

Tabelle 6.

Flüssigkeitsmenge 250 ccm mit insgesamt 0.05 g kolloidem Palladium, davon 225 ccm in der Katalysator-Röhre mit 0.045 g Palladium. Schäumungsmittel insgesamt 1 g hydro-zimtsaures Natrium. SK-Kerze mit einem angewandten Druck von 1.8 Atü Temp. 20°.

Nr.	Wasserstoff in ccm	Sauerstoff in ccm	Stickstoff in ccm	Methan in in ccm	Katalysierte Menge in ccm		Dauer der Katalyse in Min.
					ber.	gef.	
1	20	30	20	—	30	30	12
2	30	40	40	—	45	44.8	16
3	10	50	50	—	15	15	16 <sup>1/2</sup>
4	10	20	80	—	15	14.8	17
5	40	60	20	—	60	59.9	18
6	50	20	10	—	75	59.4	17
nach nochmaligem Durchdrücken + 20 ccm neuem Sauerstoff: 15.5							
7	40	20	40	—	60	54	16
nach nochmaligem Durchdrücken ohne Zusatz von Sauerstoff: 5.6							
8	20	30	10	10	30	30.2	13
9	10	40	20	20	15	14.8	15
10	50	40	15	15	75	75.1	16
11	5	10	70	20	7.5	7.3	15 <sup>1/2</sup>

Zum Schluß gebührt unser besonderer Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die auch in diesem Falle unsere Arbeiten ermöglicht hat, sowie der I.-G. Farbenindustrie für die zur Verfügung gestellten Schäumungsmittel.

### 255. Joseph Loevenich und Hanns Gerber: Verhalten von 1.1-Brom-nitro-kohlenwasserstoffen, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Verhalten von 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 31. Mai 1930.)

Das 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen hat in seiner Molekularstruktur ähnlich viele negative Gruppen wie die von uns bereits untersuchten Brom-nitro-kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe, nämlich das 1.1-Brom-nitro-butylen und das 1.1-Brom-nitro-amylen. Da es sich bei dem hier zur Untersuchung stehenden Brom-nitro-kohlenwasserstoff um ein aromatisches Äthylen handelt, in dem die negativen Atomgruppen noch stärker hervortreten, weil die am 2-Kohlenstoffatom stehende Phenylgruppe negative Eigenschaften besitzt, war zu erwarten, daß Brom-nitro-phenyl-äthylen eine noch weit geringere Neigung zeigt, negative Atome bzw. Atomgruppen anzulagern, um so leichter aber positive Atomgruppen zu addieren als die Brom-nitro-olefine. Daß in der Tat die bei diesen festgestellten Eigenschaften

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 63, 636 [1930].

bei den aryl-substituierten Brom-nitro-olefinen noch ausgeprägter waren, zeigte sich schon an dem Verhalten des Brom-nitro-phenyl-äthylens gegenüber den Halogenen. Während Brom-nitro-butylen bzw. -amylen noch Brom-Anlagerungsprodukte, wenn auch in der Wärme unbeständige, ergaben, läßt sich an das Brom-nitro-phenyl-äthylen überhaupt kein Brom mehr anlagern; noch nicht einmal wird eine Auflösung von Brom in Chloroform entfärbt, wie wir feststellen konnten. Um so leichter war im Gegensatz hierzu die Anlagerung positiver bzw. indifferenten Gruppen. So konnten schon Thiele und Häckel<sup>2)</sup> beobachten, daß bei der Einwirkung von Kaliumäthylat und -methyllat auf Brom-nitro-phenyl-äthylen das Äthoxy- sowie Methoxy-phenyl-äthan gebildet wurde, wobei sich der Äthoxy- bzw. Methoxyrest an das Kohlenstoffatom in der 2-Stellung unter gleichzeitiger Bildung des Pseudosalzes anlagerte. Aus den Salzen erhielten die eben genannten Forscher durch Ansäuern mit Essigsäure die freien Äther als destillierbare Öle. Diese Anlagerungsprodukte entsprachen also ganz dem Verhalten der Anlagerungsprodukte der von Loevenich, Koch und Pucknat<sup>3)</sup> untersuchten Brom-nitro-olefine. Was die Anlagerung von positiven Gruppen an 1,1-Brom-nitro-phenyl-äthylen betrifft, so vollzogen sie sich noch erheblich leichter als bei den aliphatischen Brom-nitro-kohlenwasserstoffen; desgleichen waren die erhaltenen Anlagerungsprodukte erheblich beständiger als die entsprechenden der vorher erwähnten aliphatischen Brom-nitro-olefine; denn wir konnten sowohl nach der Anlagerung von Ammoniak wie auch bei der des Piperidins die freien Amine erhalten, während Loevenich, Koch und Pucknat von der Piperidin-Anlagerungsverbindung nur das Chlorhydrat herstellen konnten. Durch den Herantritt des Phenylkerns an das 2-Kohlenstoffatom, also durch die noch größere Häufung negativer Gruppen in der Molekularstruktur, besteht bei den aromatischen Brom-nitro-olefinen nicht einmal mehr die Neigung, so schwach positive Gruppen wie Anilin anzulagern. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 1,1-Brom-nitro-phenyl-äthylen mit Anilin trat zwar ein Farbumschlag ein, was auf eine Anlagerung von Anilin hindeutete; jedoch war es uns nicht möglich, das Anlagerungsprodukt zu gewinnen. Denn nach kürzester Zeit, selbst beim Stehen in der Kälte, spaltete sich Anilin-Bromhydrat unter gleichzeitiger Bildung des entsprechenden Phenyl-nitro-acetyls ab.

Wir ließen nun zunächst auf 1,1-Brom-nitro-2-phenyl-äthylen unter starker Kühlung Ammoniak einwirken, wobei quantitativ das Ammoniumsalz des 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthans ausfiel. Dieses Salz war sehr unbeständig; es spaltete schon nach kurzem Aufbewahren Ammoniak ab und lieferte das freie 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthan. Auch dieses freie Amin war sehr unbeständig; denn nach längerem Aufbewahren trat eine intramolekulare Spaltung ein, indem sich Ammoniumbromid und das Phenyl-nitro-acetylen bildete. Ebenso war das salzsaure Salz desamins in wäßriger Lösung wenig beständig und spaltete sich in das Ausgangsprodukt, 1,1-Brom-nitro-2-phenyl-äthylen, und Ammoniumchlorid. Hierin unterscheidet sich das 1,1-Brom-nitro-2-phenyl-äthylen nicht von den Brom-nitro-olefinen.

<sup>2)</sup> A. 325, 3 [1899].

<sup>3)</sup> B. 63, 636 [1930].

Im Gegensatz zu dieser Unbeständigkeit des 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthans war das durch die Einwirkung von Piperidin auf das arylierte Brom-nitro-olefin erhaltene freie 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-2-phenyl-äthan völlig beständig. Das Chlorhydrat dieser Piperidin-Anlagerungsverbindung zersetzte sich ebenfalls in der wäßrigen Lösung zu 1.1-Brom-nitro-2-phenyl-äthan und Piperidin-Chlorhydrat.

Genau wie bei den Brom-nitro-olefinen ließ sich das Anlagerungsprodukt von Diäthylamin nicht gewinnen. Es bildete sich analog dem aliphatischen Nitro-butin und Nitro-pentin das 1-Nitro-2-phenyl-acetylen, das im Gegensatz zu den bisher bekannten Nitro-phenyl-acetylenen die Nitrogruppe in der Seitenkette trägt.

Um nun ein vollkommen klares Bild über das Verhalten von aromatischen Äthylenen mit mehreren negativen Gruppen zu erhalten, untersuchten wir noch das 1-Brom-2-phenyl-äthylen ( $\omega$ -Brom-styrol). Hierbei gelang es uns ebenfalls, positive Gruppen an das Brom-styrol anzulagern, während eine Anlagerung indifferenten Gruppen unmöglich war. Dieses Verhalten des Brom-styrols stimmt auch damit überein, daß dieses im Gegensatz zu den Brom-nitro-olefinen beständige Anlagerungsverbindungen mit negativen Atomen, wie den Halogenen, bildet, wie Fittig und Binder<sup>4)</sup> feststellten.

Bei der Einwirkung von Natriummethylat in der Kälte auf  $\omega$ -Brom-styrol spaltete sich einerseits Bromwasserstoff ab unter Bildung des Phenyl-acetylens, andererseits fand ein Austausch des Bromatoms gegen den Methoxylrest statt, so daß wir den Styryl-methyl-äther erhielten.

Ließen wir Ammoniak auf  $\omega$ -Brom-styrol einwirken, so erhielten wir das 1-Brom-2-amino-2-phenyl-äthan, das von dem unveränderten Brom-styrol als Chlorhydrat getrennt werden konnte. Das freie Amin bildete ein orangefarbenes Öl, welches nicht durch Destillation gereinigt werden konnte, da Ammoniak abgespalten wurde.

Bei der Anlagerung von Piperidin an  $\omega$ -Brom-styrol erhielten wir die beste Ausbeute, wenn wir als Reaktionstemperatur 50° wählten, obschon sich auch in der Kälte die Anlagerungsreaktion zu einem erheblichen Teil vollzog. Das freie Amin konnte im Gegensatz zu dem des Ammoniaks durch Destillation im Vakuum gereinigt werden. 1-Brom-2-piperidino-2-phenyl-äthan bildet ebenfalls ein orangefarbenes, übelriechendes Öl.

Mit Anilin reagierte  $\omega$ -Brom-styrol nach zwei Richtungen; einerseits setzte es sich unter Bromwasserstoff-Abspaltung um, andererseits bildete es 1-Brom-2-anilino-2-phenyl-äthan, indem sich 1 Mol. Anilin an die Doppelbindung anlagerte. Was die Haltbarkeit dieser Verbindungen betrifft, so zeigte es sich, daß die Additionsverbindungen positiver Gruppen an Brom-styrol im allgemeinen beständiger sind als die der aliphatischen Reihe und die des 1.1-Brom-nitro-styrols. Jedoch verhalten sich die Chlorhydrate dieser Anlagerungsprodukte in wäßriger Lösung analog den übrigen; sie zerfallen ebenfalls in das Ausgangsprodukt  $\omega$ -Brom-styrol und in das Chlorhydrat der entsprechenden angelagerten positiven Gruppe. 1-Brom-2-anilino-2-phenyl-äthan zerfiel nach kurzem Aufbewahren in Phenyl-acetylen und Anilin-Bromhydrat.

<sup>4)</sup> A. 195, 142 [1879].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das 1-Brom-styrol wie auch das 1.1-Brom-nitro-styrol in der Lage sind, positive Gruppen anzulagern analog den schon mehrfach erwähnten Brom-nitro-olefinen. Im 1-Brom-styrol ist diese Neigung, derartige Anlagerungsverbindungen zu geben, infolge des Fehlens der stark negativen Nitrogruppe, bedeutend vermindert gegenüber dem Brom-nitro-styrol. Letzteres dagegen zeigt eine noch größere Neigung, positive Gruppen anzulagern als die Brom-nitro-olefine, wobei vor allen Dingen hervorzuheben ist, daß die erhaltenen Anlagerungsprodukte eine wesentlich größere Beständigkeit zeigen als die der aliphatischen. Diese Tatsache ist zurückzuführen auf die negativen Eigenschaften der Phenylgruppe. Vermutlich liegen in den hier erhaltenen Additionsprodukten von Ammoniak, Piperidin und Anilin an Brom- und Brom-nitro-olefine intermediäre Verbindungen vor, die überall da auftreten, wo es sich darum handelt, aus Brom-olefinen mittels der oben angeführten Amine Bromwasserstoff abzuspalten und so zu den Acetylenen zu gelangen. Die Isolierung derartiger Anlagerungsverbindungen gelingt aber nur unter besonders günstigen Bedingungen, wie sie bei der Häufung negativer Gruppen an den die Doppelbindung tragenden Kohlenstoffatomen vorliegen. Die Identifizierung dieser Produkte gewinnt um so mehr an Bedeutung, als sie uns einen Einblick gewährt in den Reaktions-Mechanismus, nach welchem die Bromwasserstoff-Abspaltung bei den Brom- und Brom-nitro-olefinen sich abspielt.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Verhalten von 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen.

I. Ammoniumsalz des 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthans,  $C_6H_5.CH(NH_2).C(Br).NO_2(NH_4)$ : In eine Lösung von 11.4 g. 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen in 50 ccm Äther, die sich in einer Druckflasche von 100 ccm Inhalt in einem Aceton-Kohlensäure-Kältemisch befand, leiteten wir Ammoniak im Überschuß ein, wobei ein rötlicher Niederschlag ausfiel. Nach 4-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur unter Druck wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und getrocknet. Das Ammoniumsalz des 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthans war ein schwach rötliches, in Wasser lösliches, krystallinisches Pulver vom Schmp.  $62^{\circ}$ . Ausbeute: 11.9 g = 97% d. Th.

0.1487 g Sbst. verbrauchten 5.84 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lösg. — 0.1664 g Sbst. 23.17 ccm N ( $19^{\circ}$ , 756 mm).

$C_6H_{12}N_3O_2Br$ . Ber. Br 30.5, N 16.03. Gef. Br 30.45, N 16.19.

1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthan,  $C_6H_5.CH(NH_2).C(Br).NO_2$ : Um das freie Amin zu erhalten, lösten wir das Ammoniumsalz in Wasser auf, säuerten mit verd. Essigsäure an und nahmen das ausgeschiedene Amin mit Äther auf. Beim Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung krystallisierte das 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthan in farblosen Blättchen vom Schmp.  $32^{\circ}$  aus. Das Amin löste sich leicht in verd. Mineralsäuren und Essigsäure auf; bei Zusatz von methylalkohol. Kalilauge zu einer ätherischen Lösung desamins löste dieses sich unter Bildung des Kaliumsalzes auf, wobei der Äther völlig entfärbt wurde; beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure wurde das ausgeschiedene Amin wiederum vom Äther aufgenommen. Mit Eisenchlorid-Lösung gab das Amin eine intensiv rote Farbreaktion, die nach einigem Stehen in Grün

umschlug. Das 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthan ließ sich nicht längere Zeit unzersetzt aufheben, denn schon nach 1-wöchigem Aufbewahren in einem zugeschmolzenen Rohr färbte sich das Amin unter Verflüssigung braun; gleichzeitig konnten wir beim Auflösen in Wasser Ammoniumbromid nachweisen, was vorher nicht der Fall war.

0.1739 g Sbst. verbrauchten 7.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösg. — 0.1585 g Sbst.: 15.06 ccm N ( $21^\circ$ , 767 mm). — 0.1279 g Sbst. in 16.42 g Benzol:  $\Delta = 0.164^\circ$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. Br 32.62, N 11.43, Mol.-Gew. 245.01.

Gef. „ 32.62, „ 11.39, „ 242.23.

Chlorhydrat: Zu einer ätherischen Lösung von 3 g 1-Brom-1-nitro-2-amino-2-phenyl-äthan setzten wir ätherische Salzsäure zu, wobei sich ein fein krystallinischer Niederschlag ausschied, der abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute: quantitativ. 0.1356 g Sbst. verbrauchten 4.82 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösg. — 0.1725 g Sbst.: 0.2034 g  $\text{AgBr} + \text{AgCl}$  (nach Carius).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{BrCl}$ . Ber. Cl 12.6, Br 28.39. Gef. Cl 12.6, Br 28.52.

2. Piperidinsalz des 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-2-phenyl-äthans,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{.C}(\text{Br})\text{:NO}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})$ : 11.4 g 1-Brom-1-nitrostyrol lösten wir in 50 ccm Äther auf und gaben ohne Kühlung 8.4 g Piperidin in 30 ccm Äther gelöst hinzu, wobei ein farbloses, krystallinisches Produkt vom Schmp.  $81^\circ$  ausfiel, das abgesaugt wurde. Ausbeute: quantitativ. Das Salz ist nicht beständig; es spaltet nach kurzer Zeit Piperidin ab, wobei unter Gelbfärbung das freie 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-2-phenyl-äthan entstand.

0.1329 g Sbst. verbrauchten 3.34 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösg. — 0.1763 g Sbst.: 16.1 ccm N ( $21^\circ$ , 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. N 10.56, Br 20.07. Gef. N 10.56, Br 20.08.

1 - Brom - 1 - nitro - 2 - piperidino - 2 - phenyl-äthan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{.CH}(\text{Br})\text{.NO}_2$ : Um das freie Amin zu erhalten, wurde das Piperidinsalz in verd. Essigsäure aufgelöst und das hierbei gebildete freie Amin mit Äther aufgenommen. Der Äther-Auszug wurde nach dem Trocknen im Vakuum eingengt, wobei das 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-2-phenyl-äthan in gelben Nadeln vom Schmp.  $73^\circ$  auskrystallisierte.

0.1218 g Sbst. verbrauchten 3.89 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösg. — 0.1425 g Sbst.: 10.96 ccm N ( $21^\circ$ , 758 mm). — 0.1725 g Sbst. in 14.18 g Benzol:  $\Delta = 0.197^\circ$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. Br 25.53, N 8.95, Mol.-Gew. 313.08.

Gef. „ 25.52, „ 8.91, „ 314.93.

Chlorhydrat: Zu einer ätherischen Lösung von 3 g 1-Brom-1-nitro-2-piperidino-2-phenyl-äthan setzten wir ätherische Salzsäure zu, wobei sich ein feinkrystallinischer Niederschlag ausschied, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute: quantitativ.

0.1572 g Sbst. verbrauchten 4.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösg. — 0.1829 g Sbst.: 0.1733 g  $\text{AgBr} + \text{AgCl}$  (nach Carius).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{BrCl}$ . Ber. Cl 10.14, Br 22.86. Gef. Cl 10.15, Br 22.87.

3. 1-Nitro-2-phenyl-acetylen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C:C.NO}_2$ : 11.4 g 1-Brom-1-nitro-2-phenyl-äthylen wurden in 50 ccm Äther gelöst und in Eis-Kochsalz-Kältegemisch mit 4.6 g Anilin versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt tief orange färbte. Es war uns jedoch nicht möglich, ein Anlagerungsprodukt zu isolieren, da mit ätherischer Salzsäure lediglich Anilin-Chlorhydrat ausfiel. Als wir den Versuch, ohne zu kühlen, wiederholten, wurde

sofort unter Bromwasserstoff-Abspaltung Anilin-Bromhydrat abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wurde wie bei dem Versuch mit Diäthylamin (s. u.) aufgearbeitet; hierbei erhielten wir ebenfalls das von uns aus Diäthylamin und 1.1-Brom-nitro-styrol hergestellte 1-Nitro-2-phenyl-acetylen.

Zu einer ätherischen Lösung von 11.4 g 1.1-Brom-nitro-styrol gaben wir 3.7 g Diäthylamin und erhitzen das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 8 Stdn. zum Sieden, wobei sich Diäthylamin-Bromhydrat in farblosen Blättchen abschied. Das Bromhydrat wurde abfiltriert und aus dem Filtrat der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein tiefdunkelrotes Öl, das seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach als 1-Nitro-2-phenyl-acetylen erkannt wurde. Bei dem Versuch, das Öl im Vakuum zu destillieren, trat unter Explosion und Kohle-Abscheidung Zersetzung ein. Mit Baeyerschem Reagens reagierte das Produkt momentan, Bromlösung hingegen wurde nicht mehr entfärbt.

0.1628 g Sbst.: 13.35 ccm N (22°, 768 mm). — 0.2103 g Sbst. in 14.27 g Benzol:  $\Delta = 0.507^\circ$ .

$C_8H_8NO_2$ . Ber. N 9.53, Mol.-Gew. 147.05. Gef. N 9.62, Mol.-Gew. 148.42.

## II. Verhalten von 1-Brom-2-phenyl-äthylen ( $\omega$ -Brom-styrol).

1. Styryl-methyl-äther,  $C_6H_5.CH:CH.O.CH_3$ : 36.6 g  $\omega$ -Brom-styrol wurden im Eis-Kochsalz-Kältegemisch mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol versetzt, wobei Natriumbromid ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten ätherten wir die Lösung nach Verdünnen mit Wasser aus. In der wäßrigen Lösung wurde der Natriumbromid-Gehalt nach Volhard maßanalytisch bestimmt. 25 ccm dieser auf 1 l aufgefüllten Lösung verbrauchten 17.77 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lösung, was einer Gesamtumsetzung von 42.75% entsprach. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei wir 5.7 g = 28% d. Th. bei 60° und 13 mm siedendes Phenyl-acetylen, sowie 3.66 g = 11.76% d. Th. bei 158° und 13 mm siedenden Styryl-methyl-äther erhielten. 20.4 g = 55.8% Brom-styrol wurden zurückgewonnen.

0.1456 g Sbst.: 0.4302 g  $CO_2$ , 0.0964 g  $H_2O$ . — 0.2136 g Sbst. in 14.1 g Benzol:  $\Delta = 0.575^\circ$ .

$C_9H_{10}O$ . Ber. C 80.55, H 7.52, Mol.-Gew. 134.08.

Gef. „ 80.57, „ 7.41, „ 134.36.

2. 1-Brom-2-amino-2-phenyl-äthan-Chlorhydrat,  $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2(Br).HCl$ : In eine Lösung von 18.3 g  $\omega$ -Brom-styrol in 50 ccm Äther, die sich in einer Druckflasche von 100 ccm Inhalt im Aceton-Kohlensäure-Kältegemisch befand, leiteten wir Ammoniak im Überschuß ein. Nach 4-stdg. Stehen unter Druck bei Zimmer-Temperatur wurde der Äther sowie das überschüssige Ammoniak im Vakuum abgedunstet. Den hinterbliebenen Rückstand nahmen wir mit absol. Äther auf und gaben unter Kühlung ätherische Salzsäure hinzu, wobei sich ein weißes feinkristallinisches Produkt ausschied, das abgesaugt und getrocknet wurde. Schmp. 151°. Ausbeute: 5.6 g = 23.9% d. Th.

0.1418 g Sbst. verbrauchten 7.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lösung. — 0.1784 g Sbst.: 0.2468 g  $AgBr + AgCl$  (nach Carius).

$C_8H_{11}NBrCl$ . Ber. Cl 15.0, Br 33.8. Gef. Cl 15.03, Br 33.74.

1-Brom-2-amino-2-phenyl-äthan,  $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2(Br)$ : Um das freie Amin zu erhalten, wurde 1-Brom-2-amino-2-phenyl-äthan-Chlorhydrat in verd. Natronlauge gelöst und das gebildete freie Amin sofort mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb das 1-Brom-2-amino-2-phenyl-äthan als gelbes Öl.

0.1568 g Sbst.: 9.65 ccm N ( $22^{\circ}$ , 758 mm). — 0.1218 g Sbst.: 0.1144 g AgBr (nach Carius). — 0.1284 g Sbst. in 14.62 g Benzol:  $\Delta = 0.225^{\circ}$ .

$C_8H_{10}NBr$ . Ber. Br 39.96, N 7.01, Mol.-Gew. 200.01.

Gef. „ 39.97, „ 7.1, „ 199.08.

3. 1-Brom-2-piperidino-2-phenyl-äthan-Chlorhydrat,  $C_6H_5.CH(NC_5H_{10}).CH_2(Br), HCl$ : 18.3 g  $\omega$ -Brom-styrol in 50 ccm Äther versetzten wir bei Zimmer-Temperatur mit einer ätherischen Lösung von 8.5 g Piperidin. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bis  $50^{\circ}$  erwärmt, um den Äther sowie das nicht umgesetzte Piperidin zu entfernen. Das hinterbliebene Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Hierbei schied sich ein zuerst weißes, dann langsam sich violett färbendes, krystallinisches Produkt vom Schmp.  $198^{\circ}$  ab. Die Ausbeute an 1-Brom-2-piperidino-2-phenyl-äthan-Chlorhydrat betrug 8.76 g = 32.68% d. Th.

0.1672 g Sbst. verbrauchten 5.49 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lösg. — 0.1728 g Sbst.: 0.1879 g AgBr + AgCl (nach Carius).

$C_{18}H_{19}NBrCl$ . Ber. Cl 11.64, Br 26.24. Gef. Cl 11.64, Br 26.35.

1 - Brom - 2 - piperidino - 2 - phenyl - äthan,  $C_6H_5.CH(NC_5H_{10}).CH_2(Br)$ : Das Chlorhydrat wurde unter Kühlung in verd. Sodalösung gelöst und das gebildete freie Amin in Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb als orangefarbenes, übelriechendes Öl das 1-Brom-2-piperidino-2-phenyl-äthan.

0.1218 g Sbst. verbrauchten 4.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $AgNO_3$ -Lösg. — 0.1348 g Sbst.: 6.11 ccm N ( $21^{\circ}$ , 765 mm). — 0.1835 g Sbst. in 14.67 g Benzol:  $\Delta = 0.237^{\circ}$ .

$C_{13}H_{18}NBr$ . Ber. N 5.22, Br 29.82, Mol.-Gew. 268.07.

Gef. „ 5.28, „ 29.95, „ 269.17.

4. 1-Brom-2-anilino-2-phenyl-äthan,  $C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CH_2(Br)$ : 91.5 g  $\omega$ -Brom-styrol wurden mit 93 g Anilin mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit verd. Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei wir neben unverändertem Anilin und Brom-styrol bei  $170^{\circ}$  und 13 mm 4.6 g oder 4.8% 1-Brom-2-anilino-2-phenyl-äthan als rotes Öl gewinnen konnten.

0.1743 g Sbst.: 7.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 762 mm). — 0.1826 g Sbst. in 14.27 g Benzol:  $\Delta = 0.236^{\circ}$ .

$C_{14}H_{14}NBr$ . Ber. N 5.07, Mol.-Gew. 276.04. Gef. N 5.06, Mol.-Gew. 276.5.