

und war seiner Drehung entsprechend rein. Die Darstellung der aktiven Salze geschah wie früher genau beschrieben. 6 g Chlorhydrat des *l*-Alanins (aus dem mit Silberoxyd die Säure in Freiheit gesetzt wurde) lieferten 4.5 g Gemisch von rotem und violetter Kobalti-*l*-Alanin, aus dem 1.7 g rotes und 1.5 g violettes Salz in reinem Zustande isoliert werden konnten. Die neuen Isomeren stimmen mit denen aus *d*-Alanin vollständig überein.

0.1728 g rotes Salz (I): 0.0318 g Co. — 0.2072 g violettes Salz (II): 0.0376 g Co.  
Co(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>. Ber. Co 18.27. Gef. Co I 18.41, II 18.15.

Die Drehung wurde wie früher in 50-proz. Schwefelsäure bestimmt und betrug für die 0.02-mol. Lösung (0.626 g in 100 ccm) und 1 dcm ( $\lambda$  etwa 0.666  $\mu$ ): rotes Salz: +0.95°, violettes Salz -2.63°. Daraus berechnet sich die Molrotation ( $[M] = M \cdot [\alpha]_{100}$ ):

$[M]_{\text{rot}} = +475^{\circ}$  für rotes Salz,

$[M]_{\text{rot}} = -1315^{\circ}$  für violettes Salz.

Zum Vergleich wurden auch noch die Kobaltisalze des *d*-Alanins dargestellt, die Werte sind entsprechend -480° und +1330°, während früher<sup>26)</sup> für die Salze des *d*-Alanins -472° und +1330° gefunden wurde.

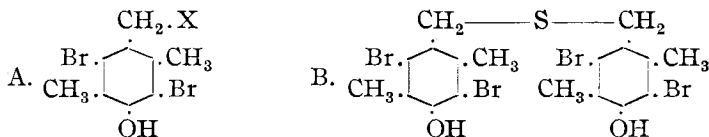
Für den äußerst gesättigten Charakter dieser Salze spricht u. a. die Tatsache, daß die Rotationen der Lösungen in 50-proz. Schwefelsäure, Wasser und in 10-proz. Ammoniak nur unwesentlich verschieden sind.

Die Beobachtung der Rotationen für rotes, grünes und blaues Licht wurde aus Mangel an einem lichtstarken Monochromator mit Hilfe der Landolt'schen Filter vorgenommen; die optischen Schwerpunkte sind etwa 0.666, 0.533 und 0.448  $\mu$ .

#### 438. K. v. Auwers und Ph. Bullmann: Über den Einfluß von Kern-Substituenten auf Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1926.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wies der eine von uns darauf hin, daß die Chemie der sogen. „Pseudo-phenole“ und ihrer Umwandlungsprodukte reiches Material für Studien über Valenz-Beanspruchung liefere; gleichzeitig wurde an einigen Beispielen gezeigt, daß Haftfestigkeit nicht als alleiniges Maß für Affinitäts-Verbrauch angesehen werden dürfe, da die übliche Verknüpfung beider Begriffe unter Umständen zu Widersprüchen führe. Unter anderem



wurde hervorgehoben, daß die große Reaktionsfähigkeit von Halogenen (X) in Verbindungen wie A darauf schließen lasse, daß die substituierte Phenylgruppe einen ungewöhnlich großen Teil der Affinität des Kohlenstoff-Atoms

<sup>26)</sup> Ley und Ficken, B. 50, 1136 [1917].

<sup>1)</sup> B. 57, 1051 [1924].

der betreffenden Seitenkette verbrauche, hiermit aber schwer zu vereinen sei, daß gerade diese Gruppe bei verschiedenen Reaktionen besonders leicht vom Benzol-Kern losgerissen werde.

In einzelnen Fällen läßt sich allerdings eine Erklärung dafür finden. Wenn z. B. ein Körper von der Form A, in dem  $X = Br$  ist, bei der Behandlung mit feuchtem Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur diese Seitenkette zu verlieren pflegt, so wird dies darauf beruhen, daß das reaktionsfähige Brom-Atom zunächst gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, und dann Oxydation zur Aldehyd- oder Carboxylgruppe erfolgt, deren Austritt weniger überraschend ist. Aber auf andere Fälle lassen sich derartige Erklärungen nicht anwenden, wie z. B. auf Substanzen, die an Stelle von Halogen einen basischen Rest enthalten.

Zum tieferen Eindringen in diese Verhältnisse war es erwünscht, wenn möglich zahlenmäßige Beziehungen zwischen dem Verlaufe chemischer Umsetzungen der Pseudophenole und den für ihn maßgebenden Faktoren aufzufinden. Zunächst wandten wir uns den Verbindungen vom Typus A zu, in denen X der Rest einer organischen oder anorganischen Säure ist, und suchten festzustellen, wieweit die bereits früher ausgesprochene Vermutung zutrifft, das ein Zusammenhang bestehe zwischen der Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen gegen gewisse Agenzien und dem Dissoziationsvermögen der betreffenden Säuren. Leider haben technische Schwierigkeiten die Durchführung dieser Versuche verhindert. Nur 2 Beobachtungen, die bei dieser Gelegenheit gemacht wurden, mögen hier mitgeteilt werden.

Als man zu einer acetonischen Lösung des Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromids in der Kälte Kaliumsulfhydrat gab, fiel unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein Körper vom Schmp. 245–246° aus, der sich als das bereits bekannte<sup>2)</sup> Sulfid von der Formel B erwies. Ebenso wie bei früheren Versuchen war also aus 2 Molekülen des erwarteten Mercaptans sofort 1 Mol. Schwefelwasserstoff ausgetreten. Zwar geht auch der entsprechende Alkohol ungewöhnlich leicht in seinen Äther über, ist jedoch an sich eine ganz haltbare Verbindung, während jenes Mercaptan bis jetzt nicht dargestellt werden konnte. Dagegen lassen sich seine *O*-Äther ohne Schwierigkeit gewinnen und verhalten sich wie normale Thioalkohole, werden z. B. durch oxydierende Mittel leicht in Disulfide verwandelt<sup>3)</sup>. Freies Hydroxyl im Benzol-Kern beeinflußt also auch in diesem Falle die Reaktionsfähigkeit des *para*-ständigen Substituenten weit stärker als Alkoxye.

Versuche, durch Einleiten von Fluorwasserstoff in eine Lösung des Essigsäure-esters vom Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylalkohol das entsprechende Fluorid zu gewinnen, hatten keinen Erfolg, denn statt seiner entstand der Äther des genannten Alkohols. Das Ergebnis überraschte nicht, da Stefani<sup>4)</sup> aus Fluorsilber und dem dreifach gebromten Pseudocumenol gleichfalls nicht das Fluorderivat, sondern jenen Äther erhielt. Da nach Versuchen von Stefani in diesen Pseudophenolen die Festigkeit der Bindung des Halogens im Gegensatz zu sonstigen Erfahrungen vom Jod über Brom zum Chlor abnimmt, ist anzunehmen, daß Fluor noch loser gebunden ist und daher bei der leisesten, sich bietenden Gelegenheit austritt.

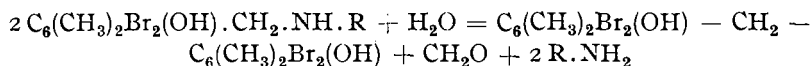
<sup>2)</sup> Auwers und Baum, B. **29**, 2346 [1896].

<sup>3)</sup> Auwers und Schumann, B. **34**, 4279 [1901].

<sup>4)</sup> B. **34**, 4288 [1901].

Eine zweite Versuchsreihe stellten wir mit den Substanzen an, die durch Kondensation von Pseudocumenol-tribromid mit aromatischen Basen entstehen. Ausgedehnte Versuche<sup>5)</sup> hatten ergeben, daß die Beständigkeit derartiger Verbindungen in allerweitem Umfang wechselt und von der Natur sowohl des betreffenden Pseudophenols wie der Base abhängt. Es sollte nun untersucht werden, ob bei den Abkömmlingen aromatischer Basen die Stellung der Substituenten im Benzol-Kern einen erkennbaren Einfluß auf das chemische Verhalten dieser Körper ausübe.

Die meisten der von uns untersuchten Basen sind bereits von Auwers und Dombrowski<sup>6)</sup> dargestellt worden<sup>7)</sup>; einige neue werden im experimentellen Teil beschrieben. Von den früher zur Spaltung solcher Produkte angewandten Methoden kam für unsere Zwecke nur die Einwirkung heißer Natronlauge in Frage. Nach einer Reihe von Vorversuchen entschieden wir uns für 5-proz. Natronlauge, da bei Anwendung einer Lauge von dieser Stärke die Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit der einzelnen Verbindungen am deutlichsten hervortraten. Man löste je 0.5 g der zu untersuchenden Verbindung in 5 ccm dieser Lauge, kochte 1 Stde. unter Rückfluß, kühlte ab, verdünnte mit dem 3—4-fachen Volumen Wasser und leitete Kohlendioxyd ein. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert, gut mit verd. Säure und Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Da die Spaltung in der Regel nach dem Schema:



verlief, bestanden die Produkte meist aus Gemischen von unverändertem Ausgangsmaterial und dem Diphenyl-methan-Derivat, jedoch war mitunter auch etwas *p*-Oxy-pseudocumylalkohol beigemischt. Man nahm in absol. Äther auf, fällte unverändertes Ausgangsmaterial durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als salzsaures Salz aus und brachte dieses nach dem Trocknen zur Wägung. Durch Eindunsten des Filtrates erhielt man das Diphenyl-methan-Derivat und etwa gebildeten Alkohol.


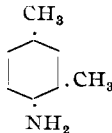
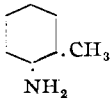
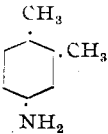
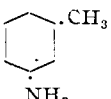
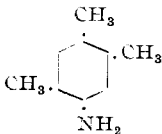
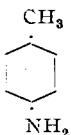
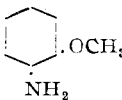
Wenn auch in den Fällen, in denen Kontrollversuche angestellt wurden, die gefundenen Werte meist befriedigend übereinstimmten, so kamen doch auch größere Abweichungen vor; hohen Ansprüchen an Zuverlässigkeit und Genauigkeit entspricht das Verfahren somit nicht. Es wäre erwünscht gewesen, den Grad der jeweiligen Zersetzung durch eine quantitative Bestimmung der abgespalteten organischen Base festzustellen, doch zeigte es sich, daß durch die zur Abtrennung dieser Basen erforderlichen Operationen neue, und zwar größere, Fehler verursacht wurden, und so sah man davon ab. Auf Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen wurde natürlich bei allen Versuchen geachtet; im übrigen legte man auf eine genaue Bestimmung des unzersetzten Ausgangsmaterials den Hauptwert.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse derjenigen Versuche, die uns vergleichbar erscheinen, wiedergegeben.

<sup>5)</sup> A. 344, 93 [1906].    <sup>6)</sup> A. 344 293 [1906].

<sup>7)</sup> Die Eigenschaften dieser Verbindungen fanden wir im allgemeinen in Übereinstimmung mit den Literatur-Angaben; nur wurden hier und da etwas abweichende Schmelzpunkte beobachtet. Beispielsweise schmilzt das *p*-Toluidin-Derivat in reinstem Zustand nicht bei 96—98°, sondern bei 99—100°.

Tabelle I.

Nr.	Derivat von	zersetzt in %	Nr.	Derivat von	zersetzt in %
1		28.6	5		81.2
2		I. 52.2 II. 55.1 53.7	6		40.4
3		I. 19.0 II. 19.2 19.1	7		I. 41.9 II. 40.6 41.3
4		I. 65.0 II. 67.8 66.4	8		I. 62.3 II. 56.0 59.2

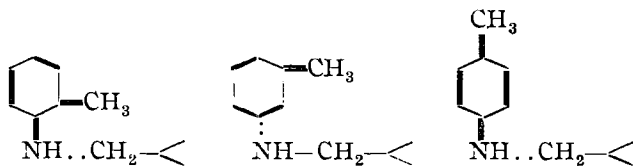
Ohne den Wert der vorstehenden Zahlen zu überschätzen, kann man ihnen entnehmen, daß *ortho*- und mehr noch *para*-ständiges Methyl die Zersetzlichkeit dieser Verbindungen erhöhen, während Methyl in *meta*-Stellung einen stabilisierenden Einfluß ausübt. Dies zeigt ein Blick auf die Derivate der 3 Toluidine; aber auch das Verhalten der mehrfach methylierten Verbindungen bestätigt diese Regel. Denn das Zusammenwirken zweier Methylene in *ortho*- und *para*-Stellung steigert die Zersetzlichkeit auf den höchsten Grad; bei gleichzeitiger Substitution in *meta*- und *para*- oder *ortho*-Stellung haben dagegen die Substanzen eine mittlere Beständigkeit. Daß Methoxyl in seiner Wirkung dem Methyl ähnelt, entspricht mannigfachen sonstigen Beobachtungen.

In die Tabelle nicht aufgenommen wurden Versuche, die mit *p*-Anisidin und *vic.* Chlor-*o*-toluidin ( $\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{Cl} = 1:2:3$ ) angestellt worden sind. Das Anisidin-Derivat besaß eine auffallend hohe Widerstandsfähigkeit, aber der Grund lag darin, daß dieses Kondensationsprodukt ein schwer lösliches Natriumsalz bildet, das zum größten Teile während des Versuches ungelöst blieb und deswegen schwerer angegriffen wurde. Bei der anderen Verbindung weichen die Ergebnisse zweier Versuche weit voneinander ab, und es fehlte an Material, um neue Kontrollversuche anstellen zu können.

Von einer weiteren Ausdehnung dieser Versuche haben wir vorläufig Abstand genommen; einmal wegen der Kostspieligkeit des Materials, dann aber auch weil man bei der geringen Genauigkeit des Verfahrens nicht er-

warten durfte, den Einfluß feinerer Struktur-Unterschiede mit hinreichender Sicherheit nachweisen zu können.

Bei der Zersetzung dieser Kondensationsprodukte aus Pseudophenolen und Basen werden die Verbindungen zunächst hydrolytisch in den betreffenden Oxy-benzylalkohol und die Base gespalten, worauf dann sofort der Alkohol unter dem Einfluß des siedenden Alkalis mehr oder weniger vollständig in ein Diphenyl-methan-Derivat übergeht; eine Reaktion, die oft mit überraschender Leichtigkeit eintritt<sup>8)</sup>. Jene Spaltung wird um so leichter eintreten, je lockerer von vornherein der Zusammenhalt zwischen den beiden Teilen des Moleküls ist. Da in den untersuchten Beispielen die phenolische Hälfte des Moleküls gleich bleibt, wird die Festigkeit der Bindung davon abhängen, wieviel Affinität das Stickstoff-Atom auf sie verwenden kann. Da nach dem übereinstimmenden Ergebnis verschiedenartiger Bestimmungsmethoden Methyl mehr Valenz beansprucht als Wasserstoff, so wird — grob schematisch — die Valenz-Verteilung in den Derivaten der 3 Toluidine folgenden Symbolen entsprechen, die keiner weiteren Erläuterung bedürfen:



Die Unterschiede in der Beständigkeit der 3 Isomeren werden dadurch verständlich, und in ähnlicher Weise läßt sich der Beständigkeitsgrad der Homologen auf diesem Wege ableiten<sup>9)</sup>.

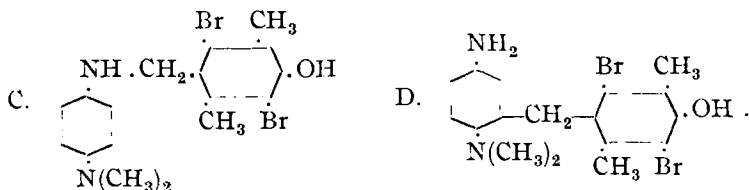
Es ist jedoch fraglich, ob man mit dieser einfachen Vorstellung auskommt. Beispielsweise wurde seinerzeit<sup>10)</sup> gefunden, daß die Kondensationsprodukte des  $\beta$ -Naphthylamins mit Pseudophenolen unter allen derartigen Verbindungen den höchsten Grad von Beständigkeit besitzen, während die, allerdings noch nicht genauer untersuchten, Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphthylamins recht zersetzliche Körper zu sein scheinen. Die Struktur der beiden Basen würde nach dem Gesagten keine so weitgehende Verschiedenheit erwarten lassen; es scheinen also noch andere Einflüsse im Spiel zu sein. Es wäre daher erwünscht, diese Untersuchung weiter auszudehnen, namentlich auf Xylidine, hydrierte Naphthylamine und aromatische Basen mit anderen, insbesondere negativen, Substituenten. Doch würde voraussichtlich diese Arbeit nur dann lohnend sein, wenn zuvor eine bessere Untersuchungsmethode geschaffen wäre.

<sup>8)</sup> vergl. Auwers, A. **356**, 140 [1907].

<sup>9)</sup> Um die verschiedene Reaktionsfähigkeit von *ortho*-, *meta*- und *para*-Methyl-Derivaten des Dimethyl-anilins zu erklären, nimmt v. Braun (B. **51**, 282 [1918]) an, daß ein *ortho*-ständiges Methyl einen Teil der Affinität des Stickstoffs für sich in Anspruch nehme und dadurch die Anlagerungsfähigkeit dieses Atoms schwäche. Die Wirkung dieser direkten Beeinflussung des Stickstoff-Atoms durch das Methyl kommt also auf dasselbe hinaus, wie die der von uns angenommenen indirekten. v. Brauns weitere Ausführungen über den Einfluß, den *para*-ständiges Methyl auf den Stickstoff und verschiedene Methylgruppen aufeinander ausüben sollen, treffen jedoch auf unsere Beobachtungen nicht zu.

<sup>10)</sup> A. **344**, 123 ff. [1906].

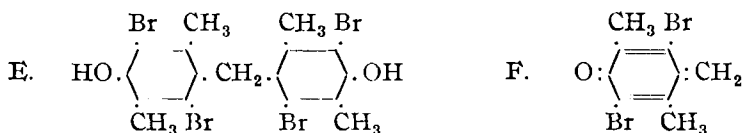
Zu den für Pseudophenole vom Typus des Tribrom-pseudocumenols besonders charakteristischen Reaktionen gehört, daß sie sich mit *N*-Dialkyl-anilinen unter Austritt von Halogenwasserstoff zu Diphenylmethan-Derivaten kondensieren<sup>11)</sup>. Ist die *para*-Stellung zur Dialkylaminogruppe frei, so tritt der Rest des Pseudophenols dort ein, anderenfalls begibt er sich in die *ortho*-Stellung. Wie groß die Neigung der Pseudophenole zu dieser Art von Kondensation ist, geht besonders daraus hervor, daß aus Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid und *p*-Amino-*N*-dimethylanilin nicht die Verbindung C, sondern D entsteht:



Der Eintritt in den Kern erfolgt also leichter als die Substitution der Aminogruppe.

Es wurde jedoch bereits gelegentlich beobachtet, daß diese energische Reaktion unter Umständen gänzlich ausbleibt, denn *o*-Brom-*N*-dimethylanilin konnte tagelang in benzolischer Lösung mit jenem Bromid gekocht werden, ohne daß die geringste Umsetzung stattfand<sup>12)</sup>. Das *ortho*-ständige Brom-Atom verhindert also unter diesen Bedingungen die Reaktion vollkommen.

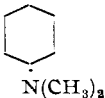
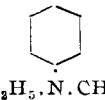
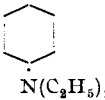
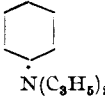
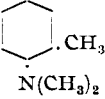
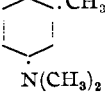
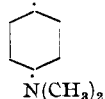
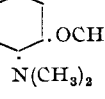
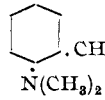
Um die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung aufzuklären, haben wir das Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid mit einer größeren Zahl verschiedenartig substituierter Aniline und verwandter Basen<sup>13)</sup> zusammengebracht und untersucht, ob und unter welchen Bedingungen eine Kondensation stattfindet. Eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse gibt die folgende Tabelle II. Die Versuche wurden bei der Siede-Temperatur des betreffenden Lösungsmittels angestellt, jedoch begann die Umsetzung in manchen Fällen schon in der Kälte, so besonders bei den *N*-Dialkylanilinen, sowie dem *m*-Oxy- und dem *m*-Amino-*N*-dimethylanilin. „Sofort“ bedeutet, daß die Reaktion in der Hitze sogleich lebhaft einsetzte und binnen 5 Min. beendet war. Die übrigen Zeitbestimmungen geben an, wann die Umsetzung als vollendet betrachtet werden konnte, oder wann ein Versuch, bei dem keine Kondensation erfolgte, abgebrochen wurde. Unter „Kondensationsprodukt“ sind die normalen, unter Austritt von Bromwasserstoff entstandenen Reaktionsprodukte zu verstehen. „Diphenylmethan-Derivat“ bedeutet die Verbindung E, „Methylen-chinon“ ein Polymerisationsprodukt von F.



<sup>11)</sup> A. 334, 264 [1904]. <sup>12)</sup> B. 40, 2530 (Ann.) [1907].

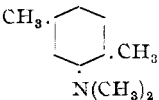
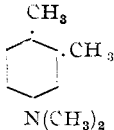
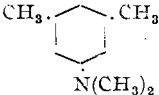
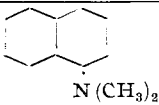
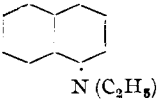
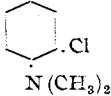
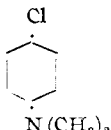
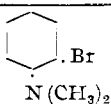
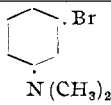
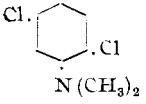
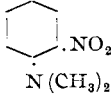
<sup>13)</sup> Die meisten dieser Basen wurden uns von dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren wärmsten Dank sagen.

Tabelle II.

Nr.	Base	Lösungsmittel und Zeit	Reaktionsprodukte
1 <sup>14)</sup>	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol sofort	Kondensations-Produkt
2	 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .N.CH <sub>3</sub>	"	"
3 <sup>15)</sup>	 N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	"
4	 N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	"
5	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol 4 Stdn.	Kondensations-Produkt, wenig Diphenyl-methan-Derivat
6	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol 20 Min.	Kondensations-Produkt
7	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol sofort	"
8	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol 4 Stdn.	Kondensations-Produkt, wenig Diphenyl-methan-Derivat
9	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Benzol 1 1/3 Stde.	Kondensations-Produkt, viel Diphenyl-methan-Derivat

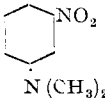
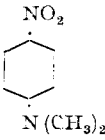
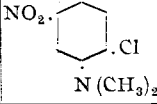
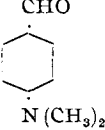
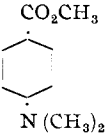
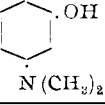
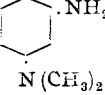
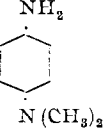
14) B. 28, 2910 [1895].

15) B. 29, 1123 [1896].

Nr.	Base	Lösungsmittel und Zeit	Reaktionsprodukte
10	 <chem>Cc1cc(C)cc(N(C)C)c1</chem>	Benzol 20 Min.	Kondensations-Produkt
11	 <chem>Cc1cc(N(C)C)cc1C</chem>	Benzol 2 Stdn.	"
12	 <chem>Cc1cc(N(C)C)cc1C</chem>	Benzol 20 Min.	"
13	 <chem>CN1CCCC2=CC=CC=C12N(C)C</chem>	Benzol 30 Min.	Kondensations-Produkt
14	 <chem>CCN1CCCC2=CC=CC=C12N(CC)C</chem>	"	"
15	 <chem>CN(C)c1cc(Cl)ccc1</chem>	Xylol 3 Stdn.	Diphenyl-methan-Derivat
16	 <chem>CN(C)c1cc(Cl)ccc1</chem>	Benzol sofort	Methylen-chinon und Diphenyl-methan-Derivat
17 <sup>16)</sup>	 <chem>CN(C)c1cc(Br)ccc1</chem>	Benzol einige Tage	keine Reaktion
18	 <chem>CN(C)c1cc(Br)ccc1</chem>	Benzol 20 Min.	Kondensations-Produkt
19	 <chem>CN(C)c1cc(Cl)cc(Cl)c1</chem>	Xylol 3 Stdn.	Diphenyl-methan-Derivat
20	 <chem>CN(C)c1cc([N+](=O)[O-])ccc1</chem>	Xylol 6 Stdn.	Methylen-chinon, wenig Diphenyl-methan-Derivat

<sup>16)</sup> B. 40, 2530 (Anm.) [1907].



Nr.	Base	Lösungsmittel und Zeit	Reaktionsprodukte
21		Xylol 5 Stdn.	keine Reaktion
22		Xylol 8 Stdn.	"
23		Xylol 6 Stdn.	"
24		Xylol 3 Stdn.	"
25		Xylol 3 Stdn.	z. T. unverändert, z. T. Diphenyl-methan-Derivat
26		Benzol sofort	Kondensations-Produkt
27		"	"
28 <sup>17)</sup>		"	"

Die Tabelle bietet ein buntes Bild, aus dem man erkennt, wie verschiedenartig die einzelnen Substituenten je nach ihrer Natur und Stellung die Reaktion zu beeinflussen vermögen. Versucht man, die Gründe dieser Erscheinungen aufzuspüren, so muß man sich zunächst über den mutmaßlichen Verlauf der Umsetzung klar zu werden suchen. Drei Möglichkeiten kommen in Betracht: 1. direkter Eintritt des Restes vom Pseudophenol

<sup>17)</sup> A. 334, 313 [1904].

in den Kern; 2. primäre Anlagerung des Bromids an den Stickstoff und darauf Wanderung des organischen Radikals in den Kern; 3. primäre Bildung eines Methylen-chinons, an das sich alsdann die Base anlagert.

Die letzte dieser Auffassungen ist vor gut 20 Jahren bevorzugt worden. Die später folgenden Untersuchungen haben jedoch immer deutlicher gezeigt, daß die Annahme der intermediären Bildung von Methylen-chinonen für die Erklärung der Umsetzungen von Pseudophenolen zum mindesten überflüssig, im Hinblick auf die ähnliche, wenn auch bedeutend abgeschwächte Reaktionsfähigkeit der Pseudophenol-äther sogar wenig wahrscheinlich ist. Sie soll daher hier außer Betracht gelassen werden.

Eine Entscheidung zwischen den beiden anderen Hypothesen ist auf Grund des vorliegenden Materials nicht möglich. Manche Tatsachen können allerdings dahin gedeutet werden, daß das Pseudophenol sich zunächst an die Dialkyl-amino-Gruppe anlagert. Erstens findet man, daß in den Fällen, in denen die normalen Kondensationsprodukte gebildet werden, die Reaktion beim Vorhandensein eines *ortho*-Substituenten am langsamsten verläuft; eine Erscheinung, die bekanntlich in der Regel auch bei der Entstehung quartärer Ammoniumverbindungen aus aromatischen Basen beobachtet wird. Im vorliegenden Falle hemmt Methyl in *para*-Stellung die Kondensation gar nicht, in *meta*-Stellung nur wenig, verzögert sie dagegen — ähnlich wie auch Methoxyl — als *ortho*-Substituent erheblich. Jedoch ist es auffallend, daß diese Wirkung des *ortho*-ständigen Methyls durch ein zweites in *meta*-Stellung (Nr. 10) nahezu aufgehoben wird, und auch im übrigen entspricht die Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Xylidin-Derivaten nicht immer dem, was man auf Grund des Verhaltens der Toluidin-Verbindungen erwarten sollte.

Auch die Anschauungen v. Brauns, auf die bereits kurz hingewiesen wurde, vermögen die Beobachtungen nicht zu erklären, denn nach ihnen sollte sich z. B. das *p*-Xylidin-Derivat (Nr. 10) nicht wesentlich anders verhalten als die *o*-Toluidin-Verbindung (Nr. 5), was ersichtlich nicht der Fall ist, und ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich auf Schritt und Tritt.

Beiläufig sei bei dieser Gelegenheit ein Punkt von allgemeinerer Bedeutung berührt, in dem wir v. Braun nicht unbedingt zustimmen können. In dem Bestreben, die — an sich sehr wohl vertretbare — These zu verteidigen, daß jede Substitution eines aromatischenamins mit einer Reaktion am Stickstoffatom der basischen Gruppe beginne, hält v. Braun es für „undenkbar“, daß der direkte Austausch eines Kern-Wasserstoffatoms durch ein zu ihm *ortho*-ständiges Methyl erleichtert werden könne. So lange man den Einfluß von Substituenten auf eine Reaktion ausschließlich oder hauptsächlich auf deren Raumerfüllung zurückführte, durfte die Richtigkeit jenes Satzes für wahrscheinlich gehalten werden. Seitdem man aber auch die Valenz-Beanspruchung der Radikale zu berücksichtigen sucht, lassen sich Fälle denken, in denen der valenz-chemische Einfluß eines Substituenten stärker als sein räumlicher ist und nicht in gleichem Sinne wirkt. Tatsächlich sind ja z. B. die mehrfach methylierten Homologen des Benzols im allgemeinen reaktionsfähiger als der Stammkörper, und daß gerade *ortho*-Substituenten den Eintritt von Radikalen in den Kern erleichtern können, zeigt z. B. die Bildung von Diketonen bei der Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Mesitylen und ähnliche Kohlenwasserstoffe.

Zweitens könnte man zugunsten der Annahme, daß die Einwirkung der Pseudophenole auf die tertiären Basen mit einer Anlagerung am Stickstoff beginne, anführen, daß der Bildung des Diphenyl-methan-Derivates oder des Methylen-chinons irgend etwas vorausgehen muß, und man immerhin eher geneigt sein wird, die vorübergehende — vielleicht nicht vollständige — Entstehung eines quartären Salzes anzunehmen, das sich dann anderweitig

zersetzt, als sich vorzustellen, daß ein zunächst gebildetes normales Kondensationsprodukt nachträglich wieder zerfällt; denn die Diphenyl-methan-Derivate zeichnen sich im allgemeinen durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus. Unbedingt notwendig ist jedoch die Annahme eines solchen Zwischenproduktes nicht, denn die früher<sup>18)</sup> entwickelte Vorstellung von dem Ablauf der Reaktion zwischen Pseudophenolen und Basen läßt Raum für die Entstehung aller tatsächlich beobachteter Produkte.

Zudem sprechen gewichtige Gründe gegen die Anlagerungs-Hypothese. Sie läßt z. B. nicht verstehen, daß gerade *o*-Nitro-*N*-dimethylanilin sich mit dem Pseudophenol umsetzt, wenn auch unter Bildung des Methylen-chinons, die *meta*- und *para*-Nitro-Derivate dagegen völlig indifferent sind, obwohl Schliom<sup>19)</sup> gefunden hat, daß *m*-Nitro-anilin besonders leicht quartäre Ammoniumsalze liefert. Ebenso auffällig ist, daß der *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (Nr. 24) gar nicht und der entsprechende Carbonsäure-ester (Nr. 25) nur unvollkommen mit dem Pseudophenol reagieren. Vor allem aber wird man im Zweifel darüber sein, ob es wahrscheinlich ist, daß sich in gewissen Fällen quartäre Salze mit größter Geschwindigkeit bilden und ebenso rasch wieder umlagern sollen. Die Leichtigkeit, mit der namentlich die beiden Amino- und das Oxy-Derivat des Dimethyl-anilins (Nr. 26—28) sich in normaler Weise mit dem Pseudophenol kuppeln, deutet u. E. eher darauf hin, daß durch die Substituenten der direkte Eintritt des Pseudophenol-Restes in den Kern erleichtert wird. Ob dieser durch unmittelbare Verdrängung eines Wasserstoffes zustande kommt, oder sich das Pseudophenol zunächst nach bekannten Vorstellungen an den Kern anlagert, ist eine Frage für sich, die hier nicht näher erörtert zu werden braucht.

Da somit der Mechanismus der Reaktion noch in Dunkel gehüllt ist, wäre es verfrüht, Spekulationen über die Ursache der verschiedenen Wirkung der einzelnen Substituenten anstellen zu wollen; denn die Erklärungsversuche würden sich sehr verschieden gestalten, je nachdem man sich auf den Boden der einen oder der anderen Auffassung stellt. Auch ist nicht gesagt, daß die Reaktion jedesmal nach demselben Schema verläuft, sondern es besteht theoretisch die Möglichkeit, daß je nach der Struktur der Base bald der eine, bald der andere Prozeß leichter eintreten wird.

Es seien daher nur noch ein paar Bemerkungen angefügt!

Alle methylierten Dimethyl-aniline vereinigen sich mehr oder weniger glatt mit dem Pseudophenol; nur in vereinzelt Fällen tritt daneben das aus dem Pseudophenol allein hervorgehende *p,p'*-Dioxy-diphenylmethan-Derivat auf. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Kondensation in *para*- oder *ortho*-Stellung erfolgt. Von dem Einfluß, den kernständiges Methyl je nach seiner Stellung auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt, war bereits die Rede; die Art der am Stickstoff haftenden Radikale scheint nach den bisherigen Beobachtungen keine Rolle zu spielen. Bemerkenswert ist, daß sich Dimethyl- und Diäthyl- $\alpha$ -naphthylamin (Nr. 13 und 14) verhältnismäßig rasch mit dem Pseudophenol umsetzen, obwohl man von dem in *ortho-meta*-Stellung angeschweißten Benzol-Kern eine stärkere Hemmung erwarten könnte. Jedoch stimmt dieses Verhalten der beiden Naphthylamin-Derivate mit dem des Dimethyl-*p*-xylidins (Nr. 10) überein.

<sup>18)</sup> B. 57, 1055 [1924].

<sup>19)</sup> J. pr. [2] 65, 253 [1902].

Neben Methyl und Methoxyl sind es noch die Hydroxyl- und die Aminogruppe, deren Anwesenheit die normale Kuppelung nicht hindert; vielmehr wird nach den wenigen, bisher untersuchten Beispielen durch diese beiden Radikale der Prozeß sogar gefördert.

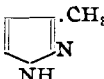
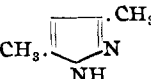
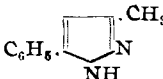
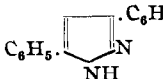
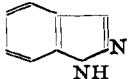
In einem merkwürdigen Gegensatz zu den bisher besprochenen Basen stehen die Dimethyl-aniline mit negativen Substituenten. Nur einer der 11 untersuchten Vertreter dieser Körpergruppe, das *m*-Brom-Derivat, ließ sich mit dem Pseudophenol verkuppeln, und zwar ebenso rasch und glatt wie die entsprechende Methyl-Verbindung. Alle anderen dagegen, mochten sie Chlor oder Brom oder eine Nitro- oder Aldehyd- oder Carbmethoxygruppe enthalten, setzten sich mit dem Pseudophenol entweder gar nicht um, oder sie verwandelten es in das Diphenyl-methan-Derivat oder das Methylen-chinon. Die genannten Substituenten haben also die gemeinsame Eigentümlichkeit, daß sie entweder regelmäßig oder in gewissen Stellungen den Benzol-Kern zur Aufnahme des Pseudophenol-Restes unfähig machen. Gehörten nicht die Halogene dazu, so könnte man die Erscheinung mit dem bekannten Unterschied zwischen Substituenten erster und zweiter Ordnung zusammenbringen; aber wenn auch die Versuche mit Halogenderivaten noch lückenhaft sind und auf bestimmte Verbindungen, z. B. das *m*-Chlor- und das *p*-Brom-*N*-dimethylanilin, ausgedehnt werden müssen, so steht doch bereits fest, daß manche halogenierte Dimethyl-aniline ebenso wie Nitro- und sonstige Derivate nicht in normaler Weise mit dem Pseudophenol reagieren. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Halogenen und den Substituenten zweiter Ordnung besteht also hier nicht, und dadurch wird die Deutung dieser Erscheinungen erschwert. Auch sonst ist manches an diesen Beobachtungen auffällig, wie z. B. die Tatsache, daß das *o*-Nitro-*N*-dimethylanilin auf das Pseudophenol einwirkt, die *meta*- und *para*-Nitro-Derivate dagegen sich ihm gegenüber indifferent verhalten. Auch läßt sich vorläufig kein Grund dafür erkennen, daß bei abnormen Reaktionen bald das Diphenyl-methan-Derivat, bald das Methylen-chinon entsteht. Es bleibt abzuwarten, ob durch weitere Versuche diese verwickelten Verhältnisse etwas aufgeklärt werden können.

Einstweilen haben wir noch einige Vorversuche über die Einwirkung von Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid auf einige Pyrazole und das Indazol angestellt, die gleichfalls z. T. bemerkenswerte Ergebnisse lieferten. Da die angewandten Basen eine freie Imidogruppe enthalten, war vorauszusehen, daß das Pseudophenol an ihr angreifen würde; geprüft sollte werden, wie rasch sich diese Reaktion vollzieht, und ob sie in den Fällen, wo dies theoretisch möglich war, zu strukturisomeren *N*-Derivaten oder jeweils nur zu einer Form führt. In der Tabelle III auf S. 2731 sind die Ergebnisse verzeichnet.

Knorr nahm bekanntlich an, daß sich die Doppelbindungen im Ring des Pyrazol-Moleküls dauernd verschieben, so daß im 3(5)-Methyl-pyrazol die Imidogruppe bald dem Methyl benachbart, bald von ihm entfernt ist. Nach neuerer Anschauung kann man ein Gleichgewicht beider Formen nebeneinander annehmen, in dem die eine möglicherweise stark bevorzugt ist. Die Anlagerung des Pseudophenols kann somit an jedem der beiden Stickstoff-Atome erfolgen, und es wird von der Valenz-Verteilung und den räumlichen Verhältnissen abhängen, wo dies leichter geschehen kann. Die Versuche zeigen, daß Methyl die Reaktion erleichtert, Phenyl sie

erschwert. Die größere Reaktionsfähigkeit des Dimethyl-pyrazols läßt sich ungezwungen auf die valenzchemische Wirkung der Methylgruppen zurückführen, denn da sie von den Kohlenstoff-Atomen, an denen sie haften, mehr Affinität verbrauchen als Wasserstoff, können diese Kohlenstoff-Atome die benachbarten Stickstoff-Atome weniger absättigen, und diese behalten daher entsprechend viel Affinität für Anlagerungszwecke übrig. In noch stärkerem Maße muß dies bei der Diphenylverbindung der Fall sein; hier wirkt aber die große Raumerfüllung der Anlagerung entgegen, so daß in Wirklichkeit der Prozeß langsamer verläuft. Es ist daher zu vermuten, daß von den beiden Reaktionsprodukten des Methyl-phenyl-pyrazols das in überwiegender Menge entstandene den neuen Substituenten in Nachbarschaft zum Methyl enthält, und das Hauptprodukt aus dem Monomethyl-pyrazol ein 1.5-Derivat ist; jedoch muß dies noch experimentell geprüft werden.

Tabelle III.

Nr.	Base	Lösungsmittel und Zeit	Reaktionsprodukt
1		Benzol 30 Min.	2 isomere N-Derivate
2		Benzol sofort	N-Derivat
3		Benzol 1 Stde.	2 isomere N-Derivate
4		Xylol 3 Stdn.	N-Derivat
5		verschiedene Lösungs- mittel und verschiedene Methoden	keine Reaktion

Gänzlich unerwartet ist das Verhalten des Indazols; denn es gelang auf keine Weise, diese Base mit dem Pseudophenol zur Umsetzung zu bringen. Zuerst kochte man beide Substanzen 4 Stdn. in Xylol; dann schüttelte man äquimolekulare Mengen von Indazol-silber und Bromid in benzolischer Aufschlämmung 2 Tage auf der Maschine; endlich erhitzte man Dibrom-*p*-oxy-pseudocumyljodid mit dem Silbersalz 8 Stdn. in Xylol. Aber in allen Fällen erhielt man die Ausgangsmaterialien unverändert zurück, obwohl bekanntlich das typische Halogen-Atom in den Pseudophenolen sehr locker gebunden ist, und das Indazol-silber sich mit einfachen Alkyljodiden leicht umsetzt. Daß etwa die Raumerfüllung des an das Pyrazol

angegliederten Benzol-Kerns die Anlagerung des Pseudophenols verhindert, ist nicht anzunehmen, da das Diphenyl-pyrazol ohne besondere Schwierigkeit mit ihm reagiert. Die Indifferenz des Indazols ist daher vorläufig ebenso wenig verständlich wie das gleiche Verhalten der oben besprochenen Dimethyl-aniline mit negativen Substituenten. Auch hier sind weitere Versuche erforderlich.

Die Beobachtungen, die bei der Kondensation von tertiären Aminen mit Pseudophenolen gemacht wurden, regten dazu an, einige vergleichende Versuche über die Kuppelung dieser Basen mit Diazoverbindungen und ihre Nitrosierung anzustellen. Es ist seit langem bekannt, daß Di-alkyl-aniline mit *ortho*-ständigem Methyl oder Methoxyl entweder schwer oder gar nicht mit Diazoverbindungen kuppeln und auch keine Nitrosoderivate liefern<sup>20</sup>). Die Kuppelung kann aber erzwungen werden, wenn man an Stelle der gewöhnlichen Diazoniumsalze das kräftiger wirkende *p*-Nitro-diazobenzolchlorid anwendet. Dieses Mittel versagt jedoch, wie wir fanden, wenn sich in *ortho*-Stellung zur basischen Gruppe ein Chlor-Atom oder eine Nitro-Gruppe befindet, denn wir haben uns vergeblich bemüht, die betreffenden Derivate des Dimethyl-anilins mit *p*-Nitro-diazobenzolchlorid zu kombinieren. Auch in *para*-Stellung verhindern nach unseren Versuchen Chlor und die Nitro-Gruppe die Reaktion, während *meta*-ständiges Brom ebensowenig stört wie Methyl an gleicher Stelle, denn beide *meta*-Derivate kuppeln glatt auch mit einfachem Phenyl Diazoniumsalzen.

Wie man sieht, ist der Einfluß der Stellung von Substituenten auf den Kuppelungsprozeß im wesentlichen der gleiche wie bei der Einwirkung von Pseudophenolen, woraus man auf einen gleichen Reaktionsmechanismus schließen könnte. Ein Unterschied scheint dagegen bei den beiden Reaktionen in Bezug auf den Einfluß der Natur von Substituenten zu bestehen, denn bei der Kuppelung sollen Methyl und Methoxyl eine ähnliche Rolle spielen wie die von uns untersuchten negativen Substituenten, während sie bei dem anderen Prozeß in einem deutlichen Gegensatz zu den negativen Substituenten stehen. Es fragt sich jedoch, ob tatsächlich jeder beliebige *ortho*-Substituent die Kuppelung eines tertiärenamins zu verhindern vermag. Im Gegensatz zu den Erfahrungen anderer Forscher gibt Hantzsch<sup>21</sup>) an, daß sich *N*-Dimethyl-*o*-toluidin-azo-benzol in der üblichen Weise herstellen lasse, und beim Dimethyl-*o*-anisidin erhielten wir selber mit Diazobenzolchlorid anscheinend einen Azokörper, den wir allerdings nicht völlig reinigen konnten. Mit diazotiertem *p*-Nitro-anilin kuppelte das Dimethyl-anisidin glatt. Ebenso lieferte *N*-Dimethyl-*p*-toluidin mit Diazobenzolchlorid ein intensiv gefärbtes Öl und mit *p*-Nitro-diazobenzolchlorid ein festes, farbiges Produkt.

Wir haben uns mit all diesen Substanzen bis jetzt nicht näher beschäftigt, weil wir annehmen dürfen, daß man in der Technik genau darüber Bescheid weiß, wie es mit der Kuppelungsfähigkeit der Homologen des Dimethyl-anilins bestellt ist, und daher von dieser Seite Aufklärung erwartet werden darf. Bemerket sei nur noch, daß auch die Existenz des von Eicker<sup>22</sup>) im

<sup>20</sup>) Ältere Literatur vergl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 427 [1904].

<sup>21</sup>) B. 48, 176 [1915].      <sup>22</sup>) B. 23, 3803 [1890].

Erlanger Institut hergestellten Benzol-azo-*N*-dimethyl- $\alpha$ -naphthylamins beweist, daß Substitution in *ortho*-Stellung nicht unter allen Umständen die Fähigkeit zur Bildung einfacher Azokörper aufhebt.

Auf Nitrosierbarkeit prüften wir die *N*-Dimethyl-Derivate des *p*-Toluidins, des *o*-Chlor-, *m*-Brom- und *m*-Nitro-anilins. Nur beim *m*-Brom-anilin trat die gewünschte Reaktion ein, was der bekannten Nitrosierbarkeit des Dimethyl-*m*-toluidins entspricht<sup>23)</sup>. Daß die *ortho*- und die *para*-Verbindung nicht reagieren würden, war nach Analogien zu erwarten; ebenso kann es nicht überraschen, daß eine Nitro-Gruppe selbst in *meta*-Stellung die Umsetzung verhindert. Im allgemeinen bleibt anscheinend die Nitrosierung noch leichter aus als die Kuppelung, jedoch machen die Derivate des Naphthalins auch hier eine Ausnahme, denn im Gegensatz zu den gewöhnlichen *ortho*-substituierten Basen läßt sich das *N*-Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin glatt nitrosieren<sup>24)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Das Ausgangsmaterial für die meisten Versuche, das Dibrom-*p*-oxy-pseudocumylbromid stellte man nach der Vorschrift von Auwers und Marwedel<sup>25)</sup> dar. Sorgt man für möglichste Trockenheit des Broms und Eisessigs, so bildet sich nur wenig von dem lästigen roten Nebenprodukt. Auch der zum Umkrystallisieren — in Mischung mit Benzin — benutzte Eisessig muß völlig wasser-frei sein, darf aber andererseits auch kein Essigsäure-anhydrid enthalten. Beachtet man diese Punkte, so erhält man leicht ein völlig weißes Produkt vom richtigen Schmp. 125—126°.

#### I. Kondensationsprodukte mit primären Basen.

Man gab konzentrierte, etwa 40—50° warme, benzolische Lösungen von 1 Molgew. Bromid und 2 Molgew. Base unter häufigem Umschütteln zusammen und wartete, bis die Ausscheidung vollständig war. Den abgesaugten Niederschlag befreite man auf dem Wasserbade von Benzol und vertrieb ihn dann mit Wasser und verd. Säure, um das Salz der Base aus-zuziehen. Das Salz des Kondensationsproduktes blieb hierbei zurück. Den im Filtrat enthaltenen Teil des Reaktionsproduktes fällte man mit Chlorwasserstoff aus, vertrieb dann die gesamte Menge des Salzes mit verd. Soda-Lösung und krystallisierte die freie Base aus einem passenden Lösungsmittel um.

Über die Spaltungsversuche ist bereits im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden.

Derivat des *o*-Anisidins: Weiße Prismen aus einem Gemisch von Benzol und Benzin. Schmp. 161—162°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol.

0.1100 g Sbst.: 0.1002 g AgBr. —  $C_{16}H_{17}O_2NBr_2$ . Ber. Br 38.5. Gef. Br 38.8.

Derivat des *p*-Anisidins: Das Kondensationsprodukt befand sich bis auf Spuren im Filtrat. Mit verd. Natronlauge gibt es ein schwer lösliches Natriumsalz. Die freie Base krystallisiert aus Ligroin vom Sdp. 100° in

<sup>23)</sup> Wurster, B. 12, 1797 [1879].

<sup>24)</sup> Friedländer, B. 21, 3125 [1888].

<sup>25)</sup> B. 28, 2902 [1895].

schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmp. 141–142°. Löslichkeit ähnlich wie die des *ortho*-Derivates.

0.0862 g Sbst.: 4.15 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. Br 38.5. Gef. Br 38.5.

Derivat des 6-Chlor-*o*-toluidins: Das Reaktionsprodukt befand sich gleichfalls im Filtrat. Kleine, weiße Nadelchen aus einem Gemisch von Benzol und Benzin. Schmp. 191.5–192.5°. Hat ebenfalls ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse.

0.1022 g Sbst.: 0.1222 g AgCl + AgBr. Für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ONClBr<sub>2</sub> ber.: 0.1225 g AgCl + AgBr.

## II. Kondensationsprodukte mit tertiären Basen.

Bei allen Versuchen vermischte man möglichst konzentrierte benzolische Lösungen von Pseudophenol (1 Molgew.) und Base (2 Molgew.) und beobachtete 5 Min., ob die Umsetzung bereits in der Kälte vor sich ging. War dies nicht der Fall, so erhitze man das Gemisch auf dem Wasserbade. Trat auch dann im Laufe einiger Stunden keine Reaktion ein, so kochte man die Substanzen längere oder kürzere Zeit in Xylol. Das Fortschreiten der Reaktion erkannte man, abgesehen von der Zunahme des sich bildenden Niederschlages, daran, daß der Rückstand, der beim Verdunsten einer Probe auf dem Wasserbade blieb, mehr und mehr alkali-löslich wurde. War kein Pseudophenol mehr vorhanden, so filtrierte man den Niederschlag ab, verjagte das Lösungsmittel, nötigenfalls zum Schluß im Luft-Strom, und verrieß den — meist gefärbten — Rückstand mehrfach mit verd. Essigsäure oder Salzsäure und schließlich mit Wasser. Den Rückstand vereinigte man mit dem bereits ausgefallenen Teil des Kondensationsproduktes, nahm in verd. Natronlauge auf, filtrierte wenn nötig, fällte durch Essigsäure wieder aus und krystallisierte zum Schluß aus einem passenden Lösungsmittel um. Blieb das Produkt auch nach wiederholtem Lösen in Lauge und Wiederausfällen schmierig, so nahm man es in trockenem Äther oder Benzol auf, fällte durch Einleiten von Chlorwasserstoff das salzsaure Salz aus und brachte dieses zur Analyse. In besonderen Fällen benutzte man auch das Bromhydrat oder das Pikrat für diesen Zweck.

Derivat des Methyl-äthyl-anilins: Bei der Kondensation schied sich das Bromhydrat aus, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig leicht gereinigt werden konnte. Kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 140°.

0.1282 g Sbst.: 0.1423 g AgBr. — C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ONBr<sub>2</sub>, HBr. Ber. Br 47.2. Gef. Br 47.2.

Derivat des Diallyl-anilins: Da das sofort entstandene, schmierige Kondensationsprodukt sich nicht umkrystallisieren ließ, verwandelte man es in sein Pikrat, das nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 182° schmolz. Glasglänzende, gelbe, flache Nadeln.

0.1168 g Sbst.: 8.1 ccm N (11°, 739 mm). — C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 8.1. Gef. N 8.0.

Derivat des Dimethyl-*o*-toluidins: Das Rohprodukt war intensiv violett gefärbt und schmierig. Da sich die Base nicht umkrystallisieren ließ, verwandelte man sie in ätherischer Lösung in ihr Chlorhydrat. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten eine kleine Menge Diphenyl-methan-Derivat.

Analyse des Chlorhydrats: 0.0818 g Sbst.: 0.0914 g AgCl + AgBr.

Für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ONClBr<sub>2</sub> ber. 0.0916 g AgCl + AgBr.



Derivat des Dimethyl-*m*-toluidins: Schmutzig-weiße, filz-artig verwachsene Nadeln aus Alkohol. Schmp. 144°. Sehr leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Benzin.

0.1071 g Sbst.: 3.1 ccm N (17°, 725 mm). —  $C_{18}H_{21}ONBr_2$ . Ber. N 3.3. Gef. N 3.2.

Derivat des Dimethyl-*p*-toluidins: Rosa gefärbtes, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmp. 149—151.5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol und heißem Benzin.

0.1128 g Sbst.: 5.3 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. —  $C_{18}H_{21}ONBr_2$ . Ber. Br 37.4. Gef. Br 37.5.

Derivat des Dimethyl-*o*-anisidins: Die Base wurde über ihr Chlorhydrat von dem in geringer Menge entstandenen Diphenyl-methan-Derivat getrennt und dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 120—121°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol.

0.1064 g Sbst.: 0.0905 g AgBr. —  $C_{18}H_{21}O_2NBr_2$ . Ber. Br 36.0. Gef. Br 36.2.

Derivat des Dimethyl-*asymm.*-*m*-xylidins: Farbloses Krystallpulver aus Benzin. Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol, Benzol und Benzin.

0.0600 g Sbst.: 1.8 ccm N (16°, 745.5 mm). —  $C_{19}H_{23}ONBr_2$ . Ber. N 3.2. Gef. N 3.4.

Derivat des Dimethyl-*p*-xylidins: Farbloses Krystallpulver aus Alkohol. Schmp. 147°. Mäßig löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol.

0.1010 g Sbst.: 0.0855 g AgBr. —  $C_{18}H_{23}ONBr_2$ . Ber. Br 36.2. Gef. Br 36.0.

Derivat des Dimethyl-*asymm.*-*o*-xylidins: Rosa gefärbtes Krystallpulver aus Benzin vom Sdp. 100°. Schmp. 144—145°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol und Benzin.

0.1512 g Sbst.: 4.45 ccm N (15°, 741 mm). —  $C_{19}H_{23}ONBr_2$ . Ber. N 3.2. Gef. N 3.3.

Derivat des Dimethyl-*symm.*-*m*-xylidins: Da die Substanz schlecht krystallisierte, wurde das Chlorhydrat analysiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 207—209°.

0.1004 g Sbst.: 0.1095 g AgCl + AgBr. Ber. für  $C_{19}H_{23}ONClBr_2$ , HCl: 0.1091 g AgCl + AgBr.

Derivat des Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamins: Das Reaktionsprodukt fiel als Öl aus, erstarrte aber und wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: Weiße Nadelchen vom Schmp. 173°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Benzol. Gibt mit Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

0.1142 g Sbst.: 0.0920 g AgBr. —  $C_{21}H_{21}ONBr_2$ . Ber. Br 34.5. Gef. Br 34.3.

Derivat des Diäthyl- $\alpha$ -naphthylamins: Wurde als Chlorhydrat analysiert. Schwach gelblich gefärbtes Pulver vom Schmp. 225°.

0.1254 g Sbst.: 0.1230 g AgCl + AgBr. — Ber. für  $C_{23}H_{36}ONClBr_2$ : 0.1233 g AgCl + AgBr.

Derivat des *m*-Brom-dimethyl-anilins: Filzige Nadeln aus Alkohol. Schmp. 136—137°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol.

0.1113 g Sbst.: 6.8 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. —  $C_{17}H_{18}ONBr_3$ . Ber. Br 48.7. Gef. Br 48.9.

Derivat des *m*-Oxy-dimethyl-anilins: Beim Zusammengeben der Komponenten schied sich in der Hitze sofort eine dunkle, schmierige Masse ab, die nach der üblichen Vorbehandlung aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Graues Pulver vom Schmp. 154.5–155°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0.1168 g Sbst.: 0.1016 g AgBr. —  $C_{17}H_{19}O_2NBr_2$ . Ber. Br 37.2. Gef. Br 37.0.

Derivat des *m*-Amino-dimethyl-anilins: Beim Zusammengeben der kalten benzolischen Lösungen von Pseudophenol und Base erhitze sich das Ganze bis fast zum Sieden, und die Umsetzung war sofort vollendet. Filzige Nadeln aus Ligroin vom Sdp. 100°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

0.1284 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 745 mm). —  $C_{17}H_{20}ON_2Br_2$ . Ber. N 6.5. Gef. N 6.7.

Polymeres Methylen-chinon: Als man *p*-Chlor-*N*-dimethyl-anilin zu der siedenden benzolischen Lösung des Bromids gab, trat sofort eine Reaktion ein. Beim Verreiben des entstandenen Produktes mit verd. Natronlauge ging nur ein kleiner Teil in Lösung, der sich nach dem Ausfällen durch den Schmp. 234.5° und sonstige Eigenschaften als das bekannte Diphenyl-methan-Derivat erwies. Der unlösliche Rückstand wurde mehrfach mit Benzol ausgekocht und zersetzte sich dann bei etwa 220°. Nach der Analyse war der stickstoff-freie Körper durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Pseudophenol entstanden.

0.1023 g Sbst.: 0.1310 g AgBr. —  $(C_9H_8OBr_2)_x$ . Ber. Br 54.8. Gef. Br 54.5.

Auch bei der Umsetzung von *o*-Nitro-dimethyl-anilin mit dem Pseudophenol entstand dieses polymere Methylen-chinon.

0.0675 g Sbst.: 0.0868 g AgBr. —  $(C_9H_8OBr_2)_x$ . Ber. Br 54.8. Gef. Br 54.7.

### III. Kondensationsprodukte mit Pyrazolen.

3- und 5-Methyl-1-[dibrom-*p*-oxy-pseudocumyl]-pyrazol: Die Komponenten wurden im Verhältnis 1:2 in benzolischer Lösung kurze Zeit gekocht; ein Teil des Reaktionsproduktes fiel als Bromhydrat aus; in der Mutterlauge blieb ein Gemisch von Isomeren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden konnten. Nach 3–4-maligem Umkrystallisieren schmolz die schwer lösliche Verbindung konstant bei 183°. Feine, glänzende Nadelchen. Leicht löslich in Äther und Benzol.

0.0692 g Sbst.: 0.0696 g AgBr. —  $C_{13}H_{14}ON_2Br_2$ . Ber. Br 42.7. Gef. Br 42.8.

Den größten Teil des Isomeren gewann man durch Zerlegung des bromwasserstoffsäuren Salzes. Verfilzte, weiße Nadeln aus Benzol + Benzin. Schmp. 206°.

0.1076 g Sbst.: 0.1078 g AgBr. —  $C_{13}H_{14}ON_2Br_2$ . Ber. Br 42.7. Gef. Br 42.6.

3.5-Dimethyl-1-[dibrom-*p*-oxy-pseudocumyl]-pyrazol: Die Reaktion trat sofort in der Kälte ein, doch wurde das Gemisch noch ein wenig auf dem Wasserbade erwärmt. Da der Körper in allen gebräuchlichen organischen Mitteln kaum löslich war, wurde er zur Reinigung mehrfach mit Aceton und Benzol ausgekocht. Weißes Pulver vom Schmp. 248–249°.

0.1350 g Sbst.: 0.1304 g AgBr. —  $C_{14}H_{16}ON_2Br_2$ . Ber. Br 41.2. Gef. Br 41.1.

3.5-Methyl-phenyl-1-[dibrom-*p*-oxy-pseudocumyl]-pyrazol: Nach 1-stdg. Kochen war die Umsetzung vollendet. Das Hauptprodukt löste sich in der Hitze leicht in den meisten organischen Mitteln, jedoch sehr schwer in Benzin. Es wurde aus Benzol + Benzin umkrystallisiert.

Weißes Pulver vom Schmp. 181—183°. Die Brom-Bestimmung fiel zu hoch aus; Mangel an Substanz verhinderte die Wiederholung.

0.0580 g Sbst.: 0.0496 g AgBr. —  $C_{19}H_{18}ON_2Br_2$ . Ber. Br 35.5. Gef. Br 36.4.

Daneben war in sehr geringer Menge eine Substanz entstanden, die bei 197—198° schmolz; sie wurde noch nicht näher untersucht.

3.5-Diphenyl-1-[dibrom-*p*-oxy-pseudocumyl]-pyrazol: Die Umsetzung erfolgte schwierig; man kochte daher das Gemisch 3 Stdn. in Xylol. Während dieser Zeit fiel langsam ein bromwasserstoffsäures Salz aus; die Hauptmenge des Reaktionsproduktes schied sich aus dem Filtrat nach dem Erkalten beim Kratzen mit einem Glasstab in schönen Krystallen ab. Weiße Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 165—167°. In der Kälte in den meisten Mitteln schwer löslich.

0.1004 g Sbst.: 0.0738 g AgBr. —  $C_{24}H_{20}ON_2Br_2$ . Ber. Br 31.2. Gef. Br 31.3.

#### IV. Azokörper und Nitrosoderivate.

Die Kuppelungen wurden in der Weise ausgeführt, daß man eine Diazolösung aus Anilin oder *p*-Nitro-anilin<sup>26)</sup> langsam in eine mit Natriumacetat versetzte, wäßrig-alkoholische oder -acetonische Lösung einfließen ließ.

*p*-Nitrobenzol-azo-*N*-dimethyl-*m*-toluidin: Rotbraune, verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmp. 179.5—180.5°. Mäßig löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

0.0495 g Sbst.: 8.75 ccm N (17°, 742 mm). —  $C_{16}H_{16}O_2N_4$ . Ber. N 19.7. Gef. N 19.9.

*p*-Nitrobenzol-azo-*N*-dimethyl-*o*-anisidin: Schöne, glänzende, fast schwarze Kryställchen aus Alkohol. Mäßig löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol. Schmp. 132—133°.

0.1944 g Sbst.: 32.5 ccm N (19°, 744 mm). —  $C_{15}H_{16}O_3N_4$ . Ber. N 18.7. Gef. N 18.7.

Benzolazo-*m*-brom-*N*-dimethylanilin: Orangerote Plättchen aus Alkohol. Schmp. 92—93°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol.

0.1284 g Sbst.: 15.5 ccm N (14°, 757 mm). —  $C_{14}H_{14}N_3Br$ . Ber. N 13.8. Gef. N 14.1.

*p*-Nitroso-*m*-brom-dimethylanilin: Zu einer Lösung von *m*-Bromdimethyl-anilin in der 2-fach molekularen Menge Salzsäure gab man unter guter Kühlung Nitrit, wobei sich sofort das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung abschied. Man filtrierte ab, wusch erst mit salzsäurehaltigem Alkohol, dann mit verd. Salzsäure gut nach und krystallisierte zum Schluß das Salz aus Salzsäure 1:1 um. Grünlich-gelbe Kryställchen, die bei 163° unter Zersetzung schmelzen.

0.1162 g Sbst.: 0.1448 g AgCl + AgBr. Ber. für  $C_8H_8ON_2Br$ , HCl: 0.1450 g AgCl + AgBr, Marburg, Chemisches Institut.

<sup>26)</sup> Die Diazotierung wurde nach Bucherer (Z. Ang. 1907, 877) ausgeführt.