)</sup> für das wasserstoffärmere *Bz*-3-Methyl-*N*-methyl-indol (II) den Sdp. 242—245° unter Atmosphärendruck angegeben hatte<sup>2)</sup>. Erst ein genauer Vergleich mit dem synthetisch dargestellten Indolderivat zeigte uns, daß wir im Irrtum waren.

Das *Bz*-3-Methyl-*N*-methyl-indol läßt sich nur mit schlechter Ausbeute gewinnen: aus 100 g Methyl-*p*-tolyl-nitrosamin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO$ , erhält man nach der Fischerschen, von Hegel angewandten Methode, knapp 7 g, die allerdings nach dem erstmaligen Übertreiben mit Wasserdampf sofort rein sind. Die Base geht unter 17 mm völlig konstant bei 138°, unter 753 mm bei 262° über, also bedeutend höher als das Hegelsche Präparat, von dem auch keine Analyse angegeben worden ist.

0.1264 g Sbst.: 0.3825 g  $CO_2$ , 0.0868 g  $H_2O$ . — 0.1138 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}N$ . Ber. C 82.76, H 7.59, N 9.65.

Gef. » 82.57, » 7.63, » 9.90.

Die Dichte der Verbindung fanden wir zu  $d_4^{20} = 1.0242$ . Das aus ihr in der bekannten Weise<sup>3)</sup> durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure dargestellte Dihydroderivat entpuppte sich als eine unter 18 mm erst bei 119—120°, unter 755 mm bei 233—234° völlig konstant siedende Flüssigkeit, deren Dichte ( $d_4^{20}$ ) wir zu 0.9811 fanden.

0.1248 g Sbst.: 0.3738 g  $CO_2$ , 0.1004 g  $H_2O$ . — 0.1576 g Sbst.: 13.4 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{10}H_{13}N$ . Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.53.

Gef. » 81.69, » 9.00, » 9.69.

Das Platinsalz, welches beim Erwärmen mit Wasser leicht zersetzt wird, schmilzt bei 203—204°, das orangegelbe, in Alkohol schwer lösliche Pikrat bei 177°.

0.1562 g Sbst.: 21 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{16}H_{16}O_7N_4$ . Ber. N 15.30. Gef. N 15.37.

Als wir nun, im Besitze der genauen Daten über *Bz*-3-Methyl-*N*-methyl-dihydroindol, das Chlorzink-Einwirkungsprodukt des Di-

<sup>1)</sup> A. 232, 214 [1886].

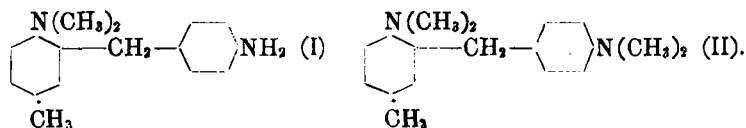
<sup>2)</sup> *N*-Methyl-indol siedet bei 241°, das Dihydroprodukt bei 216°.

<sup>3)</sup> vergl. z. B. A. 239, 242 [1887].

methylamino-methyl-benzylalkohols noch einmal genauer untersuchten, fanden wir, daß es keine Spur des Indolkörpers enthält, daß es hingegen im wesentlichen aus Dimethyl-xylidin besteht, welches wir daraus rein über das Jodmethylat hinweg erhalten konnten, daß sich also offenbar in der Chlorzink-Schmelze ein reduzierend wirkender Körper vorübergehend bildet, der einem Teil des Benzylalkohols den Sauerstoff entzieht. Eine entfernte Analogie hierzu bildet unseres Wissens bloß die Bildung von Dimethylamino-triphenylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Dimethylanilin, Benzophenon und Chlorzink<sup>1)</sup>, bis zum gewissen Grade vielleicht auch noch die Entstehung von Leuko-Malachitgrün neben Malachitgrün aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin<sup>2)</sup>.

Mit Phenol, Resorcin, Dimethylanilin kann man den Dimethylamino-methyl-benzylalkohol 15—20 Stunden lang in saurer Lösung erwärmen, ohne daß die geringste Umsetzung erfolgt; mit sekundären Basen, wie Methylanilin, erfolgt unter diesen Bedingungen nur spurenweise Umsetzung zu einem im Vakuum über 200° siedenden, dicken Öl; erst mit primären Basen ist aber der Umfang der Kondensation ein derartiger, daß sich das Produkt fassen läßt.

Wendet man Anilin an, das man zweckmäßig in dreifachem Überschuß nimmt, und 15-prozentige Salzsäure (10-fache Menge), so erhält man nach 24-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ein Öl, dessen Hauptmenge als unverändertes Ausgangsmaterial sich erweist; knapp 10% destillieren unter 17 mm bei 220—224° als dicke, geruchlose, beim Stehen nicht erstarrende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des zu erwartenden Diphenylmethan-Derivats (I):



0.1514 g Sbst.: 0.4440  $\text{CO}_2$ , 0.1145 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Ber. C 80.00, H 8.33,

Gef. » 79.99, » 8.45,

welches später noch eingehender untersucht werden soll. Arbeitet man mit Chlorzink, dann läßt sich auch mit tertiären Basen eine Kondensation erzielen, und sie erfolgt sogar, obgleich das Zinkchlorid auf den Aminoalkohol allein schon einwirkt, in überraschend großem Umfang. Nimmt man z. B. Dimethylanilin (2-fache Menge) und erhitzt bei Gegenwart der 2-fachen Menge Chlorzink 10 Stunden auf

<sup>1)</sup> Döbner und Petschow, A. 242, 340 [1887].

<sup>2)</sup> B. 12, 1691 [1879].

180°, so findet keine allzu große Verharzung statt. Man setzt Wasser zu, übersättigt mit Alkali, äthert aus, gießt von schmierigen, ätherunlöslichen Bestandteilen ab und erhält beim Fraktionieren im Vakuum nach einem aus Dimethylanilin und Dimethylxylidin bestehenden Vorlauf bei 250—252° unter 16 mm in 60 % Ausbeute das unsymmetrische Tetramethyldiamino-phenyl-tolyl-methan (II); es geht als farblose Flüssigkeit über, die sehr bald zu einer schneeweißen, bei 83—84° schmelzenden Krystallmasse erstarrt und direkt analysenrein ist.

0.1483 g Sbst.: 0.4362 g CO<sub>2</sub>, 0.1148 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.59, H 8.95.

Gef. » 80.23, » 8.66.

Das Chlorhydrat ist fest und schmilzt bei 203°.

0.0994 g Sbst.: 0.0858 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>·2HCl. Ber. Cl 20.82. Gef. Cl 20.86.

Das Pikrat stellt rotgelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen dar vom Schmp. 180—182°.

0.0908 g Sbst.: 12.6 ccm N (25°, 758 mm).

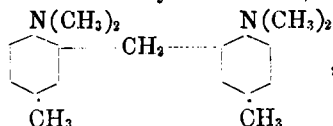
C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>O<sub>14</sub>. Ber. N 15.43. Gef. N 15.36.

Das Platinsalz fällt als amorpher, gelblicher Niederschlag aus, der sich bei 130° schwärzt und bei 197° schmilzt, das Jodmethylat endlich bildet sich leichter als beim Dimethylamino-methyl-benzylalkohol und beim Dimethyl-xylidin, ist in Wasser und Alkohol nicht leicht löslich und schmilzt bei 204°.

0.0822 g Sbst.: 0.0698 g AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 46.01. Gef. J 45.90.

Auch mit konzentrierter Schwefelsäure an Stelle von Chlorzink läßt sich die Dimethylanilin-Kondensation durchführen, man erhält aber, wegen der gleichzeitigen Bildung der auf S. 2983 erwähnten Äther-Verbindung, die nicht allzu entfernt vom Kondensationsprodukt siedet, ein nur sehr langsam und unvollständig erstarrendes, schwer zu reinigendes Produkt. Nimmt man Dimethyl-*p*-toluidin an Stelle von Dimethylanilin, so ist der Reaktionsverlauf kein ungünstigerer; das Kondensationsprodukt, welches als sehr zähes, gelbes Öl unter 16 mm bei 212—214° destilliert, ist zweifellos identisch mit dem früher von dem einen von uns<sup>1)</sup> aus Dimethyldiamino-ditolylmethan dargestellten Tetramethyl-Produkt,



und soll erst später eingehender untersucht werden.

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 41, 2145 [1908].

II. Dimethyl-*o*-toluidin und Formaldehyd.

Im Gegensatz zum Dimethyl-*p*-toluidin, welches von uns wohl zum erstenmal auf seine Fähigkeit hin, mit einem Aldehyd zu reagieren, geprüft worden ist, ist das *o*-Produkt nach dieser Richtung bereits untersucht worden. Im Einklang mit der auch sonst zutage tretenden geringen Beweglichkeit des zum N *para*-ständigen Wasserstoffatoms zeigte sich<sup>1)</sup>, daß der Körper weder mit aliphatischen noch mit aromatischen Aldehyden zu reagieren im Stande ist, und nur bei Anwendung von Trioxymethylen und Chlorzink und hoher Temperaturen gelang es Alexander<sup>2)</sup>, ein Kondensationsprodukt  $C_{19}H_{26}N_2$  zu erhalten, dem er die Strukturformel  $(CH_3)_2N(o).C_6H_4.(CH_2)_3.C_6H_4.N(CH_3)_2(o)$  erteilte, ohne sie übrigens irgendwie zu stützen. In der Tat ist die Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-*o*-toluidins Aldehyden gegenüber eine so geringe, daß z. B. mit Formaldehyd bei Anwendung molekularer Mengen und 10-stündigem Erhitzen in salzsaurer Lösung eine merkliche Umsetzung sich nicht wahrnehmen läßt. Erst wenn man die Menge des Aldehyds verzehnfacht und die Zeitdauer verzehnfacht, kann man das dem 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol entsprechende, mit ihm isomere Kondensationsprodukt — den 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol (Formel IV auf S. 2978) — in einigermaßen erträglicher Ausbeute fassen: er destilliert im Vakuum, nachdem das unverbrauchte Dimethyltoluidin unterhalb von 100° übergegangen ist, bei ca. 140–150°. Beim sorgfältigen Fraktionieren läßt sich das meiste hiervon als einheitliche, unter 11 mm bei 147° siedende Fraktion isolieren. Die Ausbeute beträgt aus 500 g Dimethyltoluidin 30–35 g, also rund 6 %.

0.1265 g Sbst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.1082 g H<sub>2</sub>O. — 0.2076 g Sbst.: 15.3 ccm N (12°, 748 mm).

$C_{10}H_{15}ON$ . Ber. C 72.73, H 9.1, N 8.48.

Gef. » 72.45, » 9.5, » 8.60.

Wie die isomere 2-Dimethylamino-Verbindung, stellt der neue Alkohol eine, wenn auch weniger lebhaft gefärbte, gelbe Flüssigkeit dar, die sich wie jene in Säuren farblos auflöst, aber beim Abkühlen nicht erstarrt.

Das Chlorhydrat ist ölig, das Pikrat leichter löslich in Alkohol als das Pikrat aus der *p*-Tolylbase (Schmp. 119°).

0.1190 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{10}H_{15}ON.C_6H_5N_3O_7$ . Ber. N 14.21. Gef. N 14.33.

Das Jodmethylat, zu dessen Darstellung Erwärmen auf 100° nötig ist, stellt einen dunklen, auch nach längerem Stehen nicht erstarrenden dicken Sirup dar.

<sup>1)</sup> Weinberg, B. 25, 1610 [1892].

<sup>2)</sup> B. 25, 2408 [1892].

Mit Acetylchlorid nach Claisen setzt sich der Aminoalkohol glatt um zur Acetylverbindung,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , die als farblose Flüssigkeit unter 16 mm bei 156—158° siedet,

0.1670 g Subst.: 0.4260 g  $\text{CO}_2$ , 0.1274 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Ber. C 69.56, H 8.21.

Gef. » 69.56, » 8.54,

und ein in Alkohol leicht lösliches, bei 133° schmelzendes Pikrat liefert.

0.1770 g Subst.: 21.2 ccm N (28°, 759 mm).

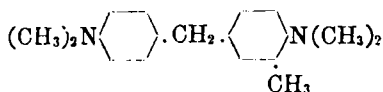
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_4$ . Ber. N 12.84. Gef. N 13.07.

Mit *m*-Nitrobenzoylchlorid erhält man das feste, bei 64° schmelzende, in Alkohol ziemlich schwer lösliche *m*-Nitrobenzoylderivat,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , dessen in Alkohol fast unlösliches Pikrat bei 120° schmilzt.

0.1608 g Subst.: 18.4 ccm N (25°, 760 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_{11}$ . Ber. N 12.89. Gef. N 12.70.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure bleibt der 4-Dimethyl-amino-3-methyl-benzylalkohol gleich dem isomeren unverändert; mit konzentrierter Schwefelsäure dagegen läßt sich auf keine Weise eine Wasserabspaltung erzielen, es tritt vielmehr teils keine Veränderung, teils vollständige Verharzung ein. Auch die Reduktion zum *as-m*-Dimethyl-xylidin bildet große Schwierigkeiten: nur bei Anwendung eines großen Überschusses an Natrium (20 At.-Gew.) gelingt es, wenige Tropfen einer niedrig siedenden farblosen Base zu erhalten, die durch das Pikrat als das Xylidin-Derivat agnostiziert werden konnte. Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Chlorzink (in saurer, wäßriger Lösung tritt eine Reaktion mit aromatischen Basen und Phenolen nicht ein) wird in etwas schlechterer Ausbeute als bei der *p*-Tolylverbindung (40 %) ein Isomeres des auf S. 2988 erwähnten Tolyl-phenyl-methans gebildet, welches als farb- und geruchloses, dickes, nicht erstarrendes Öl unter 17 mm bei 247—249° übergeht und seiner Bildung nach die Konstitution



besitzen muß.

0.1967 g Subst.: 0.5786 g  $\text{CO}_2$ , 0.1604 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Ber. C 80.59, H 8.95.

Gef. » 80.23, » 9.12.

Es liefert ein leicht zersetzliches Platinsalz und ein in Alkohol sehr schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 183°.

0.1009 g Subst.: 14.0 ccm N (26°, 752 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_{14}$ . Ber. N 15.43. Gef. N 15.28.

## III. Dimethylanilin und Formaldehyd.

Dimethylanilin liefert bekanntlich mit der theoretischen Menge Formaldehyd beim Erwärmen in saurer Lösung fast quantitativ Tetramethyldiamino-diphenylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , wendet man mehr Aldehyd an, so entstehen höher siedende Kondensationsprodukte. Daß sich Dimethylanilin in salzsaurer Lösung mit 1 Mol. Formaldehyd bei 24-stündigem Stehen bei niederer Temperatur glatt zu *p*-Dimethylamino-benzylalkohol vereinigt, wird im D. R. P. 105105 von Geigy & Co.<sup>1)</sup> angegeben; in dieser Form ist diese Angabe indessen ebenso unrichtig, wie die gegenteilige von G. Cohn<sup>2)</sup>, wonach sich aus Formaldehyd und Dimethylanilin überhaupt kein Dimethylamino-benzylalkohol erhalten läßt. Richtig ist vielmehr, wie wir bei unseren Versuchen fanden, daß sich der fragliche Alkohol immer aus den Komponenten bildet, immer allerdings nur in ganz geringer Menge.

Eine ganz andersartige Bildung des Dimethylamino-benzylalkohols ist in der französischen Literatur beschrieben; Rousset gibt nämlich an<sup>3)</sup>, daß er bei der Behandlung von Dimethylamino-benzaldehyd mit Kaliumhydroxyd als fester, bei 62° schmelzender Körper entsteht, dessen Acetat bei 102° schmilzt. Auch diese Angabe, mit deren Nachprüfung wir unsere Versuche in der Dimethylanilin-Reihe begannen, ist vollkommen unrichtig; bei einer mindestens zehmaligen Wiederholung der Rousset'schen Versuchsanordnung konnten wir nur feststellen, daß ein Teil des Aldehyds in die Säure übergeht, der größte Teil dagegen unverändert bleibt; wie übrigens aus Folgendem ersichtlich ist, besitzen der wirkliche Alkohol und sein Acetat ganz andere Eigenschaften.

Läßt man Dimethylanilin und Formaldehyd genau nach der Vorschrift von Geigy 24 Stunden stehen, macht alkalisch und fraktioniert das abgeschiedene Öl, so gehen über 90% farblos unterhalb von 100° (11 mm) über; etwa 3—4% verflüchtigen sich als gelbes Öl bis 200°, ebensoviel etwa bleiben als fest werdendes Diphenylmethan-derivat zurück; läßt man länger stehen, so wächst die Menge des gelben Destillats ein klein wenig, bedeutender die des Rückstandes. Kocht man auf der anderen Seite Dimethylanilin und Formaldehyd, so erhält man stets neben dem über 200° (im Vakuum) siedenden Diphenylmethan-Derivat resp. den komplizierteren Umsetzungsprodukten, bei 100—200° dasselbe gelbe Destillat als Vorlauf; seine Menge ist äußerst gering, wenn mit wenig Formaldehyd gearbeitet wird, läßt sich aber auf ca. 4% bringen, wenn etwa 3 Mol. Aldehyd angewandt

<sup>1)</sup> Friedländer V, 108.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 24, 564 [1900].

<sup>3)</sup> Bl. [3] 11, 318 [1894].

werden. In allen diesen gelben Destillaten ist nun der neue Alkohol enthalten, noch verunreinigt durch Dimethylanilin und Tetramethyldiamino-diphenylmethan. Zu seiner Darstellung haben wir es am vorteilhaftesten gefunden, 1 Gewichtsteil Base mit 1 Gewichtsteil konzentrierter HCl und 2 Gewichtsteilen Formalinlösung 8 Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, den im Vakuum bei 110—190° siedenden Teil des Reaktionsprodukts für sich aufzufangen und ihn zur Vertreibung der Hauptmenge des Dimethylanilins kurze Zeit mit Wasserdampf zu behandeln. Beim nachfolgenden Fraktionieren läßt sich der größte Teil als einheitlich bei 119—120° unter 8 mm und 131—132° unter 13 mm siedende Fraktion isolieren. Die Ausbeute beträgt 25 g aus 1 kg Dimethylanilin<sup>1)</sup>.

0.1226 g Sbst.: 0.3204 g CO<sub>2</sub>, 0.0972 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 13.5 ccm N (25°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 71.52, H 8.61, N 9.27.

Gef. » 71.26, » 8.81, » 9.28.

Der *p*-Dimethylamino-benzylalkohol stellt ein gelbes, in Eis nicht erstarrendes Öl dar, welches viel angenehmer und weniger durchdringend als Dimethylanilin riecht.

Das Platinsalz bildet rote, in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem ziemlich schwer lösliche Kryställchen vom Schmp. 181°.

0.1075 g Sbst.: 0.0293 g Pt.

Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.25.

Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 130°.

0.1595 g Sbst.: 21 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. N 14.72. Gef. N 14.6.

Das Jodmethylat bildet sich schon in der Kälte ziemlich schnell, es ist nicht hygroskopisch, in Alkohol nicht leicht löslich und schmilzt bei 126°.

0.2269 g Sbst.: 0.1818 g AgJ.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NOJ. Ber. J 43.34. Gef. J 43.30.

Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bei 100° wird das Alkohol-Hydroxyl leicht gegen Chlor ausgetauscht; das resultierende *p*-Dimethylamino-benzylchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl, konnte zwar wegen seiner leichten Hydrolysierbarkeit ebensowenig rein erhalten werden wie das analoge Produkt der *p*-Tolylreihe (vergl. daselbst); wohl aber erhält man aus der salzsauren Lösung mit konzentrierter

<sup>1)</sup> Sie läßt sich ein wenig steigern dadurch, daß die Salzsäure in großem Überschuß genommen wird, entsprechend der Beobachtung von Albrecht (B. 21, 3292 [1888]) am Dimethylamino-benzhydrol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, indessen erschwert diese Modifikation das Arbeiten ganz erheblich.



Platinchlorwasserstoffsäure das reine zugehörige Pt-Salz; es ist hellgelb, sehr leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 187°.

0.1376 g Sbst.: 0.1462 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1094 g Sbst.: 0.1670 g AgCl. — 0.1028 g Sbst.: 0.0262 g Pt.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Pt. Ber. C 28.65, H 3.45, Cl 37.66, Pt 25.57.

Gef. » 28.95, » 3.85, » 37.76, » 25.49.

Das Acetylderivat des *p*-Dimethylamino-benzylalkohols kann ebenso wenig wie die Verbindung der *p*-Tolylreihe mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid erhalten werden, wohl aber bildet es sich quantitativ nach Claisen mit Acetylchlorid. Es stellt eine farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, die unter 18 mm bei 142—144° siedet. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.2214 g Sbst.: 0.5555 g CO<sub>2</sub>, 0.1587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1176 g Sbst.: 8.05 ccm N (26°, 758 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » 68.45, » 8.01, » 7.53.

Das Platinsalz krystallisiert nur schlecht; auch das Pikrat erhält man zunächst als Öl, kann es aber durch Behandeln mit Alkohol (der es allerdings leicht löst) fest vom Schmp. 113—114° bekommen.

0.1167 g Sbst.: 14.0 ccm N (26°, 759 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 13.27. Gef. N 13.23.

Die Benzoylverbindung stellt ein dickes, geruchloses Öl dar vom Sdp. 216—218° unter 16 mm,

0.1556 g Sbst.: 7.3 ccm N (24°, 746 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 5.53. Gef. N 5.25,

deren Platinsalz amorph ist (Schmp. 179—180°), während das Pikrat in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 117° krystallisiert.

0.1495 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 748 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ber. N 11.57. Gef. N 11.95.

Die *m*-Nitrobenzoyl-Verbindung endlich ist farblos, fest, in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 51°.

0.1246 g Sbst.: 0.2938 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.34.

Gef. » 64.31, » 5.34, » 9.74.

Sie liefert ein in Alkohol fast unlösliches Pikrat vom Schmp. 146°.

0.0822 g Sbst.: 9.7 ccm N (23°, 760 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>N<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Ber. N 13.23. Gef. N 13.24.

Wenn man den Aminoalkohol in wäßriger saurer Lösung mit aromatischen Basen erwärmt, so ist die Umsetzung nur eine minimale; so konnten wir z. B. aus 5 g der Verbindung und 10 g Dimethylanilin nur so viel Tetramethyldiamino-diphenylmethan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nach 16-stündiger Einwirkung isolieren, daß die Menge für eine Schmelzpunktsbestimmung reichte. Sehr glatt findet

die Umsetzung erst statt, wenn man in der früher beschriebenen Weise mit Zinkchlorid arbeitet. Das ist wichtig, weil dadurch der Beweis der *para*-Stellung der Dimethylaminogruppe zum Oxymethylrest geliefert wird. Auf reduktivem Wege war es uns nicht möglich, diesen Beweis zu erbringen, weil das Hydroxyl ebenso schwer reduzierbar ist, wie im Alkohol aus Dimethyl-*o*-toluidin, und die minimale, bei der Einwirkung von Natrium und Äthylalkohol entstehende Menge Dimethyl-*p*-toluidin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}p$ , keine vollständige Reindarstellung zuließ.

#### IV. *N*-Phenyl-piperidin und Formaldehyd.

Etwas mehr Neigung, mit Formaldehyd zum Aminoalkohol zusammenzutreten, zeigt gegenüber dem Dimethylanilin das Phenylpiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , welches auf der anderen Seite weniger leicht den Diphenylmethan-Komplex bildet.

Wenn man es<sup>1)</sup> mit Salzsäure und überschüssigem Formaldehyd (10 Mole) 20 Stunden erwärmt und das Reaktionsprodukt fraktioniert, so erhält man unter 22 mm bei 140–170° die unveränderte, ziemlich reine Ausgangsbasis (ca. 15%), bei 170–220° ein gelbes, den Aminoalkohol enthaltendes Destillat (ca. 25%) und einen beim Erkalten fest werdenden Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin er sich in der Kälte schwer löst, leicht rein vom Schmp. 84° erhalten werden kann und sich als Dipiperidino-diphenylmethan,  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N} < \text{C}_5\text{H}_{10}$  erweist.

0.1245 g Sbst.: 0.3765 g  $\text{CO}_2$ , 0.1027 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1757 g Sbst.: 13.6 ccm N (26°, 750 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$ . Ber. C 82.67, H 8.93, N 8.49.  
Gef. » 86.50, » 9.16, » 8.47.

Sein Platinsalz ist auch in heißem Wasser schwer löslich; es schwärzt und zersetzt sich von 235° ab.

0.1635 g Sbst.: 0.0431 g Pt.  
Ber. Pt 26.21. Gef. Pt 26.04.

Das Jodmethylat bildet sich schon in der Kälte; es ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren erst aus Wasser, dann aus Alkohol bei 217° unter Aufschäumen.

0.1468 g Sbst.: 0.1109 g AgJ.  
 $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{J}_2$ . Ber. J 41.1. Gef. J 40.85.

Der *p*-Piperidino-benzylalkohol,  $\text{C}_5\text{H}_{10} > \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , kann aus der Fraktion, in der er enthalten ist, durch mehrmaliges

<sup>1)</sup> Bezüglich der Darstellung aus Anilin und 1.5-Dibrompentan vergl. J. v. Braun, B. 37, 3210 [1904].

Fraktionieren als schwach riechendes gelbes Öl vom Sdp. 172—176° unter 12 mm erhalten werden.

0.1877 g Sbst.: 12.7 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{12}H_{17}NO$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.5.

Er liefert ein hellgelbes Platinsalz, welches im Gegensatz zum Pt-Salz des Phenyl-piperidins auch in heißem Wasser kaum löslich ist und bei 190° schmilzt,

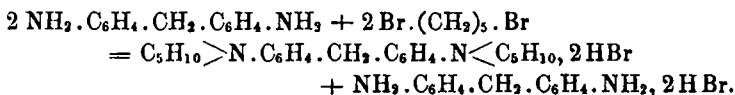
0.1740 g Sbst.: 0.2296 g  $CO_2$ , 0.0760 g  $H_2O$ . — 0.1705 g Sbst.: 0.0417 g Pt.

$C_{24}H_{35}O_2N_2Cl_6Pt$ . Ber. C 36.36, H 4.55, Pt 24.62.

Gef. » 36.00, » 4.85, » 24.45,

und läßt sich mit Phenyl-piperidin bei Gegenwart von Chlorzink zum Dipiperidino-diphenylmethan kondensieren, woraus sich eine Konstitution als die einer *para*-Verbindung ergibt.

In Bezug auf das Dipiperidino-diphenylmethan, das, wie uns orientierende Versuche gezeigt haben, sich ganz analog dem Tetramethyldiamino-diphenylmethan in Farbstoffe der Di- und Triphenylmethan-Reihe mit Piperidinkernen überführen läßt, möchten wir hinzufügen, daß es viel besser als aus Formaldehyd und Phenyl-piperidin gewonnen werden kann, wenn man *p*-Diaminodiphenylmethan mit Dibrom-pentan behandelt<sup>1)</sup>:



Man kocht 8 Stunden in alkoholischer Lösung, säuert an, treibt den Alkohol ab, setzt Alkali zu, schüttelt mit Benzoylchlorid gut durch und zerreibt die halbste Masse mit verdünnter Säure; es geht reines Dipiperidino-diphenylmethan in Lösung, während das feste, in Alkohol sehr schwer lösliche Dibenzoyl-diamino-diphenylmethan,  $[C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4]_2 CH_2$  (Schmp. 250° nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin-Alkohol), zurückbleibt.

0.1530 g Sbst.: 9.6 ccm N (20.5°, 748 mm).

$C_{27}H_{22}N_2O_2$ . Ber. N 6.9. Gef. N 7.1.

#### V. Diäthyl-anilin und Formaldehyd.

Ähnlich dem Phenyl-piperidin verhält sich das Diäthylanilin dem Formaldehyd gegenüber in Bezug auf die relativ geringe Tendenz, damit zum Diphenylmethan-Komplex zusammenzutreten, und die Isolierung des Diäthylamino-benzylalkohols,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ , wäre infolgedessen eine verhältnismäßig einfache, wenn sich nicht un-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu J. v. Braun, B. 41, 2156 [1908].

erwarteterweise gezeigt hätte, daß der Alkohol an sich außerordentlich veränderlich ist: nicht nur beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, sondern schon beim Destillieren zersetzt er sich leicht, indem Wasser und Formaldehyd abgespalten werden unter Bildung von Tetraäthyldiamino-diphenylmethan,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ , und von komplizierteren Produkten.

Bei 10-stündigen Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Formaldehyd und Salzsäure liefert Diäthylanilin beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes im Vakuum unterhalb von  $130^\circ$  65 % an unveränderter Ausgangsbasis zurück; bei  $170-200^\circ$  (10 mm) erhält man in ca. 6 % Ausbeute ein gelbes, den Alkohol enthaltendes Destillat, dann steigt die Temperatur schnell und bei  $253^\circ$  destilliert völlig konstant der Rest als glycerinähnliche, schnell erstarrende Flüssigkeit: dieses in der Literatur, wie es scheint, noch nicht beschriebene Tetraäthyldiamino-diphenylmethan schmilzt viel tiefer als die Methylverbindung ( $41^\circ$ ),

0.2376 g Sbst.: 19 ccm N ( $7^\circ$ , 725 mm).

$C_{21}H_{30}N_2$ . Ber. N 9.04. Gef. N 9.22,

und liefert ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp.  $191^\circ$ .

Geht man mit der Menge des Formaldehyds in die Höhe, so nimmt der Umfang des Vorlaufs bedeutend ab, die Fraktion  $150-200^\circ$  und der über  $200^\circ$  destillierende Rückstand nehmen dagegen zu: der letztere enthält dann aber außer dem Diphenylmethan-Körper nicht ohne Zersetzung destillierende Beimengungen, und wenn man die mittlere Fraktion (die z. B. bei Anwendung von 10 Molen  $CH_2O$  30 % beträgt) noch einmal destilliert, so erhält man, indem Wasser und Formaldehyd auftreten, eine ganz kontinuierlich (mit Diäthylanilin als Vorlauf) bis weit über  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Einigermaßen rein scheint der Diäthylamino-benzylalkohol in dem beim ersten Fraktionieren um  $165^\circ$  (9 mm) siedenden Teil des Destillats enthalten zu sein.

0.2132 g Sbst.: 14.2 ccm N ( $21^\circ$ , 744 mm).

$C_{11}H_{17}NO$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.5.

Er besitzt nur schwachen Geruch, liefert ein bei  $101^\circ$  schmelzendes, in Alkohol kalt ziemlich schwer lösliches Pikrat,

0.1596 g Sbst.: 18.4 ccm N ( $11^\circ$ , 745 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_8$ . Ber. N 13.72. Gef. N 13.72,

ein bei  $149^\circ$  schmelzendes Jodmethylat,

0.2306 g Sbst.: 0.1669 g AgJ.

$C_{12}H_{20}NOJ$ . Ber. J 39.32. Gef. J 39.14,

und läßt sich, wenn auch nur mit knapp 50 % Ausbeute, in die Acetylverbindung,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , verwandeln, die als farbloses Öl unter 17 mm bei  $178-180^\circ$  destilliert.

0.1504 g Sbst.: 0.3893 g CO<sub>2</sub>, 0.1209 g H<sub>2</sub>O. — 0.1260 g Sbst.: 7.6 ccm N (27°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 8.60, N 6.33.

Gef. » 70.60, » 8.94, » 6.62.

Wegen der Zersetzung, die der Alkohol auch in Lösung leicht erleidet, ließ sich weder sein Verhalten zu aromatischen Aminen, noch seine Reduzierbarkeit genau verfolgen; auch durch konzentrierte Schwefelsäure wird er völlig zersetzt. Bei der Oxydation aber lieferte er die bereits bekannte, bei 193° schmelzende *p*-Diäthylamino-benzoesäure, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H, woraus sich seine von vornherein sehr wahrscheinliche *para*-Struktur ergibt.

Diäthyl-*o*- und -*p*-toluidin liefern in so geringem Umfang Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd, daß es wohl kaum möglich sein wird, die entsprechenden Amino-benzylalkohole in greifbarer Menge zu fassen.

### 390. Bror Holmberg: Verseifung von *l*-Acetyl-äpfelsäure.

(Eingegangen am 30. September 1912.)

In einer kleinen Mitteilung über Waldensche Umkehrungen<sup>1)</sup> habe ich die Hypothese aufgestellt, daß die Brom-bernsteinsäure bei ihrem Übergang in Äpfelsäure in neutraler oder alkalischer Lösung zuerst Bromion abspaltet und ein leicht verseifbares Propiolacton-carbonsäure-Anion bildet. Um diese Anschauung für stereochemische Zwecke weiter entwickeln zu können, ist es notwendig, eine möglichst bestimmte Ansicht über den Mechanismus der Verseifung von Lactonen (oder Carbonsäureestern überhaupt) zu haben. In diesem Fall ist es besonders wichtig, zu wissen, ob bei der Verseifung nur das Säureradikal, R<sub>1</sub>.CO:O.R<sub>2</sub>, oder ob vielleicht auch das den Anschluß zum Kohlenstoffatom des Alkoholradikals vermittelnde Sauerstoffatom, R<sub>1</sub>.CO.O:R<sub>2</sub>, losgelöst wird. Aus der gewöhnlich betonten Analogie zwischen Alkoholen und Basenhydraten ergibt sich freilich die zweite Möglichkeit, und einige Umsetzungen der Ester sprechen auch für diese Auffassung, aber es ist leicht, Reaktionen aufzuzählen, welche nur mit der ersten Formulierung vereinbar sind, und diese wird wohl zumeist von den Organikern<sup>2)</sup> vorgezogen, aber auch von physikalisch-chemischer Seite ist sie mitunter vorgeschlagen worden<sup>3)</sup>. Ob

<sup>1)</sup> B. 45, 1713 [1912].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. H. Leuchs und E. Gieseler, B. 45, 2120 [1912].

<sup>3)</sup> van 't Hoff, Vorlesungen, drittes Heft, S. 129 [1900]. — H. Euler B. 33, 3202 [1900]; Ph. Ch. 36, 405 [1901].