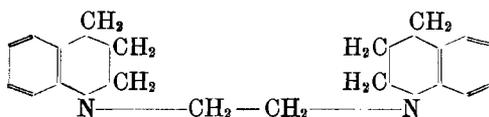


zu fassen. Ganz ähnlich sind die Erscheinungen, die man bei der Umsetzung von

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 CO₂, 0.0821 g H₂O.

C₂₀H₂₄N₂. 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.

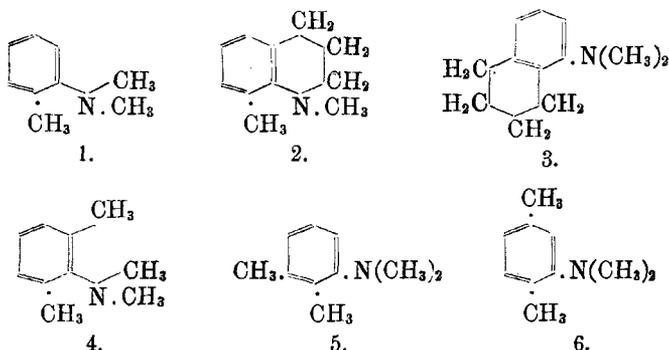
29. J. v. Braun, Z. Arkuszewski und Z. Köhler: Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung. (IV. Mitteilung.)

[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 überraschenderweise¹⁾, daß die Erscheinungen der sterischen Hinderung sowohl beim Stickstoff, als auch bei dem zum Stickstoff *para*-ständigen Wasserstoff sich bedeutend verringern.

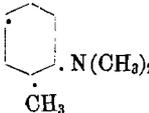
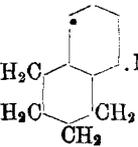
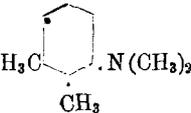
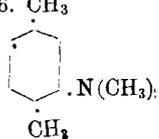
¹⁾ B. 49, 1101 [1916].



Unter diesen Umständen mußte natürlich die Frage auftauchen, ob eine Änderung, die man in derselben Weise mit der *ortho*-substituierenden Methylgruppe vornimmt, von gleichem Einfluß sein wird. Auf die Möglichkeit, daß das zutreffen wird, wies eine flüchtige, vor Jahren von Bamberger und Helwig¹⁾ gemachte Beobachtung hin: sie fanden, daß das Dimethyl-tetrahydro- α -naphthylamin (3) durch salpetrige Säure leicht in *para*-Stellung nitrosiert wird, was bekanntlich das Dimethyl-*o*-toluidin nicht tut. Eine genauere Untersuchung der Verhältnisse bestätigte unsere Erwartung: es stellte sich heraus, daß das Dimethyl-tetrahydro- α -naphthylamin energischer als das Dimethyl-*o*-toluidin Jodmethyl anlagert, energischer mit Bromcyan unter Entmethylierung reagiert, daß es im Kern nicht nur nitrosiert wird, sondern auch leicht mit Diazoverbindungen kuppelt, sich mit Benzaldehyd kondensiert und endlich durch Formaldehyd in einem viele Male größerem Umfang, als das Dimethyl-*o*-toluidin in den zugehörigen *p* Benzylalkohol verwandelt wird. Trotzdem erwies sich unsere ursprüngliche Annahme, daß es die Ringbildung als solche sei, die diesen Einfluß ausschließlich ausübt, als nicht richtig. Während beim *o*-Methyl-kairolin nur eine solche Ringbildung und nicht etwa die Besetzung noch eines Wasserstoffatoms im Benzolkern als Erklärung der Verhältnisse herangezogen werden kann — das 2-Dimethylamino-1.3-xylol (4) ist ja bekanntlich noch reaktionsträger als das Dimethyl-*o*-toluidin — trifft in unserem Fall das Gegenteil zu. Als wir nämlich, gerade in der Absicht, um die Abnahme der Reaktionsfähigkeit beim Verschwinden der Ringbildung festzustellen, das 3-Dimethylamino-1.2-xylol (5) in den Kreis unserer Untersuchung zogen, stellten wir zu unserer großen Überraschung fest, daß diese Base in Bezug auf die Additionsfähigkeit ihres Stickstoffs und die

¹⁾ B. 22, 1317 [1889].

Reaktionsfähigkeit des dazu *para*-ständigen Wasserstoffs sich dem Naphthylamin-Derivat nähert, und ein ähnliches Nachlassen der sterischen Hinderungerscheinungen — wenn auch nicht in so hohem Grade — kam beim isomeren 2-Dimethylamino-1.4-xylol (6) zu Tage. Die folgende Zusammenstellung, in der, wie früher¹⁾, die Farbreaktion mit salpetriger Säure, die bei 5 Minuten langem Erwärmen mit gleichen Mengen Benzaldehyd und Chlorzink und nachheriger Oxydation mit Chloranil auftretende malachitgrüne Färbung, die in 100 Stunden bei 100° mit 10 Molekülen Formaldehyd umgesetzten Mengen und endlich die in 120 Stunden bei Zimmertemperatur mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl gelieferten Quantitäten der Jodmethylate zusammengestellt sind, läßt die Verhältnisse deutlich hervortreten:

	-1.	3.	5.	6. CH ₃
				
Salpetrige Säure	keine Reaktion	Nitrosierung	schwache Gelbfärbung	
Benzaldehyd	keine Reaktion	Grünfärbung	Grünfärbung	Grünfärbung
Formaldehyd	6 0/0	60 0/0 ²⁾	40 0/0	21 0/0
Jodmethyl	7.5 »	25 »	25 »	8 »

Es ergibt sich also daraus das gänzlich unerwartete Resultat, daß eine in *meta*-Stellung zum Stickstoff in den Kern des Dimethyl-*o*-toluidins eingeführte Methylgruppe die sterischen Hemmungen am Stickstoff und dem dazu *para*-ständigen Wasserstoff zum Teil zu beseitigen im Stande ist, und was für die Methylgruppe gilt, wird sich wohl zweifellos auch bei einer Anzahl anderer Substituenten wiederfinden.

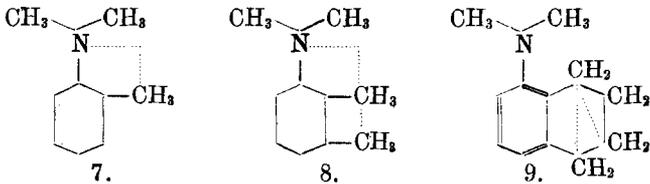
Die Feststellung dieser Tatsache erscheint uns bedeutungsvoll vor allem aus dem Grunde, weil sie mit zwingender Notwendigkeit zu der Annahme führt, daß alle drei am *p*-Wasserstoffatom des Benzolkerns sich abspielenden, von uns untersuchten Reaktionen (Nitrosierung, Kondensation mit Benzaldehyd und mit Formaldehyd) zunächst in einer Verankerung der einwirkenden Moleküle am Stickstoff bestehen. Es wäre undenkbar, daß das durch einen schwarzen Punkt bezeichnete Wasserstoffatom in den Basen 5 und 6 leichter als in 1 in Reaktion tritt, wenn es sich um seinen direkten Austausch handeln würde; im Gegenteil, die Flankierung durch die Methylgruppen müßte dann reaktionshemmend, wenn auch nur in nicht sehr bedeuten-

¹⁾ l. c.

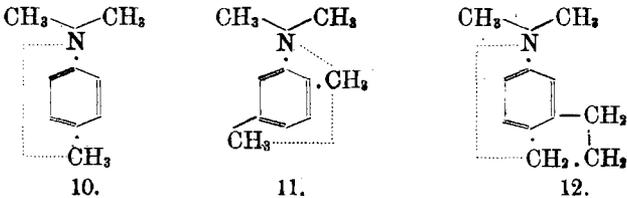
²⁾ Bei 24-stündiger Einwirkung.

dem Maße, wirken. Die Frage, ob nicht etwa der Stickstoff in aromatischen Basen den Ausgangspunkt für Kern-Umsetzungen bildet, ist ja bekanntlich schon verschiedentlich für eine Reihe anderer Reaktionen ventilirt worden: für die Nitrierung der Aniline hat Bamberger¹⁾ einen solchen über den Stickstoff hinwegführenden Verlauf wahrscheinlich gemacht, für die Bromierung taten es Hantzsch²⁾ und Wieland³⁾, für einen ähnlichen Reaktionsverlauf bei der Kupplung mit Diazoniumsalzen lieferte vor zwei Jahren Karrer⁴⁾ einen interessanten Wahrscheinlichkeitsbeweis. Unsere Beobachtungen bilden ein weiteres wichtiges Glied in dieser Kette von Wahrscheinlichkeitsbeweisen und berechtigen vielleicht zu der Annahme, daß alle im Benzolkern der aromatischen Amine sich abspielenden Umsetzungen (abgesehen natürlich von ganz brutalen Eingriffen) ihren Weg über den dreiwertigen, mehr oder weniger additionsfähigen Stickstoff nehmen.

Versucht man sich nun Rechenschaft zu geben, warum der Stickstoff in 5 und 6 additionsfähiger als in 1 ist, so wird man zu der Vorstellung gedrängt, daß in *ortho*-substituierten Basen, wie Dimethyl-*o*-toluidin, der *ortho*-Substituent einen Teil der Stickstoff-Affinität bindet (7); dann folgt aber, daß beim Hinzutritt eines weiteren Sub-



stituenten in *meta*-Stellung (8), diese beiden Substituenten aufeinander einwirken müssen, was zu einer Entlastung des Stickstoffs und zur Vermehrung seiner disponiblen Affinität führen muß. Diese Entlastung wird zu einer sehr weitgehenden werden, wenn wie in 9, das zum Stickstoff *ortho*-ständige Kohlenstoffatom sich mehreren Kohlenstoffatomen gegenüber befindet, auf die es eine »Fernwirkung« ausüben kann. Für die Richtigkeit dieser von einer materiell-räumlichen Betrachtung ganz Abstand nehmenden Auffassung spricht nun folgender Umstand: Im Dimethyl-*p*-toluidin (10) ist bekanntlich der Stickstoff nur wenig

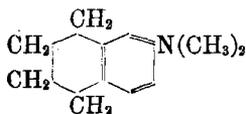


¹⁾ B. 27, 856 [1894]; 28, 400 [1895]. ²⁾ B. 38, 2159 [1905].

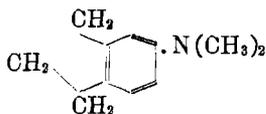
³⁾ B. 40, 4260 [1907].

⁴⁾ B. 48, 1398 [1915].

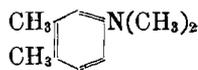
reaktionsträger, als im Dimethylanilin, tritt also nach unserer Auffassung mit der *para*-ständigen Methylgruppe nur wenig in Wechselwirkung; man kann daraus schließen: 1) daß auch zwei *para*-ständige Methylgruppen sich weniger als zwei *ortho*-ständige beeinflussen werden, d. h. daß beim Übergang von Base 7 in Base 11 die Entlastung des Stickstoffs eine relativ geringe, eine geringere als beim Übergang in 8 sein muß: damit stimmen aber unsere Versuche völlig überein, wie die oben gegebene Zusammenstellung zeigt; 2) zweitens folgt aber daraus, daß in einer tertiären *para*-substituierten Base der Einfluß der nachträglichen *meta*-Substitution nur noch wenig Einfluß auf das Verhalten ausüben wird. Auch diese Schlußfolgerung konnten wir experimentell bestätigen. Wir wählten, um das Versuchsmaterial etwas zu variieren und bei dieser Gelegenheit in das noch wenig erforschte Indengebiet einzudringen, als Versuchsobjekt nicht das am nächsten liegende β -Dimethyl-tetrahydro-naphthylamin (13), sondern das β -Dimethylamino-hydrinden (14), dessen Synthese in reiner Form



13.



14.



15.

uns vom Inden aus gut gelang: seine Untersuchung ergab, daß es sich in Bezug auf die Umsetzung mit Jodmethyl, mit Benzaldehyd und mit Formaldehyd vom Dimethyl-*p*-toluidin kaum entfernt, und mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit kann man dasselbe auch für andere analoge Fälle, z. B. für das 4-Dimethylamino-1,2-xylol (15) voraussehen.

Zusammenfassend glauben wir also sagen zu können, daß die bis jetzt so rätselhafte Schwerbeweglichkeit des *para*-Wasserstoffs in Basen vom Dimethyl-*o*-toluidin-Typus auf valenzchemische Beziehungen des Stickstoffs zu seinem *ortho*-Substituenten beruht und durch Schwächung dieser Beziehungen infolge des Eingreifens eines neuen *meta*-Substituenten zum Teil aufgehoben werden kann. Auf eine Reihe von Konsequenzen, die sich aus dieser Auffassung ergeben und einer experimentellen Prüfung zugänglich sind, werden wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

I. *N*-Dimethyl-tetrahydro- α -naphthylamin.

Zur Untersuchung gelangte reinstes, innerhalb eines halben Grades (131—131.5° unter 16 mm) siedendes Dimethyl-tetrahydro-naphthyl-

amin, welches man nach der Bambergerschen Methode (l. c.) aus Dimethyl- α -naphthylamin mit 60 % Ausbeute gewinnen kann. Versetzt man es mit Jodmethyl (gleiche Gewichtsmenge), so fängt sofort eine Trübung der Flüssigkeit an; das nach 120-stündigem Stehen durch Zusatz von Äther abgeschiedene Additionsprodukt ist leider so klebrig, daß es direkt nicht zur genauen Wägung gebracht werden kann. Aus einer rohen Bestimmung folgt, daß die Menge mindestens 25 % der Theorie ausmacht. Durch Abpressen auf Ton und Umlösen aus Alkohol-Äther erhält man es rein mit dem von Bamberger und Helwig (l. c.) angegebenen Schmp. (165°). Bromcyan ruft, wenn man es der Base zusetzt, keine Temperaturerhöhung hervor, beim Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaktion aber in wenigen Stunden zu Ende. Man scheidet durch Ätherzusatz ein Produkt von quartärer Art (wahrscheinlich das Brommethylat der Ausgangsbasis) ab, entzieht dem Äther mit Salzsäure die nur noch in Spuren vorhandene Base und fraktioniert den Ätherinhalt, wobei er sich unter 7 mm fast ohne Vor- und Nachlauf bei 179—180° verflüchtigt. Das neue Cyanamid, das noch schwach bromhaltig ist, stellt eine zähe, nicht erstarrende Flüssigkeit dar:

0.3064 g Sbst.: 39.9 ccm N (19°, 746 mm),

$C_{12}H_{14}N_2$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.66,

und liefert, wenn man es in der üblichen Weise (durch Kochen mit 25-prozentiger Säure) verseift, das noch unbekanntes *N*-Methyl-tetrahydro- α -naphthylamin. Dieses ist ebenfalls flüssig, schwach gelb gefärbt und siedet unter 12 mm bei 150—152°, also ganz entsprechend den Verhältnissen in der *o*-Toluidinreihe höher als die tertiäre Base.

0.3012 g Sbst.: 0.9043 g CO_2 , 0.2505 g H_2O .

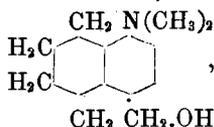
$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.98, H 9.31.

Gef. » 81.58, » 9.24.

Mit Pikrinsäure liefert die sekundäre Base in Äther ein erst nach kurzem Stehen in Form eines rotgelben Krystallpulvers sich abscheidendes Pikrat, das sich leicht in Alkohol löst, bei 171° schwarz färbt und bei 174° schmilzt. Mit Phenylsulfid tritt sie bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade zum entsprechenden Thioharnstoff zusammen, der sich leicht in Äther löst und daraus in farblosen Blättchen vom Schmp. 113° krystallisiert. Mit salpetriger Säure liefert sie ein gelbes, öliges Nitrosamin.

Erwärmt man Dimethyl-tetrahydro- α -naphthylamin mit der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure und der doppelten Gewichtsmenge Formalinlösung auf dem Wasserbade, so erfolgt die Umsetzung

so leicht, daß nach 100 Stdn. die Base restlos verbraucht ist; gleichzeitig wird der neugebildete Alkohol,



z. T. durch den Formaldehyd weiter angegriffen und — genau wie beim Dimethylanilin ¹⁾ — in höhere Kondensationsprodukte übergeführt, so daß er sich durch Fraktionieren nur ganz schlecht isolieren läßt. Gut gelingt dies aber, wenn man das Erwärmen auf 24 Stdn. beschränkt. Das mit Alkali in Freiheit gesetzte Reaktionsprodukt geht, unter 10 mm bei 150—196°, nur eine geringe Menge höher siedender Bestandteile hinterlassend, über und durch mehrfache Destillation läßt sich daraus in 60-prozentiger Ausbeute der reine, bei 189—196° siedende Alkohol isolieren.

0.1037 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₁₃H₁₉ON. Ber. C 76.09, H 9.27.

Gef. » 76.18, » 9.30.

Er stellt ein gelbes, ungemein zähes Öl dar, welches auch nach monatelangen Aufbewahren nicht krystallisiert und auch wenig krystallisationsfreudige Derivate liefert. Nur das bei 92—94° schmelzende Pikrat konnte in fester Form gewonnen werden.

Entsprechend den Beobachtungen von Bamberger und Helwig, konnten wir die sich sehr leicht bildende *p*-Nitrosoverbindung des Dimethyl-tetrahydro-naphthylamins nur in öligler Form fassen. Im Einklang mit der leicht verlaufenden Nitrosierung der Base steht die Tatsache, daß sie auch leicht mit Diazoverbindungen reagiert; ihre salzsaure, mit sodaalkalischer Diazosulfanilsäure versetzte Lösung läßt, wenn man Natriumacetat zersetzt, nach kurzer Zeit den neuen Farbstoff in orange Flocken ausfallen, durch Kochsalz-Zusatz wird die Ausscheidung vermehrt. Das neue Helianthin, das sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt — es kommt in feinen Krystallnadeln heraus — zeigt beim Alkalisch- resp. Sauer machen dieselben Farbumschläge wie das einfache Helianthin.

II. Dimethyl-(*p*)-*o*-xylidin.

Das Dimethyl-(*p*)-*o*-xylidin stellten wir zuerst aus reinem Kahlbaumschen (*p*)-*o*-Xylidin nach dem Verfahren von Menton ²⁾ dar. Wir fanden dann, daß man es wohlfeiler gewinnen kann, wenn man reines *o*-Xylol nach Nölting und Forel ³⁾ nitriert, das Gemisch der

¹⁾ B. 45, 2977 [1912].

²⁾ A. 263, 316 [1891]. ³⁾ B. 18, 2663 [1885].

0.2184 g Sbst.: 0.0554 g Pt.

$C_{22}H_{36}O_2N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 25.32. Gef. Pt 25.36.

Das Jodmethylat bildet sich in der Kälte ziemlich langsam, sehr schnell auf dem Wasserbade. In Alkohol ist es nicht leicht löslich und **schmilzt** unter Aufschäumen bei 176°.

0.1320 g Sbst.: 0.0965 g AgJ.

$C_{12}H_{20}ONJ$. Ber. J 39.56. Gef. J 39.51.

III. Dimethyl-*p*-xylidin.

Das noch unbekanntes dimethylierte *p*-Xylidin läßt sich fast quantitativ aus *p*-Xylidin durch Methylieren mit Jodmethyl und wäßriger Sodalösung bereiten: die Menge der gleichzeitig gebildeten quartären Verbindung ist, wenn man 3 Mol. Jodmethyl anwendet, selbst bei 5-stündigem Kochen nur eine sehr geringe. Die sekundäre Base entsteht, wie das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid beweist, unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarer Menge. Das Reaktionsprodukt siedet unter 26 mm bei 103–105°, unter gewöhnlichem Druck bei 204°:

0.1052 g Sbst.: 0.3105 g CO_2 , 0.0976 g H_2O .

$C_{10}H_{15}N$. Ber. C 80.49, H 10.38,

Gef. » 80.47, » 10.14,

liefert ein aus Alkohol in schönen, orangeroten Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 158°, ein auch in heißem Wasser kaum lösliches Platinsalz (Schmp. 196°),

0.1377 g Sbst.: 0.0397 g Pt,

$C_{20}H_{32}N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 28.68. Gef. Pt 28.83,

und ein in Alkohol leicht lösliches Jodmethylat, das sich bei 202° verflüchtigt.

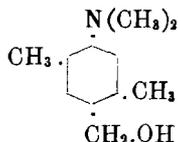
0.1137 g Sbst.: 0.0914 g AgJ.

$C_{11}H_{18}NJ$. Ber. J 43.64. Gef. J 43.44.

Die Bildung dieses Jodmethylats erfolgt bedeutend langsamer, als bei der isomeren vicinalen Base: bei Zimmertemperatur setzen sich in 120 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl nur 8% Dimethylxylidin um. Auch dem Formaldehyd gegenüber bedingt das Verlegen der einen *meta*-ständigen Methylgruppe auf die entgegengesetzte Seite des Benzolringes eine bedeutende Depression in der Geschwindigkeit der Umsetzung. Fraktioniert man das in der oben beschriebenen Weise 100 Stunden lang erwärmte Produkt, so gehen fast $\frac{4}{5}$ unter 20 mm um 100° herum als unverändertes Ausgangsamin über, dann steigt die Temperatur sehr schnell, und die übrigen 20% verflüchtigen sich, kaum einen Rückstand hinterlassend, bei 168–170°.

0.1977 g Sbst.: 0.5334 g CO₂, 0.1701 g H₂O.
 C₁₁H₁₇ON. Ber. C 73.74, H 9.49.
 Gef. » 73.58, » 9.56.

Der 4-Dimethylamino-2.5-dimethyl-benzylalkohol,



stellt eine sehr zähe, hellgelb gefärbte, geruchlose Flüssigkeit dar liefert ein in Alkohol schwer lösliches, gelbrotes Pikrat vom Schmp. 114°, ein ebenfalls in Alkohol schwer lösliches Jodmethylat vom Schmp. 180°, und ein Platinsalz, das sich genau wie beim isomeren, oben beschriebenen Alkohol, aus dem *o*-Xylidin erst nach einigen Augenblicken in wäßriger Lösung abscheidet, rotgelb gefärbt ist, bei 185° schwärzt und bei 188° schmilzt.

0.1668 g Sbst.: 0.0420 g Pt.
 C₂₂H₃₆O₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 25.39. Gef. Pt 25.18.

Die Malachitgrün-Färbung läßt sich beim Dimethyl-*p*-xylidin unter denselben Bedingungen wie beim (*p*)-*o*-Dimethylxylidin gut wahrnehmen.

IV. *o*- und *m*-Dimethylamino-hydrinden.

Als Ausgangspunkt für die Synthese der basischen Hydrinden-derivate diente uns das Hydrinden. Im Jahre 1906 hat Gattermann¹⁾ gelegentlich der Synthese des Hydrinden-aldehyds die alte Krämer-Spilkersche Vorschrift für die Reduktion des Indens mit Natrium und wäßrigem Alkohol wesentlich verbessert und konnte eine Ausbeute von 60 % der Theorie erzielen. Wir fanden²⁾, daß man noch bequemer und schneller zum Ziele kommt, wenn man das Inden in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumchlorür mit Wasserstoff behandelt: der Kohlenwasserstoff verschluckt das Gas erst sehr langsam, dann schneller und nach etwa halb- bis dreiviertelstündigem Schütteln wächst die Absorptionsfähigkeit so, daß man in einem Tag die für 1 kg nötigen fast 200 l Wasserstoff bequem hineinpressen kann. Man fällt mit Wasser, flockt das Palladium aus, nimmt mit Äther auf, zerstört das nur in geringer Menge vorhandene Inden in der üblichen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure und treibt das Hydrinden mit Wasserdampf über. Es erweist sich als ganz rein und entsteht (unsere Versuche beziehen sich auf ein Inden

¹⁾ A. 347, 382 [1906].

²⁾ Unter Mitwirkung von Hrn. E. f.oth

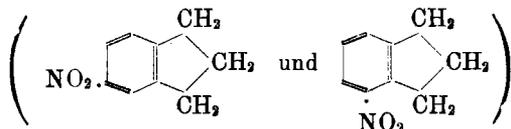
aus der Fabrik der Gesellschaft für Teerfabrikation in Duisburg-Meiderich) in einer Ausbeute bis zu 80 %.

Wird Hydrinden bei -5° tropfenweise mit einem Gemisch der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure (68° Bè) und der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure (41° Bè) versetzt und das dunkle Öl nach dem Ausschütteln mit Sodalösung mit Wasserdampf destilliert, so verflüchtigt sich, während höher nitrierte Produkte zurückbleiben, unverändertes Hydrinden und ein ziemlich leicht flüchtiges Nitrierungsprodukt, das in nahezu 40 % Ausbeute entsteht, unter 23 mm bei $162-164^{\circ}$ siedet und durch Fraktionierung leicht vom unveränderten Kohlenwasserstoff (Sdp. 178° bei gewöhnlichem Druck) und den in geringer Menge mit übergehenden, höher siedenden Umwandlungsprodukten getrennt werden kann. Das Produkt, das gelb gefärbt ist und angenehm süßlich riecht, besitzt die Zusammensetzung des Mononitro-hydrindens,

0.3107 g Sbst.: 23.2 ccm N (22° , 754 mm),

$C_9H_9O_2N$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.4,

und erweist sich, wie man auf Grund der analogen Verhältnisse beim *o*-Xylol mit ziemlicher Sicherheit voraussehen konnte, als ein Gemisch von viel *m*- und wenig *o*-Nitro-hydrinden:



Oxydiert man es mit einer zur völligen Zerstörung der Trimethylenkette des Hydrindenringes ausreichenden Menge Permanganat in 5-prozentiger, wäßriger Lösung, dampft das Filtrat von Mangandioxyd ein, säuert an und zieht mit Äther aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers ein schnell erstarrender Rückstand, der im wesentlichen aus der 4-Nitrophthalsäure besteht, aber noch die isomere 3-Nitrophthalsäure enthält: der Schmelzpunkt liegt unscharf bei $145-150^{\circ}$, statt bei 161° .

Reduziert man das Nitroprodukt in der üblichen Weise mit Eisenpulver und Essigsäure, so erhält man eine primäre Base $C_9H_9.NH_2$ vom Sdp. $136-138^{\circ}$ unter 19 mm,

0.3215 g Sbst.: 30.7 ccm N (17° , 741 mm),

$C_9H_{11}N$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.82,

die, wie die folgende Untersuchung zeigte, zu etwa 90 % aus dem *m*- und zu 10 % aus dem *o*-Amino-hydrinden besteht und infolgedessen trotz des einheitlichen Siedepunktes unscharf schmelzende Derivate liefert. Nur ein Derivat macht hiervon eine Ausnahme, nämlich der mit Schwefelkohlenstoff entstehende Dihydrindyl-thio-

harnstoff. In früheren Arbeiten¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß, während nicht *ortho*-substituierte aromatische Amine beim Durchschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsuperoxyd meist schnell in die symmetrischen disubstituierten Thioharnstoffe verwandelt werden, die Reaktion bei *ortho*-substituierten Aminen länger zu dauern pflegt. Schüttelt man nun das Gemisch der zwei Amino-hydrindene mit Schwefelkohlenstoff ($\frac{1}{2}$ Mol) und einer 3-prozentigen Lösung von Hydroperoxyd ($\frac{1}{2}$ Mol), so findet sofort Erwärmung und die Bildung eines sehr dicken, gelben Öls statt, das nur ganz langsam erstarrt. Zerreibt man es, ohne das Erstarren abzuwarten, mit wenig kaltem Alkohol, so wird es fest. Man saugt ab, löst in heißem Alkohol, filtriert vom Schwefel ab, setzt Petroläther zu und läßt langsam kristallisieren. Die sich abscheidende weiße Krystallmasse besitzt — und zwar gilt das für die ersten und für die letzten Anteile — den scharfen Schmp. 118° und stellt wohl zweifellos den reinen Thioharnstoff der *meta*-Base dar.

0.1498 g Sbst.: 12.0 ccm N (20.5° , 750 mm).

$C_{19}H_{20}N_2S$. Ber. N 9.09. Gef. N 9.0.

Eine verhältnismäßig leichte Trennung des *m*- und *o*-Amino-hydrindens gelingt auf dem Wege der Methylierung.

Erwärmt man das Gemisch mit 3 Mol. Jodmethyl und 10-prozentiger Sodalösung auf dem Wasserbade, so verschwindet der allergrößte Teil der Base und des Jodmethyls nach $\frac{3}{4}$ Stunden; von da ab vermindert sich die Menge des in Wasser ungelöst bleibenden Öls nicht merklich. Man kühlt ab, wobei eine reichliche Krystallisation erfolgt, saugt scharf ab und wäscht die Krystallmasse (A) mit Äther aus, den man dann mit dem durch Öl getriebenen, wäßrigen Filtrat vereinigt. Man schüttelt gut mit Äther durch, entzieht dem Äther die darin gelöste Base mit verdünnter Säure, setzt sie wieder mit Alkali in Freiheit und fraktioniert.

Unter 20 mm geht konstant bei 130 — 131° in einer fast 10% des Ausgangsamins entsprechenden Ausbeute ein fast farbloses, basisch, aber nicht unangenehm riechendes Öl über, das die Zusammensetzung eines Dimethylamino-hydrindens besitzt,

0.1274 g Sbst.: 0.3818 g CO_2 , 0.1076 g H_2O ,

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.92, H 9.38,

Gef. » 81,73, » 9.45,

völlig konstant schmelzende Derivate liefert und als reines *o*-Dimethylamino-hydrinden angesehen werden kann: eine Beimengung

¹⁾ B. 33, 2726. [1900]; 39, 4869 [1906].

der entsprechenden Derivate der weiter unten beschriebenen *meta*-Verbindung ruft bedeutende Schmelzpunktsdepressionen bei seinen Derivaten hervor.

Das Pikrat fällt in Äther als bald erstarrendes Öl aus, löst sich schwer in Alkohol und krystallisiert daraus in hellgelben Krystallen vom Schmp. 147°.

Das Platinsalz, das zuerst auch als Öl ausfällt, aber bald erstarrt, ist sehr hell gefärbt und schmilzt bei 185—186°.

0.1932 g Sbst.: 0.0515 g Pt.

$C_{22}H_{32}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.66.

Das Jodmethylat bildet sich beim längeren Stehen der Komponenten ohne Selbsterwärmung und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 202°.

0.1377 g Sbst.: 0.1070 g AgJ.

$C_{12}H_{18}NJ$. Ber. J 41.91. Gef. J 41.99.

Mit Benzaldehyd und Chlorzink 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, zeigt die Base wie die in den Abschnitten I, II und III beschriebenen Verbindungen auf Zusatz von Chloranil eine deutliche Grünfärbung.

Die von der ätherischen Lösung des *o*-Dimethylamino-hydrindens getrennte sodaalkalische Flüssigkeit scheidet auf Zusatz konzentrierter Natronlauge noch in geringer Menge das krystallisierte, quartäre Jodmethylat ab, dessen Gesamtmenge so auf fast 90 % der Ausgangsbasis gebracht werden kann. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 188—189° und stellt das fast absolut reine, erschöpfend methylierte *m*-Amino-hydrinden dar. Denn wenn man es durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum auf ca. 180° zerlegt, das durch kleine Mengen Jodmethylat getrübte Destillat in Äther aufnimmt und fraktioniert, dann erhält man neben wenigen Tropfen Vorlauf eine unter 18 mm konstant bei 136—138° siedende Base, die sich der Analyse nach als das Isomere des *o*-Dimethylamino-hydrindens erweist und von diesem verschieden, aber sehr schmelzende Derivate liefert, die beim Vermischen mit den entsprechenden *ortho*-Derivaten sehr deutliche Schmelzpunktsdepressionen zeigen.

0.1518 g Sbst.: 0.4559 g CO_2 , 0.1282 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.92, H 9.38.

Gef. » 81.91, » 9.45.

Das Pikrat fällt in Äther sofort fest aus, ist rotgelb gefärbt, in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 160—161° (Mischprobe mit der *ortho*-Verbindung bei 120—130°).

Das Platinsalz, das sich auch sofort fest abscheidet und rotgelb gefärbt ist, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich und zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 170—175° (Mischprobe mit der *ortho*-Verbindung bei 164—168°).

0.1249 g Sbst.: 0.0893 g AgJ.

$C_{13}H_{20}NOJ$. Ber. J 38.14. Gef. J 38.44.

Was endlich das Verhalten gegen Benzaldehyd betrifft, so ist die Intensität der Grünfärbung, die man beim *m*-Dimethylamino-hydrinden und dem Dimethyl-*p*-toluidin beobachtet, wenn man beide Basen gleich lange mit denselben Mengen Aldehyd und Chlorzink im Wasserbade erwärmt und dann mit alkoholischem Chloranil versetzt, ziemlich dieselbe.

Breslau, Anfang November 1917.

30. L. Spiegel: Über die direkte Umwandlung von Nitrilen in Ester. Nach Versuchen von H. Szydłowsky¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 26. November 1917.)

Die direkte Überführung von Nitrilen in die Ester der zugehörigen Säuren kann für bestimmte Verbindungen recht zweckmäßig erscheinen. Eine solche, wenn auch in zwei Phasen verlaufend, ist die Darstellung der Imidoäther und deren Zerlegung mittels Wassers nach Pinner²⁾. Noch einfacher sollte eine direkte Alkoholyse der Nitrile sein. Daß diese in Gegenwart von Säure, Salzsäure oder besser noch Schwefelsäure, stattfindet, ist bereits 1876 von Beckurts und Otto³⁾ mitgeteilt worden. Sie haben in dieser Weise aus Acetonitril, Propionitril und Benzonitril die entsprechenden Ester gewonnen. Näheres über die Bedingungen der Reaktion ist in der kurzen Mitteilung nicht enthalten, sollte vielmehr an anderem Orte veröffentlicht werden. Dies ist indessen, wie mir Hr. Geheimrat Beckurts auf meine Anfrage bestätigte, nicht geschehen. Er hat die Liebenswürdigkeit gehabt, in seinem Schreiben hinzuzufügen:

»Aus Aceto-, Propionitril usw. lassen sich Ester leicht gewinnen durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (konz.) und dem doppelten Volumen Weingeist. Doch bemerke ich, daß später in meinem Laboratorium Nitrile (namentlich solche komplizierterer Zusammensetzung) dargestellt und untersucht sind, deren Überführung in Ester auf diesem Wege nicht möglich war.«

¹⁾ Vgl. Dissertation, Berlin 1916. Die Versuche wurden bereits 1910—1913 ausgeführt.

²⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.

³⁾ B. 9, 1590 [1876].