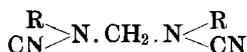


233. J. v. Braun und E. Röver: Die Einwirkung von Bromcyan auf Methylenbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

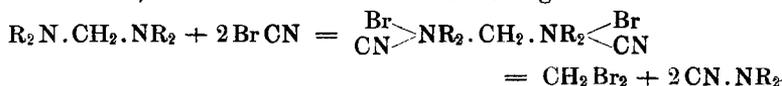
(Eingegangen am 4. April 1903.)

Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine stellt, wie die Untersuchungen des Einen von uns in den letzten Jahren gezeigt haben, eine Methode dar, um Basen tertiärer Natur in solche secundärer Natur überzuführen, und bildet also gewissermaassen ein Gegenstück zu der Hofmann'schen Alkylierung secundärer Amine. Den im Folgenden beschriebenen Versuchen lag der Wunsch zu Grunde, den Abbau alkylirter Ammoniake noch weiter abwärts durchzuführen, und zwar zunächst eine Umwandlung secundärer Basen in primäre zu bewirken. Dieses Ziel schien eventuell mit Hülfe der tertiären Methylenbasen,  $\text{CH}_2(\text{NR}_2)_2$ , erreichbar zu sein; denn es war nicht ausgeschlossen, dass diese Letzteren, die sich ja nach Henry's eleganten Versuchen<sup>1)</sup> so ausserordentlich bequem aus Formaldehyd und secundären Aminen  $\text{HNR}_2$  darstellen lassen, unter dem Einfluss des Bromcyans je ein Alkyl R in den beiden Amidogruppen verlieren und in Verbindungen



übergehen würden, bei denen man eine leichte Verseifbarkeit zum primären Amin  $\text{H}_2\text{NR}$  voraussetzen durfte: ist doch bekannt, wie leicht die Bindung einer Methylengruppe an zwei Amidogruppen durch Hydrolyse aufgespalten wird.

Die Versuche, die mit vier Basen der Methylenreihe angestellt wurden, führten indessen zu einem anderen Resultat. Es stellte sich heraus, dass diese Körper, welche mit Bromcyan ausserordentlich lebhaft reagiren, von demselben in der Weise angegriffen werden, dass die Methylengruppe  $\text{CH}_2$  herausgespalten wird, die beiden Alkyle R mit dem Stickstoff verbunden bleiben. Selbst die Benzylreste, welche früheren Versuchen zu Folge<sup>2)</sup> so ausserordentlich leicht vom Stickstoff losgelöst werden, gelang es nicht, vom Stickstoff zu trennen. Die Reaction, die sich wohl durch die Gleichung

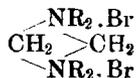


wiedergeben lässt, führt direct zur Bildung der Cyanide secundärer Basen; das primär höchstwahrscheinlich gebildete Methylenbromid

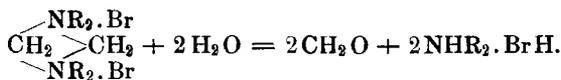
<sup>1)</sup> Bull. Acad. roy. Belg. (3) 26, 200 [1893].

<sup>2)</sup> J. v. Braun und R. Schwarz, diese Berichte 35, 1279 [1902].

greift dann unverbrauchtes, tertiäres Diamin an, unter Bildung von quartären Verbindungen, denen vielleicht die Formel



zukommt. Trotz mühevoller Versuche liess sich allerdings diese Formel auf analytischem Wege nicht beweisen. Die bei der Reaction mit Bromcyan gebildeten, in Aether unlöslichen, quartären Verbindungen stellen im ersten Augenblick feste, fast geruchlose Körper dar, die aber nur unter Aether, und auch da nicht immer, einige Zeit haltbar sind. An der Luft — auch im Exsiccator — findet eine rasche Zersetzung statt, wobei andauernd Formaldehyd entbunden wird, und es hinterbleiben nach einigem Liegen die Bromhydrate der secundären Basen  $\text{HNR}_2$ . Gerade diese Zersetzung aber spricht für die Richtigkeit der cyclischen Ammoniumformel; denn es lässt sich voraussehen, dass in einem derartigen Körper den beiden, zwischen zwei Stickstoffatomen eingeklemmten Methylengruppen ein grosses Bestreben innewohnen wird, ihre Bindung mit dem Stickstoff aufzuheben:



Es wurden für die Untersuchung die vier Amine benutzt, die man aus Dimethylamin, Dipropylamin, Piperidin und Dibenzylamin einerseits und Formaldehyd andererseits erhält. Sie reagierten alle mit Bromcyan so energisch, dass in der Regel in ätherischer Verdünnung gearbeitet werden musste.

Tetramethylmethyldiamin,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , vom Sdp.  $85^\circ$  scheidet in ätherischer Lösung mit Bromcyan einen hellgelben, festen Körper ab, der bei Zimmertemperatur auch unter Aether nach kurzer Zeit halbfüssig wird, und an der Luft unter Formaldehydentwicklung in Dimethylaminbromhydrat übergeht. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verjagen des Aethers ein gelbes Oel, das im Vacuum den Siedepunkt des Dimethylcyanamids ( $68^\circ$  bei 15 mm Druck) zeigt. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich; setzt man zur wässrigen Lösung heisse Kalilauge, so findet eine Verseifung der Cyangruppe statt, und es scheidet sich nach wenigen Augenblicken der schön krystallisierende, in kaltem Alkohol schwer lösliche, in Aether unlösliche *as.*-Dimethylharnstoff,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , ab (Schmp.  $182^\circ$ )

0.1010 g Sbst.: 28 ccm N ( $15^\circ$ , 752 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ . Ber. N 31.81. Gef. N 31.85.

Tetrapropylmethyldiamin,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ , welches, der Angabe von Henry (l. c.) entsprechend, beim Destilliren unter ge-

wöhnlichem Druck eine partielle Zersetzung erleidet, sich aber im Vacuum unzersetzt destilliren lässt (die Base geht unter 15 mm Druck ganz constant bei 115° über), liefert mit Bromcyan das ätherlösliche Dipropylecyanamid vom Sdp. 97° bei 17 mm Druck und eine ätherunlösliche, quartäre Verbindung, die an der Luft intensiv nach Formaldehyd riecht und nach mehrtägigem Liegen in Dipropylaminbromhydrat (Schmp. 242°) übergeht.

0.1737 g Sbst.: 0.1800 g AgBr.

$(C_3H_7)_2NH.HBr$ . Ber. Br 43.95. Gef. Br 43.75.

Dipiperidylmethylendiamin,  $CH_2(NC_5H_{10})_2$ , vom Sdp. 131° (bei 30 mm Druck) giebt mit Bromcyan das aus Piperidin<sup>1)</sup> und *N*-Methylpiperidin<sup>2)</sup> bereits dargestellte Piperidincyanamid vom Sdp. 105° bei 12 mm Druck und eine gelbe, sehr zerfliessliche, quartäre Verbindung, aus welcher nach kurzem Aufkochen der wässrigen Lösung, Schütteln mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorid platinchlorwasserstoffsäures Piperidin dargestellt wurde.

0.1270 g Sbst.: 0.0425 g Pt.

$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 33.6. Gef. Pt 33.5.

Tetrabenzylmethylendiamin,  $CH_2[N(C_7H_7)_2]_2$ , stellt im Gegensatz zu den bekannten tetraalkylieren Methylenbasen einen festen Körper dar und fällt momentan auf Zusatz von Dibenzylamin zu einer wässrigen, abgekühlten Formaldehydlösung in quantitativer Ausbeute aus. Es ist in Alkohol, Benzol, Aether, Petroläther löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 97°.

0.1670 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{29}H_{30}N_2$ . Ber. N 6.9. Gef. N 7.15.

Molekulargewicht:

I. 0.2075 g Sbst.: 27.784 g Benzol, Schmelzpunktserniedrigung 0.101°.

II. 0.3892 » » : 27.784 » » , » 0.186°.

$C_{29}H_{30}N_2$ . Ber. M 406. Gef. M 371, 376.

Wie dies auch bei anderen Methylenbasen beobachtet worden ist<sup>3)</sup>, wird der Körper bereits durch trocknen Halogenwasserstoff zersetzt. Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung fällt ein Chlorhydrat aus, welches den Schmp. 256° des chlorwasserstoffsäuren Dibenzylamins zeigt und mit Platinchlorid das platinchlorwasserstoffsäure Dibenzylamin liefert.

0.0805 g Sbst.: 0.0198 g Pt.

$[(C_7H_7)_2NH.HCl]_2PtCl_4$ . Ber. Pt 24.26. Gef. Pt 24.5.

1) Wallach, diese Berichte 32, 1872 [1899].

2) J. v. Braun, diese Berichte 33, 2734 [1900].

3) Ehrenberg, Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 117.

Bei der Einwirkung von Bromcyan wird keine Spur des am Geruch so leicht erkennbaren Benzylbromids erhalten. Es resultirt vielmehr ein Körper, der unter 10 mm Druck bei 230° siedet, in der Vorlage erstarrt und den Schmp. 54° des Dibenzylcyanamids zeigt. Die daneben entstehende quartäre Verbindung verliert beim Liegen allmählich den ursprünglich anhaftenden Formaldehydgeruch und geht in bromwasserstoffsaurer Dibenzylamin über.

3.1560 g Subst.: 0.1047 g AgBr.

$(C_7H_7)_2NH \cdot HBr$ . Ber. Br 28.77. Gef. Br 28.56.

Gelegentlich der beschriebenen Versuche wurde auch flüchtig die Frage nach der Existenzfähigkeit quartärer Ammoniumverbindungen der Methylenaminreihe gestreift. Der einzige, wie es scheint, hierher gehörende Versuch wurde vor längerer Zeit von Ehrenberg (l. c.) angestellt, welcher fand, dass Tetraäthylmethylenamin beim Kochen mit Jodäthyl unter Bildung von Tetraäthylammoniumjodid gespalten wird. Diese Spaltung lässt sich nun, wie wir fanden (ob bei allen Methylenbasen, muss erst durch weitere Versuche erwiesen werden), vermeiden, wenn man die Methylenbase und das Halogenalkyl ohne Erwärmung in ganz trockenem Aether auf einander einwirken lässt. Ein sehr reines Product lässt sich beispielsweise auf diesem Wege aus Tetrapropylmethylenamin und Jodmethyl gewinnen. Der Körper stellt ein schneeweisses Krystallpulver dar, schmilzt bei 96° und entwickelt mit Wasser Formaldehyd.

0.1122 g Subst.: 0.1062 g AgJ.

$CH_2[N(C_3H_7)_2 \cdot CH_3J]_2$ . Ber. J 51.00. Gef. J 51.15.

$HN(C_3H_7)_2 \cdot CH_3J$ . Ber. J 52.20.

Mit Jodmethyl und Dipiperidylmethylenamin entsteht eine den Analysen zufolge weniger reine, quartäre Verbindung, die aber jedenfalls, wie sich aus der intensiven Formaldehydentwicklung mit Wasser schliessen lässt, wohl zum grössten Theil aus  $CH_2(NC_5H_{10} \cdot CH_3J)_2$  besteht.

Ein näheres Studium dieser quartären Verbindungen dürfte nach einigen Richtungen (namentlich in stereochemischer Hinsicht) von Interesse sein und soll gelegentlich auch weitergeführt werden.