

Antheilen der Zelle, welche durch die diffundirenden Peroxyde beeinträchtigt werden könnten, kommt dagegen die Function der Katalase zum Vorschein.

Durch das katalytische Zersetzen der Peroxyde werden nicht nur die empfindlichen Protoplasmatheile geschützt, sondern auch die in den Peroxyden enthaltene, disponible, chemische Energie in Wärme umgewandelt. Die Ausnutzung der Peroxydbildung wird also in der lebenden Zelle durch die combinirte Wirkung der Peroxydase und der Katalase bewerkstelligt.

Diese vorläufige Hypothese soll zur Orientirung unserer weiteren Versuche über den oben geschilderten Gegenstand dienen.

Genf, Pflanzenchemisches Laboratorium des Botanischen Instituts.

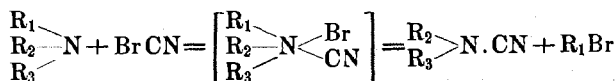
## 200. J. v. Braun und R. Schwarz: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(IV. Mittheilung.)

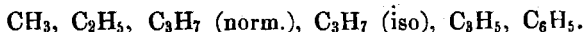
(Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 20. März 1902.)

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt hat, reagiren tertiäre Amine mit Bromcyan in der Weise, dass — höchstwahrscheinlich unter vorübergehender Bildung eines fünfwerthigen Stickstoffderivats — eins von den drei an Stickstoff gebundenen Alkylen durch Cyan ersetzt wird, während das Brom mit dem abgespaltenen Alkyl zu einem Alkylbromid zusammentritt:



Es ist bereits an einer Reihe von Beispielen gezeigt worden, dass die Reaction in Bezug auf die Intensität und die Art ihres Verlaufs an ganz bestimmte Gesetzmässigkeiten gebunden ist, und zwar, dass sie in ganz bestimmter Weise von den am Stickstoff befindlichen Alkylgruppen abhängt. Genau festgestellt wurde dies für solche Amine, welche die der folgenden Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffreste enthalten:



Für alle die zahlreichen, hieraus ableitbaren, tertiären Amine konnte erwiesen werden:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1438, 2728, 2734 [1900].

1. Dass die Intensität der Bromcyanreaction mit zunehmender Länge der Kohlenstoffketten am Stickstoff abnimmt, durch Einführung von ungesättigten (Allyl) oder verzweigten (Isopropyl) Ketten dagegen keine Depression erleidet, dass ferner die Anwesenheit des Phenylrestes die Reactionsfähigkeit ganz bedeutend herabdrückt.

2. Dass die relative Leichtigkeit, mit welcher die einzelnen Alkyle sich vom Stickstoff loslösen, durch die folgende Reihe wiedergegeben wird: Allyl, Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl, das heisst, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier oder dreier dieser Alkyle dasjenige als Alkylbromid austritt, welches dem Anfang dieser Reihe am nächsten zu stehen kommt.

Ausser den dieser Gruppe angehörenden Basen wurde schon damals ein ausserhalb derselben stehendes tertiäres Amin, nämlich das Tribenzylamin, untersucht. Es zeigte sich, dass dasselbe in normaler Weise unter Bildung von Benzylbromid und Dibenzylcyanamid mit Bromcyan reagirt, und dass es in seiner Reactionsfähigkeit weit hinter den rein aliphatischen Aminen zurückbleibt.

Es schien nun von Interesse, das Verhalten des Benzylradicals bei Gegenwart von anderen Radicalen kennen zu lernen, und zu diesem Zweck wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Ueber die Art des Reactionsverlaufs zwischen Bromcyan und benzylhaltigen tertiären Aminen konnte man sich von vornherein keine wahrscheinliche Vorstellung machen: einerseits konnte man zwar auf Grund der soeben geschilderten Gesetzmässigkeiten erwarten, das Benzyl würde sich bei dieser Reaction durch grosse Haftfähigkeit am Stickstoff auszeichnen und möglicherweise in der Haftreihe seinen Platz zwischen Isopropyl und Phenyl einnehmen; andererseits aber war ja bekannt, dass das Benzyl zuweilen mit grösster Leichtigkeit seine Bindung mit Stickstoff aufgibt und in dieser Leichtigkeit dem Methyl, ja selbst dem Wasserstoffatom, vorangeht: So liefert z. B. das salzsaure Dibenzylamin,  $(C_7H_7)_2NH \cdot HCl$ , bei höherer Temperatur bekanntlich Benzylchlorid und Benzylamin, und wie ganz kürzlich Jones<sup>1)</sup> gefunden hat, lässt sich Dibenzylanilin durch Einwirkung von Jodmethyl in Phenyltrimethylammoniumjodid (in Folge successiver Anlagerung von Jodmethyl und Abspaltung von Jodbenzyl) überführen.

Das Ergebniss unserer Versuche lässt sich dahin zusammenfassen, dass das Benzyl in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der es vom Stickstoff losgelöst wird, allen bisher untersuchten Radicalen, mit Ausnahme des Allyls, vorangeht: alle tertiären Amine, die neben Benzyl Methyl, Aethyl, die Propylreste oder Phenyl

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 17, 205 [1901].

enthalten, liefern beim Behandeln mit Bromcyan mit Leichtigkeit Benzylbromid; tritt aber noch Allyl am Stickstoff auf, so wird Allylbromid in Freiheit gesetzt, und das Benzyl findet sich im gebildeten Cyanamid vor.

Für die Ausführung der Versuche wurden die folgenden sechs Amine benutzt, von denen das Erste und die beiden Letzten neu hergestellt werden mussten: Allyldibenzylamin, Allylbenzylanilin, Methylbenzylanilin, Diäthylbenzylamin, Dipropylbenzylamin und Isopropylbenzylamin. Die Versuchsordnung und die Aufarbeitung der Reactionsproducte blieb dieselbe, wie bei früheren Versuchen, nur musste zuweilen die Reaction bei höherer Temperatur vorgenommen werden: dies hängt mit dem schon angedeuteten Umstand zusammen, dass die Reactionsfähigkeit benzylhaltiger Amine gegen Bromcyan eine geringe ist; so nähern sich z. B. Diäthyl- und Dipropyl-Benzylamin der Intensität nach, mit der sie in Reaction treten, dem Diäthyl- resp. Dipropyl-Anilin; Methyl- und Isopropyl-Benzylanilin reagiren bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht merklich mit Bromcyan.

Die in früheren Mittheilungen ausführlich discutirte Bildung von quartären Ammoniumverbindungen in Folge der Einwirkung von gebildetem Bromalkyl auf unveränderte Ausgangsbasis wurde auch bei dieser Versuchsreihe beobachtet; jedoch konnten die Producte nur in zwei Fällen (beim Allyldibenzylamin und Isopropylbenzylanilin) in analysenreiner Form erhalten werden; sie erwiesen sich, analog wie dies in einigen Fällen auch früher festgestellt wurde, nicht als Additionsproducte der neu entstandenen Bromalkyle an die tertiären Basen, sondern als Bromhydrate der Letzteren. Ob die in den anderen Fällen erhaltenen Körper gleichfalls bromwasserstoffsäure Salze oder quartäre Ammoniumverbindungen darstellen, konnte nicht entschieden werden, da die Verbindungen sich in Form halbfester, zähflüssiger Massen bildeten und sämmtliche Reinigungsversuche ergebnisslos verliefen.

#### Experimentelles.

Die erste Base, die zur Untersuchung gelangte, war Dipropylbenzylamin,  $(C_3H_7)_2N.C_7H_7$ . Man erhält sie in sehr guter Ausbeute bei 4-stündigem Erwärmen äquimolekularer Mengen Dipropylamin und Benzylchlorid auf  $120^{\circ}$  im Bombenrohr. Die Base siedet bei  $235-243^{\circ}$  und stellt ein farb- und geruch-loses Oel dar.

0.1524 g Sbst : 0.4558 g  $CO_2$ , 0.1394 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{21}N$ . Ber. C 81.67, H 10.99.

Gef. » 81.57, » 10.55.

Das beim Eindampfen der salzsauren, wässrigen Lösung zurückbleibende Chlorhydrat schmilzt bei  $156^{\circ}$ . Mit Platinchlorid wird

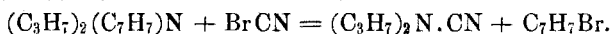
ein gleichfalls bei 156° schmelzendes, roth-gelbes Platindoppelsalz gebildet.

0.1102 g Sbst.: 0.0273 g Pt.

$C_{26}H_{44}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 24.62. Gef. Pt 24.77.

Das gut krystallisirte Pikrat schmilzt bei 121°.

Beim Versetzen der freien Base mit Bromcyan tritt schwache Erwärmung ein, und bereits nach kurzer Zeit macht sich der unangenehme Benzylbromid-Geruch bemerkbar. Nach einiger Zeit ist die Reaction beendet; der ätherlösliche Theil der Reactionsmasse (quartäres ätherunlösliches Product entsteht nur in geringer Menge) liefert ein im Vacuum bei 80–100° siedendes flüssiges Destillat, welches aus Dipropylecyanamid und Benzylbromid besteht:



Da die beiden Körper sich durch Fractioniren nicht trennen liessen, wurde die ganze Masse direct mit starker Salzsäure gekocht; nach Entfernung des unlöslichen Theiles, welcher sich leicht als Benzylbromid zu erkennen gab, wurde alkalisch gemacht, und die (durch Verseifung des Cyanamids) entstandene Base mit Hilfe des Chlorhydrats als Dipropylamin charakterisirt.

Aus diesem Reactionsverlauf konnte sofort geschlossen werden, in welcher Richtung die Reaction bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzyl und Isopropyl verlaufen würde; auch hier war an der Hand der früher gefundenen Gesetzmässigkeit die Bildung von Benzylbromid zu erwarten. Zu dem entsprechenden Versuch wählten wir das noch unbekannte Isopropylbenzylanilin,  $C_3H_7(i)(C_7H_7)N.C_6H_5$ . Die Base bildet sich — allerdings in nicht sehr guter Ausbeute — bei 4-stündiger Einwirkung von Benzylchlorid auf Isopropylanilin im Druckrohr bei 110–120°. Sie stellt eine ganz schwach gelbliche, geruchlose Flüssigkeit dar, die beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck eine geringe Zersetzung zeigt, im Vacuum (12 mm) aber ohne Zersetzung bei 177–178° destillirt.

0.1985 g Sbst.: 0.6192 g  $CO_2$ , 0.1477 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{19}N$ . Ber. C 85.33, H 8.44.

Gef. » 85.07, » 8.26.

Das durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnene Chlorhydrat schmilzt bei 184°. Das Platinsalz fällt aus der wässrigen Lösung zuerst amorph aus, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in rothgelbe Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Schmp. 186°.

0.1469 g Sbst.: 0.0333 g Pt.

$C_{32}H_{40}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 22.68. Gef. Pt 22.67.

Das Pikrat (aus Alkohol-Aether umkrystallisirt) schmilzt bei 138–140°.

Bromcyan wirkt bei Zimmertemperatur auf die Base nicht merklich ein. Erwärmt man dagegen die Componenten auf dem Wasserbade, so ist die Reaction nach mehreren Stunden beendet. Durch Aether wird dann ein fester Körper gefällt, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether oder aus heissem Wasser in weissen Nadeln erhalten wird, die bei  $174^{\circ}$  schmelzen. Der Analyse zufolge stellt die Verbindung das bromwasserstoffsäure Isopropylbenzylanilin dar.

0.1413 g Sbst.: 0.0868 g AgBr.

$C_{16}H_{20}NBr$ . Ber. Br 26.14. Gef. Br 26.14.

Der vom Aether aufgenommene Theil des Reactionsproductes bildet nach dem Verjagen des Aethers eine braungefärbte Flüssigkeit, die beim Destilliren im Vacuum als Vorlauf ( $100-110^{\circ}$ ) Benzylbromid liefert. Der Rest destillirt jedoch nicht unzersetzt bei  $136-139^{\circ}$ , wie dies für Isopropylphenylcyanamid zu erwarten gewesen wäre<sup>1)</sup>, sondern geht erst bei höherer Temperatur ( $140-160^{\circ}$ ) unter Zersetzung über. Im Kolben hinterbleibt viel Harz. Beim nochmaligen Fractioniren des Destillats wiederholen sich dieselben Zersetzungserscheinungen. Aus der Bildung des Benzylbromids muss geschlossen werden, dass die Reaction primär im vorausgesehenen Sinne verlaufen ist, dass aber secundär eine Veränderung des Isopropylphenylcyanamids stattgefunden hat. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte dieser letztere Körper durch Einwirkung von Bromcyan bei erhöhter Temperatur eine Zersetzung erlitten haben, da er von Benzylbromid, wie wir experimentell (mit reinen Ausgangsmaterialien) feststellen konnten, unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht verändert wird. Diese Einwirkung von Halogencyan auf Derivate des Cyanamids bildet den Gegenstand einer noch nicht abgeschlossenen besonderen Versuchsreihe und soll daher erst später besprochen werden.

Genau wie in den beiden vorhergehenden Basen verhält sich das Benzylradical im Diäthylbenzylamin und Methylbenzylanilin.

Das Diäthylbenzylamin,  $(C_2H_5)_2N.C_7H_7$ , welches mit Bromcyan analog dem Dipropylbenzylamin reagirt, liefert ein im Vacuum bei etwa  $80-90^{\circ}$  siedendes Destillat, welches durch Kochen mit concentrirten Säuren in Benzylbromid und die salzsaure Lösung einer leicht flüchtigen, in Wasser leicht löslichen und (durch das Chlorhydrat) leicht als Diäthylamin zu erkennenden Base zerlegt wird.

Methylbenzylanilin,  $(CH_3)(C_7H_7)N.C_6H_5$ , welches zur Umsetzung mit Bromcyan einige Zeit auf Wasserbadtemperatur gehalten wird, liefert beim Verarbeiten der Reactionsproducte in der üblichen Weise einen im Vacuum bei  $100-110^{\circ}$  siedenden, aus Benzylbromid

<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun, diese Berichte 33, 2731 [1900].

bestehenden Vorlauf und daneben Methylphenylcyanamid, welches bei 134° (12 mm Druck) siedet und bei 28° schmilzt.

Im Gegensatz zu diesen vier Basen blieb die Benzylbromid-Bildung aus bei den beiden von uns untersuchten allylhaltigen Aminen. Allylbenzylanilin — nach Wedekind <sup>1)</sup> aus Allylanilin und Benzylchlorid bereitet — reagirt mit Bromcyan langsam in der Kälte, wobei schwacher Allylbromid-Geruch auftritt. Grössere Mengen von Allylbromid lassen sich allerdings nicht fassen, da dasselbe zur Bildung einer, wie schon erwähnt, nicht in reinem Zustande fassbaren, quaritären Ammoniumverbindung verbraucht wird. Die daneben entstehende Cyanamid-Verbindung destillirt im Vacuum (12 mm Druck) bei 185—195° und erstarrt in der Vorlage. Die Analyse eines aus Alkohol-Aether umkrystallisirten Präparats ergab, dass hier das zu erwartende, noch unbekannte Phenylbenzylcyanamid,  $(C_6H_5)(C_7H_7)N.CN$ , vorliegt.

0.1127 g Sbst.: 0.3326 g  $CO_2$ , 0.0625 g  $H_2O$ . — 0.1177 g Sbst.: 14.2 ccm N (15°, 743 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$ . Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 80.48, » 6.20, » 13.88.

Der Körper schmilzt bei 60° (Dibenzylcyanamid bei 53°, Diphenylcyanamid bei 70°). Sättigt man seine alkoholische Lösung mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff, so werden die Elemente des Letzteren addirt und man erhält den *asymm.* Phenylbenzylthioharnstoff,  $(C_7H_7)(C_6H_5)N.CS.NH_2$ , vom Schmp. 136°. Um das Resultat des letzten Bromcyan-Versuches zu controlliren, wurde noch eine zweite allyl- und benzyl-haltige Base mit Bromcyan in Reaction gebracht. Wir wählten zu diesem Zweck das noch unbekannte Allyldibenzylamin,  $(C_7H_7)_2N.C_3H_5$ . Die Base entsteht leicht aus Allyljodid und Dibenzylamin. Beide Componenten vereinigen sich schon in der Kälte — ohne Verdünnung oder in Aether gelöst — zu dem Jodhydrat des Allyldibenzylamins. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether bei 210° und ist in kaltem Wasser nicht leicht löslich.

0.1329 g Sbst.: 0.0843 g AgJ.

$C_{17}H_{20}NJ$ . Ber. J 34.79. Gef. J 34.28.

Durch Alkali wird daraus das Allyldibenzylamin in Freiheit gesetzt; dasselbe stellt ein farb- und geruch-loses Oel dar und siedet bei 10 mm Druck zwischen 168° und 170°.

0.1190 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{17}H_{19}N$ . Ber. N 5.91. Gef. N 6.13.

Das Chlorhydrat der Base ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich sofort ab, wenn man die in Wasser suspendirte Base mit wässriger Salzsäure versetzt. Es schmilzt bei 259°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 521 [1899].

Das Platindoppelsalz fällt zuerst amorph aus, wird aber allmählich krystallinisch. Schmp. 168—169°.

0.1078 g Sbst.: 0.0236 g Pt.

$C_{34}H_{40}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 22.06. Gef. Pt 21.98.

Das Pikrat scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäure zur ätherischen Lösung der Base als Oel ab und konnte nicht in krystallisirter Form erhalten werden.

Versetzt man die Base mit Bromcyan, so tritt schwache Erwärmung ein. Die Reaction ist nach etwa 20 Minuten beendet, wobei das Reactionsproduct eine halb feste Consistenz annimmt. Beim Behandeln mit Aether geht ein Theil in Lösung. Das Ungelöste erwies sich nach der Reinigung mit Hülfe von Alkohol-Aether als das Bromhydrat des Allyldibenzylamins.

0.1468 g Sbst.: 0.0880 g AgBr.

$C_{17}H_{20}NBr$ . Ber. Br 25.16. Gef. Br 25.50.

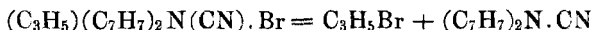
Es erweicht bei 210° und ist bei 227° geschmolzen.

Die ätherische Lösung enthält einen im Vacuum bei 220—230° siedenden Körper, welcher in der Vorlage erstarrt und den Schmp. (53°), wie auch die Zusammensetzung des Dibenzylcyanamids,  $(C_7H_7)_2N.CN$ , zeigt.

0.1406 g Sbst.: 16.0 ccm N (13.6°, 738 mm).

$C_{15}H_{14}N_2$ . Ber. N 12.61. Gef. N 13.01.

Es sei bemerkt, dass dem so dargestellten Cyanamid ein ganz schwacher Benzylbromid-Geruch anhaftet. Die Menge des Benzylbromids ist jedenfalls so klein, dass ein analytischer Nachweis nicht möglich war. Die Entstehung geringer Mengen Benzylbromid bei dieser Reaction kann entweder dadurch veranlasst werden, dass neben der Hauptreaction



in ganz geringem Betrage die Nebenreaction



stattfindet, oder auch, was mir vorläufig wahrscheinlicher erscheint, dass Allylbromid und Allylbenzylamin in geringem Betrage unter Benzylbromid-Abspaltung auf einander einwirken, genau so wie dies nach Jones (vergl. S. 1280) bei der Einwirkung von Halogenmethyl auf Dibenzylanilin der Fall ist.