

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

(II. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie ich vor Kurzem gezeigt habe¹⁾, wirkt Bromcyan auf tertiäre offene Amine in der Weise ein, dass unter Abspaltung von Bromalkyl ein disubstituirtes Cyanamid gebildet wird. An einer Reihe von Aminen wurde gezeigt:

1. dass die Intensität der Reaction in hohem Grade von der Natur der am Stickstoff befindlichen Radicale abhängt, 2. dass das Brom des Bromcyans sich mit dem kleinsten dieser Radicale (soweit Methyl, Aethyl, Propyl und Phenyl in Betracht kommen) verbindet, und 3. dass unter Umständen das bei der Reaction entstandene Bromalkyl mit noch unverbrauchtem tertiärem Amin zu einer quaternären Ammoniumverbindung zusammentreten kann; in einigen Fällen wurde indessen die Bildung des Bromhydrats des betr. tertiären Amins beobachtet. Es erschien nun wünschenswerth, durch weitere Beobachtungen den Kreis der bisherigen Erfahrungen zu erweitern, und ich richtete mein Augenmerk in erster Linie auf diejenigen zwei Gruppen von Aminen, die einen Allyl- und die einen Isopropyl-Rest enthalten. Von Ersteren wurden untersucht: Allyldipropylamin, Aethylallylanilin und Methylallylanilin, von isopropylhaltigen: Diisopropylanilin, Propylisopropylanilin, Aethylisopropylanilin und Methylisopropylanilin; schliesslich noch eines, welches sowohl den Allyl- wie den Isopropyl-Rest enthält, nämlich das Allylisopropylanilin. Mit Ausnahme des Allyldipropylamins, des Diisopropylanilins und des Aethylallylanilins mussten alle diese Amine erst neu hergestellt werden, was im Allgemeinen nach bekannten Methoden ohne besondere Mühe gelang. Die Untersuchung geschah in derselben Weise wie bei den früher untersuchten Aminen: 1 Mol.-Gew. des Amins wurde mit 1 Mol.-Gew. Bromcyan zusammengebracht (da die sämmtlichen Amine mit Ausnahme des Allyldipropylamins der aromatischen Reihe angehören, so war die Anwendung eines Verdünnungsmittels überflüssig), nach einiger Zeit das Reactionsproduct im Wasserbad destillirt, der Rückstand zur Ausfällung etwa gebildeter quaternärer Ammoniumbromide mit Aether versetzt, die ätherische Lösung zur Entfernung unverbrauchter Base mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und das im Aether zurückbleibende Cyanamid untersucht. Aus der Menge des nach einer bestimmten Zeit zurückbleibenden Amins und auch aus der directen Beobachtung des Reactionsverlaufs konnten Schlüsse auf die Intensität

¹⁾ Diese Berichte 33, 1428.

der Reaction, aus der Natur des Bromalkyls (soweit dasselbe in greifbarer Menge fassbar war) und der des Cyanamids auf die Richtung, in welcher sie verlaufen werden, gezogen werden.

In Bezug auf die erste Frage ergab die Untersuchung im Allgemeinen eine Uebereinstimmung mit dem früher erhaltenen Resultat: mit Ausnahme des Allyldipropylamins, welches sich den früher untersuchten Fettaminen anschliesst, war die Intensität, mit der die Reaction bei den übrigen Aminen eintrat, ihrer Grössenordnung nach dieselbe wie sie beim Dimethyl-, Diäthyl-Anilin und anderen aromatischen Basen beobachtet worden war; auch diesmal konnte man alle untersuchten Amine — ohne eine allzu heftige Reaction zu befürchten — direct mit Bromcyan zusammenbringen; während sich nun aber früher herausgestellt hatte, dass der successive Ersatz des Methyls durch Aethyl, dann durch Propyl die Reactionsfähigkeit immer mehr herabdrückt, zeigte sich jetzt, dass die Einführung der, ebenso wie Propyl, aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Allyl- und Isopropyl-Gruppe die Reactionsfähigkeit wieder erhöht. Isopropyl- und Allyl-haltige Amine reagiren nicht nur intensiver als die entsprechenden propylhaltigen, sondern, wie es scheint, auch als die äthylhaltigen. Soweit sich aus qualitativen Beobachtungen schliessen lässt, dürfte die Isopropyl- und auch die Allyl-Gruppe den mittleren Platz zwischen Methyl und Aethyl einnehmen.

Zur Entscheidung der weiteren in Betracht kommenden Frage nach der Richtung, in welcher die Reaction bei allyl- und isopropylhaltigen Aminen verläuft, genügten zwei Versuche: der mit Propylisopropyl- und der mit Methyl-allyl-Anilin.

Beim Behandeln von Propylisopropylanilin mit Bromcyan wurde nämlich Isopropylphenylcyanamid, beim Behandeln von Methylallylanilin Methylphenylcyanamid erhalten; da nun früher gefunden worden war, dass Methyl leichter als Aethyl, Aethyl leichter als Propyl den Stickstoff verlässt, um sich mit dem Brom zu verbinden, und diese Gleichmässigkeit sowohl für Fettamine wie auch für aromatische gilt, so konnte jetzt aus den zwei Beobachtungen der weitere Schluss gezogen werden, dass einerseits auch Methyl und Aethyl leichter als Isopropyl, andererseits auch Aethyl und Propyl weniger leicht als Allyl sich vom Stickstoff trennen lassen, und dass schliesslich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Allyl und Isopropyl Ersteres an das Brom gehen und Letzteres am Stickstoff bleiben muss. Die weitere Untersuchung bestätigte diese Voraussetzung: aus Isopropyl-Aethyl-, Isopropyl-Methyl- und Isopropyl-Allyl-Anilin wurde mit Hilfe von Bromcyan Isopropylphenylcyanamid, aus Allyl-Aethyl-Anilin Aethylphenylcyanamid und aus Allyldipropylamin Dipropylcyanamid erhalten. Die Radicale Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und

Allyl lassen sich also in Bezug auf ihre Haftbarkeit am Stickstoff in folgende Reihe ordnen: Allyl, Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl.

Die letzte Frage, die noch mit in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde und die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen betrifft, konnte leider nur recht oberflächlich untersucht werden. Thatsächlich wurde in vielen Fällen — mit Ausnahme des Allyldipropylamins und Aethylisopropylanilins — die Bildung von in Aether unlöslichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bromhaltigen Körpern beobachtet, dieselben konnten aber nur in zwei Fällen — beim Diisopropylanilin und beim Allylisopropylanilin — in analysenreiner Form gewonnen werden; in allen übrigen Fällen wurden sie als ölige Massen erhalten, die entweder garnicht zum Krystallisiren zu bringen waren, oder aber schliesslich krystallisirt erhalten wurden, sich aber so hygroskopisch erwiesen, dass einigermaassen zuverlässige Analysen nicht ausgeführt werden konnten.

Die beim Diisopropyl- und Allylisopropyl-Anilin erhaltenen festen Producte erwiesen sich als die Bromhydrate der beiden Basen. Da auch die übrigen sich in Wasser mit saurer Reaction lösten, so ist wohl anzunehmen, dass auch hier bromwasserstoffsaurer Salze vorgelegen haben und dass in allen Fällen statt der Anlagerung von Bromalkyl eine solche von Bromwasserstoff erfolgt ist; welches nun der Mechanismus der Reaction ist, welche ein im Entstehungszustande begriffenes Bromalkyl Bromwasserstoff abzuspalten veranlasst, ist augenblicklich nicht recht erklärlich, und ich möchte, bevor nicht weiteres Material nach dieser Richtung gesammelt ist, von einer Discussion dieser Verhältnisse absehen. Es sei nur bemerkt, dass auch bei der directen Einwirkung fertiger Bromalkyle auf (sowohl tertiäre wie secundäre) Amine zuweilen die Spaltung in Bromwasserstoff, welcher sich mit dem Amin verbindet, und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff stattfindet: erhitzt man z. B. Diisopropylanilin mit Isopropylbromid, so wird statt des Phenyltriisopropylammoniumbromids bromwasserstoffsaurer Diisopropylanilin gebildet; analog liefert Isopropylanilin mit Isopropylbromid bromwasserstoffsaurer Isopropylanilin.

Experimenteller Theil.

Diisopropylanilin reagirt mit Bromcyan momentan unter Erwärmung und Grünfärbung der ganzen Flüssigkeit. Nach einigem Stehen setzen sich aus der Reactionsmasse grosse farblose Krystalle ab, deren Menge durch Zusatz von Aether noch vermehrt wird. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wird der Körper in reinem Zustande er-

halten; er schmilzt bei 199° unter Zersetzung, giebt mit Alkali Diisopropylanilin und erweist sich der Analyse zu Folge als bromwasserstoffsäures Salz dieser Base.

Ber. Br 31.00. Gef. Br 30.76, 31.10.

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf Diisopropylanilin; bei niedriger Temperatur scheinen die beiden Körper garnicht oder nur äusserst langsam einzuwirken: die Reaction tritt aber leicht ein beim Erwärmen im Druckrohr auf etwa 150°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein brennbares Gas (wahrscheinlich Propylen) und im Rückstand findet sich in guter Ausbeute das bromwasserstoffsäure Salz vor.

Dieses Salz konnte nicht, wie ich anfangs hoffte, aus Isopropylanilin und Isopropylbromid erhalten werden: Erwärmt man nämlich das Gemisch der beiden Körper auf etwa 150° im Rohre (bei niedriger Temperatur scheint keine Reaction mit messbarer Geschwindigkeit einzutreten), so wird neben einem ebenfalls brennbaren Gas das bei 112° schmelzende Isopropylanilinbromhydrat erhalten, welches sich identisch erwies mit dem Einwirkungsproduct von Bromcyan auf Isopropylanilin.

Das vom gebildeten Bromhydrat und kleinen Mengen unangegriffenen Diisopropylanilins befreite Reactionsproduct beim Diisopropylanilin liefert ein im Vacuum (10 mm) bei 136—139°, unter gewöhnlichem Druck bei etwa 275° siedendes Oel, welches seiner Entstehung, seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten zu Folge Phenylisopropylecyanamid ist.

$C_{10}H_{12}N_2$ Ber. C 75.00, H 7.5.

Gef. » 75.35, » 7.9.

Beim Kochen mit Säuren wird es zu Isopropylanilin verseift.

Analog wie beim Diisopropylanilin ist der Reactionsverlauf beim Propylisopropylanilin. Dieser Körper lässt sich sowohl aus Propylanilin und Isopropyljodid, wie auch aus Isopropylanilin und Propyljodid darstellen; die Ausbeuten sind in beiden Fällen nicht besonders gut; nach der zweiten Methode sind sie etwas besser. Man verfährt zur Darstellung in der üblichen Weise: Man erwärmt die Componenten längere Zeit auf dem Wasserbade, löst die gebildete halb feste Masse in Wasser, entfernt durch Ausäthern die unangegriffene secundäre Base sowie das Jodid und setzt durch Alkali die tertiäre Base in Freiheit. Das Propylisopropylanilin bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 216—217° siedet und einen nicht unangenehmen Geruch besitzt.

$C_{12}H_{19}N$. Ber. C 81.00, H 10.86.

Gef. » 81.35, » 10.74.

Dampft man die salzsaure Lösung der Base ein, so hinterbleibt das Chlorhydrat als Syrup, der weder bei längerem Stehen im Ex-

siccator, noch bei mehrmaligem Eindampfen mit Wasser (zur Entfernung anhaftender Salzsäure) zum Krystallisiren zu bringen ist. Die wässrige Auflösung dieses Chlorhydrats liefert mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich nach wenigen Augenblicken in ein braunes Harz verwandelt.

Lässt man auf Propylisopropylanilin Bromcyan einwirken, so wird neben Isopropylphenylcyanamid ein syrupartiger, in Wasser und Alkohol löslicher, in Aether unlöslicher Körper erhalten, der sich in Wasser mit schwach saurer Reaction löst und aller Wahrscheinlichkeit nach bromwasserstoffsäures Propylisopropylanilin ist.

Aethylisopropylanilin wurde in der gewöhnlichen Weise aus Isopropyljodid und Aethylanilin erhalten und bildet eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 214—215° siedet. Die Ausbeute ist sehr gut.

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.98, H 10.43.

Gef. » 80.55, » 10.30.

Verdunstet man die salzsaure Lösung der Base, so wird ein krystallisirtes Chlorhydrat erhalten, welches ausserordentlich hygroskopisch ist. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats bildet mit Platinchlorid zwei verschiedene Salze: Setzt man zu der durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreiten Auflösung des Salzes Platinchlorid, so entsteht eine braunrothe Lösung, aus der sich beim langsamen Eindunsten ein in schönen, orangerothen Krystallen krystallisirendes Salz abscheidet; das Salz löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser, schmilzt bei 159—160° und enthält 16.88 pCt. Platin, während das normale Platinchloriddoppelsalz 26.49 pCt. verlangt. Letzteres erhält man, wenn man zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid zusetzt. Es bildet ein gelbes Krystallpulver, schmilzt bei 199° und ergab bei der Analyse 26.67 pCt. Platin. Das erste Salz dürfte zur Gruppe der zahlreichen Platinbasen gehören; es wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Die Reaction mit Bromcyan verläuft beim Aethylisopropylanilin bedeutend träger als bei den soeben beschriebenen Aninen. Selbst nach mehreren Tagen zeigt die Reactionsmasse noch einen intensiven Geruch nach Bromcyan und bei der Aufarbeitung der Reactionsproducte wird ein beträchtlicher Theil der Ausgangsbasis zurückgewonnen. Der in Reaction getretene Theil liefert neben Bromäthyl Isopropylphenylcyanamid vom Sdp. 275°. Die Bildung eines Bromhydrats wurde nicht beobachtet.

Methylisopropylanilin entsteht in guter Ausbeute aus Isopropylanilin und Methyljodid. Es siedet bei 212—213° und bildet ein farbloses Oel, das sich nach längerem Stehen gelblich färbt.

$C_{10}H_{15}N$. Ber. C 80.53, H 10.06.

Gef. » 80.90, » 9.96.

Die salzsaure Auflösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, welches bei 196—197° schmilzt.

$(C_6H_5.N(CH_3).C_3H_7, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.39. Gef. Pt 27.55.

Die Reaction mit Bromcyan tritt beim Methylisopropylanilin intensiver als beim Aethylisopropylanilin ein. Lässt man das Reactionsgemisch im verschlossenen Gefäss stehen, so zeigt sich nach einiger Zeit ein bedeutender Druck, und beim Oeffnen des Gefässes entweicht ein Gas, welches durch seinen Geruch sich als Brommethyl leicht erkennen lässt. Auf Zusatz von Aether wird aus der Reactionsmasse ein halbester Körper gefällt, der bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator fest wird; aus seiner alkoholischen Lösung lässt er sich durch Zusatz von Aether in Form weisser Kryställchen abscheiden, die aber an der Luft momentan zerfliessen. Eine Analyse — und somit eine Entscheidung, ob Phenylisopropylidimethylammoniumbromid oder bromwasserstoffsäures Methylisopropylanilin vorliegt — war aus diesem Grunde nicht möglich.

Der in Aether lösliche Theil des Reactionsproductes enthielt neben unverbrauchter Base Isopropylphenylcyanamid.

Methylallylanilin kann sowohl durch Einwirkung von Methyljodid auf Allylanilin, wie auch von Allyljodid auf Methylanilin gewonnen werden. Es stellt eine gelbliche Flüssigkeit dar, die sich bei längerem Stehen bräunlich färbt und bei 214—216° siedet.

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84.

Gef. » 81.59, » 8.54.

Das Chlorhydrat wird erst nach öfterem Eindampfen der Lösung in fester Form erhalten. Mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung liefert die Base ein schön krystallisirendes Pikrat.

Die Reaction des Methylallylanilins mit Bromcyan tritt sehr energisch ein; aus dem Reactionsproduct lässt sich neben dem an seinem Geruch leicht erkenntlichen Allylbromid, das bei 30° schmelzende Methylphenylcyanamid isoliren. Ausserdem wird ein in Aether unlösliches, bromhaltiges Product erhalten, welches ölig ist und sich nicht reinigen liess.

Allyläthylanilin, welches man nach Schiff¹⁾ aus Allylanilin und Aethyljodid erhält, kann auch in guter Ausbeute aus Aethylanilin und Allyljodid erhalten werden; es reagirt ebenfalls recht energisch mit Bromcyan; neben Allylbromid und einem in Wasser löslichen bromhaltigen Oel wird hierbei Aethylphenylcyanamid gebildet.

Allyldipropylamin [nach Menshutkin²⁾ aus Dipropylamin und Allylbromid zu erhalten] reagirt mit Bromcyan analog anderen aliphatischen Aminen, und man muss, falls man die Gegenwart eines Lösungsmittels vermeiden will, die Reaction unter guter Kühlung ver-

¹⁾ Ann. Suppl. 8, 365.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 202.

laufen lassen. Als Reactionsproducte liefert es Allylbromid und das schon früher erhaltene Dipropylecyanamid.

Allylisopropylanilin wurde aus Isopropylanilin und Allyljodid als anfangs farbloses, sich mit der Zeit dunkler färbendes Oel von nicht unangenehmem Geruch erhalten. Es siedet bei 223—227°.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.28, H 9.71

Gef. » 81.72, » 9.46.

Mit Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz erhalten, welches sich bald in ein braunes Harz verwandelt.

Wie bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Allyl und Isopropyl zu erwarten war, ist die Bromcyanreaction auch hier eine verhältnissmässig energische: neben Isopropylphenylcyanamid wird ein bromhaltiger Körper erhalten, der nach nochmaligem Ausfällen mit Aether aus der alkoholischen Lösung in fester Form erhalten wird, hygroskopisch ist und der Analyse zu Folge bromwasserstoffsäures Allylisopropylanilin darstellt.

$C_6H_5.N(C_3H_7).C_3H_7, HBr$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.14.

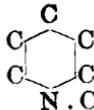
445. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(III. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das Verhalten eines am Stickstoff alkylirten Piperidins gegen Bromcyan bot von vornherein ein besonderes Interesse aus dem Grunde, weil ja der Complex



an dem molekularen Aufbau einer ganzen Reihe von Alkaloïden theilnimmt und somit die hier gewonnenen Resultate Anhaltspunkte für die Uebertragung der Reaction auf Amine mit complicirterem Bau (Cocain, Tropicin, Nicotin u. s. w.) geben konnten. Zur Untersuchung wählte ich das durch Methylierung des Piperidins leicht in reinem Zustande zugängliche Methylpiperidin. Bezüglich des Verlaufes der Bromcyanreaction liess sich voraussehen, dass sich das Methylpiperidin den aliphatischen Aminen zur Seite stellen würde, d. h. dass seine Reactionsfähigkeit eine recht grosse sei. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Trägt man Bromcyan bei ge-