

Dieser Angriff beruht immer auf einer Addition an die negative Gruppe, und das setzt voraus, dass die negative Gruppe eine ungesättigte Gruppe ist. Nun habe ich aber (Ber. 32, 668) abgeleitet, dass negative Gruppen stets ungesättigte Gruppen sind. Dies Resultat meiner theoretischen Betrachtungen hatte ich in dem Satze zusammengefasst: »Es scheint somit für ein negatives Radical charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, z. B. doppelt oder dreifach gebunden, vorkommen.«

Dies Resultat ist geeignet, der neuen Theorie eine viel weitere Basis zu schaffen, als sie bisher besass, und muss dazu auffordern, alle mehrfach gebundenen Atomgruppen, z. B. auch CH:N . u. A. im Sinne der Theorie zu prüfen.

Meine Gesetzmässigkeiten habe ich allerdings damals im Sinne der alten Theorie abgeleitet, indessen mit allem Vorbehalt, denn S. 672 heisst es bei den Metallsalzen ausdrücklich, dass »die Frage, ob das Metall an Kohlenstoff oder Sauerstoff etc. gebunden ist«, offen bleiben soll. In einer im August letzten Jahres erschienenen Untersuchung: »Ueber den Glutaconsäureester I¹⁾«, sind die Formeln ebenfalls im Sinne beider Theorien gegeben.

Ohne mich für die Alleinberechtigung der einen oder anderen Theorie aussprechen zu wollen, möchte ich betonen, dass im Sinne der von mir gegebenen Definition der negativen Gruppen die Thatsache, dass z. B. die Wasserstoffatome des Methylenchlorids und andere ähnliche Verbindungen nicht »ersetzbar« sind, eine natürliche Erklärung finden würde.

233. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

[I. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

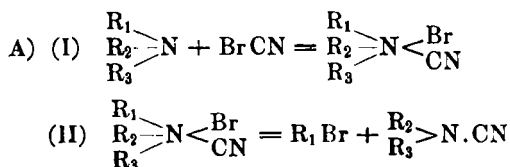
(Eingegangen am 10. April.)

Während das Verhalten tertiärer Amine gegen Halogenalkylverbindungen schon seit längerer Zeit eingehend untersucht worden ist, scheint man über das Verhalten dieser Basen gegen Halogencyanverbindungen noch gar nichts zu wissen. Nachdem ich mich durch einige Vorversuche von der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit der verschiedensten Nitrilbasen gegen Halogencyan überzeugt hatte, unter-

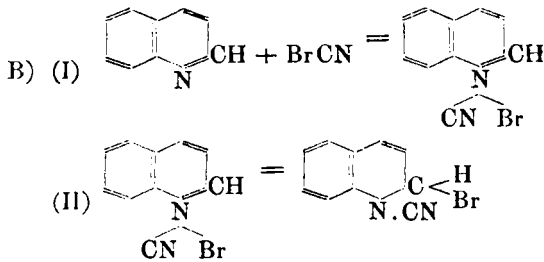
¹⁾ Wiener Monatshefte 20, 539 (1899).

nahm ich es, die hier stattfindenden Reactionen in grösserem Umfange zu prüfen, und wählte zu diesem Zweck das nach der Methode von Scholl¹⁾ in grösseren Mengen und sehr grosser Reinheit zugängliche Bromcyan.

Das Ergebniss der bis jetzt mit verschiedenen tertiären Aminen angestellten Versuche ist nun, dass die Reactionsfähigkeit gegen Bromcyan eine sehr allgemeine ist und sowohl bei ringförmigen, wie offenen Aminen, bei solchen mit sauerstofffreien, wie auch mit sauerstoffhaltigen Kohlenstoffketten vorhanden ist. Die Intensität, mit welcher die einzelnen Amine reagiren, ist, wie gleich weiter ausführlich erörtert werden soll, recht verschieden, der Verlauf der Reaction ist aber stets derselbe. Die Reaction verläuft anscheinend in allen Fällen in zwei Phasen: Zunächst bildet sich unter Anlagerung des Bromcyans an das tertiäre Amin ein Derivat des fünfwerthigen Stickstoffs. Dies Product zu fassen, gelang bis jetzt allerdings kein einziges Mal, doch liess sich in einigen Fällen seine intermediäre Bildung wahrnehmen: beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen von Base und Bromcyan, oder auch beim directen Auflösen des Bromcyans in der Base lässt sich manchmal deutlich die Bildung eines voluminösen, festen Körpers beobachten, der bei guter Kühlung einige Zeit bestehen bleibt, dann aber allmählich unter Auflösung, resp. Schmelzung verschwindet. Von den in dieser Mittheilung beschriebenen, offenen Aminen sind es die aliphatischen, die diese Erscheinung recht deutlich zeigen, ausserdem, wie hier vorgreifend bemerkt werden soll, das Chinolin. Dass eine Anlagerung auch dort stattfindet, wo das directe Additionsproduct nicht beobachtet werden konnte, zeigt nun der weitere Verlauf der Reaction, der in allen Fällen der gleiche ist und zu Producten führt, die als Spaltungsstücke einer primär entstandenen Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffs aufgefasst werden müssen. Diese zweite Phase der Reaction führt nämlich bei offenen Aminen zur glatten Bildung von disubstituirten Cyanamiden und Bromalkyl, bei ringförmigen Aminen (z. B. beim Chinolin), über welche bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden soll, zu Körpern, die das Cyan am Stickstoff, das Brom dagegen am Kohlenstoff enthalten. In beiden Fällen lassen sich die beiden Phasen der Reaction durch ganz analoge Formeln ausdrücken:



¹⁾ Diese Berichte 29, 1822.



und zusammenfassend lässt sich ganz allgemein sagen, dass die bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Stickstoffbasen zunächst entstehenden labilen Additionsproducte eine derartige Spaltung erleiden, dass die Brom-Stickstoff- und eine der ursprünglichen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen gelöst werden, wobei sich das Brom an den Kohlenstoff begiebt und der Stickstoff wieder dreiwertig wird. Nachdem dieser Gang der Reaction an mehreren Beispielen festgelegt worden war, ergaben sich für eine weitere Untersuchung zwei Gesichtspunkte, die in den Vordergrund des Interesses traten.

Wenn die Reaction über ein Additionsproduct hinwegführt, so muss, da das Zustandekommen des Letzteren direct an räumliche Verhältnisse gebunden ist, ihre Intensität abhängig sein von der Natur des Amins, von der Grösse und Verzweigung seiner Kohlenstoffketten. Namentlich war vorauszusehen, dass die Anhäufung von Phenylgruppen um das Stickstoffatom herum auf die Geschwindigkeit, eventuell das völlige Ausbleiben der Reaction von grossem Einfluss sein müsse. Die Erforschung dieser Verhältnisse bildete die eine Aufgabe dieser Untersuchung.

Eine zweite wichtige Frage, die auf experimentellem Wege beantwortet werden musste, war, ob die Spaltung der primär entstehenden Additionsproducte eine mehr zufällige oder bestimmten Gesetzen unterworfen ist, d. h. ob bei Anwesenheit verschiedener Radicale am Stickstoff immer ein bestimmtes vom Stickstoff losgelöst wird und sich mit dem Brom verbindet.

Eine vollständige Aufklärung der beiden Fragen kann naturgemäss erst an der Hand eines umfangreichen Materials erfolgen. Die vorliegende Mittheilung, welche das erste Kapitel der Untersuchung bildet, enthält Beobachtungen über das Verhalten folgender Basen gegen Bromcyan:

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1. Methyl-Dipropylamin, | 2. Aethyl-Dipropylamin, |
| 3. Tripropylamin, | 4. Dimethylanilin, |
| 5. Methyl-Aethylanilin, | 6. Diäthylanilin, |
| 7. Methyl-Propylanilin, | 8. Aethyl-Propylanilin, |
| 9. Dipropylanilin, | 10. Methyl-Diphenylamin, |
| 11. Triphenylamin, | 12. Tribenzylamin. |

Ausserdem wurde noch vergleichshalber das Diphenylamin mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Untersuchung ergab nun Folgendes.

Die Reactionsfähigkeit der Amine steht in der That in sehr engem Zusammenhang mit der Art und Grösse ihrer Kohlenstoffketten.

Genau messende Versuche über die Geschwindigkeit der Reaction sind allerdings nicht ausgeführt worden, und es dürfte wohl die Ausarbeitung einer hierfür geeigneten exacten Methode mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verknüpft sein. Doch lassen sich Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Frage schon aus der Intensität gewinnen, mit der die Reaction beim Zusammenbringen von Base und Bromcyan (mit oder ohne Verdünnungsmittel) eintritt. Es zeigt sich dabei, dass die rein aliphatischen Basen mit Bromcyan am allerheftigsten reagiren. Methyl-Dipropyl-, Aethyl-Dipropyl- und Tripropyl-Amin lösen auch bei guter Eiskochsalzkühlung das Bromcyan fast momentan auf unter Bildung der additionellen Verbindungen, die dann mit nahezu gleicher Geschwindigkeit zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Bringt man die Componenten in ätherischer Lösung zusammen, so scheint die Bildung des Additionsproductes beim Tripropylamin etwas langsamer, als bei den beiden anderen Basen zu erfolgen, doch lässt sich hierbei der Vorgang wegen einer später zu erwähnenden Nebenreaction nicht ganz bequem beobachten. Die aromatischen Amine mit einem Phenylrest reagiren schon viel langsamer. In ätherischer Lösung tritt die Reaction nur äusserst langsam ein; beim directen Zusammenbringen der Componenten bei Zimmertemperatur löst sich das Bromcyan langsam auf, und unter schwacher Erwärmung beginnt die Reaction, die erst nach einigem Stehen (bis zu mehreren Tagen) beendet ist. Von den dieser Reihe angehörenden Aminen reagirt das Dimethylanilin verhältnissmässig am energischsten. Durch Vergrösserung der Alkylgruppen wird die Reaction träger und erreicht ihr Minimum beim Dipropylanilin. (In hohem Grade auffallend ist, wie hier beiläufig erwähnt sei, dass das Diisopropylanilin, bei dem wegen der Verzweigung der beiden Kohlenstoffketten in allernächster Nähe des Stickstoffs eine noch geringere Intensität der Reaction zu erwarten wäre, in Wirklichkeit energischer, als das Dipropylanilin zu reagiren scheint¹⁾.) Die Anwesenheit von mehr als einer Phenylgruppe am Stickstoff scheint das Reactionsvermögen gegen Bromcyan ganz aufzuheben: Weder Methyl-Diphenyl-, noch Triphenyl-Amin konnten mit Bromcyan selbst bei Anwendung höherer Temperaturen in Reaction gebracht werden.

¹⁾ Der Versuch mit Diisopropylanilin soll nächstens im Zusammenhang mit anderen isopropylhaltigen Aminen, deren Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, beschrieben werden.

Das Diphenylamin dagegen kann noch trotz der Anwesenheit zweier Benzolreste, wenn auch ziemlich schwierig, mit Bromcyan reagieren. Dass die unmittelbare Nachbarschaft der Phenylgruppen am Stickstoff erforderlich ist, um die Reactionsfähigkeit zum Verschwinden zu bringen, ist daraus ersichtlich, dass der durch das Zwischenschieben von Methylengruppen im Triphenylamin resultirende Körper, das Tribenzylamin, zur Reaction wieder befähigt ist. Allerdings ist er in Bezug auf die Energie, mit welcher er reagirt, nicht den aliphatischen, sondern den aromatischen Aminen zur Seite zu stellen: In ätherischer Lösung ist erst nach wochenlangem Stehen etwas von der Reaction zu merken, und nur beim Erhitzen mit Bromcyan im zugeschmolzenen Rohr ist die Reaction in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet.

Aus Allem ergibt sich, dass, soweit nach den bisherigen Versuchen zu urtheilen ist, die Reaction tertiärer Amine mit Bromcyan in analoger Weise von den Kohlenstoffketten abhängt, wie dies bei der Bildung von Tetraalkylhalogenammoniumverbindungen aus tertiären Basen und Halogenalkylen der Fall ist¹⁾.

In Bezug auf die zweite Frage, die Art der Spaltung von Aminen mit verschiedenen Radicalen betreffend, ergab sich aus der bisherigen Untersuchung eine ganz allgemeine Gesetzmässigkeit. Es wird, soweit die Radicale Phenyl, Methyl, Aethyl und *n*-Propyl in Betracht kommen, stets das kleinste in Form von Bromalkyl abgespalten und ein disubstituirtes Cyanamid gebildet, welches die beiden grösseren enthält. So liefern z. B. Aethyl- und Methyl-Dipropylamin Methyl- resp. Aethyl-Bromid neben demselben Dipropylcyanamid $(C_3H_7)_2N.CN$, welches auch aus Tripropylamin (neben Propylbromid) entsteht. Methyl-äthylanilin liefert dasselbe Aethyl-Phenylcyanamid, $(C_6H_5)(C_2H_5)N.CN$, welches aus Diäthylanilin entsteht, Methyl-Propyl-, Aethyl-Propyl- und Dipropyl-Anilin liefern neben Brommethyl, resp. Bromäthyl und Brompropyl dasselbe Propylphenylcyanamid, $(C_6H_5)(C_3H_7)N.CN$. Man hat es also in der Hand, mit Hülfe von Bromcyan in einem tertiären Amin das kleinste Radical durch Cyan zu ersetzen²⁾.

Die Reaction zwischen tertiären Basen und Bromcyan verläuft in den allermeisten Fällen glatt und liefert, falls der Versuch nicht vorzeitig abgebrochen wird, nahezu quantitative Ausbeuten an den theoretisch zu erwartenden Körpern. In einigen Fällen jedoch tritt eine

¹⁾ Vergl. insbesondere die Zusammenstellung darüber in Wedekind's »Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs«. Leipzig 1899.

²⁾ Wenn neben dieser Spaltung noch eine andere stattfindet, so geschieht dies jedenfalls in so untergeordnetem Maasse, dass sie bei den von mir in den Versuchen angewandten Quantitäten (ca. 10 g Base) nicht nachgewiesen werden konnte.

Nebenreaction ein, die sich aus der Betrachtung der Reaktionsgleichungen [A (I) u. (II)] voraussehen lässt: da nämlich die Anlagerung von Bromcyan und die Spaltung der Ammoniumbromcyanverbindung eine gewisse Zeit erfordert, so wird sich bald, nachdem die Reaction eingetreten ist, neben dem durch die Reaction erzeugten Bromalkyl in dem Reaktionsgemisch noch eine gewisse Menge des unangegriffenen Amins vorfinden, und es ist in einigen Fällen die Bildung tetraalkylirter Ammoniumbromide durch directe Vereinigung der Componenten zu erwarten. In welchen Fällen diese Körper in messbaren Mengen gebildet werden, liess sich a priori nicht voraussehen. Denn ihre Bildung ist, wie leicht ersichtlich ist, an die Frage geknüpft: in welchem Verhältniss stehen zu einander die Geschwindigkeiten, mit welchen das betr. Amin mit Bromcyan und dem Bromalkyl reagirt? Verläuft die erste Reaction schnell, die zweite langsam, so lässt sich die Bildung höchstens minimaler Mengen des alkylirten Ammoniumbromids erwarten; beim umgekehrten Verhältniss der Geschwindigkeiten muss verhältnissmässig viel von dem Körper gebildet werden. Da nun keine dieser beiden Reactionen bis jetzt genau auf ihre Geschwindigkeit hin untersucht worden ist¹⁾, so waren von vornherein für die Entscheidung der Frage keinerlei Anhaltspunkte vorhanden und der directe Versuch musste an die Stelle einer rechnerischen Ueberlegung treten. Es zeigte sich, dass die Bildung krystallisirter bromhaltiger Stickstoffverbindungen bei den folgenden Basen eintritt: Tripropylamin, Aethyl-Dipropylamin, Methyl-Dipropylamin, Dimethylanilin und Tribenzylamin. Die nähere Untersuchung ergab, dass nur bei Dimethylanilin ein tetraalkylirtes Ammoniumbromid sich gebildet hatte. Die anderen festen Abscheidungen bestanden sämmtlich nur aus den bromwasserstoffsäuren Salzen der betreffenden Basen. Für ihre Bildung fehlt es noch vorläufig an einer ganz einwandfreien Erklärung. Da die Anwesenheit secundärer Basen bei sämmtlichen Versuchen ausgeschlossen war, so glaube ich, dass ihre Entstehung auf irgend welche geringfügigen Zersetzungserscheinungen zurückzuführen ist, die durch eine locale Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches veranlasst werden konnten. Dafür spricht z. B. der Umstand, dass ihre Menge bei verschiedenen Versuchen in ziemlich weiten Grenzen variierte und sowohl von der mehr oder minder guten Kühlung, wie auch von der Art des Zusammenbringens der Componenten abhängt. Sie entstehen in kleinerer Menge, wenn das Amin zum Bromcyan, als wenn umgekehrt das Bromcyan zum Amin zugefügt wird.

¹⁾ Auf meine Anfrage wurden mir von Hrn. Prof. Menschutkin freundlichst einige Resultate mitgetheilt, die er bei seiner, noch nicht veröffentlichten Untersuchung über die Einwirkung von Jodalkylen auf alkylirte Aniline erhalten hat. (Vergl. weiter unten.)

Dann liesse sich also der Schluss ziehen, dass von allen bis jetzt untersuchten Basen, mit Ausnahme des Dimethylanilins, die Geschwindigkeit, mit welcher unter den gegebenen Bedingungen Bromalkyl angelagert wird, sehr klein ist im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit welcher das Bromcyan einwirkt.

Nur beim Dimethylanilin stehen die Geschwindigkeiten einander nahe, und zwar verhalten sie sich wie aus weiter unten mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, etwa wie 2:3. Dass beim Diäthylanilin keine wägbaren Mengen von Phenyltriäthylammoniumbromid gebildet werden, führt uns zum Schluss, dass der Ersatz der zwei Methylgruppen durch zwei Aethylreste die Bromcyanreaction nur wenig beeinflusst, die Anlagerung von Bromalkyl dagegen verhältnissmässig stark. Damit stimmt einerseits die Beobachtung, dass die Intensität, mit der Bromcyan auf Diäthyl- und Dimethyl-Anilin einwirkt, nicht allzu verschieden ist, andererseits die Angabe von Menschutkin¹⁾, dass Jodäthyl auf Dimethylanilin 10-mal schneller, als auf Diäthylanilin einwirkt; denn dann muss eine noch grössere Differenz zwischen der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylanilin und derjenigen von Jodäthyl auf Diäthylanilin vorhanden sein, und der Ersatz des Jods durch Brom dürfte sie wohl noch verstärken. Wenn also, aus Mangel an entsprechenden Angaben, die Bildung oder Nichtbildung wegbarer Mengen von tetraalkylirten Ammoniumbromiden bei der Bromcyanreaction sich nicht voraussagen lässt, so können umgekehrt aus dem Verlauf der Reaction selbst Schlüsse gezogen werden auf das Verhältniss, in welchem die Geschwindigkeiten der Bromcyan-Reaction und der Addition von Bromalkyl zu einander stehen. Selbstverständlich beziehen sich diese Schlüsse nur auf das gegebene Medium und können bei abgeänderten Versuchsbedingungen auch eine ganz andere Gestalt annehmen.

An die vorstehend geschilderten Verhältnisse schliessen sich nun einige Betrachtungen theils rein theoretischer, theils mehr praktischer Natur.

Aus dem Verlauf der Reaction mit Bromcyan folgt, dass gleichzeitige Anwesenheit von Brom und Cyan am fünfwerthigen Stickstoff einen — bei gewöhnlichen Bedingungen — ausserordentlich labilen Complex repräsentirt, der nur bei tieferen Temperaturen etwas beständiger zu sein scheint. Da wir Cyan unzweifelhaft zu den sogenannten negativen Radicalen zählen müssen, so haben wir hier also einen speciellen Fall der ganz allgemeinen Regel, nach welcher fünfwerthige Stickstoffverbindungen mit zwei Radicalen von negativem Charakter im Allgemeinen unbeständig sind²⁾. Es sei hier z. B. auf

¹⁾ Vergl. Anmerkung auf S. 1443.

²⁾ Vergl. z. B. Lachman, diese Berichte 33. 1037.

die interessanten Mittheilungen Bamberger's¹⁾ über die Additionsproducte von schwefliger Säure, salpetriger Säure, Formaldehyd und Jodmethyl an Dimethylanilinoxyd hingewiesen: alle diese Körper, die neben dem Hydroxyl noch eine negative Gruppe am Stickstoff tragen, sind ja so unbeständig, dass, wie auch in unserem Fall, nur ihre vorübergehende Bildung beobachtet und erst die weiteren Umwandlungsproducte gefasst werden konnten.

Wie tiefgreifend der Charakter einer Ammoniumverbindung durch das Eintreten einer Cyan-Gruppe modificirt wird, zeigt sich, wenn man ausser der Beständigkeit auch noch die Art der Spaltung in's Auge fasst. Tetraalkylhalogenammoniumverbindungen können, wie vor längerer Zeit Claus²⁾ gezeigt hat, durch Kochen mit Alkali derart gespalten werden, dass neben dem Halogen der grössere von den vorhandenen Alkylresten austritt: wird ein Alkyl durch Cyan ersetzt, so tritt, wie die vorliegende Untersuchung lehrt, immer eine derartige Spaltung ein, dass der Stickstoff das Halogen nebst dem kleinsten der vorhandenen Alkyle verliert.

Der ganze Charakter des Complexes wird demnach tiefgreifend verändert.

Von praktischem Interesse dürfte die nunmehr festgestellte Thatsache sein, dass man es mit Hülfe der Bromcyanreaction in der Hand hat, in einem tertiären Amin das kleinste Radical durch Cyan zu ersetzen, oder, da Letzteres (durch saure Mittel) sich leicht verseifen lässt, einen bequemen Abbau tertiärer Amine zu secundären erreichen kann³⁾. Diese Reaction verspricht für einzelne Alkaloïd-Basen von Bedeutung zu werden, und es sollen demnächst einige Versuche nach dieser Richtung in Angriff genommen werden. Ich möchte daher an die Fachgenossen die Bitte richten, mir die Ausdehnung der Untersuchung nach dieser Seite für einige Zeit zu überlassen.

Experimenteller Theil.

Die zu den Versuchen verwendeten Amine wurden theils von Kahlbaum bezogen, theils synthetisch hergestellt. Vor der Verwendung wurden sie jedesmal sorgfältig auf Abwesenheit von secundären Basen geprüft. Die Reaction mit Bromcyan wurde theils durch Ver-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1882.

²⁾ Diese Berichte 17, 1324 und 19, 2785.

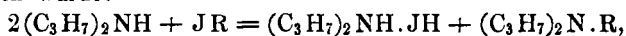
³⁾ Ob die Reaction — durch Anwendung auf disubstituirte Cyanamide — auch den Abbau secundärer Basen zu primären gestalten wird — scheint nach vorläufigen Versuchen unwahrscheinlich. Auch theoretisch ist das Ausbleiben der Reaction zu erwarten, denn dieselbe müsste über ein Stickstoffderivat mit drei negativen Substituenten führen.

mischen der ätherischen Lösungen der Componenten (in der Regel im molekularen Verhältniss) bei gewöhnlicher Temperatur, theils durch Zusammenbringen der Componenten ohne Lösungsmittel und Stehenlassen bei Zimmertemperatur, theils schliesslich durch Erhitzen auf höhere Temperatur im verschlossenen Gefäss — wie dies bei den einzelnen Aminen genauer ausgeführt ist — vorgenommen. Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes geschah dann meist in derselben Weise: die Reactionsmasse wurde in ein Destillirkölbchen gebracht und zunächst das Bromalkyl nebst geringen Mengen des unverbrauchten Bromcyans abdestillirt. Das Destillat wurde mit Wasser und etwas Alkali geschüttelt, das Bromalkyl von der wässrigen Schicht getrennt und sein Siedepunkt bestimmt. Auf diese Weise konnten Aethyl- und Propyl-Bromid bequem nachgewiesen werden. Brommethyl liess sich bei den nicht grossen Mengen Base (5—10 g), mit denen in der Regel die Versuche angestellt wurden, trotz guter Kühlung der Vorlage nicht in greifbarer Menge fassen, und für den Verlauf der Reaction war dann nur die Natur des gebildeten Cyanamids maassgebend.

Nach Entfernung des Bromalkyls wurde weiter im Vacuum destillirt, wobei das gebildete Cyanamid nebst geringen Mengen der unverbrauchten Ausgangsbasis überging. Das Destillat wurde zur Entfernung der Letzteren mit verdünnter Säure geschüttelt und lieferte nach dieser Behandlung in der Regel ein constant siedendes Präparat. Zwecks weiterer Identificirung wurden die Cyanamide theils zu den secundären Aminen verseift, theils durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösungen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in die Sulfonharnstoffe dieser Amine übergeführt.

Tripropylamin, Aethyldipropylamin, Methylpropylamin.

Tripropylamin wurde von Kahlbaum bezogen, Aethyl- und Methyl-Dipropylamin wurden aus Dipropylamin hergestellt. Die beiden Basen sind vor einiger Zeit von Passon¹⁾ durch Behandeln wässriger Dipropylaminlösungen mit äthyl- resp. methyl-schwefelsaurem Kalium erhalten worden. Bequemer und schneller, wenn auch auf nicht so wohlfeile Weise, kommt man zum Ziel durch Anwendung von Jodäthyl resp. Jodmethyl als Alkylierungsmittel. Aus den von Menschutkin in seiner Arbeit über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine²⁾ angegebenen Beobachtungen über ähnliche Fälle liess sich voraussehen, dass die Alkylierung hier wesentlich nach der Gleichung verlaufen würde:



und dass man bei Anwendung zweier Moleküle Base auf ein Molekül Jodalkyl ein ziemlich reines Product bekommen müsste. Der Ver-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1680. ²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 193.

such bestätigte diese Voraussetzung. Mischt man zwei Mol.-Gew. Dipropylamin mit einem Mol.-Gew. Jodäthyl (wobei man ohne Verdünnungsmittel arbeiten kann) oder Jodmethyl (wobei man zweckmässig wegen der etwas heftigen Reaction mit Benzol verdünnt), so ist nach einigem Stehen die Reaction in dem angegebenen Sinne beendet: das jodwasserstoffsäure Dipropylamin löst man durch Zusatz von Wasser, trennt die nicht-wässrige Schicht, schüttelt die gebildeten tertiären Basen durch verdünnte Schwefelsäure aus, entfernt kleine Mengen von Dipropylamin durch Nitrosirung und übersättigt die saure Lösung mit Alkali. Die abgeschiedenen tertiären Amine werden getrocknet und fractionirt. Das Aethyldipropylamin siedet — abgesehen von einem kleinen Vorlauf — bei $128-130^{\circ}$ (nach Passon bei 134°), das Methylidipropylamin der Hauptmenge nach bei $113-114^{\circ}$ (nach Passon bei 117°). Man erhält aus 20 g Dipropylamin (dessen Hälfte aus der Lösung des Jodhydrats zurückgewonnen werden kann) 8–10 g tertiäre Base.

Tripropyl-, Aethyl-Dipropyl- und Methyl-Dipropyl-Amin reagiren mit Bromcyan sehr heftig. Nur bei guter Kühlung kann man Letzteres in kleinen Portionen zu den Basen direct hinzufügen. Es geht dabei das Bromcyan in Lösung und es scheidet sich ein weisser Körper aus; derselbe hält sich aber nicht lange, und schon nach kurzer Zeit ist die Reactionsmasse in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt; dabei bleibt aber stets eine kleine Menge eines festen, weissen Körpers zurück (das gleich zu erwähnende Bromhydrat der betreffenden Base), dessen Menge auf Zusatz von Aether vergrössert wird, sodass es den Anschein hat, als bliebe etwas in der Reactionsflüssigkeit gelöst. Die Flüssigkeiten werden zunächst im Wasserbade erwärmt, wobei Methyl-, Aethyl- und Propyl-Bromid abdestilliren. Die beiden Letzteren wurden durch Geruch und Siedepunkt ($38-40^{\circ}$ und 71°) als solche erkannt. Der Rückstand wird im Vacuum weiter destillirt und liefert in allen drei Fällen das bei 20 mm bei 95° siedende Dipropylcyanamid, $(C_3H_7)_2N.CN$, aus dem dann der bei 67° schmelzende *as*-Dipropylsulfoharnstoff, $(C_3H_7)_2N.CS.NH_2$, erhalten wird.

Die bei der Reaction in fester Form abgeschiedenen Körper treten, wie schon erwähnt, je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Menge auf. Die grösste Abscheidung findet beim Methylidipropylamin, welches mit Bromcyan am heftigsten reagirt, statt, die kleinste beim Tripropylamin. Nach dem Auswaschen mit Aether werden sie auf Thon gebracht und im Exsiccator getrocknet. Sie sind bromhaltig, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und können durch Fällen der alkoholischen Lösungen mit Aether rein erhalten werden. Auch bei längerem Verweilen im Exsiccator fühlen

sie sich noch etwas feucht an. Den Analysen zu Folge haben wir es hier mit den Bromhydraten der drei tertiären Basen zu thun:

1. Tripropylamin (Schmp. 187°).

0.1286 g Substanz = 5.75 ccm ¹ / ₁₀ -n.-Silberlösung, entsprechend 35.77 pCt. Br	
0.1202 » » = 5.35 » » » 35.61 » »	
Ber. für (C ₃ H ₇) ₃ N.HBr	35.71 » »
» » (C ₃ H ₇) ₄ N.Br	30.07 » »

2. Aethyl-Dipropylamin

(sintert bei 170° zusammen und ist bei 196° geschmolzen).

0.1606 g Substanz = 7.72 ccm ¹ / ₁₀ -n.-Ag-Lösung, entsprechend 38.45 pCt. Br	
Ber. für (C ₂ H ₅) ₂ N(C ₃ H ₇).HBr	38.09 » »
» » (C ₃ H ₇) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ Br	33.61 » »

3. Methyl-Dipropylamin (Schmp. 193°).

0.1585 g Substanz = 8.1 ccm ¹ / ₁₀ -n.-Ag Lösung	40.88 pCt. Br
0.1692 » » = 8.63 » »	40.81 » »
Ber. für (C ₃ H ₇) ₂ N(CH ₃).HBr	40.81 » »
» » (C ₃ H ₇) ₂ N(CH ₃) ₂ Br	38.09 » »

Auf 1 g Base wird beim Methyl-dipropylamin 0.3—0.5 g bromwasserstoffsaures Salz, beim Aethyl-dipropylamin etwa 0.3 g, beim Tripropylamin 0.1—0.2 g gebildet. Wegen der Bildung dieser Salze ist die Ausnutzung des Bromcyans bei der Reaction keine vollständige, und namentlich beim Methyl-Dipropylamin ist nach Beendigung der Reaction noch viel Bromcyan zu riechen.

Lässt man Bromcyan in ätherischer Lösung auf die drei Basen einwirken, so erfolgt die Reaction langsamer. Es scheidet sich auch hier zunächst ein weisser Körper ab (die additionelle Verbindung), der allmählich bis auf einen Rest (das nebenbei gebildete Bromhydrat) sich auflöst.

Dimethylanilin. Lässt man auf 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin 1 Mol.-Gew. Bromcyan einwirken, so löst sich zunächst Letzteres auf; nach kurzer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit etwas, wird grün und scheidet allmählich einen festen Körper ab; bald darauf ist sie zu einer halbfesten Masse erstarrt. Durch Zusatz von Aether wird ein fester, weisser Körper abgeschieden, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Aether, oder aus heissem Wasser, bei 210° unter Zersetzung schmilzt, beim Erwärmen mit Alkali Dimethylanilin bildet und der Analyse zu Folge Phenyltrimethylammoniumbromid ist.

0.2400 g Sbst.: 0.2036 g Ag Br = 36.63 pCt. Br.

C₆H₅.N(CH₃)₃Br. Ber. Br 37.03.

C₆H₅.N(CH₃)₂.HBr. » » 39.60.

Die noch stark nach Bromcyan riechende ätherische Lösung wird verdunstet und hinterlässt einen Rückstand, der bei 10 mm bei 134° siedet, in der Vorlage fest wird und bei 28° schmilzt. Derselbe ist

demnach Phenylmethylcyanamid. Der daraus hergestellte *as*-Phenylmethylsulfoharnstoff, $(C_6H_5)(CH_3)N.CS.NH_2$, schmolz bei 106° .

Was die Mengenverhältnisse anbelangt, so wurde durch wiederholte Versuche festgestellt, dass die molekularen Mengen des Ammoniumbromids und Cyanamids sich ungefähr wie 2:3 verhalten, woraus sich dasselbe Verhältniss für die Geschwindigkeiten ergibt, mit denen Bromcyan und Brommethyl auf Dimethylanilin einwirken. Zur Controlle wurde noch folgender Versuch angestellt: $1\frac{2}{3}$ Mol.-Gew. Dimethylanilin wurden mit 1 Mol.-Gew. Bromcyan in Reaction gebracht; das Reactionsproduct roch nur ganz schwach nach Bromcyan und lieferte annähernd $\frac{2}{3}$ Mol.-Gew. Trimethylphenylammoniumbromid (aus 2.75 g Base und 1.45 g BrCN wurden 2.10 g erhalten, während 1.98 g bei dem Verhältniss 2:3 zu erwarten gewesen wären).

Methyl-Aethyl- und Diäthyl-Anilin.

Methyläthylanilin wurde durch Methylierung von Aethylanilin dargestellt.

Die beiden Basen geben beim Behandeln mit Bromcyan keine feste Abscheidung, und es resultirt aus beiden Aethylphenylcyanamid; dasselbe ist schon vor längerer Zeit von Cahours und Cloëz¹⁾ durch Behandeln von Aethylanilin mit Chlorcyan erhalten worden. Es bildet ein farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel, welches sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lässt und den Sdp. 274° (nach Cahours und Cloëz 271°) zeigt. Bei 10 mm siedet es bei $137-138^\circ$.

Der Aethylphenylsulfoharnstoff, $(C_6H_5)(C_2H_5).CS.NH_2$, schmolz bei 114° . Beim Kochen mit 30-procentiger Schwefelsäure geht Aethylphenylcyanamid alsbald in Lösung, und man erhält in guter (ca. 90-procentiger) Ausbeute Aethylanilin (Sdp. 205°).

Aethylbromid liess sich beim Diäthylanilin in derselben Weise wie beim Aethyldipropylamin nachweisen.

Methyl-Propyl-, Aethyl-Propyl- und Dipropyl-Anilin.

Die beiden ersten Basen wurden nach Claus²⁾, die letzte nach Lippmann und Fleissner³⁾ dargestellt. Alle drei reagiren mit Bromcyan schwieriger als die drei bisher erwähnten, aromatischen Basen. Bei allen dreien führt die Reaction zur Bildung von Propylphenylamid, eines wasserklaren, im Vacuum (10 mm) bei $140-142^\circ$, bei gewöhnlichem Druck (unter ganz geringer Zersetzung) bei 281° siedenden Oeles.

¹⁾ Ann. d. Chem. 90, 94.

²⁾ Diese Berichte 19, 2786, 2787.

³⁾ Monatsh. 3, 711.

0.1320 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₆H₅.N(C₃H₇).CN. Ber. C 74.88, H 7.2.

Gef. » 75.00, » 7.5.

Das Phenylpropylcyanamid wird genau wie Aethylphenylcyanamid zu Propylanilin (Sdp. 212–216°) verseift. Durch Eindunsten der salzsauren Lösung der Base über Schwefelsäure wurde das salzsaure Propylanilin erhalten, welche indessen einen anderen Schmelzpunkt zeigte (unscharf bei 125°), als er von Claus¹⁾ angegeben worden ist (150°). Das Salz wurde daher nach längerem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0.0773 g Sbst.: 4.62 ccm ¹/₁₀-n.-Ag-Lsg. — 21.18 pCt. Cl.

C₆H₅.NH(C₃H₇).HCl. Ber. 20.70.

C₆H₅.NH(C₂H₅).HCl. » 22.54.

Das Salz scheint trotz längeren Aufbewahrens noch etwas Chlorwasserstoff zurückzuhalten.

Neben Propylphenylcyanamid wurden bei Aethyl-Propyl- und Dipropyl-Anilin Aethylbromid und Propylbromid in der schon angegebenen Weise isolirt.

Methyl-, Diphenyl- und Triphenyl-Amin konnten weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen mit Bromcyan in Reaction gebracht werden. Das Methyldiphenylamin blieb bei Zimmertemperatur ganz unverändert, bei höherer Temperatur verharzte es unter Blaufärbung; Triphenylamin gab beim Erwärmen ein grünliches Oel, aus dem kein Brombenzol isolirt werden konnte. Dagegen gelang die Reaction beim

Diphenylamin, wo sie allerdings nicht leicht eintritt. In ätherischer Lösung ist auch beim längeren Einwirken von Bromcyan keine Reaction wahrzunehmen; erhitzt man dagegen Diphenylamin mit (¹/₂ Mol.) Bromcyan im verschlossenen Gefäss auf 60–70°, so ist nach 2 Stunden die Reaction zu Ende. Beim Oeffnen des Gefässes zeigt sich ein starker Druck, und es entweicht ein Gas, welches wahrscheinlich Bromwasserstoff ist. Das Reactionsproduct stellt eine halb feste Masse dar, die auf Zusatz von Aether unter Hinterlassung von bromwasserstoffsäurem Diphenylamin in Lösung geht. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers ein gelbes Oel, welches im Vacuum (20 mm) anscheinend ganz einheitlich bei 188–190° siedet, in der Vorlage aber nur theilweise fest wird. Der auskrystallisirte Theil schmilzt bei 69°, das übrige Oel erstarrt erst bei starker Abkühlung zum grössten Theil. Die Vermuthung, man hätte es hier mit einem Gemisch von Diphenylcyanamid, (C₆H₅)₂N.CN (Schmp. 73°), dessen Bildung zu erwarten war, und dem durch Umlagerung hieraus entstandenen

¹⁾ Diese Berichte 16, 912.

öiligen Carbodiphenylimid, $C_6H_5.N:C:N.C_6H_5$, zu thun, erwies sich als nicht richtig. Die Analyse des nochmals destillirten Productes führte nämlich nicht zu der in diesem Fall zu erwartenden Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2$, sondern deutete auf ein Gemisch von $C_{13}H_{10}N_2$ und $C_{12}H_{11}N$ hin. Als dann die Menge des gebildeten bromwasserstoffsäuren Diphenylamins bestimmt wurde, zeigte sich, dass nur $\frac{2}{3}$ der zu erwartenden Menge gebildet worden war, woraus geschlossen werden musste, dass noch eine beträchtliche Menge Diphenylamin sich in dem Reactionsproduct vorfinden musste. Die absolut ätherische Lösung des Gemisches wurde daher mit trockner Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch in der That salzsaures Diphenylamin gefällt wurde; das Filtrat hiervon wurde von Aether befreit und hinterliess einen festen Körper, der bei 60 mm bei 235—240° siedete und bei 70° schmolz. Kleine Spuren von noch beigemischem Diphenylamin dürften diese geringe Schmelzpunkterniedrigung verursachen. Dass hier das erwartete Diphenylcyanamid vorlag, zeigte die Ueberführung in den *as*-Diphenylsulfoharnstoff. Derselbe wurde in schönen weissen Krystallen erhalten, schmolz bei 210° und enthielt 14.28 pCt. Schwefel.

0.1589 g Sbst.: 0.1652 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_2N.CS.NH_2$. Ber. S 14.03. Gef. S 14.28.

Die ausserordentlich starke Schmelzpunkterniedrigung des Diphenylcyanamids durch Diphenylamin legte nun den Gedanken nahe — ausgehend von reinem Diphenylcyanamid und Diphenylamin —, ein Gemenge herzustellen, welches dem bei der Reaction erhaltenen entsprechen würde.

Für die Festlegung der vollständigen Schmelzpunktscurve von Diphenylamin und Diphenylcyanamid reichte bis jetzt das Material noch nicht, doch konnte in der That die ausserordentlich grosse Beeinflussung des Schmelzpunktes von Diphenylamin durch Diphenylcyanamid und umgekehrt constatirt werden; so z. B. schmilzt ein Gemenge, welches auf 1 Mol. Diphenylcyanamid ca. $\frac{1}{3}$ Mol. Diphenylamin enthält, schon bei 20°, während der Schmelzpunkt des reinen Diphenylamins bei 54°, der des Diphenylcyanamids bei 73° liegt.

Tribenzylamin reagirt nur träge, wenn man es mit Bromcyan in ätherischer Lösung zusammenbringt, die Reaction verläuft dagegen schnell, wenn man es in der bei Diphenylamin beschriebenen Weise mit Bromcyan (1 Mol.) behandelt: nach zweistündigem Erwärmen auf 70° ist sie zu Ende; das feste Reactionsproduct hinterlässt beim Ausziehen mit Aether etwas bromwasserstoffsäures Tribenzylamin (auf 10 g Base etwa 1.5 g Salz), welches bei 208° schmilzt und durch Wasser langsam in der Kälte, schnell in der Wärme in Tribenzylamin (Schmp. 91°) und Bromwasserstoff gespalten wird. Der in

Aether lösliche Theil der Reaktionsmasse liefert beim Fractioniren im Vacuum bei 90—110° eine wesentlich aus Benzylbromid bestehende Fraction, bei 230—240° das Dibenzylcyanamid, welches nach dem Festwerden bei 54° schmilzt und in den bei 139° schmelzenden *as*-Dibenzylsulfoharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NCS \cdot NH_2$, übergeführt werden kann.

234. Fr. Fichter und Camille Dreyfus:
Ueber das Verhalten zweibasischer β -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Eine eigenthümliche Beobachtung, die wir bei der Darstellung von β -Oxyglutarsäureester machten, veranlasste folgende Versuche ¹⁾.

Entgegen der Behauptung von v. Pechmann und Jenisch ²⁾, dass β -Oxyglutarsäure bei dem Versuche, sie nach der Methode von Anschütz zu verestern, in Glutaconsäure übergehe, constatirte Anschütz ³⁾, dass sich in Gegentheil der β -Oxyglutarsäureester auf jenem Wege ohne Schwierigkeit darstellen lasse. Wir haben den β -Oxyglutarsäureester auch durch Kochen der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure als farbloses, bei 150—151° bei 11 mm Druck siedendes Liquidum erhalten.

$C_9H_{16}O_5$. Ber. C 52.94, H 7.84.
Gef. » 52.79, » 7.75.

Wir wollten uns zur Sicherheit durch einen Verseifungsversuch überzeugen, dass wir wirklich den Ester der β -Oxyglutarsäure vor uns hatten: aber diese Verseifung, mit 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd durchgeführt, lieferte uns immer ein Gemisch von β -Oxyglutarsäure und Glutaconsäure.

Wir haben daraus den Schluss gezogen, dass β -Oxyglutarsäure beim Kochen mit Alkali unter Wasserabspaltung in Glutaconsäure übergeht. In der That erhielten wir durch 24-stündiges Kochen von 10 g β -Oxyglutarsäure mit 50 g Natriumhydroxyd in 10-procentiger Lösung nach dem Ansäuern und Ausäthern 5 g Glutaconsäure vom Schmp. 135°.

Diese Reaction, die Abspaltung von Wasser aus einer β -Oxysäure beim Kochen mit Natronlauge, ist leicht verständlich: denn nach den Beobachtungen von Fittig ⁴⁾ reagiren alle einbasischen β -Oxysäuren

¹⁾ Hr. C. Dreyfus wird dieselben im Verein mit anderen Untersuchungen in seiner Dissertation ausführlich beschreiben.

²⁾ Diese Berichte 24, 3251.

³⁾ Diese Berichte 25, 1976.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 283, 58.