

202—204°, sondern erst bei 205—207°, also entsprechend der Hexen-(5)-carbonsäure-(1),  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.[\text{CH}_2]_3.\text{CO}_2\text{H}$ , die bereits von Fichter und Langguth<sup>1)</sup> dargestellt worden ist. Daß wir es in unserer Verbindung tatsächlich mit dieser Säure zu tun haben, ergaben zwei an Proben verschiedener Darstellung durchgeführte Oxydationsversuche: es konnte beim Behandeln mit Permanganat nur Bernsteinsäure gefaßt werden. Das läßt keinen Zweifel darüber, daß die Doppelbindung sich zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom befindet, das Tribromid demnach  $\alpha, \gamma, \delta$ -Tribrompentan ist.

An einer kleinen Menge 1.6-Dibrom-hexan,  $\text{Br}.[\text{CH}_2]_6.\text{Br}$ , das uns noch von früher her zur Verfügung stand, überzeugten wir uns, daß die Reaktion hier in analoger Weise wie beim Dibrompentan verläuft, konnten aber das erhaltene Tribromid, das bei läufig eine unter 13 mm bei 130—135° siedende Flüssigkeit darstellt, noch nicht dahin charakterisieren, ob es 1.5.6- oder, wie man nach der Analogie eher erwarten kann, 1.4.5-Tribrom-hexan ist.

Auf das leichter als das 1.6-Dibrom-hexan zugängliche 1.7-Dibrom-heptan,  $\text{Br}.[\text{CH}_2]_7.\text{Br}$ , konnten wir fürs erste, da der Piperidin-Mangel der Herstellung größerer Mengen von Dibrom-pentan und Pimelinsäurenitril,  $\text{CN}.[\text{CH}_2]_5.\text{CN}$ , hindernd im Wege steht, die Versuche noch nicht ausdehnen, werden sie aber so bald wie möglich in dieser Richtung ergänzen. Wir glauben, daß sich für die aliphatische Chemie in den neuen Tribromiden ein für die Bearbeitung recht lohnendes Gebiet erschließt.

**190. Julius v. Braun und Georg Kirschbaum:  
Halogen-alkylierte, aromatische Amine (IV. Mitteilung).**

[Aus dem Chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1919, vorgetragen von J. v. Braun in der Sitzung vom 12. Mai.)

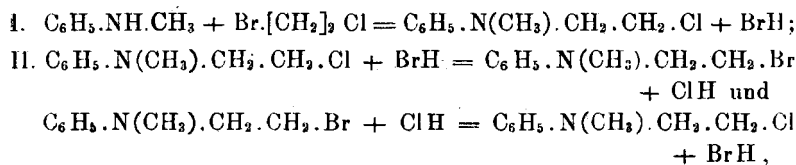
Versuche, aus *N*-Methyl-anilin oder analogen sekundären aromatischen Basen und überschüssigem Trimethylenbromid in ähnlicher Weise zum  $\gamma$ -Brompropyl-methylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$ , zu gelangen, wie dies so glatt bei der Synthese von  $\beta$ -Bromäthyl-methylanilin aus Methylanilin und Äthylenbromid gelingt<sup>2)</sup>, hatten wir schon in verschiedenen Anläufen in Angriff genommen, konnten aber lange Zeit unser Ziel nicht erreichen. Nach

<sup>1)</sup> B. 30, 2052 [1897].

<sup>2)</sup> B. 50, 1637 [1917].

dem Erwärmen von Methylanilin mit überschüssigem Trimethylenbromid (1.5—3 Mol) erhält man zwar, wenn man verdünnte Säure zusetzt, unverbrauchtes Bromid durch Ausäthern entfernt und zur sauren Lösung Alkali zufügt, ein stark bromhaltiges, ätherlösliches Amin, in dem zweifellos das gesuchte Brompropyl-methylanilin mit enthalten ist; bei einem Versuch, es durch Destillation herauszuarbeiten, mußten wir aber, selbst als wir bis zum Vakuum der Quecksilberpumpe heruntergingen, immer wieder feststellen, daß bei höherer Temperatur eine Änderung vor sich geht, die sehr schnell zur Bildung einer ätherunlöslichen, dunklen Masse führt und nicht einmal spurenweise das Amin zu fassen gestattet. Es war uns natürlich klar, daß diese Veränderung im wesentlichen wohl auf die zwischen Brompropyl-methylanilin und noch unverbrauchtem Methylanilin sich abspielende Reaktion zurückzuführen sei, aber eine einfache Entfernung des störenden Methylanilins ließ sich nicht bewerkstelligen. Erst ein kleiner und dazu noch negativ ausgefallener Versuch in der  $\beta$ -Halogenäthyl-Reihe wies uns den Weg, auf dem es uns schließlich gelang, überraschend leicht zum Ziel zu kommen.

Äthylenchlorobromid,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{Br}$ , und Methyl-anilin liefern, wie in der II. Mitteilung gezeigt wurde<sup>1)</sup>, als Reaktionsprodukt ein Gemisch von  $\beta$ -Chloräthyl-methylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , und  $\beta$ -Bromäthyl-methylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ . In Ermangelung einer anderen Erklärung wurde seinerzeit diese Erscheinung so gedeutet, daß wohl dem Äthylenchlorobromid gegenüber die Geschwindigkeit, mit der das sekundäre H-Atom am Stickstoff sich mit dem Chlor umsetzt, nicht viel geringer als seine Umsetzungsgeschwindigkeit mit dem Brom sei. Diese Deutung erwies sich aber als falsch; denn als wir der Vollständigkeit halber auch das Äthylenchlorid in den Kreis der Untersuchung zogen, zeigte sich, daß es unter den Bedingungen, unter denen sich Äthylenbromid und Äthylenchlorobromid glatt umsetzen, auch nicht spurenweise eine Reaktion eingeht. Dann ist aber für den Verlauf der Chlorobromid-Umsetzung nur die folgende Deutung möglich:



d. h. das endständige Halogenatom wird offenbar besonders leicht durch ein anderes Halogenatom bei Einwirkung der entsprechenden Halogen-

<sup>1)</sup> B. 51, 273 [1918].

wasserstoffsäure verdrängt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, konnte ohne weiteres bewiesen werden:  $\beta$ -Bromäthyl-methylanilin konnten wir durch Erwärmen mit wäßriger Salzsäure leicht in die Chlorverbindung verwandeln, diese quantitativ wieder in die Bromverbindung zurückführen und ähnlich auch mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure das Jodprodukt fassen. Bei der Untersuchung des Chloräthyl-methylanilins zeigte sich nun, was mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten war, daß es an sich viel haltbarer als das Bromprodukt ist und auch mit Methylanilin außerordentlich viel träger reagiert, und damit war mit einem Schlage die Darstellungsmöglichkeit für das Propyl-Homologe gegeben. Wird in dem basischen Umsetzungsprodukt von Trimethylenbromid und Methylanilin, ohne daß man es destilliert, mit Hilfe von Salzsäure das Brom durch Chlor ersetzt, so läßt sich nunmehr die gechlorte Base ohne störende Alkylierungserscheinungen glatt herausfraktionieren. Hat man sie aber einmal rein und vor allem frei von Methylanilin und ersetzt wieder das Chlor durch Brom, so ist auch das lang gesuchte Brompropyl-methylanilin zu fassen.

Für Versuche synthetischer Art, die sich bei der Brompropylbase in gleichem Umfang wie bei der Äthylbase bieten, wird man übrigens auf die Rückwärtssubstitution durch Brom wohl allgemein verzichten können: denn wie wir in orientierender Weise zunächst für die Äthylreihe feststellten, sind die gechlorten Basen für sehr viele Zwecke genügend reaktionsfähig, um als Ausgangsmaterial für Synthesen zu dienen.

Von dem Verhalten der  $\gamma$ -halogenierten Basen möge hier einstweilen nur Folgendes hervorgehoben werden: Während  $\beta$ -Bromäthyl-methylanilin mit Aluminiumchlorid leicht einen Ringschluß zum *N*-Methyl-dihydroindol erleidet, bleibt bei der  $\gamma$ -Verbindung die Reaktion ganz aus. Das ist deshalb von allgemeinerem Interesse, weil es zeigt, daß unter gleichartigen Bedingungen die Tendenz zur Bildung des 5-gliedrigen Indolringes viel größer als zur Bildung des 6-gliedrigen Chinolinringes ist, d. h. daß die in der monocyclischen Reihe (beim Pyrrolidin und Piperidin) gut bekannten Verhältnisse auch in der bicyclischen Reihe zu Tage treten. Eine Feststellung dieser Tatsache war bis jetzt nicht möglich, weil es an genau vergleichbaren Bildungsmöglichkeiten der beiden Ringsysteme noch ganz fehlte.

*N*- $\beta$ -Chloräthyl-*N*-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.Cl$ .

Erwärmt man  $\beta$ -Bromäthyl-methylanilin mit etwa dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade und fraktioniert die in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base, so

verflüchtigt sie sich bei einer ca. 10° tieferen Temperatur als das Ausgangsprodukt, nämlich fast der ganzen Menge nach bei 134° unter 13 mm und erweist sich als ganz reines Chlorprodukt.

0.1907 g Sbst.: 0.4443 g CO<sub>2</sub>, 0.1304 g H<sub>2</sub>O, 0.0395 g Cl.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NCl. Ber. C 63.71, H 7.08, Cl 20.94.

Gef. » 63.54, » 7.65, » 20.71.

Die neue Verbindung ist, frisch destilliert, ganz schwach gelb gefärbt; beim Stehen vertieft sich die Farbe, ohne daß eine größere Zersetzung eintritt. Mit ätherischer Pikrinsäure erhält man zunächst eine rotgelbe Lösung, aus der sich allmählich das Pikrat als gelbe Krystallmasse abscheidet. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 107°.

Beim Stehen mit Jodmethyl trübt sich die Base allmählich und scheidet das Jodmethylat als dickes, beim Zerreiben mit Äther fest werdendes Öl ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 125°.

Gut krystallisiert läßt sich — wie bei der Brombase — die Nitrosoverbindung, NO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl, erhalten. Das in der üblichen Weise durch Nitrosieren in salzsaurer Lösung und mehrstündiges Stehenlassen in Eis erhaltene Chlorhydrat wird scharf abgesaugt, mit Wasser und Äther überschichtet, mit Natriumbicarbonat zersetzt und die freie Nitrosoverbindung mit Äther ausgeschüttelt. Sie hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers in fester Form und wird vollends durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther gereinigt. Smaragdgrüne Blättchen vom Schmp. 69°.

0.1262 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. N 14.10. Gef. N 14.30.

Oxydiert man die Nitrosoverbindung in schwefelsaurer Lösung in der bekannten Weise mit Permanganat, von dem man am besten die gleiche Gewichtsmenge (zweieinhalbfacher Überschuß) anwendet, so scheidet sich das *N*-β-Chloräthyl-*N*-methyl-*p*-nitranilin, Cl.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>, als feiner, dunkler Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol in ein feinkrystallinisches, grünlich-braunes Krystallpulver vom Schmp. 90° übergeht. Durch Nitrieren der Chlorbase konnten wir das Produkt in reiner Form nicht fassen.

0.1050 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. N 13.05. Gef. N 13.43.

Die Reduktion der *p*-Nitrosoverbindung mit Zinnchlorür liefert die *p*-Aminoverbindung, Cl.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>, die, wie in der Bromreihe, ein auch bei längerem Stehen nicht erstarrendes

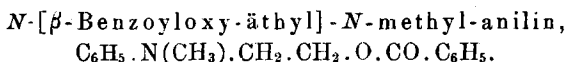
Öl darstellt und in ihren Farbenreaktionen keinen Unterschied gegenüber dem *asymm.* Dimethyl-*p*-phenylendiamin zeigt. Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid liefert sie die Acetylverbindung,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , die fest ist, sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Äther löst und aus Alkohol-Äther farblos vom Schmp.  $131^\circ$  gewonnen werden kann.

0.0816 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $21^\circ$ , 746 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}$ . Ber. N 12.36. Gef. N 12.53.

Zur Darstellung des Chloräthyl-methylanilins ist eine Isolierung des Bromäthyl-methylanilins nicht nötig. Viel bequemer und mit einer gegenüber dem Bromprodukt günstigeren Ausbeute erhielt man es, wenn man das Produkt der Reaktion zwischen Methylanilin und Äthylenbromid schwach sauer macht, das in Überschuß vorhandene Äthylenbromid ausäthert, die basischen Produkte aus der sauren Lösung mit Alkali in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt, den Äther verjagt, den Rückstand mehrere Stunden mit etwa 2 Tln. konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wieder alkalisch macht und das abgeschiedene Basengemenge fraktioniert. Die Destillation verläuft, da die Veränderlichkeit der Chlorbase eine viel geringere als die der Brombase ist, und namentlich da sie im Gegensatz zur Brombase kaum merklich mit noch vorhandenem Methylanilin reagiert, sehr viel glatter und läßt sich völlig bequem im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durchführen, ohne daß Gasentwicklung und Druckerhöhung eintritt: Bei ca. 10 mm destilliert um  $90^\circ$  herum mit einem kleinen Nachlauf bis gegen  $110^\circ$  das Methylanilin, bei  $130$ – $140^\circ$  die Hauptmenge der Chlorbase, bei  $230$ – $233^\circ$  das Diphenyl-dimethyl-äthylendiamin. Daß zwischen Methylanilin und Äthylenchlorid bei der Temperatur des Wasserbades keine Reaktion eintritt und Chloräthyl-methylanilin auf diesem Wege nicht gewonnen werden kann, wurde schon in der Einleitung erwähnt.

Die Reaktionsfähigkeit des Halogens ist im Chloräthyl-methylanilin naturgemäß eine geringere als in dem Bromprodukt, für eine Reihe synthetischer Umsetzungen läßt sich die Base indessen recht bequem verwenden.



Wird das Chloramin mit trockenem, benzoesaurem Natrium (anderthalbfache Gewichtsmenge) vermischt und im Ölbad auf  $150^\circ$  erwärmt, so erhält man bald eine zähe, ziemlich homogene Masse. Sobald eine Probe sich als halogenfrei erweist (nach 2–3 Stdn.), setzt

man Wasser zu, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet über Chlorcalcium, verdampft den größten Teil des Äthers und läßt den Rest an einem kühlen Orte verdunsten. Die in der Überschrift genannte Verbindung scheidet sich dann — am besten durch Einimpfen eines durch starke Abkühlung gewonnenen Kryställchens — als farblose Krystallmasse ab, die nach dem Abpressen auf Ton bei 48–49° schmilzt und sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst.

0.1131 g Sbst.: 0.3106 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 75.29, H 6.67.

Gef. » 74.90, » 7.18.

Das Chlorhydrat und das Jodmethylat sind ölig, schön krystallisiert erhält man dagegen das Pikrat, das bei 164° schmilzt.

[β-(Phenyl-methyl-amino)-äthyl]-[malonsäure-äthylester],  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Malonester (1.5 Mol.) und Natriumäthylat (1.5 Mol.) wird in der Chlorbase leicht das Halogen gegen den Rest — CH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ausgetauscht. Wenn — nach etwa 5-stündigem Kochen auf dem Wasserbade — die Kochsalz-Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird die Reaktionsmasse in der üblichen Weise aufgearbeitet und das ölige Produkt zweckmäßig im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert. Nach einem aus Malonester, Spuren Chlorbase und, wie es scheint, der Base C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bestehenden Vorlauf (70–120°) steigt die Temperatur schnell, und um 190° destilliert die in der Überschrift genannte Verbindung als dickes, fast farbloses, geruchloses Öl.

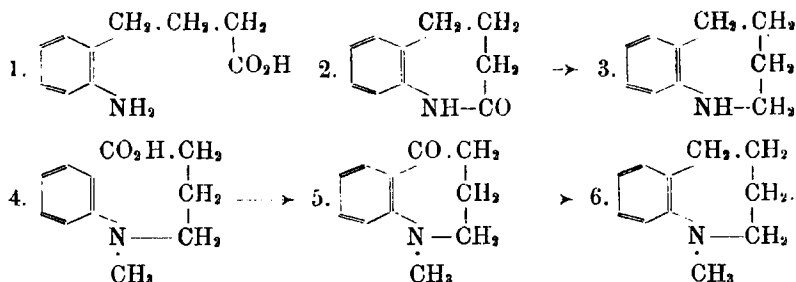
0.1148 g Sbst.: 0.2758 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 65.53, H 7.85.

Gef. » 65.52, » 8.16.

Nachdem von dem einen von uns vor mehreren Jahren die leichte Bildung und Beständigkeit des Homo-hydrocarbostyrls (2) und Homo-tetrahydrochinolins (3) gefunden worden ist<sup>1)</sup>, hoffen wir, daß es uns gelingen wird, die dem substituierten Malonester entsprechende γ-[Phenyl-methyl-amino]-buttersäure (4) zum cyclischen Produkt (5) zu anhydrieren und so einen neuen Zugang zur Homo-tetrahydrochinolin-Reihe (6) zu schaffen.

<sup>1)</sup> B. 45, 3376 [1912].



*N*- $\beta$ -Bromäthyl-*N*-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.Br$ , kann quantitativ aus der Chlorbase gewonnen werden, wenn man sie in konzentrierter Bromwasserstoffsäure (zweifache Gewichtsmenge) löst und mehrere Stunden auf dem Wasserbad digeriert. — Ebenso glatt erfolgt bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure die Bildung von

*N*- $\beta$ -Jodäthyl-*N*-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.J$ .

Die zunächst klare Lösung scheidet allmählich ein dickes Öl ab, welches beim Erkalten erstarrt und das in Wasser sehr schwer lösliche Jodhydrat der Jodbase darstellt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder aus Alkohol-Äther bei  $139^\circ$ :

0.1061 g Subst.: 0.1090 g  $CO_2$ , 0.0352 g  $H_2O$ ,

$C_9H_{13}NJ_2$ . Ber. C 27.78, H 3.34,

Gef. » 28.01, » 3.71,

und liefert beim Versetzen mit Alkali, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des Äthers die freie Jodbase in fester Form als farblose, bei  $43-44^\circ$  schmelzende Krystallmasse.

0.1008 g Subst.: 0.1537 g  $CO_2$ , 0.0450 g  $H_2O$ , 0.0492 g J.

$C_9H_{12}NJ$ . Ber. C 41.41, H 4.60, J 48.62.

Gef. » 41.58, » 4.99, » 48.81.

Das Jodäthyl-methylanilin — wohl das erste, in der Literatur bis jetzt beschriebene, jodalkylierte Amin — siedet im Vakuum gleich der Brombase ohne jede Zersetzung (bei  $140^\circ$  unter 11 mm), zersetzt sich aber beim Stehen schneller unter Dunkelfärbung als das Bromprodukt. Sein in Alkohol schwer lösliches Pikrat scheidet sich mit ätherischer Pikrinsäure nicht sofort, sondern allmählich in schönen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp.  $133^\circ$  ab.

*N*- $\gamma$ -Chlorpropyl-*N*-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_3.Cl$ .

Wenn man das basische Umsetzungsprodukt von Methylanilin mit überschüssigem Trimethylenbromid (ca. 3 Mol.), das sich weder

im Vakuum der Wasserstrahlpumpe<sup>1)</sup>, noch im Quecksilberpumpen-Vakuum ohne tiefgreifende Zersetzung destillieren läßt, nach Entfernung des unverbrauchten Trimethylenbromids mit ca. 2 Gew.-Teilen konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, alkalisch macht, das abgeschiedene Öl in Äther aufnimmt, 2 bis 3 Stunden über Ätzkali trocknet und fraktioniert, so läßt sich die Destillation wie beim Chloräthyl-methylanilin, auch im Wasserstrahlpumpen-Vakuum ohne eine Spur von Zersetzungserscheinungen durchführen: unterhalb von 100° (13 mm) verflüchtigt sich das unveränderte Methylanilin, dann steigt die Temperatur schnell bis über 130°, bei 140—150° folgt das Chlorpropyl-methylanilin und nach einer sehr geringen Zwischenfraktion bei 235—240° das bereits in der Literatur<sup>2)</sup> beschriebene *N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dimethyl-trimethylen-diamin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ .

Beim nochmaligen Rektifizieren verflüchtigt sich die Chlorbase in einer fast 50 % vom Gewicht des angewandten Methylanilins betragenden Menge zwischen 140° und 144° als sehr hellgelb gefärbtes, beim Stehen dunkler werdendes Öl.

0.1172 g Sbst.: 0.2820 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O, 0.0224 g Cl.

$C_{10}H_{14}NCl$ . Ber. C 65.39, H 7.63, Cl 19.34.

Gef. » 65.62, » 8.16, » 19.11.

Die Derivate des Chlorpropyl-methylanilins zeigen im allgemeinen geringere Krystallisationsfreudigkeit als in der Chloräthylreihe. Das Platinsalz fällt zuerst als rotes Öl aus und verwandelt sich erst allmählich in einen Brei von feinen Kryställchen vom Schmp. 154—156°. Auch das Pikrat erhält man in Äther zunächst in öligor Form; es verwandelt sich langsam in eine Krystallmasse vom Schmp. 113°. Das Jodmethylat bildet sich langsam als dickes Öl, das beim Zerreiben mit Äther fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 107—108° schmilzt. Die Nitrosierung liefert, auch wenn sie sehr vorsichtig durchgeführt wird, die Nitrosoverbindung als dunkles Öl, das wir nicht zur Krystallisation bringen konnten.

Bringt man Chlorpropyl-methylanilin mit Natrium zusammen, so beginnt sehr bald die Bildung von Kochsalz. Behandelt man das Reaktionsprodukt, nachdem eine Probe sich als halogenfrei erwiesen hat, mit Wasserdampf, so bleibt, indem ein geringer flüchtiger Teil abdestilliert, im Rückstand das *N,N*-Diphenyl-*N,N*-dimethyl-hexamethylen-diamin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , das im Gegensatz zum Diphenyl-dimethyl-äthylendiamin und zum Diphenyl-dimethyl-tetramethylen-diamin<sup>3)</sup> keine Neigung zum Krystallisieren

<sup>1)</sup> Vergl. B. 50, 1651 [1917].    <sup>2)</sup> B. 40, 764 [1907].

<sup>3)</sup> B. 50, 1645 [1917].



zeigt. Wir haben es durch das in Alkohol kaum lösliche Pikrat charakterisiert, das nach vorhergehendem Erweichen bei 82° schmilzt.

0.0898 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{20}H_{28}N_2$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.10.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit alkoholischem Trimethylamin wird die Chlorbase in das quartäre Chlorid,  $C_6H_5.N(CH_2).CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.Cl$ , verwandelt, das durch Äther ölig gefällt wird und auch bei vielfachem Umlösen aus Alkohol-Äther nicht fest zu erhalten war. Das zugehörige Platinsalz fällt, und zwar in konzentrierter Lösung sofort, in verdünnter erst nach einigem Stehen, als feinkrystallinischer Niederschlag aus, der sich in heißem Wasser sehr wenig löst, von 200° an schwärzt und bei 211° schmilzt.

0.1500 g Sbst.: 0.0471 g Pt.

$C_{13}H_{24}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 31.65. Gef. Pt 31.40.

Besonders bemerkenswert in dem Verhalten des Chlorpropylmethylanilins gegenüber den Verhältnissen in der niederen homologen Reihe ist, wie schon einleitend bemerkt, seine Indifferenz gegen Aluminiumchlorid: erwärmt man es damit bei Gegenwart von Petroläther mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so geht zwar das Aluminiumchlorid in eine braune, zähe Masse (offenbar das Additionsprodukt an das Chloramin) über, beim Anarbeiten in der üblichen Weise erhält man aber das Ausgangsprodukt unverändert zurück.

*N*- $\gamma$ -Brompropyl-*N*-methyl-anilin,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.Br$ .

Ganz genau so, wie das Chloräthyl-methylanilin läßt sich die Chlorpropylverbindung in das auf direktem Wege nicht zugängliche gebromte Amin verwandeln. Beim Fraktionieren des Einwirkungsproduktes von Bromwasserstoffsäure wandten wir zuerst vorsichtshalber das Vakuum der Quecksilberpumpe an und fanden, daß die Siedetemperatur fast der gesamten Menge unter etwa 0.01 mm bei 117—121° liegt; auch im Vakuum der Wasserstrahlpumpe läßt sich aber die Destillation noch gut bewerkstelligen (Sdp. 150—155° unter 12 mm), wenn auch bereits eine ganz geringe Zersetzung durch einen geringfügigen Destillationsrückstand und das Ergebnis der Analyse angedeutet wird.

0.1075 g Sbst.: 0.0347 g Br.

$C_{10}H_{14}NBr$ . Ber. Br 35.09. Gef. Br 32.28.

Das Pikrat der gebromten Base krystallisiert aus Alkohol in schönen, schwefelgelben Krystallen vom Schmp. 94—95°. Das Jodmethylat erhält man als dickes, nicht krystallisierendes Öl. Das Platinsalz fällt anfangs zwar auch ölig aus, wird aber beim Stehen fest. Es ist schwer löslich in Wasser und schmilzt bei 132°.

0.1143 g Sbst.: 0.0268 g Pt.

$C_{20}H_{20}N_2Br_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 22.51. Gef. Pt 22.84.