

**28. J. v. Braun, K. Heider und E. Müller:  
Bromalkylierte aromatische Amine. II. Mitteilung.**

Aus dem Chem. Institut der Univers. und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 8. November 1917.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir kürzlich über die Darstellung des  $\omega$ -Bromäthyl-methyl-anilins,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Äthylenbromid und Methylanilin und über eine Reihe seiner Umsetzungen berichtet. Wir möchten heute zunächst einige weitere Reaktionen der gebromten Base beschreiben und anschließend über das Verhalten einiger anderer sekundärer aromatischer Amine dem Äthylenbromid gegenüber Mitteilung machen.

Wie zu erwarten war, stellt sich Äthyl-anilin in seinem Verhalten gegen Äthylenbromid dem Methylanilin ganz zur Seite. Dasselbe ist mit ziemlicher Sicherheit für die noch höheren Homologen, dann aber auch für die in *para*- und *meta*-Stellung substituierten Derivate des Methyl- resp. Äthylanilins zu erwarten, die in ihrem gesamten Verhalten völlige Analogie mit Methyl- und Äthylanilin zeigen. Weniger sicher ließ sich von vornherein beurteilen, wie sich beim Methyl-*o*-toluidin der Reaktionsverlauf mit Äthylenbromid gestalten würde: denn es war klar, daß zur Erzielung einigermaßen guter Ausbeuten länger erwärmt werden muß, und es war zweifelhaft, ob nicht dabei in allzu großem Umfang das Äthylendiamin-Derivat entstehen würde. Das tritt in der Tat ein, und da außerdem das Herausfraktionieren des gebromten Derivats  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  weniger glatt als in den anderen Fällen vor sich geht, so ist die Ausbeute hier keine zufriedenstellende. — Gar keine bromhaltige Base konnten wir auffallenderweise beim Tetrahydro-chinolin fassen: sie entsteht zweifellos primär, unterliegt aber unter den Bedingungen der Reaktion einem so schnellen Alkylierungsprozeß, daß sie vollständig in ein Produkt von quartärem Charakter übergeht. Was endlich die Naphthalinreihe betrifft, so stellten wir am Methyl- $\alpha$ -naphthylamin fest, daß auch hier die Isolierung des gewünschten bromhaltigen Derivats nicht durchführbar ist, da es selbst unter einem Druck von 2 mm beim Destillieren einer völligen Zersetzung unterliegt.

Von neuen Umsetzungen des Bromäthyl-methyl-anilins beschreiben wir im Folgenden das Verhalten zu Formaldehyd in saurer Lösung und zu Phtalimid-kalium und Saccharin-kalium: es ist interessant, daß selbst diese in der Nähe von 150° eintretenden Umsetzungen noch glatt verlaufen, ohne daß intramolekulare Veränderungen der

<sup>1)</sup> B. 50, 1637 [1917].

gebromten Base sich merklich in den Vordergrund drängen. Wir beschreiben schließlich noch kurz die Versuche, das Äthylenbromid durch Äthylenchlorbromid,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Br}$ , zu ersetzen, Versuche, die wir in der Hoffnung unternommen haben, in besonders ergiebigem Umfang  $\omega$ -chloräthylierte Basen zu gewinnen: sie führten leider nur unvollkommen zum Ziel, denn es stellte sich heraus, daß wenn auch der Gesamtmenge des halogenhaltigen Produkts eine viel bedeutendere als bei Anwendung von Äthylenbromid ist, nicht nur der Chloräthyl- sondern auch der Bromäthylrest in das Molekül eintritt und somit ein Gemenge durch Destillation nicht trennbarer Produkte resultiert.

#### Bromäthyl-methyl-anilin und Formaldehyd.

Erwärmt man Bromäthyl-methyl-anilin mit Formaldehyd ( $\frac{1}{2}$  Mol.) und Salzsäure ganz so, wie man Dimethylanilin in Tetramethyldiamino-diphenylmethan überzuführen pflegt, so erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus der nach etwa 10 Stunden Ammoniak ein bald erstarrendes Öl abscheidet. Die neue Verbindung ist nicht ganz leicht löslich in Alkohol und in Äther, wird beim Umkrystallisieren erst aus Äther, dann aus Alkohol in farblosen Krystallblättchen vom Schmp.  $97-98^\circ$  erhalten und enthält kein Brom, sondern Chlor: sie erweist sich als das durch Formaldehyd-Kondensation und gleichzeitigen quantitativen Austausch von Brom gegen Chlor entstandene Di-[(chloräthyl-methyl-amino)-phenyl]-methan:  $[\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$ .

0.1331 g Sbst.: 0.3152 g  $\text{CO}_2$ , 0.0925 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0272 g  $\text{Cl}^1$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 64.9, H 6.83, Cl 20.22.

Gef. » 64.6, » 6.86, » 20.44.

Das Pikrat ist in Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich daraus als ein Öl ab, das bald in ein feines Pulver vom Schmp.  $147^\circ$  übergeht.

Das Di-[(bromäthyl-methyl-amino)-phenyl]-methan,  $[\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2 \text{CH}_2$ , kann man erhalten, wenn man bei der Formaldehyd-Kondensation die Salzsäure durch Bromwasserstoffsäure ersetzt. Es fällt mit Ammoniak auch als ein fast völlig erstarrendes Öl aus, zeigt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie die Chlorverbindung und schmilzt bei  $115-116^\circ$ .

0.1375 g Sbst.: 0.1161 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br 36.36. Gef. Br 35.93.

Beide Diphenylmethan-Derivate zeigen mit Bleisuperoxyd dieselbe Hydrofärbung wie das Tetramethyldiamino-diphenylmethan. Beide eignen sich zu denselben mit Hilfe des aliphatischen Halogens durch-

<sup>1)</sup> Nach Dennstedt.

föhrbaren Umwandlungen, wie das Bromäthyl-methyl-anilin, so daß der Kreis der in der ersten Mitteilung beschriebenen Umsetzungen eine recht bedeutende Vergrößerung erfahren dürfte.

#### Bromäthyl-methyl-anilin und Phthalimid-kalium.

Erhitzt man Bromäthyl-methyl-anilin mit der doppelten Gewichtsmenge feingepulverten Phthalimid-kaliums auf 145—150°, so scheint die Reaktion so schnell einzusetzen, daß die Brombase gar keine Zeit findet, sich durch den Selbstalkylierungsprozeß zu verändern: die gelbliche, etwas zähe Masse zeigt keine Verharzungserscheinungen und verändert auch bei zweistündigem Erhitzen nicht ihr Aussehen. Zerreibt man mit Wasser, so erhält man das Phthalimidoäthylmethyl-anilin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix}$ , als gelbes Pulver (Ausbeute 75 %), das sich leicht in warmem Alkohol löst und sich daraus auf Zusatz von etwas Wasser beim Erkalten in prachtvollen, kanariengelben, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 109° abscheidet.

0.1268 g Sbst.: 0.3380 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.86, H 5.71.

Gef. » 72.72, » 5.88.

Beim Erwärmen mit Jodmethyl auf 100° erfolgt ziemlich schnell Vereinigung zum Jodmethylat, das in Alkohol schwer löslich ist und bei 165° schmilzt.

0.1447 g Sbst.: 0.0808 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 30.10. Gef. J 30.17.

Erwärmt man die Phthalimidoverbindung mit wäßrigem Alkali unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol, so erhält man nach wenigen Minuten eine klare, völlig farblose Lösung der Phthalaminsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>). (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H. Setzt man Essigsäure zu, so ändert sich das Aussehen der Flüssigkeit nicht; erst allmählich beginnt die Abscheidung des Ausgangskörpers in schönen, leuchtend gelben Krystallblättern, ein Vorgang, dessen Anblick wegen der Farblosigkeit der Lösung ganz besonders reizvoll ist. Die Phthalaminsäure ist natürlich in der Lösung zum größten Teil zunächst als inneres Salz enthalten, das erst allmählich beim Anhydrisieren des nicht in Salzform vorhandenen Teils verschwindet.

#### Bromäthyl-methyl-anilin und Saccharin-kalium.

Mit trockenem Saccharin-kalium verläuft die Umsetzung des Bromäthyl-methyl-anilins genau so wie mit Phthalimid-kalium. Das in einer

Ausbeute von 60 % entstehende Saccharyläthyl-methyl-anilin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle N \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , scheidet sich aus Alkohol, der es in der Kälte schwer löst, als schwach gelbe, glänzende Krystallmasse vom Schmp.  $115^\circ$  ab, ist in verdünnten Säuren ganz farblos löslich und schmeckt gleich allen bis jetzt behandelten *N*-Substitutionsprodukten des Saccharins gar nicht mehr süß.

0.1469 g Sbst.: 0.3278 g  $CO_2$ , 0.0721 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{16}O_3N_2S$ . Ber. C 60.76, H 5.06.

Gef. » 60.86, » 5.45.

Das Jodmethylat, das sich schwer in kaltem Alkohol löst und bei  $150^\circ$  schmilzt, besitzt einen sehr starken bitteren Geschmack.

0.1003 g Sbst.: 0.0557 g AgJ.

$C_{17}H_{19}O_3N_2SJ$ . Ber. J 27.73. Gef. J 27.80.

Im Benzolkern, der mit dem basischen (mit Methyl beladenen) Stickstoff verbunden ist, lassen sich alle Umformungen des Dimethylanilins vornehmen, wobei z. T. sehr beständige und gut krystallisierende Derivate resultieren.

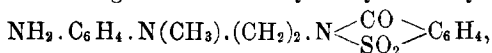
Die

*p*-Nitrosoverbindung,  $NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot (CH_2)_2 \cdot N \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , scheidet sich, wenn man in der üblichen Weise arbeitet, quantitativ in Form des in etwas überschüssiger Salzsäure schwer löslichen rotgelben Chlorhydrats ab, das durch Wasser teilweise hydrolysiert wird. Mit Natriumbicarbonat erhält man die freie Nitrosoverbindung als feines, grünes Pulver, das in Alkohol sehr schwer löslich ist und bei  $190^\circ$  schmilzt.

0.1375 g Sbst.: 14.95 ccm N ( $21^\circ$ , 755 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N_3S$ . Ber. N 12.17. Gef. N 12.30.

Trägt man den Nitrosokörper in salzsaure Zinnchlorürlösung ein, so löst er sich nach kurzer Zeit auf, selbst beim Arbeiten ganz in der Kälte läßt es sich aber nicht vermeiden, daß der größere Teil außer einer Reduktion noch eine Sprengung des Saccharinringes erleidet. Die mit Wasser verdünnte, fast klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit gibt mit Natronlauge eine gelbrote, anfangs etwas klebrige, allmählich fest werdende Fällung, welche durch Auskochen mit Alkohol von etwas Zinnsäure befreit wird und sich beim Erkalten und Zusatz von etwas Wasser als feines, rotgelbes Krystallpulver abscheidet. Die *p*-Aminoverbindung des Saccharyläthyl-methyl-anilins,



ist an der Luft ganz beständig und schmilzt bei  $111-112^\circ$ .

0.1228 g Subst.: 0.2637 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 58.01, H 5.14.

Gef. » 58.34, « 5.38.

Kondensiert man Saccharyläthyl-methyl-anilin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung, so erhält man das hochmolekulare Diphenylmethanderivat beim Fällen mit Alkali in Form einer voluminösen, flockigen Masse, die sich nicht in krystallisierte Form bringen ließ, und die in einer Hinsicht unsere Aufmerksamkeit fesselte: das mit Bleisuperoxyd entstehende zugehörige Hydrol ist in saurer Lösung nicht blauviolett, sondern rein grün gefärbt. Das veranlaßte uns, noch eine weitere Reihe von Farbstoffen, die den Saccharin-Komplex enthalten, zu untersuchen, und wir stellten dabei fest, daß im allgemeinen die Einführung der hochmolekularen Gruppe  $\cdot\text{N}\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array}\right\rangle\text{C}_6\text{H}_4$  keine merkliche Änderung in der Farbnuance hervorruft: das mit Diazobenzolsulfosäure ganz unter den üblichen Bedingungen entstehende »Helianthin«, das aus dem *p*-Aminoderivat mit Toluylendiamin und Kaliumbichromat entstehende »Toluylenblau« und das weiterhin beim Kochen resultierende »Toluylenrot«, das aus der *p*-Aminoverbindung und Dimethylanilin mit Kaliumbichromat sich bildende »Bindschedlersche Grün«, das mit Benzaldehyd bei nachfolgender Oxydation resultierende »Malachitgrün« usw., alle diese Farbstoffe zeigen denselben Farbton, wie bei Abwesenheit des Saccharinrestes. Nur einer bildet eine Ausnahme: das mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff entstehende »Methylenblau« ist ganz ähnlich wie das vorerwähnte Hydrol nicht blau, sondern tief grün gefärbt, so daß in einzelnen Fällen die Belastung der einen Stickstoffvalenz mit dem hochmolekularen Saccharinrest offenbar doch auch zu einer Änderung der Lichtabsorptionsverhältnisse führen kann.

#### Bromäthyl-methyl-anilin und Äthylenchlorobromid.

Setzt man Methylanilin mit Äthylenchlorobromid ganz so, wie es in der I. Mitteilung für Äthylenbromid angegeben wurde, um, so erhält man beim Fraktionieren des basischen Reaktionsprodukts nach einem kleinen Vorlauf von Methylanilin unter 4 mm in einer fast  $\frac{3}{4}$  des Gewichts des Methylanilins betragenden Menge eine halogenhaltige Fraktion (115—150°), die bei nochmaligem Destillieren unter 3 mm fast vollständig bei 116—120° übergeht und sich als nahezu äquimolekulares Gemisch von Chloräthyl- und Bromäthyl-methyl-anilin erweist.

0.1030 g Sbst.: 0.2142 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O, 0.0285 g Halogen.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NBr. Ber. C 50.50, H 5.65, Br 37.40.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NCl. » » 63.70, » 7.08, Cl 20.92.

Gef. » 56.72, » 6.40, Cl + Br 27.67.

Es ist bemerkenswert, daß — wie aus diesem Resultat hervorgeht —, das aliphatische Chlor nicht viel weniger energisch als das Brom in den Methylanilin-Komplex eingreift.

### Äthyl-anilin und Äthylenbromid.

Die aus Äthylanilin entstehende gebromte Base ist bei höherer Temperatur noch beständiger als das Bromäthyl-methyl-anilin, so daß man erstens das Gemisch von Äthylanilin und Äthylenbromid auf dem Wasserbade längere Zeit auf einander einwirken lassen kann, ohne eine umfangreiche Bildung von quartären Verbindungen zu befürchten, und daß man zweitens das Gemisch der basischen Reaktionsprodukte [Äthylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), Bromäthyl-äthyl-anilin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Br (II) und Diphenyl-diäthyl-äthylendiamin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>1)</sup> (III)] ebenso gut bei 10—18 mm wie im Vakuum der Ölpumpe fraktionieren kann: unter 16 mm geht bei 84—100° im wesentlichen I, bei 110—170° II, bei 210—224° (Hauptmenge 223°) III über. Bei 8-stündiger Wirkungs-dauer beträgt I 42 %, II 36—37 %, III. 30 % vom Gewicht des angewandten Äthylanilins, und es ist bemerkenswert, daß bei längerer Dauer II sich kaum verändert, während I abnimmt und III wächst [so z. B. verschieben sich die Zahlen bei 24 Stunden für I auf 24 %, für II auf 37 %, für III auf 50 %].

Das Bromäthyl-äthyl-anilin geht beim nochmaligen Fraktionieren zum größten Teil zwischen 151° und 154° (15 mm) über und stellt wie die Methylbase eine gelbliche Flüssigkeit von nur ganz schwachem Geruch dar, die sich bei Zimmertemperatur noch länger als die Methylbase hält.

0.1234 g Sbst.: 0.2394 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O, 0.0439 g Br.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NBr. Ber. C 52.6, H 6.14, Br 35.0.

Gef. » 52.8, » 6.09, » 35.1.

Mit Pikrinsäure liefert auch das Äthylprodukt ein aus ätherischer Lösung sich nur ganz langsam in krystallisierter Form abscheidendes Pikrat vom Schmp. 95°, mit Jodmethyl ein öliges Jodmethylat. Ganz ähnlich der Methylverbindung verbindet sich Bromäthyl-äthyl-anilin leicht mit Basen (z. B. mit Äthylanilin zum Diphenyl-diäthyl-äthylendiamin), reagiert leicht mit Magnesium in trockenem Äther und mit

<sup>1)</sup> Vergl. Fröhlich, B. 40, 762 [1907].

Natrium. Die letztere Reaktion, die wir etwas näher untersucht haben, verläuft, wie bei der Methylverbindung, ziemlich langsam und führt nach 36 Stunden zu einem bromfreien Produkt, das nach einem kleinen Vorlauf von Diäthylanilin unter 12 mm bei 234—236° konstant siedet, in der Vorlage erstarrt und sich als reines Diphenyl-diäthyl-tetramethylendiamin,  $C_6H_5.N(C_2H_5).(CH_2)_4.N(C_2H_5).C_6H_5$ , erweist.

0.1316 g Sbst.: 0.3921 g  $CO_2$ , 0.1102 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{28}N_2$ . Ber. C 81.1, H 9.46.

Gef. » 81.2, » 9.30.

Sein Pikrat ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 190°.

Wie beim Dimethyl-diphenyl-tetramethylendiamin, so war es uns auch bei der Diäthylverbindung nicht möglich, mit Hilfe von Bromcyan das 1.4-Dibrombutan herauszuschälen. Zwar wird auch hier vorwiegend Äthyl-phenyl-cyanamid gebildet, das Dibromid scheint sich aber im Augenblick der Entstehung sofort unter Bildung leichtflüchtiger Verbindungen zu spalten.

#### Methyl-*o*-toluidin und Äthylenbromid.

Mit Rücksicht auf die viel geringere Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs im Methyl-*o*-toluidin haben wir von vornherein einen größeren Bromidüberschuß (3 Mol. auf 1 Mol. Base) angewandt und das Gemisch länger erwärmt. Über 24 Stunden hinauszugehen, empfiehlt sich aber nicht, da dann die Bildung quartärer Verbindungen sich bemerkbar macht. Bei 24-stündiger Wirkungsdauer erhält man unter 6 mm l. eine Fraktion 80—100° (Hauptmenge 70—80°), die im wesentlichen aus Methyl-*o*-toluidin besteht und 20 % vom Gewicht der Ausgangsbasis beträgt, 2. eine Fraktion 100—190° (Hauptmenge 120—130°), die ganz ohne Bromwasserstoff-Abspaltung und Drucksteigerung siedet, die Hauptmenge des Bromäthyl-methyl-*o*-toluidins enthält und 40 % vom Gewicht der Ausgangsbasis ausmacht und 3. um 200° eine dritte Fraktion (48 %), die nach dem Überdestillieren noch einen kleinen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich nach aus Di-*o*-tolyl-dimethyl-äthylendiamin,  $C_6H_4(CH_2).N(CH_2).CH_2.CH_2.N(CH_2).C_6H_4.CH_2$ , besteht, aber noch recht ansehnliche Mengen der gebromten Base enthält. Man kann sie hiervon befreien, wenn man sie mit alkoholischem Trimethylamin versetzt, 24 Stunden stehen läßt, das quartäre weiter unten beschriebene Bromid,  $Br.N(CH_2)_3.CH_2.CH_2.N(CH_2).C_6H_4.CH_2$ , mit Äther ansäuft und das Filtrat nochmals fraktioniert. Das Äthylendiamin-Derivat destilliert dann unter 6 mm konstant bei 199—

201° als wasserhelles, dickes Öl und erstarrt beim Stehen allmählich zu einer harten Krystallmasse vom Schmp. 46—47°.

0.1366 g Subst.: 0.4037 g CO<sub>2</sub>, 0.1135 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.60, H 8.95.

Gef. » 80.60, » 9.44.

Das Pikrat ist in Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich daraus als feines Pulver vom Schmp. 178° ab. Von anderen Derivaten krystallisiert besonders schön das Dibromid, das man in der üblichen Weise durch Bromieren in Eisessig herstellt und sich langsam aus Alkohol ausscheiden läßt. Schmp. 88°.

0.1424 g Subst.: 0.2649 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O, 0.0533 g Br.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 50.70, H 5.16, Br 37.56.

Gef. » 50.73, » 5.56, » 37.43.

Von Interesse war das Studium des Verhaltens des *ortho*-tolylhaltigen Äthylendiamin-Derivats gegen die Reihe von Oxydationsmitteln, die das Diphenyl-dimethyl-äthylendiamin so leicht in mehr oder weniger blau gefärbte Abkömmlinge verwandeln<sup>1)</sup>. Wir stellten, was bis zum gewissen Grade vorauszusehen war, fest, daß die Gegenwart der zwei *ortho*-ständigen Methylgruppen in den Benzolkernen das Zustandekommen der Farberscheinungen verhindert: mit Eisenchlorid wird gar keine Färbung, mit Chloranil ein ganz schwacher bräunlicher Farbton, mit Bleidioxid eine gelb-rötliche Farbe hervorgerufen. Das Resultat ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der Angriff des Oxydationsmittels entweder am Stickstoff oder am *para*-ständigen Wasserstoff, also an den zwei Stellen des Moleküls ansetzen muß, die beide gleichzeitig in der neuen Verbindung durch die zum Stickstoff *ortho*-ständigen Methylreste reaktionsträge gemacht worden sind.

Das in der zweiten Fraktion enthaltene Bromäthyl-methyl-*o*-toluidin läßt sich daraus im Gegensatz zum Bromäthyl-methyl- und Bromäthyl-äthyl-anilin durch Destillation allein nicht rein herausarbeiten. Die Reindarstellung gelingt erst nahezu vollständig, wenn man in saurer Lösung Natriumnitrit einwirken läßt, das Nitroso-methyl-*o*-toluidin ausäthert und die gebromte tertiäre *o*-Toluidinbase, die natürlich ebensowenig wie Dimethyl-*o*-toluidin einer Nitrosierung im Benzolkern zugänglich ist, noch einmal fraktioniert: sie geht dann unter 5 mm bei 118—120°, einen kleinen, weniger reinen und höher siedenden Rückstand hinterlassend, als fast farblose Flüssigkeit über.

0.1433 g Subst.: 0.1175 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NBr. Ber. Br 35.09. Gef. Br 34.9.

<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun und Z. Arkuszewski, B. 49, 2610 [1916].



Das Pikrat setzt sich wie bei den anderen gebromten Basen in Äther erst ganz allmählich als rotgelber in Alkohol leicht löslicher Krystallbrei vom Schmp. 90° ab. Das vorhin schon erwähnte Anlagerungsprodukt an Trimethylamin ist in Alkohol leicht löslich, aber im Gegensatz zum entsprechenden Bromäthyl-methyl-anilin-Derivat gar nicht hygroskopisch. Es wird mit Äther in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 173—174° gefällt.

0.1195 g Sbst.: 0.2367 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O — 0.1458 g Sbst.: 0.0946 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 54.36, H 8.01, Br 27.87.  
Gef. » 54.02, » 8.36, » 27.61.

#### Methyl- $\alpha$ -naphthylamin und Äthylenbromid.

Das Methyl- $\alpha$ -naphthylamin kann einfacher als durch Formylierung des  $\alpha$ -Naphthylamins, Einführung von Natrium in die Formylverbindung, Methylierung und Verseifung<sup>1)</sup>, aus Dimethylnaphthylamin (das käuflich zu haben ist), durch Entmethylierung gewonnen werden. Man erwärmt die tertiäre Base 12 Stunden auf dem Wasserbade mit Bromcyan, scheidet mit Äther  $\alpha$ -Naphthyl-trimethylammoniumbromid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.Br, ab, das nach dem Umkrystallisieren bei 160° schmilzt und dabei glatt in Brommethyl und Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin zerfällt.

0.1475 g Sbst.: 0.1037 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NBr. Ber. Br 30.87. Gef. Br 29.92.

Fraktioniert man dann das mit verdünnter Säure ausgeschüttelte ätherische Filtrat, so geht das Cyanid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.CN, unter 5 mm bei 189—191° als gelbliches, nicht erstarrendes Öl über.

0.1388 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 747 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.38. Gef. N 15.50.

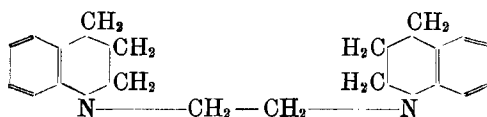
Durch 5-stündiges Kochen mit 20-proz. Salzsäure geht es quantitativ in Methyl- $\alpha$ -naphthylamin (Sdp. 175—176° unter 16 mm) über. Nach 10-stündiger Umsetzung der Base mit Äthylenbromid erhält man ein stark bromhaltiges basisches Öl, das beim Fraktionieren zunächst (bei 160—170° unter 9 mm) Methyl- $\alpha$ -naphthylamin übergehen läßt. Dann beginnt, auch wenn der Druck stark verringert wird, eine von Bromwasserstoff-Abspaltung begleitete Zersetzung, das Destillat färbt sich immer dunkler, es findet Abscheidung fester bromwasserstoffsaurer Salze und quartärer Bromverbindungen statt, ohne daß es gelingt, in greifbarer Menge die gesuchte Bromäthylverbindung

<sup>1)</sup> O. Fischer, A. 286, 159 [1895].

zu fassen. Ganz ähnlich sind die Erscheinungen, die man bei der Umsetzung von

### Tetrahydro-chinolin und Äthylenbromid

beobachtet: bis 130° geht im Vakuum Tetrahydro-chinolin über, von 170—280° und darüber hinaus verflüchtigt sich eine dicke, klebrige in Äther unlösliche, in heißem Wasser lösliche Masse hinterlassend, ein teilweise fest werdendes Öl, das beim Behandeln mit Äther sich nur teilweise löst. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten nur das reine, gut krystallisierende Di-tetrahydrochinolyl-äthan:



0.1141 g Subst.: 0.3425 g CO<sub>2</sub>, 0.0821 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.19, H 8.22.

Gef. » 81.87, » 8.00.

Ein ätherlösliches gebromtes Produkt in greifbarer Menge zu fassen, war uns auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht möglich.

Breslau, Anfang November 1917.

### 29. J. v. Braun, Z. Arkuszewski und Z. Köhler: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung. (IV. Mitteilung.)

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

(Eingegangen am 8. November 1917.)

Wenn man im Dimethyl-*o*-toluidin (1) eine der am Stickstoff befindlichen Methylgruppen verlängert und dann ringförmig an den Benzolkern bindet (2), so zeigt sich überraschenderweise<sup>1)</sup>, daß die Erscheinungen der sterischen Hinderung sowohl beim Stickstoff, als auch bei dem zum Stickstoff *para*-ständigen Wasserstoff sich bedeutend verringern.

<sup>1)</sup> B. 49, 1101 [1916].