

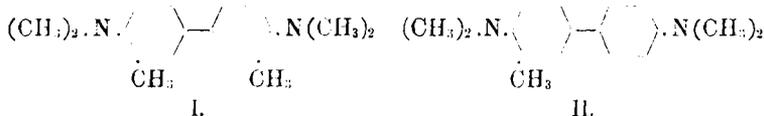
E. Fröblich¹⁾ dargestellte Diphenyl-dimethyl-trimethyldiamin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, als höchste Fraktion (über 200°); der dazwischenliegende Anteil, in welchem die gebromte Base enthalten ist, destilliert aber auch bei einem Druck von 3—4 mm unter starker Bromwasserstoff-Abspaltung (Hauptmenge um 140° herum), so daß wir nur ein teilweise zersetztes und 7—10 % Brom zu wenig enthaltendes Brompropyl-methylanilin fassen konnten. Eine weitere Herabsetzung des Druckes und der Siedetemperatur, die wir zurzeit leider mit unseren experimentellen Vorrichtungen nicht durchführen konnten, wird uns voraussichtlich später ans Ziel bringen, so daß das durch die Synthese des Bromäthyl-methylanilins bereits erschlossene Gebiet sich wohl noch außerordentlich erweitern lassen wird.

212. J. v. Braun und M. Mintz: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung. III.

[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

In der ersten Mitteilung wurde vor einigen Jahren²⁾ über eine sehr eigenartige Erscheinung aus dem Gebiete der sterischen Hinderung berichtet: bei tertiären Diaminen der Diphenylmethanreihe stellte sich heraus, daß eine in einer Hälfte des Moleküls befindliche *ortho*-substituierte Dimethylaminogruppe keine Behinderungserscheinungen zeigt, wenn sich in der zweiten Hälfte des Moleküls eine analoge in *ortho*-Stellung nicht substituierte basische Gruppe befindet. Um zu entscheiden, ob man es bei dieser im Lichte unserer heutigen strukturellen Vorstellungen ganz rätselhaften Fernwirkung mit einem Ausnahmefall oder mit einer allgemeineren Erscheinung zu tun hat, haben wir angefangen, weiteres Material — und zwar zunächst noch im Bereich tertiärer aromatischer Basen — zu sammeln, und können heute über ein weiteres Paar von Aminen berichten, bei denen sich die oben erwähnten Erscheinungen wiederholen: es sind dies das *N*-Tetramethyl-*o*-folidin (I.) und *N*-Tetramethyl-*o*-methyl-benzidin (II.):



¹⁾ B. 40, 762 [1907].

²⁾ J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3470 [1913].

Während sich I in Bezug auf die geringe Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs ganz dem Dimethyl-*o*-toluidin anschließt — es ist insbesondere kaum imstande, mit den zwei besonders charakteristischen Reagenzien: Jod-acetonitril und Bromcyan eine Umsetzung einzugehen — führt die Entfernung einer einzigen von den zwei in den Kernen befindlichen Methylgruppen dazu, daß in der Base II nicht nur ein N-Atom, sondern beide N-Atome die normale Reaktionsfähigkeit eines tertiären Anilinderivats zeigen. Es folgt also, daß man es hier offenbar mit einer allgemeineren Erscheinung zu tun hat. Ihre weitere Erforschung, die sich natürlich auch über das Gebiet der tertiären Basen hinaus auf andere Körperklassen zu erstrecken haben wird, wird uns vielleicht dem Verständnis des Gesamtspiels der in einem Molekül wirksamen chemischen Kräfte mit der Zeit näher bringen.

Tetramethyl-*o*-tolidin, das vor längerer Zeit schon von Michler und Sampaio¹⁾ aus *o*-Tolidin durch Erhitzen mit Holzgeist und Salzsäure im Bombenrohr gewonnen wurde, läßt sich einfacher erhalten, wenn man *o*-Tolidin nach dem Verfahren von Nöltig²⁾ mit Jodmethyl und wäßriger Sodalösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt: auch bei Anwendung von 5 Mol. Jodmethyl findet eine Bildung des quartären Jodmethylats nicht in nachweisbarem Umfang statt. Man erwärmt bis zum Verschwinden des Jodmethyls, kühlt ein wenig ab, bis das ölige Reaktionsprodukt erstarrt ist, filtriert warm ab, wäscht mit warmem Wasser aus und kristallisiert die in fast quantitativer Ausbeute gebildete ditertiäre Base aus Alkohol um. Sie erweist sich als völlig rein. (Schmp. 78°.)

0.1294 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 14.4 ccm N (23°, 754 mm).

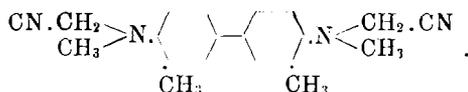
C₁₈H₂₄N₂. Ber. C 80.59, H 8.95, N 10.44.
Gef. » 80.25, » 9.04, » 10.61.

Versetzt man sie mit Bromcyan und erwärmt auf dem Wasserbade, so findet keine merkliche Einwirkung statt. Nach einiger Zeit wird zwar die Schmelze zäh, sie löst sich aber bis auf einen winzigen klebrigen Rest in verdünnten Säuren, und aus der sauren Lösung kann mit Alkali das unveränderte Ausgangsprodukt ausgefällt werden.

In ein klein wenig größerem, wenn auch noch sehr bescheidenem Umfang spielt sich die Umsetzung mit Jod-acetonitril ab. Nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade ist eine Veränderung noch nicht wahrnehmbar; dehnt man die Umsetzung auf eine Stunde aus, so erfolgt allmählich eine Verdickung der Flüssigkeit,

¹⁾ B. 14, 2169 [1881]. ²⁾ B. 24, 563 [1891].

und wenn man den Gefäßinhalt mit heißem Wasser und dann den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auszieht, so geht zwar die Hauptmenge als unveränderte Ausgangsbasis in Lösung, ein kleiner Bruchteil (ca. 8 %) erweist sich aber als säureunlöslich. Die neue Verbindung, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt, schmilzt bei 163° und besitzt die Zusammensetzung des Cyanomethylderivats,



0.0852 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 16.98.

Ganz anders spielen sich die beiden Umsetzungen beim *N*-Tetramethyl-3-methyl-benzidin (II) ab.

Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom 3-Methylbenzidin aus, das nach Jacobson¹⁾ durch saure Reduktion des *o*-Methyl-azobenzols gewonnen werden kann, und dessen Struktur dank seines Abbaues zum *m*-Methyl-diphenyl, $\left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right)$, sicher feststeht.

CH_3

Ebensowenig wie Jacobson konnten auch wir das aus dem Sulfat freigemachte 3-Methylbenzidin zur Krystallisation bringen; wir stellten aber fest, daß unter sehr vermindertem Druck die Base unzersetzt destilliert und so analysenrein gewonnen werden kann. Unter 4 mm siedet sie konstant bei 225° und verdichtet sich in der Vorlage zu einem sehr zähen, fast farblosen Sirup.

0.1880 g Sbst.: 0.5438 g CO_2 , 0.1235 g H_2O . — 0.1112 g Sbst.: 13.7 ccm N (14°, 742 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. C 78.77, H 7.07, N 14.14.

Gef. » 78.90, » 7.30, » 14.10.

Beim Stehen erstarrt die destillierte Base ebenso wie die nicht destillierte zu einer sehr festen, glasigen Masse. Ihr Pikrat ist fest, in Alkohol ziemlich leicht löslich, verfärbt sich bei 186° und schmilzt bei 204°.

0.1234 g Sbst.: 18 ccm N (14°, 766 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{14}$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.2.

Versucht man, das 3-Methylbenzidin nach der Methode von Nölting am Stickstoff zu methylieren, so zeigt sich, daß man auch bei Anwendung von 4 Mol. Jodmethyl zum Teil ein Produkt vom quartären Charakter bekommt. Die Bildung dieser Verbindung er-

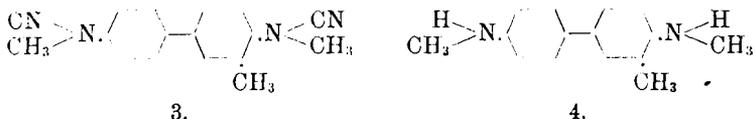
¹⁾ B. 28, 2541 [1895].

Entstehung nach als *N,N'*-Tetramethyl-3-methyl-6,6'-dinitro-benzidin zu bezeichnen ist. Es wird in der üblichen Weise isoliert, ist gelbrot gefärbt und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther den Schmp. 110°.

0.1012 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_4$. Ber. N 16.28. Gef. N 15.98.

Setzt man zum Tetramethyl-methyl-benzidin Bromcyan (die gleiche Gewichtsmenge) und wärmt auf dem Wasserbade an, so erfolgt in der bald schmelzenden Masse eine schnelle Umsetzung: wenn man nach 10 Minuten das braune, zähe Öl mit verdünnter Säure zerreibt, hinterbleibt in einer 40 % der Ausgangsbasis entsprechenden Menge ein gelblicher fester Körper, der in Alkohol leicht löslich ist und durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser rein in Form eines feinen Krystallbreis vom Schmp. 138—139° erhalten werden kann. Die Verbindung besitzt die erwartete Zusammensetzung des Dicyanamids (3.)?



0.1031 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.0990 g Sbst.: 16.8 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{17}H_{16}N_4$. Ber. C 73.91, H 5.80, N 20.20,
Gef. » 74.20, » 6.01, » 19.83,

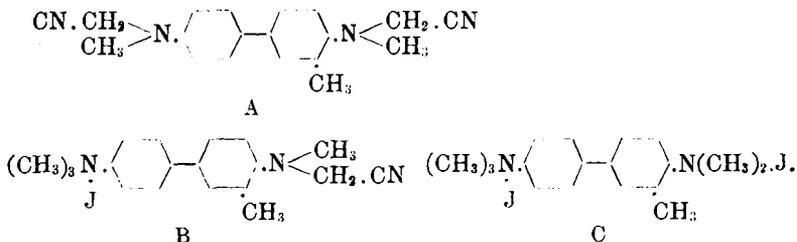
und wird als solches leicht zum sekundären Amin (4.) verseift. Dieses ist genau wie die primäre Base ölig, destilliert auch nicht ganz ohne Zersetzung, ließ sich aber leicht durch Überführung in die zugehörige feste, in kaltem Alkohol nicht leicht lösliche Dinitrosoverbindung vom Schmp. 195° charakterisieren.

0.1358 g Sbst.: 23.9 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.95.

Übergießt man Tetramethyl-methyl-benzidin (2 Mol.) mit Jodacetonitril (1 Mol.), so findet erst Verflüssigung, dann nach ganz kurzem Stehen auf dem Wasserbade Verdickung der Masse statt; beim Ausziehen (nach etwa 10 Minuten) mit heißem Wasser erhält man einen öligen, beim Erkalten schnell erstarrenden Rückstand (A) und eine Lösung, die ein in kaltem Wasser fast unlösliches, sich zunächst ölig abscheidendes Jodid (B) und ein in kaltem Wasser leicht lösliches Jodid (C) enthält. A, dessen Menge fast 30 % der Ausgangsbasis beträgt, enthält keine säurelöslichen Bestandteile, krystalli-

siert aus Alkohol in kleinen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 93—94° und stellt das reine erwartete Dicyanomethyl-derivat dar.



0.1284 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 763 mm).

C₁₉H₂₀N₄. Ber. C 75.0, H 6.58, N 18.42.

Gef. » 75.2, » 7.05, » 18.28.

B läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther fest erhalten und durch Zerreiben mit kaltem Alkohol und scharfes Absaugen vollends reinigen. Es schmilzt bei 145—148° und stellt das Produkt der Einwirkung von J·CH₂·CN auf die eine basische Gruppe und der Addition des abgespaltenen J·CH₃ an die andere Gruppe (wie es z. B. das oben stehende Formelbild zum Ausdruck bringt) dar.

0.1012 g Sbst.: 9 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1258 g Sbst.: 0.0727 g AgJ.

C₁₉H₂₄N₃J. Ber. N 9.97, J 30.31.

Gef. » 10.20, » 30.35.

C endlich, das durch Eindunsten des Filtrats von B auf ein kleines Volumen, Filtration von eventuell Abgeschiedenem, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol leicht rein gewonnen werden kann, schmilzt bei 155° und erweist sich als Dijodmethylat der tertiären Ausgangsbasis.

0.1050 g Sbst.: 0.1634 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 0.1342 g AgJ.

C₁₉H₂₈N₂J₂. Ber. C 42.39, H 5.20, J 47.21.

Gef. » 42.44, » 5.67, » 46.80.

Es kann auch leicht und schnell durch schon halbstündiges Erwärmen des Tetramethyl-methyl-benzidins mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Jodmethyl auf dem Wasserbade gewonnen werden, eine Umsetzung, die ihrerseits auch zeigt, wie sehr die Additionsfähigkeit des Stickstoffs der substituierten Hälfte des Moleküls durch die Gegenwart des an sich additionsfähigen Stickstoffs in der nicht substituierten Hälfte des Moleküls gesteigert wird.