

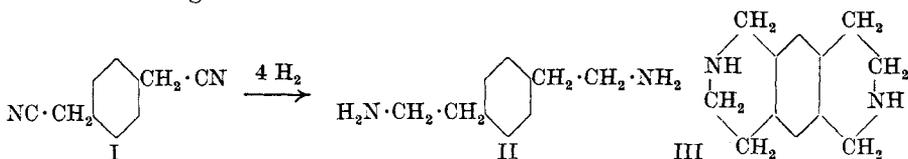
21. Darstellung o-aminierter p-Phenylen-di-äthylamine

(26. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyklen¹⁾)

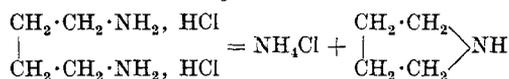
von Paul Ruggli und Wilhelm Müller.

(13. I. 37.)

Wir haben vor einiger Zeit²⁾ durch Hydrierung von p-Xylylen-dicyanid³⁾ (I) unter Hochdruck das p-Phenylen-di-äthylamin (II) dargestellt. Die naheliegende Möglichkeit, durch Kondensation dieser Verbindung mit Aldehyden, etwa mit Formaldehyd, zu einem hydrierten „doppelten Isochinolin“ (III) zu gelangen, hat sich bisher noch nicht verwirklichen lassen⁴⁾. Wo solche Ringschlüsse an einfachen Phenäthylaminen bisher gut gelangen, war die Verkettungsstelle am Benzolkern durch eine p-ständige Oxy-, Methoxy- oder Methylene-dioxygruppe aktiviert; ohne dieses Hilfsmittel verlaufen solche Reaktionen bekanntlich schwieriger. Immerhin sollen diese Versuche fortgesetzt werden.



Es war die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit, statt dessen o-Amino- bzw. Diamino-derivate des p-Phenylen-di-äthylamins (II) darzustellen, um neue Ausgangsmaterialien für Ringschlüsse zu gewinnen. Bekanntlich geht ja z. B. Tetramethylen-diamin nach *Ladenburg*⁵⁾ beim Erhitzen seines Chlorhydrates unter Abspaltung von Salmiak in Pyrrolidin über:



Analoge Reaktionen könnten bei Angliederung geeigneter Gruppen wie $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ und $-\text{NH}_2$ in o-Stellung an einen Benzolkern zu Indolinen führen.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **19**, 962 (1936).

²⁾ Helv. **18**, 1388 (1935).

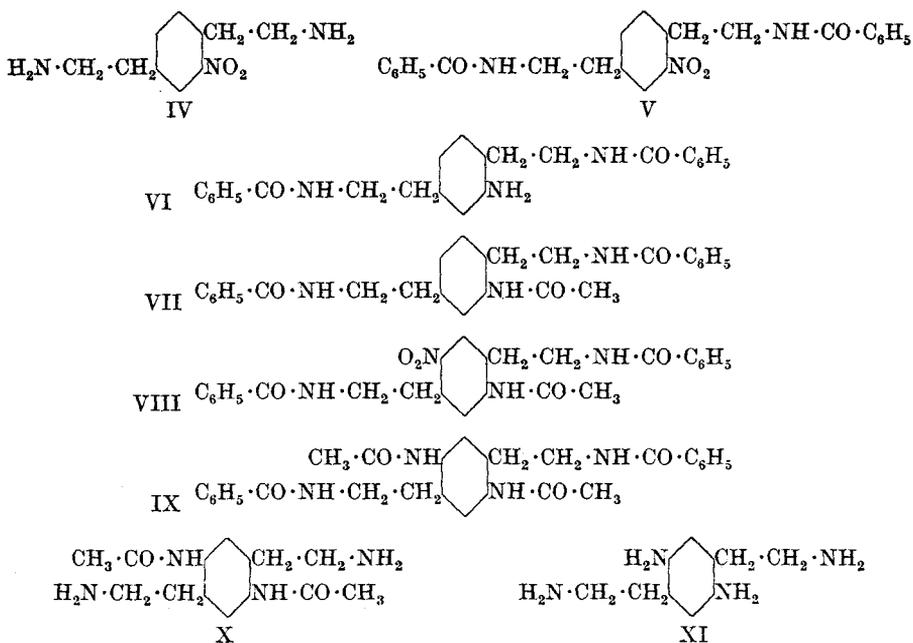
³⁾ Das beim Umsatz von Dibrom-p-xylyl mit Kaliumcyanid daneben reichlich entstehende amorphe „Polymere“ lässt sich zu Terephthalsäure aufarbeiten; vgl. den experimentellen Teil.

⁴⁾ Die bisherigen Versuche werden in der Dissertation von W. Müller, Basel 1937, beschrieben.

⁵⁾ *Ladenburg*, B. **20**, 442 (1887). Ähnliche Reaktionen: *Ladenburg*, B. **18**, 3100 (1885); *Ladenburg* und *Sieber*, B. **23**, 2727 (1890); *Tafel* und *Neugebauer*, B. **23**, 1546 (1890); *Konowalow* und *Wojnitsch-Sjanoshenski*, C. **1905**, II, 830.

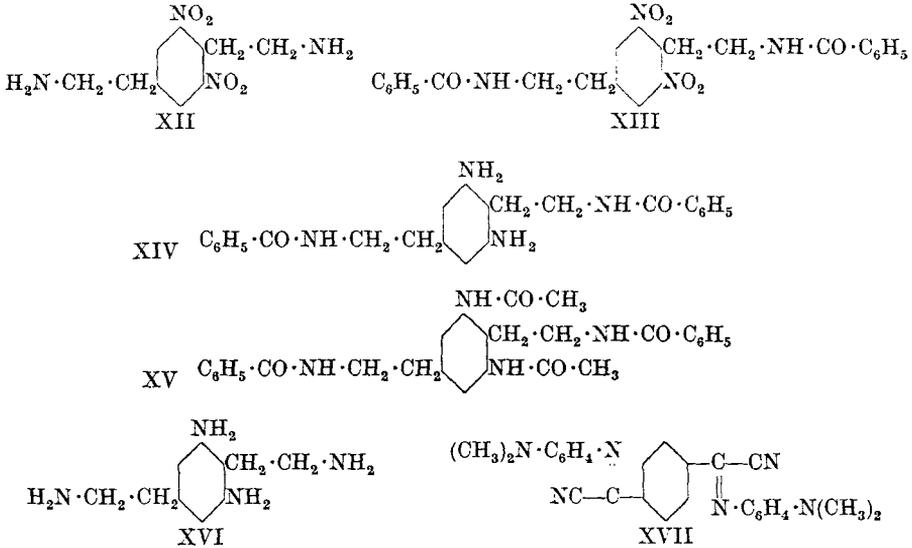
Die Nitrierung des p-Phenylen-di-äthylamins (II) wurde zuerst, wie üblich, an seinen Acylderivaten untersucht; besser geeignet war das prächtig krystallisierte Sulfat der Base. Es gibt mit Nitriersäure das 2-Nitro-phenylen-1,4-di-äthylamin (IV), das ebenfalls als Sulfat isoliert wird. Es bildet ein schön krystallisierendes Dibenzoyl-derivat (V).

Durch katalytische Hydrierung entsteht daraus das Di-benzoyl-derivat des 2-Amino-phenylen-1,4-di-äthylamins (VI), welches nunmehr acetyliert wird (VII). Dieses Acetylderivat wird von neuem nitriert, wobei die Nitrogruppe in die begünstigte p-Stellung zur Acetaminogruppe eintreten muss (VIII). Durch erneute Reduktion erhält man das entsprechende Amin, welches wegen seiner Empfindlichkeit am besten wieder acetyliert wird und das Di-benzoyl-derivat des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (IX) in weissen Nadelchen ergibt. Durch milde Verseifung mit alkoholischer Salzsäure werden nur die Benzoylgruppen abgespalten (X), durch totale Verseifung mit rauchender Salzsäure im Rohr erhält man schliesslich das Tetra-chlorhydrat des 2,5-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XI).



Führt man die Nitrierung des p-Phenylen-di-äthylamins (II) als Sulfat in der Wärme aus, so gelangt man direkt zu einer Dinitro-Verbindung (XII), deren Nitrogruppen in m-Stellung zu einander und beide in o-Stellung zu einer der Amino-äthyl-Gruppen stehen.

Das Di-benzoylderivat dieser Verbindung (XIII) führte bei der Reduktion der Nitrogruppen zum entsprechenden Diamin (XIV) und nach Acetylierung zum 1,4-Di-(benzoyl-amino-äthyl)-2,6-di-acetamino-benzol (XV), also in eine mit der ersteren isomere Reihe. Auch hier erhielt man durch totale Verseifung der Acylgruppen mit rauchender Salzsäure das Chlorhydrat eines isomeren Tetramins, des 2,6-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XVI).



Damit war die gestellte Aufgabe in zwei Reihen gelöst. Die bis jetzt durchgeführten Versuche, mit den Tetraminen XI oder XVI unter Abspaltung von Ammoniak Ringschlüsse zu Indolinen im Sinne der Synthese von *Ladenburg* auszuführen, sind bei der Anwendung der bisher üblichen Arbeitsmethoden auf Schwierigkeiten gestossen. Die Methodik der Reaktion soll daher zunächst an einfacheren Modellsstoffen geprüft werden.

Erwähnt sei schliesslich noch die Kondensation des p-Xylylen-dicyanids (I) mit zwei Molekeln p-Nitroso-dimethylanilin, welche zum Bis-dimethylamino-anil XVII führte. Diese Substanz sollte bei der Hydrolyse das Terephthaloyl-dicyanid $\text{NC}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$ geben, welches von *G. Blackstock*¹⁾ aus Terephthaloylchlorid nach *Claisen's* Methode oder durch Erhitzen mit Quecksilbercyanid erhalten und als braunes unverseifbares Pulver von hohem Zersetzungspunkt beschrieben wurde. Die Einwirkung von Mineralsäuren bewirkte bei unserer Substanz aber nur eine Zerlegung in Terephthalsäure und Blausäure.

¹⁾ Am. Soc. 34, 1080 (1912); C. 1912, II, 1022.

Experimenteller Teil.

Sulfat des p-Phenylen-di-äthylamins.

5 g p-Phenylen-di-äthylamin¹⁾ werden in 10 cm³ Alkohol gelöst und unter starker Kühlung mit einer gut vorgekühlten Mischung von 8 g konz. Schwefelsäure und 12 cm³ Alkohol versetzt. Unter vorübergehender starker Erwärmung scheidet sich das Sulfat als weisse Krystallmasse ab; nach dem Erkalten wird der Krystallbrei abgesaugt und mit 20 cm³ Alkohol gewaschen. Ausbeute 11 g.

Für die weitere Verarbeitung ist das Sulfat rein genug, doch kann es aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und in blendend weissen glänzenden Blättchen vom unscharfen Smp. 210° erhalten werden. Leicht löslich in Wasser und konz. Schwefelsäure, unlöslich in organischen Medien. Nach der Titration mit Bariumhydroxydlösung liegt das beiderseitig saure Sulfat vor.

Sulfat des 2-Nitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (IV).

10 g des soeben beschriebenen Sulfates werden in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren mit einer Mischung von 4,1 g Salpetersäure ($d = 1,52$) und 20 g konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt. Der erste Tropfen bewirkt eine orange-rote Färbung; nach Zusatz der Hälfte der Nitriersäure beginnt die Masse etwas zu schäumen und erwärmt sich weiterhin von selbst auf 95°. Zum Schlusse entfärbt sich die Lösung wieder vollständig. Sie wird noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und erkalten gelassen.

Nach zwei Stunden verdünnt man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung mit 100 cm³ Alkohol, wobei sich das Sulfat des Nitrokörpers in farblosen feinen Nadelchen abscheidet; Ausbeute 10,5 g. Beim Umlösen aus 50-proz. Alkohol erhält man schöne Nadeln.



Di-benzoylderivat des 2-Nitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (V).

3 g Sulfat des beschriebenen Nitrokörpers werden in 30 cm³ Wasser gelöst und tropfenweise mit gesättigter Bariumhydroxydlösung versetzt, bis ein weiterer Tropfen keine Trübung mehr hervorruft. Dann giesst man durch ein Filter, versetzt mit 3,5 g Benzoylchlorid und 5 cm³ konz. Natronlauge. Beim Schütteln scheidet sich das Di-benzoylderivat in reiner Form als weisser fester Körper ab, der nach einigen Stunden abfiltriert und durch Verreiben mit verdünnter Sodalösung und Wasser gut gewaschen wird. Ausbeute 2,8 g. Aus verdünntem Alkohol krystallisieren glänzende farblose Nadeln vom Smp. 184—185°, leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther.

Die Substanz kann auch ohne Isolierung des zuvor beschriebenen Nitrokörper-Sulfates direkt erhalten werden, wenn man die

¹⁾ Ruggli, Bussemaker, Müller und Staub, Helv. **18**, 1388 (1935).

aus 5 g Phenylen-di-äthylamin-sulfat erhaltene Nitrierungsmasse auf 200 g Eis giesst und vorsichtig mit 10-proz. Natronlauge neutralisiert. Sowie sich eine leichte Trübung bemerkbar macht und die Farbe nach Gelborange umschlägt, werden 3 g Benzoylchlorid zugesetzt und unter Rühren oder Schütteln mit 10 cm³ 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene weisse Substanz wird nach zwei Stunden abgesaugt und wie oben gereinigt.

4,274 mg Subst. gaben 10,852 mg CO₂ und 2,036 mg H₂O
 2,670 mg Subst. gaben 0,237 cm³ N₂ (21°, 734 mm)
 C₂₄H₂₃O₄N₃ Ber. C 69,05 H 5,50 N 10,10%
 Gef. „ 69,25 „ 5,35 „ 10,10%

Di-benzoylderivat des 2-Amino-phenylen-1,4-di-äthylamins (VI).

15 g der beschriebenen Nitroverbindung (V) wurden in 90 cm³ Essigester, 180 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser gelöst und mit 30 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* reduziert. Nachdem in 8 Stunden 2,3 Liter Wasserstoff (ber. 2,4 Liter) aufgenommen waren, wurde vom Katalysator abgesaugt und dieser mit 100 cm³ heissem Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden bei 20 mm Druck auf die Hälfte abdestilliert, worauf das Amin in beinahe weissen Krystallen auszufallen begann. Nach Erkalten wurde abgesaugt und die Mutterlauge in gleicher Weise bis fast zur Trockne gebracht. Erhalten wurden 11 g Amin in feinen farblosen Nadelchen, leicht löslich in Alkohol und Essigester. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 201°.

5,035 mg Subst. gaben 13,695 mg CO₂ und 2,979 mg H₂O
 2,736 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N₂ (22°, 730 mm)
 C₂₄H₂₅O₂N₃ Ber. C 74,40 H 6,45 N 10,85%
 Gef. „ 74,20 „ 6,60 „ 10,95%

Versuche zur Benzoylierung der freien Aminogruppe ergaben nur verschmierte Präparate, hingegen gelang die Acetylierung.

Di-benzoylderivat des 2-Acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (VII).

5 g Amin (voriges Präparat) wurden mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die klare farblose Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem dicken weissen Krystallbrei, der auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Weisse, ziemlich derbe Krystalle vom Smp. 176°, leicht löslich in Alkohol, Essigester und Eisessig.

6,270 mg Subst. gaben 16,670 mg CO₂ und 3,616 mg H₂O
 5,970 mg Subst. gaben 0,520 cm³ N₂ (21°, 731 mm)
 C₂₆H₂₇O₃N₃ Ber. C 72,73 H 6,30 N 9,77%
 Gef. „ 72,50 „ 6,45 „ 9,75%

Di-benzoylderivat des 2-Acetamino-5-nitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (VIII).

Zur Nitrierung werden 10 g des vorigen Präparates in 40 g auf - 15° gekühlte Salpetersäure (*d* = 1,52) eingetragen, wobei die Tem-

peratur auf -5° steigt, um dann wieder auf -15° zu fallen. Man lässt noch zwei Stunden in Kältemischung und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Temperatur auf 20° steigt. Beim Aufgiessen auf 400 g Eis scheidet sich der Nitrokörper als gelbe körnige Masse aus, die nach Absaugen mit 20 cm^3 10-proz. Sodalösung verrieben, mit viel Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Auf diese Weise erhält man 10 g hellgelbes Pulver vom Zersp. ca. 150° , das sich leicht in organischen Lösungsmitteln löste, ohne jedoch zu krystallisieren. Es wurde sofort weiter verarbeitet.

Di-benzoylderivat des 2-Acetamino-5-amino-phenylen-1,4-di-äthylamins.

5 g des soeben beschriebenen Nitrokörpers wurden in 50 cm^3 Essigester, 100 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 Wasser mit 10 g Nickelkatalysator reduziert, wobei in sechs Stunden die zur Reduktion der Nitrogruppe erforderlichen 710 cm^3 Wasserstoff aufgenommen wurden. Das vom Katalysator durch Absaugen getrennte Filtrat wurde bei 20 mm Druck zur Trockne eingedampft, wobei eine bräunliche, teilweise verschmierte Kruste zurückblieb. Da sich diese an der Luft rasch unter Dunkelfärbung veränderte, wurde sie durch Acetylierung in krystallisierte Form gebracht.

Acetylderivat (IX). Der beschriebene Kolbenrückstand wurde mit 5 g Essigsäure-anhydrid versetzt und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei zunächst Lösung eintrat und sich nach kurzer Zeit das Acetylderivat in bräunlichen Krystallen abschied. Nach Erkalten wurde der Krystallbrei abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Feine weisse Nadelchen vom unscharfen Smp. 285° , schwer löslich in Alkohol oder Benzol, gut löslich in heissem Eisessig.

4,530 mg Subst.	gaben	11,502 mg CO_2	und	2,462 mg H_2O
4,536 mg Subst.	gaben	$0,451\text{ cm}^3$ N_2	(18° , 742 mm)	
$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$	Ber.	C 69,12	H 6,15	N 11,53%
	Gef. „	69,25	„ 6,10	„ 11,40%

Teilweise Verseifung: Di-chlorhydrat des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (X).

0,5 g des soeben beschriebenen Di-benzoylderivates des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (IX) wurden in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erwärmt, worauf man einen mässig starken Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas einleitete. Nach 3—4 Stunden fiel ein rötlich brauner krystalliner Niederschlag aus; nach insgesamt 6 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen.

Nach Erkalten wurde die abgesaugte Krystallmasse mehrmals mit absolutem Alkohol gewaschen. Die feinen, schwach rötlich gefärbten Krystalle des Di-chlorhydrates lösen sich leicht mit gelber Farbe in Wasser und zeigen den Zersp. $245\text{--}250^{\circ}$ unter teilweiser Sublimation. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 20-proz. Salz-

säure stimmte die Analyse nur annähernd, zeigte aber zur Genüge, dass unter alleiniger Abspaltung der beiden Benzoylreste ein Di-chlorhydrat entstanden ist.

$C_{14}H_{22}O_2N_4$, 2 HCl	Ber. C 48,90	H 6,82	N 15,98	Cl 20,23%
	Gef. „ 48,45	„ 6,45	„ 13,15	„ 20,80%

Totale Verseifung: Tetra-chlorhydrat des 2,5-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XI).

Zur völligen Abspaltung aller Acylgruppen wurden 1,3 g Di-benzoylderivat des 2,5-Di-acetamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (IX) mit 15 cm³ reiner rauchender Salzsäure ($d = 1,19$) im Einschmelzrohr langsam auf 120° erhitzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten hatte sich ein Krystallbrei gebildet, der nach Verdünnen mit 20 cm³ Wasser abgesaugt wurde. Die verbleibenden grossen Krystalle bestanden aus Benzoesäure, die mehrmals mit wenig Wasser ausgewaschen wurde; sie wog 0,6 g statt der berechneten 0,65 g.

Das Filtrat wurde in offener Schale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und die Krystalle zur Entfernung der restlichen Benzoesäure mehrmals mit Äther angerieben. Es hinterblieben 0,5 g Chlorhydrat als brauner feinkrystalliner Körper, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Das Salz ist in rauchender Salzsäure ziemlich schwer löslich, lässt sich aber aus 20-proz. Salzsäure umkrystallisieren und in feinen grauen silberglänzenden Nadelchen erhalten, die schliesslich mehrmals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Zersetzungspunkt etwa 300—305° unter teilweiser Sublimation.

3,796 mg Subst. gaben 0,552 cm³ N₂ (25°, 741 mm)

5,766 mg Subst. gaben 9,735 mg AgCl

$C_{10}H_{18}N_4$, 4 HCl

Ber. N 16,47

Cl 41,77%

Gef. „ 16,25

„ 41,75%

Ringschluss-Versuche: Das Tetramin-tetra-chlorhydrat ist gegen Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr sehr stabil; nach sechsstündigem Erhitzen auf 200° wurde es noch mit 50% Ausbeute unverändert zurückgewonnen, nach 12-stündigem Erhitzen auf 250° war es jedoch völlig zerstört.

Beim Versuch einer Sublimation im Vakuum konnte kein Sublimat gefasst werden; bei einer Badtemperatur über 310° trat völlige Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Einen besseren Erfolg schien die Vakuumsublimation (10 mm) kleiner Mengen (0,5 g) mit der doppelten Menge Kupferpulver zu ergeben, indem sich beim Erhitzen auf 250° schöne weisse Flocken oder Krusten am gekühlten Rohr absetzten, Ausbeute 0,05 g. Das Sublimat bestand aber zur Hauptsache aus Ammoniumchlorid, doch konnte durch Erwärmen mit etwas Essigsäure-anhydrid und Wegwaschen der Salze mit Wasser eine sehr geringe Menge eines weissen Körpers erhalten werden, der aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 237—239° zeigte. Seine Analyse stimmt auf keine der erwarteten Verbindungen und weist auf einen unerwartet hohen Sauerstoffgehalt hin.

Gef. C 46,45

H 4,28

N 8,39%

Disulfat des 2,6-Dinitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (XII).

10 g Disulfat des Phenylen-1,4-di-äthylamins (II) werden in ein auf 80° erwärmtes Gemisch von 20 g Salpetersäure ($d = 1,52$) und

20 g konz. Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedesmal eine sehr heftige Reaktion einsetzt. Durch gelegentliches Eintauchen in Wasser wird verhindert, dass die Temperatur über 100° steigt. Nach beendetem Eintragen erwärmt man noch 10 Minuten auf dem Wasserbad. Nach Erkalten giesst man die Lösung auf 20 g Eis, wobei sich der Dinitrokörper als Sulfat in feinen weissen Nadelchen ausscheidet. (Mit mehr Eis erfolgt Lösung.) Die abgesaugten Krystalle werden mehrmals mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet; Ausbeute 7 g. (Das Filtrat ergibt bei alkalischer Benzoylierung geringe Mengen des folgenden Di-benzoylderivates.) Das Sulfat des Dinitrokörpers wird durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol in schönen, beinahe farblosen Nadeln erhalten, die sich bei 250° dunkel färben, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

4,032 mg Subst. gaben 0,452 cm³ N₂ (18,5°, 736 mm)
 C₁₀H₁₄O₄N₄, 2 H₂SO₄ Ber. N 12,45 Gef. N 12,70%

Di-benzoylderivat des 2,6-Dinitro-phenylen-1,4-di-äthylamins (XIII).

7 g Sulfat des Dinitrokörpers werden in 200 cm³ Wasser gelöst und im Kältegemisch unter Rühren mit der Turbine mit 6 g Benzoylchlorid versetzt. Dann tropft man vorsichtig 10-proz. Natronlauge hinzu, wobei anfangs jeder Tropfen eine rasch vorübergehende Orangefärbung hervorruft. Das zunächst harzig abgeschiedene Di-benzoylderivat erstarrt nach drei Stunden weiteren Rührens in Kältemischung zu einer hellgelben körnigen Masse, die nach Absaugen und wiederholtem Auswaschen mit Wasser auf Ton getrocknet wird. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in hellgelben bis farblosen Nadelchen, leichtlöslich in Alkohol, Benzol, Aceton und andern organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 8 g, Smp. 216—218°.

3,672 mg Subst. gaben 8,399 mg CO₂ und 1,546 mg H₂O
 2,614 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N₂ (20°, 732 mm)
 C₂₄H₂₂O₄N₄ Ber. C 62,34 H 4,76 N 12,12%
 Gef. „ 62,35 „ 4,80 „ 12,15%

1,4-Di-(benzoylamino-äthyl)-2,6-diamino-benzol (XIV).

10 g der soeben beschriebenen Dinitroverbindung wurden in 100 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 10 cm³ Wasser mit 15 g Nickelkatalysator reduziert, wobei in sechs Stunden 3,4 Liter Wasserstoff aufgenommen wurden (ber. 3,6 Liter). Nach Absaugen wurde der Katalysator dreimal mit je 10 cm³ heissem Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten ziemlich dunklen Filtrate wurden bei 20 mm Druck abdestilliert und der bräunliche Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt 6 g feine verfilzte Nadelchen vom Smp. 214°, die sich an der Luft rasch dunkelbraun färbten und daher sofort acetyliert wurden.

1,4-Di-(benzoylamino-äthyl)-2,6-di-acetamino-benzol (XV).

Das vorige Präparat wird direkt nach Abdestillieren des Lösungsmittels mit 5 g Essigsäure-anhydrid versetzt und einige Minuten gelinde erwärmt, worauf beim Erkalten das Di-acetylderivat auskrystallisiert. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in feinen weissen Nadelchen vom Smp. 268—270°.

3,180 mg Subst. gaben 8,042 mg CO₂ und 1,888 mg H₂O
 3,360 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (18°, 741 mm)
 $C_{28}H_{30}O_4N_4$ Ber. C 69,12 H 6,20 N 11,53%
 Gef. „ 69,00 „ 6,60 „ 11,80%

Die Substanz unterscheidet sich vom isomeren „p-Derivat“ (IX) nicht nur durch Schmelzpunkt und Mischprobe (Misch-Smp. 258° unsharp), sondern auch dadurch, dass ihre Lösungen in Eisessig oder 50-proz. Essigsäure nicht krystallisieren, sondern beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarren; in sehr verdünnter Lösung bilden sich Flocken. Zum Umkrystallisieren ist daher hier nur Alkohol geeignet.

Verseifung: Tetra-chlorhydrat des 2,6-Diamino-phenylen-1,4-di-äthylamins (XVI).

5 g des vorigen Präparates werden mit 20 cm³ reiner rauchender Salzsäure ($d = 1,19$) im Einschmelzrohr langsam auf 120° erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Erkalten versetzt man die tiefrot gefärbte Lösung mit 50 cm³ Wasser, wobei die schön krystallisierte Benzoesäure grösstenteils ungelöst bleibt. Sie wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Durch Eindampfen der Filtrate auf dem Wasserbad bis zur Trockne erhält man 3,5 g rohes Chlorhydrat, das aus einer Mischung von drei Teilen reiner rauchender Salzsäure und fünf Teilen Alkohol umkrystallisiert wird. Rötlich gefärbte feine Nadelchen, die bei 275° unter Zersetzung schmelzen.

4,913 mg Subst. gaben 0,702 cm³ N₂ (19°, 740 mm)
 2,911 mg Subst. gaben 4,926 mg AgCl
 $C_{10}H_{18}N_4 \cdot 4 HCl$ Ber. N 16,47 Cl 41,77%
 Gef. „ 16,20 „ 41,85%

Die Ringschlussversuche wurden in ähnlicher Weise wie beim Isomeren ausgeführt und ergaben bei der Destillation mit Kupferpulver im Vakuum zwischen 180 und 250° fast nur Ammoniumchlorid. Der schwarze kupferhaltige Rückstand schien nur verkohlte Substanz zu enthalten und gab beim Behandeln mit Lösungsmitteln keine brauchbaren Stoffe.

Kondensation von p-Xylylen-dicyanid mit p-Nitroso-dimethylanilin (XVII).

5 g p-Xylylen-dicyanid wurden in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 13 g Nitroso-dimethylanilin in 40 cm³ Alkohol versetzt. Man

erwärmte zum Sieden und gab darauf tropfenweise 1 cm³ 30-proz. Natronlauge hinzu. Bei jedem Tropfen erfolgte eine heftige Reaktion unter Dunkelfärbung, und bald erstarrte die Masse zu einem violett-schwarzen Krystallbrei, der nach Erkalten abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute 13 g.

Die glänzenden schwarzvioletten Kryställchen sind wenig löslich in Alkohol, löslich in Aceton oder Dioxan mit weinroter Farbe, in Nitrobenzol mit tiefvioletter Farbe. Aus heissem Dioxan erhält man feine schwarze Nadelchen, aus Nitrobenzol derbe Blättchen, die in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht (Mikroskop) weinrot erscheinen; Smp. 240°.

3,527 mg Subst.	gaben 9,627 mg CO ₂ und 1,797 mg H ₂ O
4,727 mg Subst.	gaben 0,843 cm ³ N ₂ (23°, 736 mm)
C ₂₆ H ₂₄ N ₆	Ber. C 74,30 H 5,70 N 20,00%
	Gef. „ 74,45 „ 5,65 „ 19,90%

Die Spaltung mit wässrigen Mineralsäuren ergab in der Kälte oder Wärme unter Blausäureentwicklung nur Terephtalsäure. Ein Versuch, die Cyangruppe mit alkoholischem Chlorwasserstoff direkt zu verestern, führte zum Terephtalsäure-diäthylester.

Aufarbeitung des polymeren p-Xylylen-dicyanids zu Terephtalsäure.

Wie schon frühere Autoren feststellten, entsteht beim Umsatz von ω, ω' -Dibrom-p-xylyl mit Kaliumcyanid neben dem normalen in der vorliegenden Arbeit benötigten Dicyanid NC·CH₂·C₆H₄·CH₂·CN in grosser Menge (50—60%) eine amorphe polymere Substanz, die nach *Tilley*¹⁾ stickstoff-frei sein soll, in unserem Falle aber auch nach gutem Auskochen reichlich Stickstoff enthält. Der als braunes Harz beschriebene Körper wurde von uns in schönen gelben Flocken erhalten, unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln ausser konz. Schwefelsäure. Um die in grossen Mengen angesammelte Substanz nutzbar zu machen, versuchten wir zuerst die Alkalischmelze, die ein schwer trennbares Gemisch verschiedener Säuren ergab. Besser bewährte sich die Oxydation zu Terephtalsäure.

100 g „polymeres Cyanid“ wurden in 750 cm³ 10-proz. Sodalösung suspendiert und zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren trug man in drei Stunden ungefähr 260 g gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein, bis die Farbe längere Zeit bestehen blieb. Die heiss vom Braunstein abgesaugte Lösung wurde noch warm mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei 80—85 g Terephtalsäure als weisser feiner Niederschlag ausfielen und in der üblichen Weise gereinigt wurden.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ Soc. 1926, I. 515.