

Miethe, Prof. Dr., Techn. Hochschule, Charlottenburg
(durch C. Liebermann und P. Jacobson);
Manthey, Willy, Berlin SO., Reichenbergerstr. 125 (durch
C. Liebermann und Th. Lanser).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1000. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 9. Auflage. Neu bearb. von R. Anschütz. I. Bd.: Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

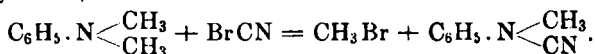
Mittheilungen.

248. Roland Scholl und Wilhelm Nörr: Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthyl-Anilin.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgeteilt in der Sitzung am 14. Mai von
Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe entstehen, wie wir vor Kurzem¹⁾ mitgeteilt haben, als Hauptproducte Derivate des Kyanidins, neben kleinen Mengen der Nitrile und gebromten Kohlenwasserstoffe, bei der Einwirkung auf Anisol die beiden Letztgenannten allein.

Ganz anders verläuft, wie sich aus unseren weiteren Versuchen ergibt, die Reaction bei tertiären aromatischen Aminen. Diese treten auch ohne Aluminiumchlorid leicht in Reaction, das Dimethylanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei wird aber nicht ein Wasserstoffatom des Kerns, sondern ein Alkyl der Seitenkette substituiert, und es entsteht unter Austritt von Alkylbromid ein Cyanmonalkylanilin,



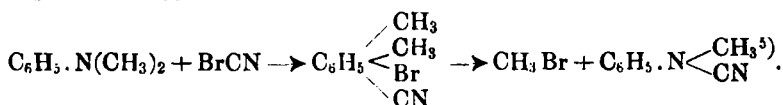
In einer zweiten Reactionsphase bildet das Alkylbromid mit nuverändertem tertiärem Amin Trialkylphenylammoniumbromid.

Eine solche Trennung eines Alkyls vom Stickstoff des Dialkylanilins im Austausch gegen andere kohlenstoffhaltige Gruppen ist

¹⁾ Diese Berichte 33, 1052.

schon öfters beobachtet worden. So geht z. B. Dimethylanilin mit Bromamyl bei 150–160° in Methylamylanilin¹⁾, mit Phenacylbromid bei 70° in Phenacylmethylanilin²⁾, mit α -Brompropionsäureester bei 125–130° in α -Methylanilidopropionsäureester³⁾ über. In keinem dieser Fälle wird aber die Reaktionsenergie des Bromcyans auch nur annähernd erreicht. Acetylbromid⁴⁾ dagegen wirkt auf Dimethylanilin mit derselben Heftigkeit wie Bromcyan unter starker freiwilliger Temperatursteigerung ein, unter Bildung von Methylacetanilid und Brommethyl.

Es hat also den Anschein, als ob den Säurebromiden, zu denen ja auch das Bromcyan gehört, hier eine besondere Reaktionsfähigkeit zukomme. Unter der Annahme, dass sämtliche angeführte Reactionen unter Anlagerung der betreffenden Bromverbindung an das Dialkylanilin und darauf folgende Abspaltung von Alkylbromid verlaufen, findet die besondere Erscheinung bei den Säurebromiden ihre Erklärung darin, dass diese Abspaltung durch das Vorhandensein zweier negativer Gruppen am fünfwerthigen Stickstoff begünstigt wird.



Bemerkenswerth ist das bei unseren Versuchen zu Tage getretene geringe Additionsbestreben des Aethylbromids an Diäthylanilin im Vergleich mit dem des Methylbromids an Dimethylanilin. Diese Erscheinung steht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Menschutkin über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und Alkylammoniumsalze der Fettreihe⁶⁾ und von Wedekind über die Raumerfüllung bei Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs⁷⁾; sie ist, wie schon Letzterer eingehend erörtert hat, auf dynamische Ursachen zurückzuführen, indem Gewicht, Constitution und Raumerfüllung der anzulagernden und der am Stickstoff der tertiären Base vorhandenen Alkyle bestimmend auf den Verlauf der Reaction einwirken. Aehnliches haben vor Kurzem E. Fischer und Windaus⁸⁾ für Alkylorthosubstituenten bei der Alkylierung des Anilins gefunden.

¹⁾ Claus und Rautenberz, diese Berichte 14, 622.

²⁾ Städel und Siepermann, diese Berichte 14, 984.

³⁾ Bischoff, diese Berichte 31, 3017.

⁴⁾ Städel, diese Berichte 19, 1947; vgl. O. Hess, diese Berichte 16, 685.

⁵⁾ Auffallend ist im Vergleich damit die von Merz und Weith (diese Berichte 10, 757) festgestellte Thatsache, dass durch Einwirkung von Jodcyan auf Dimethylanilin unter Selbsterwärmung Monojoddimethylanilin entsteht.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 1398.

⁷⁾ Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, Leipzig 1899.

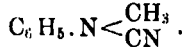
⁸⁾ Diese Berichte 33, 345.

In derselben Weise dürfte es wohl zu erklären sein, warum Bromcyan mit Diäthylanilin nicht so leicht reagirt wie mit Dimethylanilin, indem offenbar auch hier das Additionsproduct $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$, $CN \cdot Br$ in Folge des sterischen Einflusses der Aethyle schwieriger entsteht als $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, $CN \cdot Br$.

Bromcyan und Dimethylanilin.

In 100 g frisch destillirtes Dimethylanilin (2 Mol.) in einer weiten Bombenröhre wurden 43.8 g Bromcyan (1 Mol.) eingetragen, welches unter Selbsterwärmung und Grünfärbung der Flüssigkeit in Lösung ging. Nun begannen durch die ganze Flüssigkeitssäule Gasblasen aufzusteigen, die sich der Oberfläche nähernd immer kleiner wurden und wohl z. Th. aus Brommethyl bestanden. Bald darauf setzten sich an der Glaswandung farblose Krystalle an, die nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllten. Nachdem die freiwillige Temperatursteigerung nachgelassen hatte, wurde die Röhre zugeschmolzen und noch eine Stunde in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt bestand aus einer von blauem Oele durchtränkten Krystallmasse, die durch Absaugen und Nachwaschen mit Aether von dem darin leicht löslichen Oel getrennt und nahezu farblos erhalten werden konnte.

a) In Aether löslicher Theil. Methylcyananilid,



Das blaue ätherische Filtrat enthielt eine schon bei Handwärme schmelzende Verbindung, die sich nach dem Abdampfen des Aethers aus dem erkalteten Rückstande in blättrigen, durch aufgenommenen Farbstoff blau gefärbten Krystallen ausschied. Diese wurden in kaltem Chloroform gelöst, und der beigemengte Farbstoff durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin als Oel zu Boden geschlagen, während die Krystalle aus der nunmehr farblosen Chloroform-Ligroin-Lösung durch Einstellen in eine Kältemischung in farblosen Blättchen vom Schmp. $31-32^\circ$ auskrystallisirten. Ausbeute 23 g.

$C_8H_8N_2$. Ber. C 72.72, H 6.06, N 21.21.

Gef. » 72.73, » 6.32, » 21.25.

Da sich die nämliche Verbindung in glatter Reaction auch aus Bromcyan und Monomethylanilin gewinnen liess, kann sie nicht anderes als das noch unbekannte Methylcyananilid, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$, sein.

Das gleichzeitig gebildete Brommethyl lagert sich an unverändertes Dimethylanilin an unter Bildung von Trimethylphenylammoniumbromid, welches sich in dem in Aether unlöslichen Theil des Reactionproductes findet.

b) In Aether unlöslicher Theil. Trimethylphenylammoniumbromid, $C_6H_5.N(CH_3)_3Br$.

Das Salz krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung nach Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung beim Erkalten in Nadeln aus und kann durch Wiederholen dieses Vorganges von anhaftendem blauem Farbstoff befreit werden. Durch langsame Krystallisation aus heissem Alkohol wurde es in grossen, barten Prismen erhalten, hygroskopisch und von bitterem Geschmack, deren Schmelzpunkt wir bei $213-214^{\circ}$ fanden, während er von Bischoff¹⁾ für Trimethylphenylammoniumbromid zu $203-204^{\circ}$ angegeben ist.

$C_9H_{14}NBr$. Ber. C 49.0, H 6.48, N 6.48, Br 37.04
Gef. » 49.89, » 6.58, » 6.47, » 37.77.

Dass wirklich dieses Salz vorlag, haben wir durch Spaltung in Dimethylanilin und Methylbromid nachgewiesen. Wir erhitzen einige Gramm in einem Reagenrohr, das mit einem aufsteigenden, von heissem Wasser durchflossenen Kühler in Verbindung stand, im Oelbade auf 240° . Das obere Kühlerende war mit einem als Vorlage dienenden, stark gekühlten Röhrchen verbunden. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich in Letzterem eine leichtbewegliche Flüssigkeit gesammelt, die nach Geruch und Flüchtigkeit, und der Grünfärbung, die sie der Flamme ertheilte, nichts anderes als Brommethyl sein konnte. Der Rückstand im Reactionsgefässe war beim Erkalten zu einer öldurchtränkten Krystallmasse erstarrt. Letztere bestand aus unverändertem Trimethylphenylammoniumbromid; das davon durch Aether getrennte Oel wurde als Dimethylanilin erkannt. Die Zersetzung hatte nur einen kleinen Theil des Salzes betroffen, da mit Zunahme des entstehenden Dimethylanilins einem Ansteigen der Temperatur über dessen Siedepunkt eine Grenze gesetzt wurde.

Methylcyananilid aus Monomethylanilin und Bromcyan.

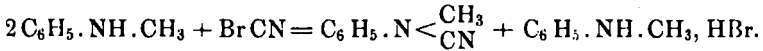
2 g Monomethylanilin in 6 g Aether wurden im Reagenrohr mit 0.9 g Bromcyan vermischt. Nach einigen Minuten entstand eine Trübung, die sich nach einer halben Stunde zu einem bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichtet hatte, während gleichzeitig die Flüssigkeit von feinen Nadeln durchsetzt wurde. Die mit einander identischen krystallinischen Producte wurden als das noch nicht beschriebene, in Aether unlösliche, in Wasser leicht lösliche und sehr hygroskopische, bromwasserstoffsäure Monomethylanilin erkannt.

$C_7H_{10}NBr$. Ber. Br 42.55. Gef. Br 41.65.

Das von unangegriffenem Monomethylanilin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure befreite, dann mit Pottasche getrocknete, ätherische Filtrat lieferte beim Eindampfen ein in der Kältemischung

¹⁾ Diese Berichte 31, 3017.

krystallinisch erstarrendes Oel. Aus Chloroformlösung durch Lignoïn gefällt, zeigten die Krystalle den Schmp. 31–32°, waren also identisch mit dem aus Dimethylanilin erhaltenen Producte $C_8H_8N_2$ und konnten nach ihrer Entstehung nichts anderes sein als Methylcyananilid.



Bromcyan und Diäthylanilin.

Diäthylanilin reagirt mit Bromcyan nicht so lebhaft wie Dimethylanilin, bei gewöhnlicher Temperatur konnte keine Einwirkung wahrgenommen werden.

50 g frisch destillirtes Diäthylanilin wurden mit 17.7 g Bromcyan im Bombenrohre 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die wasser- und äther-löslichen Antheile des aus einer grünen Flüssigkeit bestehenden Rohrinhaltes wurden durch Durchschütteln mit einem gleichen Volum Wasser und einem halben Volum Aether von einander getrennt.

Die wässrige Schicht lieferte beim Eindampfen eine kleine Menge gelblicher, hygroskopischer Krystalle, offenbar Triäthylphenylammoniumbromid, dessen Menge zur Reinigung und weiteren Untersuchung zu gering war.

Die Aetherschicht wurde fractionirt. Die nach der Hauptmenge des Aethers bei etwa 40° übergehende Fraction enthielt, wie ihr Geruch und die Grünfärbung zeigte, welche sie der Flamme ertheilte, Bromäthyl (Sdp. 38°). Die bei etwa 220° erhaltene Hauptfraction (20 g) bestand aus unverändertem Diäthylanilin. Bei etwa 270° gingen 10 g eines farblosen Oeles über, das, nochmals für sich destillirt, zum grössten Theile bei 269–271° siedete und als das schon von Cloëz und Cahours¹⁾ aus Aethylanilin und Chlorcyan dargestellte Aethylcyananilid erkannt wurde.

$C_9H_{10}N_2$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.46.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

¹⁾ Ann. d. Chem. 90, 94.