

364. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan und von Brom auf aromatische Derivate des Amido-acetonitrils.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

Vor nicht langer Zeit¹⁾ habe ich über das Verhalten aliphatisch substituierter Amidoacetonitrile $R_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ gegen Bromcyan berichtet und dabei festgestellt, daß hier im Gegensatz zu dem sonst absolut einheitlichen Verlauf der Reaktion nebeneinander ein Alkyl R und der Rest $\cdot CH_2(CN)$ gegen CN ausgetauscht werden. Um dieses Verhalten auch in der Benzolreihe festzustellen, unterwarf ich hinterher auch die aromatischen Cyanomethylverbindungen $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ und $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ einer Untersuchung, fand aber dabei bald, daß man es hier mit einer in ganz anderen Bahnen verlaufenden Reaktion zu tun hat: die Wirkung des Bromcyans erstreckt sich nämlich bei diesen äußerst schwach basischen Verbindungen überhaupt nicht mehr auf den stickstoffhaltigen Teil des Moleküls, sondern die träge verlaufende Umsetzung ist mit einem Freiwerden von Blausäure verbunden und liefert als Hauptprodukte der Reaktion Verbindungen von der Zusammensetzung $C_9H_9N_2Br$ resp. $C_{10}H_{11}N_2Br$, die unschwer aus ihrem Verhalten bei der Verseifung als die in *p*-Stellung vom Stickstoff gebromten Ausgangsmaterialien [$Br \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ resp. $Br \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$] erkannt werden konnten.

Daß an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff — auch in der aromatischen Reihe — meist erst bei energischer Einwirkung von Bromcyan durch Brom substituiert werden kann, ist mehrfach beobachtet worden²⁾, ja bei Gegenwart von Aluminiumchlorid läßt sich selbst Dimethylanilin im Kern bromieren³⁾. Daß aber bei direkter Einwirkung von Bromcyan der stickstoffhaltige Teil des Moleküls ganz intakt bleibt und bei relativ gelinder Einwirkung eine so ergiebige Bromierung des Benzolkerns stattfindet, ist neu und findet eine Analogie nur in dem Verhalten des Jodecyans, das nach Merz und Weith (l. c.) auch auf das Dimethylanilin lediglich jodierend wirkt. Das Bromcyan wirkt hier wie freies Brom, welches aus den cyanomethylhaltigen Basen dieselben Bromprodukte erzeugt — und der Verlauf der Reaktion dürfte wohl ähnlich zu deuten sein: während nämlich die

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3933 [1907].

²⁾ Vergl. Merz und Weith, diese Berichte **10**, 756 [1877]; Scholl, diese Berichte **29**, 2416 [1896]; Scholl und Norr, diese Berichte **33**, 1052, 1550 [1900]; J. v. Braun, diese Berichte **36**, 2651 [1903].

³⁾ Folin, Amer. Chem. Journ. **19**, 332 [1897].

der oben gegebenen Auffassung des Bromierungsprozesses ist die Thatsache, daß beim Ersatz des Acetonitrilrestes durch den räumlich ausgedehnteren Propionitrilrest die Reaktionsfähigkeit sowohl gegen Bromcyan als auch gegen Brom erlischt, ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Stickstoff in allen diesen cyanhaltigen Anilinderivaten, trotzdem er aus der Reaktion scheinbar unversehrt hervorgeht, an ihr doch beteiligt sein muß.

Neben den gebromten Verbindungen werden mit Bromcyan aus Methyl- und Äthyl-cyanomethyl-anilin in wechselnder, immer aber nur sehr untergeordneter Menge auch noch bromfreie Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_4$ [= $2C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN - 2H$] resp. $C_{20}H_{22}N_4$ [= $2C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN - 2H$] gebildet, deren Isolierung in reinem Zustande lange Zeit große Schwierigkeiten bot, bis endlich festgestellt wurde, daß die geringste Verunreinigung des Ausgangsmaterials ihrer Reindarstellung hinderlich ist. Dies gilt sowohl für das Methyl- und Äthylanilin, welche bei der Darstellung der Cyanomethylprodukte aus diesen sekundären Basen, Formaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankalium¹⁾, wie schon bekannt war, in geringer Menge den Reaktionsprodukten beigemischt sind, und gilt auch für eine zweite, bisher unbeachtet gebliebene Art von Verunreinigung, für die Methyldiamine z. B. $CH_2[N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$, die oft auch in geringer Menge mit entstehen und natürlich durch Einwirkung des Formaldehyds allein auf das sekundäre Amin zu Stande kommen. Was die Konstitution der Verbindungen $C_{18}H_{18}N_4$ und $C_{20}H_{22}N_4$ betrifft — welche beiläufig bemerkt, sich weder bei der Behandlung von Cyanomethyl-methyl- (und -äthyl)-anilin mit Brom, noch beim Behandeln mit den *p*-gebromten Derivaten unter Bromwasserstoffentwicklung bilden, und ihre Entstehung einer spezifischen Reaktion des Bromcyans verdanken — so gibt es außerordentlich viel (fünfzehn) Möglichkeiten, wie zwei Moleküle Methyl- (resp. Äthyl-)Phenylamidoacetonitril unter Verlust zweier Atome Wasserstoff zusammentreten können. Da der Abbau der Verbindungen zu keinem Resultat geführt hat, so habe ich begonnen, die Entscheidung auf synthetischem Wege herbeizuführen, und zunächst die den Formeln $CN \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ (mit *p*-Verkettung der Benzolringe) und $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot C_6H_5$ entsprechenden Verbindungen aufgebaut. Der Körper $C_{18}H_{18}N_4$ erwies sich mit keiner von beiden identisch, und da es für den Aufbau der übrigen isomeren Verbindungen bis jetzt noch an synthetischen Methoden fehlt, so war eine Entscheidung einstweilen nicht zu treffen. Trotz des so unbefriedigenden Abschlusses dieses Kapitels war die darauf ver-

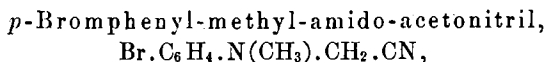
¹⁾ Knoevenagel, diese Berichte **37**, 4073 [1904].

wendete Mühe nicht vergebens: denn die Reindarstellung der beiden bromfreien Verbindungen lenkte meine Aufmerksamkeit auf das wissenschaftlich noch nicht untersuchte Gebiet der Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Basen, und die Synthese des cyanomethylhaltigen Benzidin- und Äthylendiamin-Derivats, die sich mit Hilfe von Brom- resp. Jodacetonitril realisieren ließ, führte mich zur Ausarbeitung neuer Darstellungsmethoden für diese beiden Halogenverbindungen: die vier dieser Abhandlung folgenden Arbeiten verdanken demnach ihre Entstehung im Grunde der Untersuchung der ihrer Konstitution nach noch unbekanntem Verbindung $C_{18}H_{18}N_4$.

Phenyl-methyl-amido-acetonitril und Bromcyan.

Wenn man Méthylanilin nach Knoevenagel in die Cyanomethylverbindung verwandelt, so erhält man beim Fraktionieren des Rohprodukts zunächst ein Methylanilin enthaltendes Vorlauf, dann steigt die Temperatur langsam, und bei ca. 150° (12 mm) destilliert die Hauptmenge über; zum Schluß pflegt aber das Thermometer sehr häufig langsam zu steigen, bis über 200° , und wenn man genügende Mengen in Arbeit genommen hat, so läßt sich aus dem Nachlauf durch wiederholtes Fraktionieren das reine, bei 35° schmelzende, in einer der folgenden Abhandlungen beschriebene Dimethyl-diphenyl-methylendiamin isolieren. Absolut reines Cyanomethyl-methyl-anilin läßt sich durch Fraktionieren der Hauptfraktion nur mit beträchtlichen Verlusten herausarbeiten; glücklicherweise gelangt man aber bequem zum Ziel, wenn man das Rohprodukt mit verdünnter Säure durchschüttelt; die beiden Begleiter des Cyankörpers gehen glatt in Lösung, während er selbst nur in Spuren von der Säure aufgenommen wird und als ganz einheitlich (bei 146° unter 9 mm, bei 152° unter 12 mm) siedendes Produkt zurückbleibt. Die Isolierung des reinen bromfreien Einwirkungsproduktes von Bromcyan auf das Acetonitrilderivat gelingt immer, wenn ein so gereinigtes Ausgangsmaterial verwendet wird.

Wenn man Cyanomethyl-methyl-anilin mit Bromcyan 5 Stunden in verschlossenem Gefäß auf dem Wasserbade erhitzt (bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt keine merkliche Umsetzung), so läßt die in der Regel hellrot gefärbte Flüssigkeit beim Oeffnen in bedeutender Menge Blausäure entströmen und löst sich bis auf einen kleinen Rest in Äther.



ist im Äther enthalten und destilliert bei $205\text{--}206^\circ$ (22 mm) als farblose Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer schneeweißen, bei 40° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

0.1372 g Sbst.: 0.2440 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 0.1596 g AgBr. — 0.1197 g Sbst.: 13.6 ccm N (21°, 741 mm).

C₉H₉N₂Br. Ber. C 48.36, H 3.82, Br 35.32, N 12.61.
Gef. » 48.33, » 4.07, » 35.52, » 12.47.

Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, von verdünnten Säuren wird sie ebenso wenig wie die bromfreie Ausgangssubstanz aufgenommen.

Auffallend ist im Vergleich z. B. mit dem Methylphenylamidoacetonitril die Leichtigkeit, mit welcher hier die Cyangruppe durch Wasserstoff ersetzt wird; wenn man das gebromte Produkt mit 25-prozentiger Schwefelsäure erwärmt, so findet sehr schnell Lösung und zugleich Abspaltung von Kohlensäure statt, und schon nach kurzem Kochen läßt sich aus der Flüssigkeit auf Zusatz von Alkali fast quantitativ ein bromhaltiges Öl ausfällen, das alsbald erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol die weißen, bei 55° schmelzenden Blättchen des *p*-Brom-dimethylanilins liefert.

0.1009 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 748 mm).

Br.C₆H₄.N(CH₃)₂. Ber. N 7.05. Gef. N 7.21.

Vermischt man das gebromte Amidoacetonitrilderivat in molekularem Verhältnis mit Cyanomethyl-methyl-anilin, so findet auch bei stundenlangem Erwärmen auf 100° keine Spur von Einwirkung statt; setzt man gepulvertes Kalihydrat zu, so erfolgt partielle Verharzung, ohne daß sich die bromfreie und die bromhaltige Verbindung unter Bromwasserstoffbildung vereinigen. Daraus folgt, daß die im folgenden beschriebene Verbindung C₁₈H₁₈N₄ nicht unter Mithilfe des primär gebildeten gebromten Hauptprodukts der Reaktion, sondern an diesem vorbei auf einem kleinen Seitenwege, den das Bromcyan und Phenylmethylamidoacetonitril einschlagen, gebildet wird.

Verbindung C₁₈H₁₈N₄. Der in Äther unlösliche Teil des Reaktionsprodukts zwischen Bromcyan und Phenylmethylamidoacetonitril scheidet sich in öligor Form ab und läßt sich auch durch nochmaliges Lösen in Alkohol (worin er sich leicht löst) und Fällen mit Äther nicht in ganz fester Form gewinnen. Es stellt das cyan- (vielleicht auch brom-) wasserstoffsäure Salz der Verbindung C₁₈H₁₈N₄ dar und wird durch Wasser hydrolytisch in Cyanwasserstoff und kleine Mengen Bromwasserstoff (die aber vielleicht von Spuren anhaftenden Bromcyans stammen) und die Verbindung C₁₈H₁₈N₄ zerlegt. Kocht man die wäßrige Flüssigkeit einige Minuten, um die letzten Spure von Äther zu entfernen und kühlt ab, so erstarrt das Öl, wenn man reines Ausgangsmaterial angewandt hat, sehr schnell zu einer bräunlichen, bröcklichen Masse, die sich in kaltem Alkohol schwer löst und daraus in farblosen, glänzenden, bei 103° schmelzenden Blättchen

krystallisiert. Hat man hingegen nicht absolut reines Methyl-cyanomethyl-anilin verwendet, wie es am Anfang leider bei einer Reihe von Versuchen der Fall gewesen ist, so erstarrt die Verbindung nicht beim Abkühlen, und durch Behandeln mit Alkohol läßt sich entweder gar nichts oder nur eine äußerst geringe Menge des bei 103° schmelzenden reinen Körpers gewinnen. Auch bei Anwendung reinen Materials ist die Ausbeute etwas schwankend; im besten Fall erhält man aus 100 g Methyl-cyanomethyl-anilin und 70 g Bromcyan 5.5 g der Verbindung, zuweilen sinkt aber die Ausbeute bis auf 3 g herunter. Wenn man noch die Notwendigkeit des Arbeitens in zugeschmolzenen Röhren in Betracht zieht, so ist klar, daß die Darstellung einigermaßen erheblicher Mengen der Verbindung eine nicht geringe Mühe erfordert.

0.1208 g Sbst.: 0.3293 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 25.6 ccm N (18.5°, 740.5 mm).

C₁₈H₁₈N₄. Ber. C 74.48, H 6.2, N 19.3.

Gef. » 74.34, » 6.6, » 19.1.

Noch schwerer als in Äthylalkohol löst sich der Körper in Methylalkohol, aus dem er sich beim Erkalten in schönen, langen Nadeln abscheidet, fast unlöslich ist er in Äther, ziemlich leicht wird er dagegen von Aceton aufgenommen. Auch konzentrierte, nicht aber verdünnte Säuren vermögen ihn aufzulösen.

Von den chemischen Veränderungen, die die Verbindung erleiden kann, wurde am eingehendsten ihr Verhalten bei der Verseifung untersucht, in der Hoffnung, daß es gelingen würde, die beiden Cyangruppen sukzessive durch Carboxyle und dann durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu einem einfacher zusammengesetzten basischen, also reaktionsfähigeren Abbauprodukt zu gelangen. Bei diesen Versuchen, die vielfach variiert wurden, ergab sich, daß mit Salzsäure oder Schwefelsäure (25—38-prozentig), schon nach ca. ½ Stunde eine vollständige Verseifung zu einer Amidosäure erfolgte, die sich klar in Säuren und Alkalien löste, bei vorsichtigem Neutralisieren nur als dunkles, zähes Öl erhalten werden konnte und auch durch stundenlanges weiteres Erhitzen mit Säuren keine Kohlensäure abspaltete. Dampft man die Amidosäure mit Salzsäure vollständig ein, so erhält man ein klebriges salzsaures Salz, welches auch keine weitere Reinigung zuließ.

Unter zehn Verseifungsversuchen, von denen neun den soeben geschilderten Verlauf nahmen, ist es mir nur ein einziges Mal gelungen, ein abweichendes Resultat zu erhalten: als nämlich einmal die saure Verseifungsflüssigkeit mit Alkali versetzt wurde, fiel in einer Menge, die knapp 50 % des Ausgangsmaterials betrug, ein fester, in

Alkohol nicht leicht löslicher, basischer Körper aus, dessen Analyse auf den Ersatz zweier CN-Gruppen durch Wasserstoff hinwies.

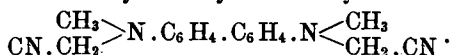
0.1341 g Sbst.: 0.3907 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 10.8 ccm N (13.5°, 745 mm).

C₁₆H₁₈N₂. Ber. C 80.0, H 8.33, N 11.66.

Gef. » 79.5, » 8.7, » 11.25.

Der Körper schmolz bei 86°, und ich halte es für wahrscheinlich — ungeachtet dieses hohen Schmelzpunkts —, daß in ihm das (vielleicht in geringem Grade verunreinigte) Trimethyl-diamidodiphenylmethan, (CH₃)₂N.C₆H₄.CH₂.C₆H₄.NH.CH₃ (vergl. die Abhandlung über die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine) vorgelegen hat: denn bei der Einwirkung von Jodmethyl konnten daraus silberglänzende, in Alkohol schwer lösliche Blättchen erhalten werden, die den scharfen Schmelzpunkt (90°) des Tetramethyl-diamidodiphenylmethans zeigten und beim Behandeln mit Bromcyan das weiße, in Säuren unlösliche, etwas über 150° schmelzende, von Kayser und mir vor einigen Jahren beschriebene *symm.* Dicyan-dimethyl-diamidodiphenylmethan lieferten. Da es nun höchst unwahrscheinlich ist, daß aus Phenyl-methyl-amidoacetonitril mit Bromcyan der Diphenylmethan-komplex entsteht, so ist die Bildung eines solchen Derivats nur der umlagernden Wirkung der Säure zuzuschreiben, und es wirft dieser Verseifungsversuch, der übrigens nicht ein einziges Mal wieder reproduziert werden konnte, auf die Konstitution der Verbindung C₁₈H₁₈N₄ eigentlich auch kein Licht.

symm. Dimethyl-bis-cyanomethyl-benzidin,



Bringt man *symm.* Dimethylbenzidin, CH₃.NH.C₆H₄.C₆H₄.NH.CH₃, für dessen Darstellung der leider etwas umständliche, von Willstätter und Kalb²⁾ angegebene Weg beschritten werden mußte³⁾, mit Brom- oder besser Jodacetonitril zusammen, so findet eine schnelle Umsetzung statt, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden kann; man zerreibt das Reaktionsprodukt sukzessive mit Wasser, verdünnter Säure, Alkohol, löst den Rückstand in Chloroform und fällt mit Alkohol. Man erhält so glänzende, bräunlich gefärbte Blättchen, die bei 203° schmelzen, in Alkohol fast unlöslich sind und sich somit als ganz verschieden vom Einwirkungsprodukt von Bromcyan auf Phenyl-methyl-amido-acetonitril erweisen.

1) Diese Berichte 37, 2670 [1904]. 2) Diese Berichte 37, 3761 [1904].

3) Versuche, das Tetramethylbenzidin mit Hilfe von Bromcyan zu entmethylieren, haben bis jetzt noch zu keinem sehr günstigen Resultat geführt.

0.1387 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₃H₁₈N₄. Ber. C 74.48, H 6.2, N 19.31.

Gef. » 74.62, » 6.6, » 19.36.

Ähnlicher, wenn auch nicht identisch, erweist sich das

Diphenyl-*bis*-cyanomethyl-äthylendiamin,
C₆H₅.N(CH₂.CN).CH₂.CH₂.N(CH₂.CN).C₆H₅.

Es entsteht durch kurzes Erwärmen von Diphenyl-äthylendiamin und Brom- oder Jodacetonitril auf dem Wasserbade; die nach dem Ausziehen des Reaktionsprodukts mit Wasser und verdünnter Säure zurückbleibende, braun gefärbte, etwas zähe Masse hinterläßt, wenn man sie mit kaltem Methylalkohol behandelt, das cyanomethylhaltige Produkt als weißen, vollkommen festen Rückstand, der aus Alkohol, worin er sich in der Kälte nicht leicht löst, in weißen Blättchen vom Schmp. 131° krystallisiert.

0.1043 g Sbst.: 16.8 ccm N (6°, 745 mm).

. C₁₈H₁₈N₄. Ber. N 19.31. Gef. N 19.33.

Phenyl-äthyl-amido-acetonitril und Bromcyan.

Die Reindarstellung des Phenyläthylamidoacetonitrils geschieht in derselben einfachen Weise, wie bei der Methylverbindung, doch ist sie nicht in dem Maße erforderlich, da sich der Einfluß der Verunreinigungen bei der Reaktion mit Bromcyan weniger störend bemerkbar macht. Diffiziler erwies es sich hingegen, die Reaktion selbst richtig zu leiten: erwärmt man das Gemenge der Komponenten nur wenige Stunden, so bleibt der größere Teil des Äthylphenylamidoacetonitrils unangegriffen; erwärmt man zu lange, so kann leicht vollständige Verharzung eintreten. Gewöhnlich fängt die gelblich gefärbte Flüssigkeit nach 9 bis 11 Stunden an, sich braun zu färben und dickflüssig zu werden. Man unterbricht dann das Erwärmen auf dem Wasserbade, läßt erkalten und trennt die Produkte der Reaktion in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise durch Zusatz von Äther.

Die Verbindung C₂₀H₂₂N₄ wird wie vorhin angegeben isoliert; sie löst sich in kaltem Alkohol gleichfalls schwer auf und krystallisiert daraus in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 93°.

0.1313 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.1177 g Sbst.: 18.35 ccm N (19°, 745 mm).

C₂₀H₂₂N₄. Ber. C 75.9, H 6.90, N 17.61.

Gef. » 75.5, » 6.94, » 17.56.

Die Ausbeute ist ungefähr dieselbe wie bei der Methylverbindung; durch Säuren wird der Körper in derselben Weise unter Bildung

einer Verbindung angegriffen, die die Eigenschaften einer Amidosäure besitzt und nur in Form einer halbfesten, braunen Masse isoliert werden konnte.

p-Bromphenyl-äthyl-amido-acetonitril, $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, ist neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial in der ätherischen Lösung enthalten und kann davon durch zweimalige Destillation ganz befreit werden. Es siedet unter 8 mm bei 195° und erstarrt nach einigem Stehen zu harten, bei 56° schmelzenden Krystallen, die sich in allen Lösungsmitteln leicht lösen.

0.1457 g Sbst.: 15.3 ccm N (18° , 745 mm). — 0.1803 g Sbst.: 0.1395 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$. Ber. N 11.71, Br 33.4.

Gef. » 11.87, » 32.9.

Die Verseifung zum Methyl-äthyl-*p*-bromanilin geht hier schwieriger von statten, wie bei der Methylverbindung: auch nach 20-stündigem Kochen mit 30-prozentiger Schwefelsäure und etwas Alkohol trübt sich die Flüssigkeit noch etwas beim Verdünnen mit Wasser. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base siedet unter 9 mm Druck ganz unzersetzt bei 137 — 138° ; bei Atmosphärendruck liegt der Siedepunkt entsprechend einer früheren Angabe von Claus und Howitz¹⁾ bei 265 — 268° , doch fand ich, daß nur bei der Destillation kleiner Mengen sich hierbei eine Zersetzung vermeiden läßt.

0.1994 g Sbst.: 12.5 ccm N (21° , 748 mm).

$\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Ber. N 6.6. Gef. N 7.0.

Das Platinsalz der Base stellt ein rotes Öl dar, das Jodmethylat ist fest, aber ungemein hygroskopisch.

p-Tolyl-methyl-amido-acetonitril und Bromcyan.

Die Darstellung des *p*-Tolylmethylamidoacetonitrils gelingt leicht aus Monomethyl-*p*-toluidin nach der Methode von Knoevenagel; das Monomethyltoluidin selbst, welches bisher durch Methylierung des Toluidins, Behandlung des Methylierungsprodukts mit salpetriger Säure, Isolierung des Nitrosokörpers, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{NO}$ und endlich Reduktion dieses letzteren mit Zinn und Salzsäure dargestellt wurde²⁾, läßt sich viel einfacher gewinnen, wenn man das käufliche Dimethyltoluidin zum Ausgangspunkt nimmt und mit Bromcyan entmethyliert.

p-Tolyl-methyl-cyanamid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$, bildet sich neben Trimethyl-tolyl-ammoniumbromid aus Bromcyan und Dimethyltoluidin unter starker Erwärmung und Aufschäumen der Reaktionsmasse, so daß bei Ver-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1327 [1884].

²⁾ Monnet, Réverdin und Nölting, diese Berichte 11, 2279 [1878].

arbeitung größerer Mengen die Anwendung recht geräumiger Gefäße zu empfehlen ist¹⁾.

Das in Äther leicht lösliche Cyanamid destilliert unter 9 mm Druck völlig konstant bei 147° und erstarrt nach dem Erkalten zu weißen, bei 45° schmelzenden Krystallen.

0.1268 g Sbst.: 0.3433 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1354 g Sbst.: 23.7 ccm N (20°, 744 mm).

C₉H₁₀N₂. Ber. C 53.97, H 6.8, N 19.4.
Gef. » 73.84, » 7.1, » 19.6.

Die Ausbeute beträgt aus 100 g Base 76 g Cyanamid; der Rest des Dimethyltoluidins findet sich in Form des in Äther unlöslichen Trimethyltolyl-ammoniumbromids vor, welches in kaltem Alkohol mäßig löslich ist, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und bei der Trockendestillation glatt in Brommethyl und Dimethyltoluidin zerfällt, so daß die vollständige Umwandlung dieser letzteren in das Cyanamid möglich ist.

0.2170 g Sbst.: 0.2650 g AgBr.

CH₃.C₆H₄.N(CH₃)₃.Br. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.78.

Methyl-*p*-toluidin bildet sich in der nahezu berechneten Menge bei einstündigem Kochen des Cyanamids mit 30-prozentiger Schwefelsäure und siedet dann völlig konstant bei 212°. Für seine Darstellung ist übrigens eine Reinigung des Cyanamids durch Vakuumdestillation überflüssig; es genügt das Umsetzungsprodukt von Dimethyltoluidin mit Bromcyan mit verdünnter Säure durchzuschütteln und das beim Abkühlen fest werdende, schwach braun gefärbte Cyanamid abzusaugen.

Von den Derivaten des Methyltoluidins möge bei dieser Gelegenheit die in der Literatur noch nicht beschriebene Benzoylverbindung Erwähnung finden, die ich bei einer früheren Gelegenheit (bei Versuchen, die die Entalkylierung sekundärer Basen durch Chlorphosphor zum Gegenstand hatten) dargestellt habe; sie bildet sich nach Schotten-Baumann als eine bei 198—199° (9 mm) siedende, glycerinähnliche Flüssigkeit, die erst nach langer Zeit zu harten, bei 53° schmelzenden Krystallen erstarrt und durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ähnlich dem Benzoylmethylalanin unter Chlormethylentwicklung in Benztoluidid, CH₃.C₆H₄.NH.CO.C₆H₅, verwandelt werden kann, so daß die Bromcyan-Halogenphosphor-Entmethylierung sich auch in der *p*-Tolylreihe ebenso glatt wie in der Phenylreihe durchführen läßt.

0.2298 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 742 mm).

CH₃.C₆H₄.N(CH₃).CO.C₆H₅. Ber. N 6.22. Gef. N 6.54.

p-Tolyl-methyl-amido-acetonitril, CH₃.C₆H₄.N(CH₃).CH₂.CN, bildet sich aus Methyltoluidin genau so wie die entsprechende Phenylverbindung²⁾ als zähes, farbloses Öl, das ohne Vorlauf und

¹⁾ Daß in *p*-Stellung alkylierte tertiäre aromatische Basen mit Bromcyan energischer als die nicht alkylierten Phenylderivate reagieren, habe ich schon bei einer früheren Gelegenheit (diese Berichte 40, 3922 [1907]) hervorgehoben.

²⁾ Knoevenagel l. c.

Nachlauf bei 156—157° (9 mm) überdestilliert, schnell fest wird und bei 57° schmilzt. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1338 g Sbst.: 0.3695 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₁₀H₁₂N₂. Ber. C 75.0, H 7.5.

Gef. » 75.3, » 7.8.

Bringt man die Verbindung mit Bromcyan zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so findet eine schwache Gelbfärbung statt, es kann aber noch nach siebenstündiger Einwirkung alles quantitativ und rein zurückgewonnen werden. Erst wenn man die Erhitzungsdauer weiter ausdehnt, beginnt eine Dunkelfärbung; man erhält aber kein wohldefiniertes Bromierungsprodukt, sondern neben unverändertem Ausgangsmaterial eine harzige Masse, die offenbar ihre Entstehung einer völligen Zersetzung verdankt.

p-Bromphenyl-methyl-amido-acetonitril und Bromcyan verhalten sich ganz ähnlich; das bei mehrstündiger Einwirkung erhaltene Reaktionsprodukt stellt eine teerige, völlig zersetzte Masse dar. Dasselbe ist endlich auch der Fall, wenn man

Phenyl-methyl- α -amido-propionitril und Bromcyan mehrere Stunden auf 100° erwärmt. Was die Darstellung und die Eigenschaften des Phenylmethylamidopropionitrils betrifft, so bedürfen die diesbezüglichen Angaben von F. Sachs und Kraft¹⁾, welche die Verbindung zuerst dargestellt haben, insofern einer kleinen Korrektur, als Methylanilin und Milchsäurenitril erst bei 6- und nicht, wie die genannten Autoren angeben, schon bei 2-stündigem Erhitzen im Rohr auf Wasserbadtemperatur bei Gegenwart von Alkohol 65 % der theoretischen Ausbeute an dem Kondensationsprodukt liefern. Es empfiehlt sich ferner, die Reaktionsmasse nicht direkt nach Sachs und Kraft der fraktionierten Destillation zu unterwerfen, sondern erst den Alkohol durch Waschen mit Wasser zu entfernen, dann das Reaktionsprodukt in Äther aufzunehmen, mit Kaliumcarbonat zu trocknen und in getrocknetem Zustand zu fraktionieren. Unter diesen Umständen findet gar keine Zersetzung statt, das Nitril geht konstant bei 139—141° (10 mm) farblos über, zeigt keine Spur der von Sachs und Kraft erwähnten Fluorescenz und gibt auch bei der Analyse völlig stimmende Zahlen.

0.1398 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₆H₅.N(CH₃).CH < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$. Ber. C 75.0, H 7.5.

Gef. » 75.1, » 7.6.

Bromierung aromatischer Amido-acetonitrile.

Methyl-phenyl-amido-acetonitril verschluckt in Chloroformlösung sehr begierig genau 2 Atome Brom. Setzt man Äther zu, so scheidet sich eine weiße, klebrige Masse ab, die wahrscheinlich das Brom-

¹⁾ Diese Berichte 36, 757 [1903].

hydrat des gebromten Nitrils darstellt (vergl. Formel IV auf S. 2101). Setzt man Wasser zu, so geht infolge Hydrolyse Bromwasserstoff in Lösung, und es scheidet sich am Boden ein schweres Öl ab, das in Berührung mit *p*-Bromphenyl-methyl-amido-acetonitril momentan erstarrt und sich damit ganz identisch erweist.

p-Tolyl-methyl-amido-acetonitril liefert unter denselben Bedingungen, oder auch, wenn man es in Eisessig bromiert und dann Wasser zusetzt, ein hellgelbes Öl, das unter Wasser zwar nicht erstarrt, aber nachdem es in Äther aufgenommen, getrocknet und überdestilliert worden ist (es siedet unter 10 mm Druck bei 161—165°), schnell fest wird und aus Ligroin, worin es in der Kälte schwer löslich ist, in großen, schönen, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmp. 47° krystallisiert.

0.1534 g Sbst.: 15.9 ccm N (9°, 742 mm). — 0.1306 g Sbst.: 0.1039 g Ag Br.

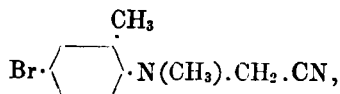
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{Br}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Ber. N 11.71, Br 33.47.
Gef. » 12.06, » 33.85.

Bei ein- bis zweistündigem Kochen mit Schwefelsäure bleibt der größte Teil des Nitrils unverändert — eine Tatsache, die mit der von vornherein wahrscheinlichen *o*-Stellung des Broms zum Stickstoff in Einklang steht (vergl. z. B. in der Abhandlung über die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine das Verhalten des Methyl-*o*-tolyl-cyanamids beim Verseifen). Verdünnt man mit Wasser, filtriert und setzt zum Filtrat Alkali, so scheidet sich in geringer Menge die cyanfreie Base ab, die in ätherischer Lösung getrocknet und mit Pikrinsäure versetzt wurde. Die rote Lösung schied beim Eindunsten ein rotes Öl ab, das beim Zerreiben mit trockenem Äther fest wurde und beim Umkrystallisieren aus Alkohol das weiter unten beschriebene Pikrat des *o*-Brom-dimethyl-*p*-toluidins (Schmp. 116°) lieferte.

0.1883 g Sbst.: 22 ccm N (13°, 732 mm).

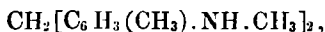
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)_3, \text{CH}_3(4) \cdot \text{Br}(2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(1)$.
Ber. N 12.65. Gef. N 13.2.

Die Synthese der mit dem gebromten Nitril isomeren Verbindung



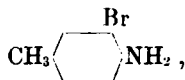
die ich aus Methyl-cyanomethyl-*o*-toluidin und Bromcyan resp. Brom zu bewerkstelligen versuchte, ließ sich leider nicht durchführen, da sich das bromfreie Nitril selbst als unzugänglich erwies. Methyl-*o*-toluidin läßt — augenscheinlich aus sterischen Gründen — die Ein-

führung des Restes $\cdot\text{CH}_2(\text{CN})$ weder mit Jodacetonitril noch mit Formaldehyd und Cyankalium zu. In letzterem Fall wird nur ein kleiner Teil in das bei 87° schmelzende *N*-Dimethyl-di-*o*-tolylmethan,



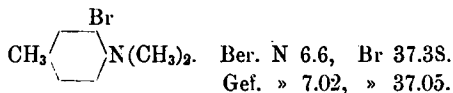
verwandelt.

o-Brom-dimethyl-*p*-toluidin ist bereits von Pesci aus dem durch Methylierung des Bromtoluidins,



dargestellten quartären Jodmethylat durch Zersetzung erhalten worden¹⁾, läßt sich aber bequemer durch Bromierung von Dimethyltoluidin (in Chloroform oder Eisessig) gewinnen. Zur Reinigung des zwar recht konstant siedenden, aber noch geringe Mengen Dimethyltoluidin enthaltenden Rohprodukts bietet sich ein bequemer, wohl auch für ähnliche Fälle zu empfehlender Weg, welcher sich auf die Schwierigkeit gründet, die das *o*-bromierte Amin der Addition von Jodmethyl entgegenbringt²⁾. Beim Erwärmen damit wird alles bromfreie Amin und nur geringe Mengen der gebromten Base in ätherunlösliches Jodmethylat verwandelt und nach Befreiung hiervon und vom überschüssigen Jodmethyl erhält man das Bromdimethyltoluidin als konstant bei $243\text{—}244^\circ$ (752 mm) siedende Flüssigkeit (Pesci gibt $237\text{—}238^\circ$ unter 744 mm an).

0.1993 g Sbst.: 11.8 ccm N (6° , 740 mm). — 0.1330 g Sbst.: 0.1158 g AgBr.



Das Platindoppelsalz der Base ist in heißem Wasser mäßig löslich und kristallisiert in rotgelben Kryställchen, die bei 212° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen.

0.1600 g Sbst.: 0.0368 g Pt.

Ber. Pt 23.32. Gef. Pt 23.

Das Pikrat scheidet sich, wie bereits erwähnt, zunächst als Öl ab, wird beim Zerreiben mit Äther fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, von dem es in der Kälte nicht leicht aufgenommen wird, bei 115° .

0.1566 g Sbst.: 17.3 ccm N (7.5° , 731 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NBr}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Ber. N 12.64. Gef. N 12.81.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **28**, If, 101 [1898]. — Im Beilstein wird die Verbindung — als seltene Ausnahme — nicht angeführt.

²⁾ Vergl. Fischer und Windaus, diese Berichte **33**, 345, 1967 [1900].

Im Gegensatz zu seinem Bromsubstitutionsprodukt liefert Dimethyl-*p*-toluidin selbst ein Pikrat, das sich in ätherischer Lösung sofort fest abscheidet, in Alkohol auch schwer löst und bei 130° schmilzt.

0.1408 g Sbst.: 18.4 ccm N (13°, 760 mm).

$\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_2\text{, C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.44.

Aus Phenyl-methyl- α -amidopropionitril und *p*-Bromphenyl-methyl-amidoacetonitril konnten mit Brom keine Substitutionsprodukte gewonnen werden. Dieses Resultat ist namentlich bei dem gebromten Nitril plausibel, wenn man bedenkt, daß *p*-Bromdimethylanilin nach Versuchen von Hantzsch und Graf¹⁾ ein Molekül Brom additionell am Stickstoff aufnimmt, ohne daß weiterhin eine Einwanderung in den Kern erfolgt.

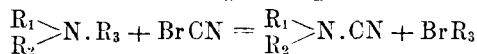
365. J. v. Braun: Neue Darstellung von Brom-acetonitril und seine Addition an tertiäre Basen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

Die Bromcyan-Reaktion — wie ich kurz den Abbau tertiärer Basen zu Cyanderivaten sekundärer Basen unter gleichzeitiger Bildung von Bromalkyl bezeichnen möchte — ist bis jetzt praktisch nur nach einer Richtung verwertet worden: es hat sich mit ihrer Hilfe in vielen Fällen als möglich erwiesen, von einem tertiären Amin leicht zu einem entsprechenden sekundären überzugehen: so gelang mir auf diesem Wege der Abbau des Tetramethyldiamido-di- und -triphenylmethans zu den *symm.* Dimethylverbindungen²⁾, die bequeme Darstellung des Methyl-*p*- und Methyl-*o*-toluidins aus den dimethylierten Basen³⁾, und ganz ähnlich waren kürzlich auch Sachs und Weigert⁴⁾ imstande, das von ihnen synthetisch erhaltene Dimethyl-*p*-cumidin zu entmethylieren.

Ein Blick auf die Reaktionsgleichung



zeigt nun, daß sie neben dieser einen praktischen Anwendung im Prinzip noch die Möglichkeit einer zweiten in sich schließt: es sind

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2160 [1905].

²⁾ Diese Berichte **37**, 633, 2670 [1904].

³⁾ Vergl. die Abhandlungen über die Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Derivate des Amidoacetonitrils (S. 2100) und über die Einwirkung von Formaldehyd auf sekundäre aromatische Amine (S. 2145).

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 4356 [1907].