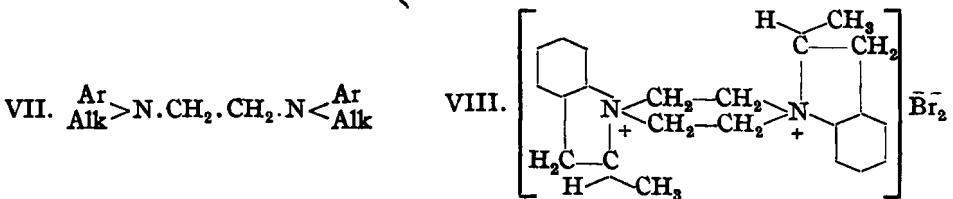
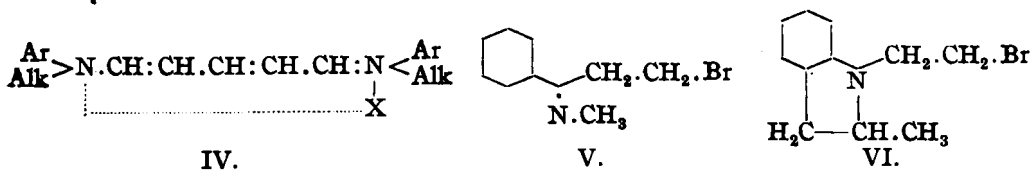
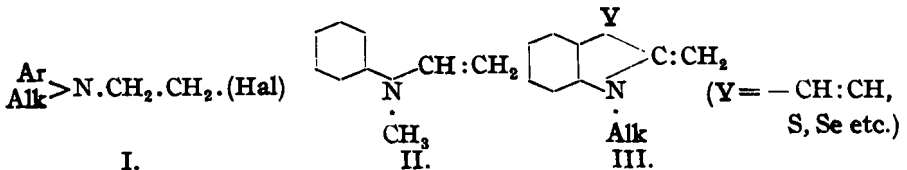


8. H. Stach und W. König: Zur Kenntnis der aromatischen Vinyl-alkyl-amine.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie an d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 18. November 1929.)

Bei genauer Durchsicht einer vor kurzem in den „Berichten“¹⁾ erschienenen Arbeit von Gilman und Heck über „Sterische Hinderung und die Grignard-Reaktion“ sind wir erst jetzt darauf aufmerksam geworden, daß in ihr u. a. eine gegenüber der bekannten v. Braunschen Methode²⁾ günstigere Darstellungsweise für β -halogen-alkylierte aromatische Amine vom Typus I enthalten ist. Dies gibt uns Veranlassung zu der nachstehenden Mitteilung.

Schon vor 2 Jahren³⁾ haben wir nämlich ebenfalls ein verbessertes Verfahren für die Gewinnung derartiger Basen ausgearbeitet, das bezüglich der relativ guten Ausbeuten mit dem Gilman-Heckschen übereinstimmt, ihm gegenüber aber den Vorzug niedrigerer Kosten und geringeren Zeitaufwandes besitzt.



Wir benötigen jene Amine I zur Herstellung gewisser tertiärer Vinylamine (z. B. II), wie sie zuerst J. v. Braun⁴⁾ beschrieben hat. Da sich diese Substanzen als „offene“ Analoga der cyclischen Methylene-Basen (III) auffassen lassen, die bekanntlich durch Kondensation mit Ameisensäure-Derivaten (bzw. deren Vinyl-Homologen) sehr leicht in Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe von Pinacyanol-Typus⁵⁾ überführbar sind, so erschien es möglich, auch

¹⁾ B. 62, 1379 [1929].

²⁾ B. 50, 1637 [1917], 51, 273 [1918].

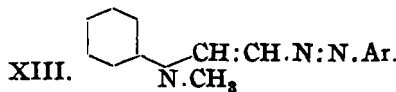
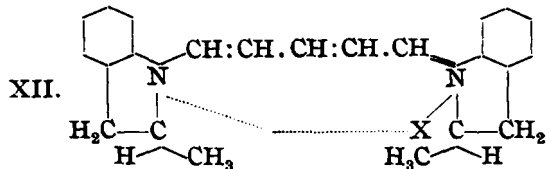
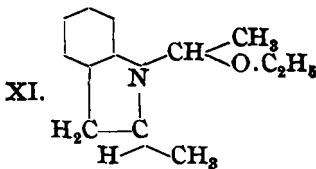
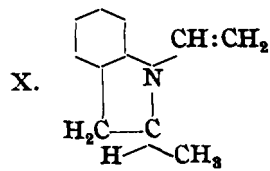
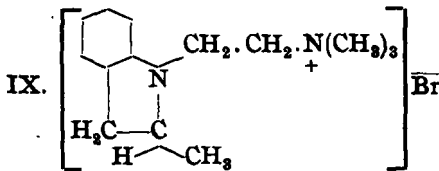
³⁾ H. Stach, Beiträge zur Kenntnis der aromatischen N-Vinyl-amine. Dipl.-Arb., Dresden 1927.

⁴⁾ B. 52, 2261 [1919].

⁵⁾ vergl. z. B. B. 55, 3293 [1922], 57, 685 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] 109, 324 [1925].

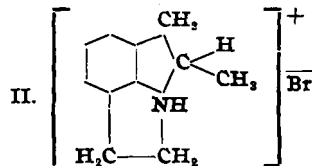
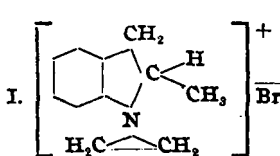
die einfacheren Strepto-Pentamethinfarbstoffe (IV), die bisher nur durch Verknüpfung der aus Pyridin-Basen losgelösten Pentamethin-Ketten mit Aminresten⁶⁾ erhalten worden sind, auf analogem Wege aus jenen „offenen“ Methylen-Basen zu gewinnen.

Unsere Versuche zielten deshalb zunächst darauf ab, derartige Vinyl-amine vom Typus II in möglichst vorteilhafter Weise darzustellen, was im wesentlichen auf eine vereinfachte Synthese der oben erwähnten *N*-β-halogenalkyl-substituierten *N*-Alkyl-aniline (I) hinauslief. Im besonderen galt es, die beiden Basen V und VI herzustellen. Wir modifizierten zu diesem Zweck das Äthylenbromid-Verfahren J. v. Brauns (bei dem in den meisten Fällen vorwiegend die ditertiären Amine VII entstehen) in der Weise, daß wir Äthylen-chlorhydrin mit sekundären Arylaminen (Monomethyl-anilin bzw. Dihydro-α-methyl-indol) zur Umsetzung brachten und die so erhaltenen β-Amino-alkohole mit hochprozentiger Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr veresterten, welche Vorgänge recht glatt verliefen. Die so erhaltenen gebromten Basen sind wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit nur mäßig beständige Verbindungen; sie zeigen z. B. die Tendenz, allmählich in äther-unlösliche Produkte überzugehen, die wahrscheinlich Piperazin-Derivate⁷⁾ darstellen, von denen die durch ihren spiran-artigen Charakter interessante Substanz VIII hier erwähnt sei.



⁶⁾ Zincke, A. 380, 361 [1903]; König, Journ. prakt. Chem. [2] 69, 105 [1903].

⁷⁾ Die ebenfalls in Betracht kommenden Formeln I und II besitzen sehr viel



geringere Wahrscheinlichkeit.

Erhitzt man die β -brom-äthylierten Amine im Vakuum mit gepulvertem Ätzkali, so läßt sich eine Spaltung des betreffenden Moleküls in Bromwasserstoff und *N*-Vinyl-*N*-alkyl-anilin herbeiführen. Praktische Bedeutung für die Darstellung größerer Mengen reiner Vinylbasen kommt jedoch dieser Reaktion nicht zu, weil starke Verharzung auftritt. Dagegen läßt sich — wie dies v. Braun schon bei der Synthese der Substanz II gezeigt hat — der Hofmannsche Abbau auch bei anderen derartigen Basen — wie VI — relativ glatt durchführen. Wir erhielten so nicht nur die Base II mit allen von ihrem Entdecker beobachteten Eigenschaften, sondern auch — auf dem Wege über das quantitativ entstehende, quartäre Salz IX (bzw. die zugehörige Ammoniumbase) — das *N*-Vinyl-dihydro- α -methyl-indol (X) in genügender Menge, um es näher untersuchen zu können. Es zeigt, wie seine Muttersubstanz II, eine ungemein leichte Abspaltbarkeit des Vinylrestes in Form von Acetaldehyd, sowie eine große Polymerisations-Tendenz unter den verschiedensten Einflüssen. Auch schon mit Alkohol scheint sich diese Vinylbase additiv umzusetzen, worauf die von uns beobachtete Entstehung eines amorphen, weißen Körpers hindeutet, der noch das Verhalten der ursprünglichen Vinylbase zeigt und vielleicht der Formel XI (bzw. einem Polymeren derselben) entspricht, worüber spätere Untersuchungen Klarheit schaffen sollen.

Wegen jener großen Wandlungsfähigkeit der Vinylbasen — insbesondere wegen ihrer Säure-Empfindlichkeit — gelang es leider weder bei II, noch bei X, das ursprünglich gesteckte Ziel der Synthese des gelben Monomethylanilin-Pentamethinfarbstoffes IV ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Alk} = \text{CH}_3$), sowie des entsprechenden Indolin-Derivates, des sogenannten Resolrotes B (XII), mit Hilfe von Orthoameisensäure-ester durchzuführen. Auch die Umsetzung mit Diazoverbindungen, wobei Azofarbstoffe der Formel XIII zu erwarten gewesen wären, glückte wegen der großen Zersetzlichkeit der Vinylbasen nicht in eindeutiger Weise.

Beschreibung der Versuche.

N-Methyl-*N*-[β -brom-äthyl]-anilin (V).

12 g *N*-Methyl-[β -oxy-äthyl]-anilin^{a)} werden unter Eiskühlung mit 50 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt und im geschlossenen Rohr 6—7 Stdn. auf 130—135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser aufgenommen und die bromierte Base unter Eiskühlung mit Natronlauge gefällt. Sie scheidet sich in schwach gelb gefärbten, öligen Tropfen am Boden des Gefäßes ab. Man nimmt mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung 4—5 Stdn. über Ätzkali, filtriert und dampft den Äther auf dem Wasserbade ab. Den schwach gelb gefärbten Rückstand unterwirft man darauf einer Vakuum-Destillation. Bei 2 mm gehen bis 125° einige Tropfen über, dann bleibt die Temperatur konstant bei 125° stehen, während der Kolbeninhalt bis auf einen geringfügigen Rückstand übergeht. Die nochmalige Destillation der bei 125° siedenden Fraktion ergab bei einem Druck von 1 mm ein reines Produkt vom Sdp. 122°. Die Ausbeute betrug 12.5 g, mithin 73.2% d. Th.

Das aus ätherischer Lösung gut herauskommende Pikrat hat den Schmp. 125°. Er stimmt mit dem des Pikrates der nach der v. Braunschen Methode dargestellten brom-alkylierten Base überein. Im Misch-Schmp. zeigt sich keine Erniedrigung.

^{a)} Darstellung s. B. 17, 676 [1884].

[β -Methylanilino-äthyl]-trimethyl-ammoniumbromid⁹⁾.

Die Gewinnung dieser Verbindung in analysen-reinem Zustande aus *N*-Methyl-[β -brom-äthyl]-anilin und Trimethylamin wird erreicht, wenn man die konz. alkohol. Lösung der Komponenten im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmer-Temperatur stehen läßt, wobei der Rohrinhalt krystallinisch erstarrt. Nach 2—3 Wochen ist die Bildung des quartären Salzes quantitativ vor sich gegangen.

N-[β -Oxy-äthyl]- α -methyl-indolin (analog VI).

α -Methyl-dihydro-indol und Äthylen-chlorhydrin werden im Molverhältnis 1 : 1 unter Zusatz der für die Bindung der freiwerdenden Salzsäure erforderlichen Menge geglühter Pottasche 12 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Unter schwacher Kohlensäure-Entwicklung tritt die Reaktion ein, welche nach etwa 10 Stdn. beendet ist. Das schmutzgrün gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 2 mm gehen bei 89° einige Anteile des nicht zur Reaktion gekommenen α -Methyl-dihydro-indols über. Dann steigt die Temperatur schnell auf 126°. Zwischen 126—137° geht die ganze Menge der gesuchten Äthanol-indolin-Base über. Im Destillationskolben verbleibt ein geringer, schwach braun gefärbter, zäher Rückstand. Bei einer nochmaligen Destillation der Hauptfraktion stellt sich der Siedepunkt auf genau 123° (2 mm) ein, bei welcher Temperatur der ganze Kolbeninhalt unter Zurücklassung eines minimalen Rückstandes überdestilliert. Das neue Produkt stellt eine wasserklare, viscose Flüssigkeit dar. Die Ausbeute beträgt 54% der Theorie.

0.2380 g Sbst.: 17.2 ccm N (14.5°, 746.5 mm).

$C_{11}H_{13}NO$ (177). Ber. N 7.92. Gef. N 8.31.

Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Bombenrohr auf 105—110° verbindet sich die Base damit zum normalen Jodmethylat, das aus Alkohol leicht umkrystallisiert werden kann und dann den Schmp. 160° besitzt. Die Substanz schmilzt dabei unter Gas-Entwicklung.

N-[β -Brom-äthyl]- α -methyl-indolin (VI).

β -[α -Methyl-indolino]-äthylalkohol wird in der 4-fachen Gewichtsmenge 48-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst, worauf man in die durch Kältemischung stark abgekühlte Lösung absolut trockne und bromfreie Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung einleitet. Zur quantitativen Veresterung erhitzt man darauf 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 125—135°. Der schwach braun gefärbte Rohrinhalt wird in Wasser aufgenommen und das Basengemisch, bestehend aus [β -Brom-äthyl]-2-methyl-2.3-dihydro-indol und unverändertem Ausgangsmaterial, durch Alkali in Freiheit gesetzt. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet die Lösung 3 Stdn. über Stangenkali, filtriert und destilliert schließlich nach dem Verdampfen des Äthers den Rückstand im Vakuum. Je größer letzteres ist, um so glatter verläuft die Destillation. Bei 1 mm Druck gehen bis 125° noch einige Tropfen unumgesetzter α -Methyl-dihydro-indol-äthanol-Base über. Zwischen 125—130° destilliert dann fast der ganze Kolbeninhalt unter Hinterlassung eines geringen, braun gefärbten

⁹⁾ vergl. J. v. Braun, B. 50, 1637 [1917].

Rückstandes. Bei einer nochmaligen Destillation unter 2 mm Druck stellt sich der Siedepunkt auf 130° ein.

0.3398 g Sbst.: 16.8 ccm N (18.5°, 758 mm). — 0.2800 g Sbst.: 0.2185 g AgBr.

$C_{11}H_{14}NBr$. Ber. N 5.84, Br 33.33. Gef. N 5.68, Br 33.21.

In frisch destilliertem Zustande stellt das *N*-[β -Brom-äthyl]- α -methyl-dihydro-indol eine klare, nur ganz schwach gelbe Flüssigkeit dar, die etwas stärker lichtbrechend ist als Wasser und sich leicht in organischen Solvenzien löst. Sie trübt sich beim Stehen schon nach einigen Minuten — auch wenn man sie der Dunkelheit aussetzt — und scheidet im Verlaufe von mehreren Tagen an den Wandungen des Gefäßes steigende Mengen großer, wasserklarer Krystalle ab, die im Gegensatz zur flüssigen Base äther-unlöslich sind. Aus Alkohol mit Äther gefällt, resultiert der neue Körper zunächst als Öl, das aber nach kurzer Zeit zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse erstarrt.

0.0935 g Sbst.: 0.0736 g AgBr. Gef. Br 33.42.

Der Bromgehalt stimmt mit dem der brom-alkylierten Indolin-Base überein (ber. 33.33%). Wahrscheinlich handelt es sich um ein dimeres Produkt: das Piperazin-Derivat der Formel VIII.

Aus der ätherischen Lösung der monomeren gebromten Base ließ sich das Pikrat des 1-[β -Brom-äthyl]-2-methyl-2,3-dihydro-indols nur als rotbraunes Öl abscheiden, das nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Auch die Einwirkung von Jodmethyl in der Kälte und in der Wärme führte zu keinem einheitlichen Produkt. Es bildeten sich schwach gelb gefärbte Reaktionskörper, die in Alkohol löslich waren und sich daraus durch Äther nur als klebrige Massen abschieden.

[β -(α' -Methyl-indolino)-äthyl]-trimethyl-ammoniumbromid (IX).

Äquivalente Mengen des am Stickstoff brom-alkylierten α -Methyl-dihydro-indols und Trimethylamin werden in konz. alkohol. Lösung in ein Bombenrohr eingeschlossen und in diesem Zustande sich selbst überlassen. Schon nach einigen Tagen ist der Rohrinhalt zu einer Krystallmasse erstarrt, die mit der Zeit immer fester wird. Nach etwa 2 Wochen ist die Reaktion beendet, so daß man das Rohr öffnen kann. Man trennt auf der Nutsche den Krystallbrei von der Mutterlauge und wäscht anfangs mit wenig kaltem absol. Alkohol, dann mit Äther nach. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1378 g Sbst.: 0.0866 g AgBr. — 0.1890 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 737.1 mm).

$C_{14}H_{23}N_2Br$ (299.12). Ber. Br 26.76, N 9.37. Gef. Br 26.72, N 9.37.

Die zugehörige Base, das [β -(α' -Methyl-indolino)-äthyl]-trimethylammoniumhydroxyd, kann aus dem Bromid in der üblichen Weise durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd zunächst in wäßriger Lösung erhalten werden. Da sie bei 100° schon einer weitgehenden Zersetzung anheimfällt, die sich an dem Auftreten des Trimethylamin- und eines anderen, stark an die Vinyl-methyl-anilin-Base erinnernden Geruches bemerkbar macht, so läßt man die Lösung im Hochvakuum über Ätzkali eindunsten, wobei das Hydroxyd in ca. 2 Wochen in Form farbloser Nadeln auskrystallisiert, die sich beim längeren Stehen in trockener Luft oberflächlich braun färben und sehr hygroskopisch sind. Wegen der letzteren Eigenschaft und der leichten Zersetzlichkeit bekommt man keinen konstanten Schmelzpunkt.

Das zugehörige Perchlorat der Base kann aus deren wäßriger Lösung durch Fällen mit verd. Überchlorsäure gewonnen werden. Aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 186°.

1-Vinyl-2-methyl-2.3-dihydro-indol (*N*-Vinyl- α -methyl-indolin)(X).

Diese Verbindung wird in verhältnismäßig guter Ausbeute gewonnen, wenn man das [β -(α' -Methyl-indolino)-äthyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd einer nicht zu schnellen Vakuum-Destillation unterwirft. Die Vinylbase destilliert dann unter einem Druck von 6 mm bei 100—103° als schwach gelb gefärbte, durch Wasser-Tröpfchen getriebene Flüssigkeit über. Im Kolben verbleibt ein größerer Rückstand eines zähen Körpers, der vermutlich durch Polymerisation der gebildeten Vinylbase entsteht. Das von beigemengtem Wasser durch geglühte Pottasche befreite und filtrierte, klare Destillat erinnert im Geruch ganz an die von J. v. Braun (l. c.) dargestellte, einfachste aromatische Vinylbase.

0.2367 g Sbst.: N 17.0 ccm (20°, 744.5 mm).

$C_{11}H_{13}N$. Ber. N 8.80. Gef. N 8.09.

In Äther, Benzol und Petroläther ist die neue Substanz klar löslich; mit Alkohol versetzt, bildet sie weiße, amorphe Flocken (vielleicht XI). Sehr auffallend ist die geringe Beständigkeit der Vinylbase. Läßt man sie stehen, so erstarrt sie nach 14 Stdn. — auch bei völligem Ausschluß des Lichtes — zu einer gelben, stark klebrigen, gelatinösen Masse, welche im Verlaufe von wenigen Tagen harzartige Konsistenz annimmt.

Übergießt man die neue Base mit konz. oder verd. Säuren, so tritt momentan Verdickung der Ölschicht ein. Diese färbt sich dabei gelbrot und entwickelt beim Erhitzen reichliche Mengen Acetaldehyd. Setzt man das Kochen lange genug fort, so löst sich der gelbrote Niederschlag allmählich vollständig auf.

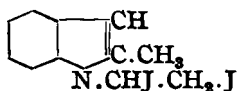
Die durch Säuren und Wärme stark beschleunigten Polymerisations-Erscheinungen treten bei der Behandlung der Vinylbase mit Alkalien mehr zurück. Dagegen ist hier die leichte Abspaltbarkeit des Vinylrestes in Form von Acetaldehyd zu erwähnen. Sie tritt schon auf, wenn man die Base mit verd. Alkalien behandelt. Durch schwaches Erwärmen kann der Hydrolyse wesentlich Vorschub geleistet werden.

Versetzt man den bei der Behandlung der Vinylbase mit Alkohol entstehenden weißen, amorphen Niederschlag mit verd. Säuren oder Alkalien, so wiederholen sich dieselben Erscheinungen, welche man bei der Behandlung der ursprünglichen Vinylbase mit diesen Reagenzien beobachten kann. Der weiße Niederschlag färbt sich gelbrot und entwickelt beim Erwärmen reichliche Mengen Acetaldehyd, indem schließlich vollständige Lösung eintritt.

Behandelt man die mit Alkohol versetzte Vinylbase mit $n/5$ -Jod-Lösung bei Gegenwart von Quecksilbersalzen, so nimmt sie innerhalb von 3 Stdn. 5.5 Atome Jod auf.

0.1768 g Sbst.: Jod-Verbrauch 0.775 g.

Berücksichtigt man, daß neben der Anlagerung eines Mol. Jod an die Vinylgruppe gleichzeitig eine Herausnahme zweier H-Atome aus dem Indolin-Derivat stattfinden und ferner, daß der vermutlich hierdurch entstehende



Indol-Abkömmling von nebenstehender Formel mit einem weiteren Molekül Jod unter Substitution der β -Stellung reagieren kann, so läßt sich von vornherein auf einen Verbrauch von 6 Atomen Jod schließen. Aus

den Versuchs-Ergebnissen berechnet sich der Jodverbrauch pro Molekül Vinylbase (Mol.-Gew. 159.01) zu 698.0 g; dieser Wert entspricht einem Verbrauch von 5.5 Atomen Jod.