

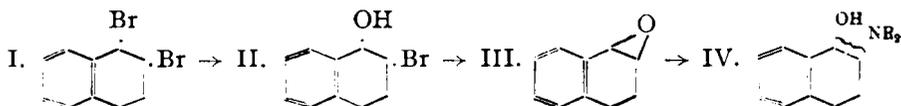
**470 Julius v. Braun und Karl Weißbach:
Alkamine und Äther-basen der Tetralin- und Hydrinden-Reihe.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. November 1930.)

An dem Beispiel des aus α -Oxy- β -brom-dihydro-isosafrol, $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_3$, mit Methylamin entstehenden Umsetzungsproduktes, haben wir kürzlich¹⁾ gezeigt, wie man mit Hilfe der Methylierung mit Dimethylsulfat entscheiden kann, ob in einem Oxy-bromid mit zum Benzolkern α -ständigem Hydroxyl und β -ständigem Halogen der Austausch von Brom bzw. Jod gegen den basischem Rest, der über das α -Oxyd verläuft, sich ohne strukturelle Änderung (Eintritt von $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$ in β -, von OH in α -Stellung) oder mit einer solchen (Eintritt von $\text{NH} \cdot \text{CH}_3$ in α -, von OH in β -Stellung) abspielt. Beides ist, wie man aus bis jetzt bekannten Beispielen weiß, möglich: das Jodhydrin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ liefert, wie Tiffeneau und Fourneau²⁾ in einer eleganten Versuchsreihe gezeigt haben, ein einheitliches Alkamin mit zum Benzolkern unverändert in α -Stellung gebliebenem Hydroxyl und β -ständigem basischem Rest, das oben erwähnte Isosafrol-Derivat ergibt umgekehrt eine Oxy-base, die fast ausschließlich das Hydroxyl in β - und die basische Gruppe in α -Stellung trägt, und aus dem 3.4-Dimethoxy-styrol-bromhydrin, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, endlich erhält man neben einander die zwei möglichen Alkamine³⁾.

Wir haben nun den von uns in der Isosafrol-Reihe beschrifteten Weg gewählt, um Klarheit in eine Frage zu bringen, die vor bald 10 Jahren den einen von uns⁴⁾ und gleichzeitig F. Straus⁵⁾ beschäftigt hat, und die wir damals nicht haben klären können: es handelte sich um die Konstitution der aus dem α, β -Dibrom-tetralin (I) über das Oxy-bromid II mit Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Piperidin usw. entstehenden Alkamine IV, die sich zweifellos über das Oxyd III bilden, auch aus fertigem Oxyd erhalten werden können, und bei denen die Frage nach dem Sitz der OH- und der basischen Gruppe nicht entschieden werden konnte.



Die Bestimmung der relativen Bindungs-Festigkeit des N an den Tetralin-Kern sprach auf der einen Seite für die β -Stellung der basischen Reste, die geringe pharmakologische Wirkung der Alkamine ließ auf der anderen Seite ihre α -Stellung plausibler erscheinen, und die besonders charakteristische Umformung in dieser Reihe, die Spaltung des Jodmethylats der Oxy-dimethylamino-base in Trimethylamin-Jodhydrat und β -Tetralon (V) ließ sich mit beiden Auffassungen in Einklang bringen,

¹⁾ B. 68, 2847 [1930].

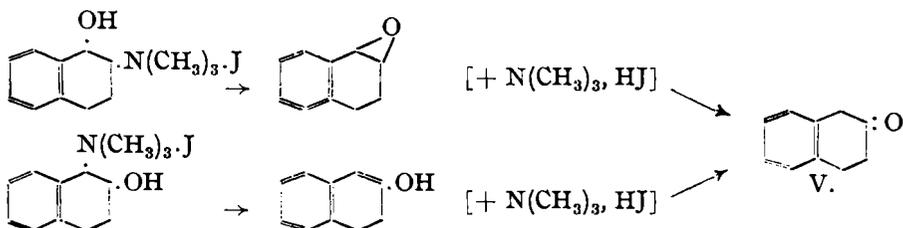
²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 13, 971 [1913].

³⁾ Mannich, Arch. Pharmaz. 248, 127 [1910].

⁴⁾ B. 55, 3648 [1922].

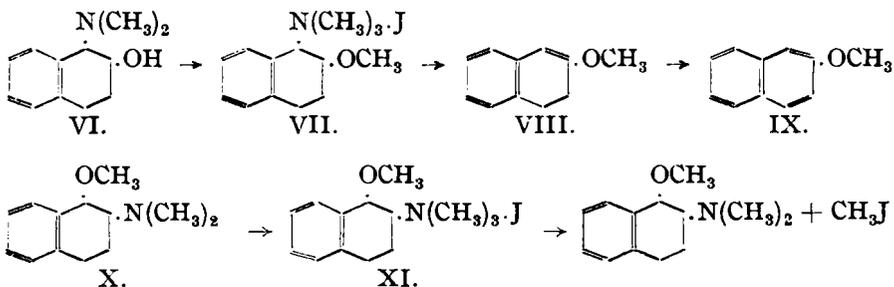
⁵⁾ B. 54, 40 [1921].

nachdem Straus und Rohrbacher (l. c.) die Umlagerung des Oxyds III in β -Tetralon beim Erwärmen kennen gelernt hatten:

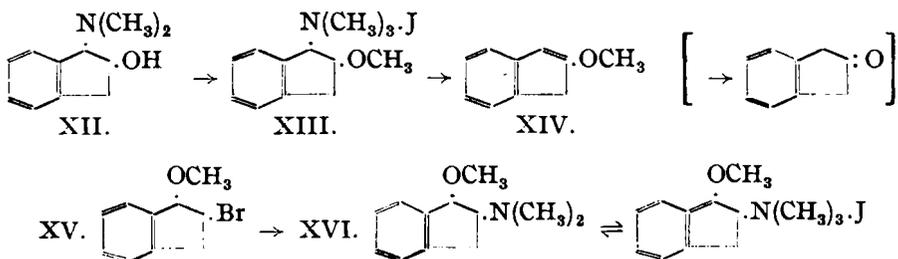


Die gleiche Unklarheit betraf auch die aus dem α -Oxy- β -bromhydrinden mit Ammoniak bzw. organischen Basen entstehenden Alkamine der hydrierten Inden-Reihe.

Die Methylierbarkeit des Hydroxyl-Wasserstoffs in Oxy-basen mit Dimethylsulfat hat uns nunmehr erlaubt, einen ganz klaren Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen. Methyliert man eines der aus α -Oxy- β -brom-tetralin mit NH_3 , $NH_2 \cdot CH_3$ oder $NH(CH_3)_2$ entstehenden Alkamine (VI) mit $(CH_3)_2SO_4$, so erhält man ein methoxyl-haltiges quartäres Jodid (VII), das verschieden ist von dem Salz, welches α -Methoxy- β -brom-tetralin durch Austausch des Broms gegen $N(CH_3)_2$ (X) und Jodmethyl-Anlagerung XI liefert. Während sich das letztere beim Erhitzen in tertiäre Base und Jodmethyl spaltet, erleidet das erstere einen an die β -Tetralon-Bildung erinnernden Zerfall: es wird der Methyläther der Tetralon-Enolform (VIII) gebildet, der bei der Hydrierung leicht 2 H aufnimmt und bei der Dehydrierung mit Brom in den β -Naphthol-methyläther IX übergeht: damit ist für die Alkamine der Tetralin-Reihe die β -Stellung des Hydroxyls und α -Stellung der basischen Reste gesichert:

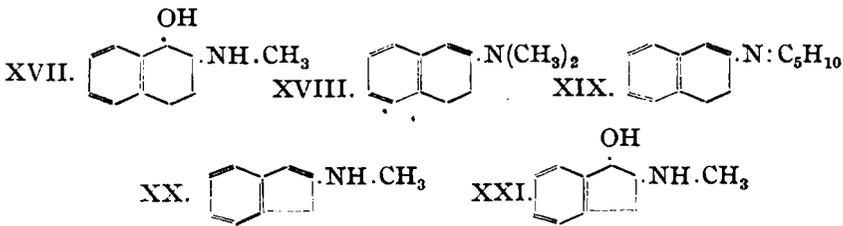


Ganz ähnlich führten in der Inden-Reihe die Versuche, die im folgenden formelmäßig wiedergegeben sind:



zu dem Resultat, daß die aus dem α -Oxy- β -brom-hydrinden erhaltlichen Alkamine im Gegensatz zu dem, was bisher angenommen worden ist⁶⁾, die basische Gruppe auch in α -, das Hydroxyl in β -Stellung tragen.

Teils um dieses Resultat auf einem ganz unabhängigen zweiten Wege zu bekräftigen, teils um die mit den pharmakologisch wenig aktiven β -Oxyverbindungen isomeren Stoffe, die in α -Stellung hydroxyliert und in β -Stellung aminiert sind, in die Hand zu bekommen, haben wir in einer letzten Reihe von Versuchen Verbindungen vom Typus X und XVI versucht, am Sauerstoff zu entmethylieren; das gelingt einigermaßen glatt nur in der Tetralin-Reihe und nur wenn die basische Gruppe $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ ist: das entstehende Alkamin (XVII) erweist sich von dem aus α -Oxy- β -brom-tetralin mit $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$ gewinnbarem Stoff ganz verschieden, so daß damit ein zweiter, die erste Versuchsreihe stützender Konstitutions-Beweis erbracht ist; ist die basische Gruppe dagegen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}$, so sind die ungesättigten Basen XVIII und XIX die einzigen faßbaren Produkte, und ebenso tritt in der Inden-Reihe deren Bildung so in den Vordergrund (XX), daß hier selbst in Gegenwart von $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ das Alkamin XXI nur in minimaler Menge gefaßt werden konnte.



Was die pharmakologischen Eigenschaften von XVII, das als cyclisch gebautes Ephedrin erscheint, betrifft, so erinnern sie nach Versuchen, die teils von Hrn. Prof. W. Heubner in Heidelberg, teils im pharmakologischen Laboratorium der J. D. Riedel-E. de Haën-A.-G. von Hrn. Dr. Ludwig ausgeführt worden sind, in der Tat an Ephedrin, aber die ganze Wirkung der Verbindung ist schwächer.

Beschreibung der Versuche.

I. Tetralin-Reihe.

Wird das aus α -Oxy- β -brom-tetralin mit Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin gewonnene Produkt in Wasser suspendiert und mit Dimethylsulfat (6 Mol.) und NaOH (14 Mol.) erst bei 0° , dann bei 50° geschüttelt, die schwach trübe Lösung filtriert, mit JK und konz. Lauge versetzt, so scheidet sich ein allmählich erstarrendes Öl ab; die Verbindung (VII) läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren: sie kommt beim Erkalten einer heißen Lösung in prachtvollen, farblosen Krystallen vom Schmp. 168° heraus.

o.2074 g Sbst.: o.1405 g AgJ. — $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ONJ}$. Ber. J 36.60. Gef. J 36.62.

⁶⁾ vergl. Spilker, B. **26**, 1539 [1893]; Pope u. Read, Journ. chem. Soc. London **99**, 2074 [1911], **101**, 760 [1912].

Erhitzt man das Jodid auf 170°, so schmilzt es, beginnt aber bald wieder zu erstarren. Nach etwa 30 Min. läßt man erkalten, zerreibt mit Äther und erhält als äther-unlöslichen Teil in fast theoretischer Ausbeute Trimethylamin-Jodhydrat (Schmp. 255°). Der Äther hinterläßt beim Abdunsten ein Öl, das bis auf einen kleinen Rückstand unter 15 mm bei 136° als farblose, schwach fluoreszierende Flüssigkeit übergeht.

0.1054 g Sbst.: 0.3185 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.50, H 7.50. Gef. C 82.44, H 7.41.

Die Verbindung (VIII), deren Dichte (d_4^{25}) wir zu 1.0674 fanden, erstarrt im Gegensatz zum β -Tetralon auch bei starker Abkühlung nicht und besitzt einen unangenehmeren Geruch als das Keton. Sie ist nicht haltbar: beim Aufbewahren färbt sie sich gelb und verdickt sich nach mehreren Wochen stark: es ist auffallend, wie sehr die beim Δ^1 -Dialin wenig ausgeprägte Polymerisierbarkeit durch Eintritt von OCH₃ gesteigert wird. Beim Schütteln mit wäßrigem Alkali unter Luft-Zutritt tritt die gleiche Blaufärbung wie beim β -Tetralon auf: es ist schwer zu sagen, ob diese ihrem Wesen nach noch unbekannte Oxydation dem Äther oder nicht vielmehr dem aus ihm durch Verseifung sich sehr leicht bildenden Keton zukommt; am einfachsten kommt man zum Keton, wenn man mehrere Stunden mit 2-n. HCl schüttelt: das unter 12 mm bei 132–133° siedende Produkt ist dann vom Methyl-enoläther freies β -Tetralon.

0.1206 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₀H₁₀O. Ber. C 82.19, H 6.83. Gef. C 82.34, H 7.10.

Mit Pd + H₂ nimmt die Substanz verhältnismäßig langsam Wasserstoff auf: der resultierende Methyläther des *ac.*- β -Tetralols siedet unter 16 mm bei 123–124° und zeichnet sich durch angenehmen Geruch aus.

0.1363 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.48, H 8.64. Gef. C 81.22, H 8.40.

In einer Schwefelkohlenstoff-Lösung des Enoläthers werden momentan zwei Atome Brom unter BrH-Entwicklung verschluckt: nach dem Auswaschen mit Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das fast ohne Rückstand destilliert, schnell erstarrt und sich mit Nerolin (IX) identisch erweist.

Wird das α -Methoxy- β -brom-tetralin mit 2 Mol. benzolischem Dimethylamin 9 Stdn. im Rohr auf 100° erwärmt und der Rohrinhalt in der üblichen Weise aufgearbeitet, so erhält man die Methoxy-Base X als gelbes Öl vom Sdp.₁₃ 147–149° in einer 30% betragenden Ausbeute.

0.1043 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₁₃H₁₈ON. Ber. C 76.10, H 9.27. Gef. C 76.22, H 9.29.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 184°, das gut krystallisierte Pikrat bei 192°. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base schnell zum quartären Jodid XI, das sich gut aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 210° schmilzt; im Gemisch mit VII tritt Verflüssigung bei 135–148° ein.

0.1431 g Sbst.: 0.0968 g AgJ. — C₁₄H₂₂ONJ. Ber. J 36.60. Gef. J 36.56.

Methylamin und α -Methoxy- β -brom-tetralin setzen sich unter gleichen Bedingungen mit etwas besserer Ausbeute (50%) zu der X entsprechenden Methylamino-base um, die unter 14 mm bei 144–146° destilliert.

0.1345 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₁₂H₁₇ON. Ber. C 75.39, H 8.90. Gef. C 75.21, H 9.15.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 228°, das ebenfalls gut krystallisierte Pikrat bei 150°. Die erschöpfende Methylierung führt zu dem vorhin beschriebenen quartären Jodid vom Schmp. 210°.

In noch schlechterer Ausbeute als die Dimethylamino-base entsteht mit Piperidin das α -Methoxy- β -piperidino-tetralin, das unter 15 mm bei 191–193° siedet.

0.1179 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.1003 g H₂O.

C₁₆H₂₃ON. Ber. C 78.37, H 9.39. Gef. C 77.84, H 9.52.

Sein Chlorhydrat zeigt den Schmp. 230°, das Pikrat schmilzt bei 153°.

Erwärmt man das Jodid XI etwas (etwa 10°) über den Schmp., so tritt nur ein minimaler Zerfall ein. Destilliert man es aber trocken, so verflüchtigt sich ein Öl, das beim Rektifizieren unter 14 mm bei 148–150° übergeht und sich als reine Dimethyl-base X erweist.

Zur Oxy-base XVII kann man, ausgehend von α -Methoxy- β -methylamino-tetralin nur gelangen, wenn man Bromwasserstoffsäure (66-proz. Lösung, 3-fache Menge) bei sehr gemäßiger Wärme (55–60°) etwa 3 Stdn. im Rohr einwirken läßt. Der von einer festen Salzmasse durchsetzte Inhalt des Rohres, in dem erheblicher Druck herrscht, wird in Wasser gelöst, die bräunliche Lösung mit Pottasche gesättigt, das abgeschiedene dunkle Öl ausgeäthert und im Hochvakuum destilliert: unter 0.2 mm geht unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes um 122° ein zähes, hellgelbes Öl in 60% Ausbeute über, das beim Reiben und Abkühlen zu einer bei 60 bis 65° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Durch Zerreiben mit wenig kaltem Petroläther steigt der Schmp. auf 72–75°, durch Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel auf 77–79°⁷⁾.

0.1263 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₁H₁₅ON. Ber. C 74.58, H 8.47. Gef. C 74.31, H 8.53.

Das α -Oxy- β -methylamino-tetralin ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Chlorhydrat, das man immer etwas rötlich gefärbt bekommt, schmilzt bei 206°, das Pikrat kommt aus Äther nur sehr langsam und in ganz geringer Menge heraus.

Geht man beim Erhitzen von Methoxy-methylamino-tetralin mit BrH mit der Temperatur auf 100°, so beobachtet man, wie der flüssige Rohrinhalt beim Alkalisich-machen die typische Blaufärbung des β -Tetralons zeigt. Die nunmehr isolierte Base siedet unter 12 mm bei 162–164°, erstarrt nicht, erweist sich stark ungesättigt und ist um die Elemente des Wassers ärmer als XVII: sie entspricht dem Typus XVIII bzw. XIX.

0.1374 g Sbst.: 0.4165 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

C₁₁H₁₃N. Ber. C 83.02, H 8.19. Gef. C 82.70, H 8.34.

Mit HCl in ätherischer Lösung wird ein hygroskopisches Chlorhydrat gefällt, das nach längerem Trocknen bei 148–150° schmilzt; das in Äther etwas schmierig herauskommende Pikrat geht mit Alkohol in ein feines, gelbes Pulver vom Schmp. 149° über.

Es scheint, daß die ungesättigte Base aus der primär gebildeten Oxy-base XVII durch direkten Wasser-Austritt gebildet wird, und daß nicht etwa aus der CH₃O-Verbindung bei höherer Temperatur die α -Brom- β -methylamino-Verbindung entsteht, die dann mit Alkali BrH herauspaltet: denn als wir das Einwirkungsprodukt von BrH unter sorgfältiger Kühlung freinachten, sofort in Äther aufnahmen und mit Pikrinsäure fällten, erhielten

⁷⁾ Das 1-Methylamino-2-oxy-tetralin (Straus u. Rohrbacher, l. c.) ist flüssig.

wir das oben erwähnte Pikrat. Selbst ein Erwärmen auf 40—45° mit BrH genügt, um aus dem β -Dimethylamino- und β -Piperidino-Derivat des α -Methoxy-tetralins sofort die ungesättigten Basen XVIII und XIX entstehen zu lassen, ohne daß es gelingt, die als Zwischenglieder vermutlich gebildeten Alkamine zu fassen.

Die Dimethylamino-Base siedet unter 0.4 mm bei 102—104°.

0.1241 g Sbst.: 0.3760 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.23, H 8.67. Gef. C 82.67, H 8.53.

Sie stellt ein ziemlich dünnes, sich an der Luft dunkel färbendes und beim Stehen durch Polymerisation dicker werdendes Öl dar, dessen Chlorhydrat ölig ist und dessen Pikrat in Äther erst auch ölig herauskommt, beim Reiben krystallisiert und aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 148° herauskommt. Das gleiche Pikrat — zum Zeichen, daß die ungesättigte Base sich nicht erst beim Destillieren bildet — liefert auch das nicht-destillierte Rohprodukt.

Die ungesättigte Piperidino-Base kommt auch aus der sauren Lösung beim Alkalisich-machen ölig heraus, siedet unter 0.4 mm bei 168—170°, erstarrt aber bald und zeigt den Schmp. 40°.

0.1093 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₁₅H₁₈N. Ber. C 84.51, H 8.92. Gef. C 84.11, H 9.09.

Das Pikrat (sowohl der destillierten, wie der nicht destillierten Base) fällt in Äther als schnell erstarrendes, gelbes Öl aus und schmilzt nach dem Reinigen mit Alkohol-Äther bei 149°.

II. Hydrinden-Reihe.

Wie mit Dimethylamin⁸⁾, setzt sich das α -Oxy- β -brom-hydrinden glatt mit Monomethylamin um: die Umsetzung vollzieht sich schon beim mehrstündigen Schütteln des Oxy-bromids mit 33-proz. wäßriger CH₃.NH₂-Lösung. Man säuert an, äthert eine Trübung aus und setzt Alkali zu, wobei das Umsetzungsprodukt [Formel XII mit NH.CH₃ statt N(CH₃)₂] fest herauskommt; aus Benzol-Petroläther erhält man farblose Krystalle, die bei 130° schmelzen und sich in heißem Wasser lösen.

0.0984 g Sbst.: 7.42 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. N 8.59. Gef. N 8.68.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 175°, das gut krystallisierte Pikrat bei 153°.

Methyliert man das aus α -Oxy- β -brom-hydrinden mit Methylamin, Dimethylamin oder auch mit Ammoniak⁹⁾ entstehende Produkt mit Dimethylsulfat und Alkali, so erhält man wie in der Tetralin-Reihe auf Zusatz von JK und konz. Lauge ein langsam krystallisierendes Öl, das nach dem Umlösen aus Alkohol bei 187° schmilzt (Verbindung XIII).

0.1368 g Sbst.: 0.0961 g AgJ. — C₁₃H₂₀ONJ. Ber. J 38.14. Gef. J 37.95.

Von VII unterscheidet sich die Substanz dadurch, daß sie nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt (190—200°) zwar wieder zu erstarren beginnt, daß aber die Bildung des Trimethylamin-Jodhydrats hier viel weniger leicht und vollständig als dort erfolgt. Zerreibt man nach 1/2-stdg. Erhitzen die Masse mit Äther, so erhält man nur wenig Äther-lösliches (aus 50 g z. B. nur 7 g). Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, von dem

⁸⁾ J. v. Braun, O. Braunsdorf u. G. Kirschbaum, B. 55, 3648 [1922].

⁹⁾ vergl. Spilker, l. c.

etwa die Hälfte unter 14 mm bei 114–116° destilliert; dann beginnt die Temperatur zu steigen, und es hinterbleibt eine dunkle, zähe Masse. Das Übergegangene — ein nicht krystallisierendes, hellgelbes Öl — besitzt annähernd die Zusammensetzung des Enoläthers XIV und besteht im wesentlichen zweifellos daraus: denn es verwandelt sich beim Schütteln mit Wasser durch Verseifung in das feste, leicht charakterisierbare β -Hydrindon.

Vollständiger kann der Zerfall von XIII durch Vakuum-Destillation erreicht werden: bis auf einen geringen kohligen Rückstand geht alles in flüssiger Form über. Wenn man nun das Destillat untersucht, dann zeigt sich, daß der größte Teil säure-löslich ist. Was beim Schütteln mit verd. Säure ungelöst bleibt, erweist sich als β -Hydrindon, das der Verseifung von XIV seine Entstehung verdankt. Aus der sauren Lösung wird mit Alkali das Haupt-Spaltungsprodukt, eine Base $C_{12}H_{17}ON$, in Freiheit gesetzt, die mit Jodmethyl das Ausgangs-Jodid zurückbildet, von der weiter unten beschriebenen Base XVI verschieden ist und daher als α -Dimethylamino- β -methoxy-hydrinden angesehen werden muß. Sie siedet unter 14 mm bei 132°.

0.1101 g Sbst.: 0.3029 g CO_2 , 0.0894 g H_2O .

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. C 75.39, H 8.90. Gef. C 75.06, H 9.09.

und liefert ein bei 159° schmelzendes Pikrat, während das Pikrat von XVI bei 187° schmilzt.

Dieses isomere Amin XVI gewinnt man leicht über α -Methoxy- β -brom-hydrinden XV, zu dem man durch 12-stdg. Kochen von α , β -Dibrom-hydrinden mit der 5-fachen Menge Methanol kommen kann. Es siedet als dünnflüssiges, fast farbloses Öl unter 11 mm bei 134°. Die Ausbeute beträgt 90% d. Th.

0.1566 g Sbst.: 6.93 ccm $n_{10}^{-1}AgNO_3$ (Baubigny).

$C_{10}H_{11}OBr$. Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.37.

Seine Umsetzung mit benzolischem Dimethylamin verläuft außerordentlich träge: das nach 4-stdg. Erwärmen in der Wasserbad-Kanone in einer nur etwas weniger als 20% d. Th. entsprechenden Menge entstehende, in der üblichen Weise isolierte Umsetzungsprodukt stellt ein helles Öl dar, das unter 14 mm bei 128–129° siedet und sich bald rötlich färbt.

0.1000 g Sbst.: 0.2755 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. C 75.39, H 8.90. Gef. C 75.16, H 8.73.

Mit Jodmethyl vereinigt es sich zu einem in Alkohol ziemlich leicht löslichen quartären Jodid vom Schmp. 176° (Mischprobe mit XIII: 150–165°), das zum Unterschied von XIII und entsprechend dem Jodid XI beim Trockendestillieren quantitativ in Jodmethyl und die tertiäre Ausgangsbase zerfällt.

Etwas ergiebiger setzt sich α -Methoxy- β -brom-hydrinden mit benzolischem Monomethylamin um; denn die Ausbeute beträgt nach 14-stdg. Erwärmen auf 100° 35% d. Th. Die neue Äther-base (XVI mit $NH.CH_3$ statt $N(CH_3)_2$) siedet unter 14 mm bei 127–128° und dunkelt beim Stehen noch schneller nach als die N -Dimethylverbindung.

0.1271 g Sbst.: 0.3464 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$C_{11}H_{15}ON$. Ber. C 74.58, H 8.42. Gef. C 74.35, H 8.54.

Das in Alkohol ziemlich schwer lösliche Pikrat zeigt den Schmp. 118°, das ziemlich leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 173°.

Der Ersatz von OCH_3 durch OH bietet hier sehr viel größere Schwierigkeiten als in der Tetralin-Reihe. Erwärmen mit konz. HBr auf 100° liefert, auch wenn die Einwirkung sich nur über 1 Stde. erstreckt, ein dickes, dunkles, nicht destillierbares, basisches Öl, welches ein Polymerisationsprodukt des ungesättigten Amins XX zu sein scheint; denn wenn man die Bedingungen so weit mildert, daß man nur 1-stdg. Erwärmen auf 50° im Rohr anwendet, die resultierende dunkle Flüssigkeit mit NaOH und viel K_2CO_3 versetzt, ausäthert, den Äther verjagt, den dunklen öligen Rückstand mit Petroläther von einer dicköiligen, darin unlöslichen Masse befreit und zur Petroläther-Lösung ätherische Salzsäure zugibt, so scheidet sich ein fast farbloses Salz ab, das nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther ziemlich scharf bei $165-166^\circ$ schmilzt und in seiner Zusammensetzung sehr annähernd dem Chlorhydrat des HCl -Anlagerungsproduktes an XX entspricht ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NCl}_2$. Ber. Cl 32.57. Gef. Cl 31.72).

Die Oxy-base XXI, die offenbar ungemein leicht Wasser abspaltet, gelang es uns endlich — aber auch nur in geringer Menge — zu fassen, als wir die Äther-base mit der 3-fachen Menge rauchender HBr 40 Stdn. in der Kälte stehen ließen und dann $\frac{1}{4}$ Stde. auf $45-50^\circ$ erwärmten. Das durch Zusatz von Alkali und viel Kaliumcarbonat ausgesalzene, dunkle, basische Öl lieferte unter 0.3 mm zunächst um 80° eine Fraktion, die im wesentlichen aus Ausgangsmaterial bestand; dann stieg die Temperatur ziemlich schnell, und bei $100-105^\circ$ destillierte, einen bedeutenden dunklen Rückstand hinterlassend, ein zähes Öl, das nach starkem Abkühlen zum großen Teil fest wurde und nach gutem Abpressen auf Ton in Form farbloser Nadeln erschien. Die Verbindung, die bei $77-79^\circ$ schmolz, erwies sich bei der Analyse als rein.

0.0917 g Sbst.: 0.2466 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 73.62, H 7.98. Gef. C 73.36, H 8.30.

Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser und ist durch ein in Äther sich sofort in kleinen gelben Kryställchen vom Schmp. 171° abscheidendes Pikrat charakterisiert.

Wie in der Tetralin-Reihe, war es uns, wie nach dem Voranstehenden zu erwarten war, auch in der Hydrinden-Reihe nicht möglich, bei Anwesenheit von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ die α -ständige OCH_3 -Gruppe durch OH zu ersetzen: XVI lieferte nach kurzem Erwärmen mit HBr auf 50° ein basisches, ziemlich dünnflüssiges Öl, das nach kurzem Stehen anfang, sich zu verdicken, sich auch nicht destillieren ließ und wohl sicher die der Verbindung XX entsprechende, leicht polymerisierbare β -*N*-Dimethylamino-Verbindung darstellte. Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die β -Substitution des Inden-Ringes durch basische Gruppen die Polymerisierbarkeit genau so steigert, wie dies bei der entsprechenden Substitution des Styrols der Fall ist¹⁰⁾.

¹⁰⁾ Komppa, B. 26, 677 [1893].