

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.

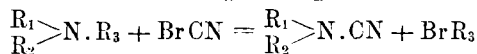
365. J. v. Braun: Neue Darstellung von Brom-acetonitril und seine Addition an tertiäre Basen.

[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].

Fälle denkbar, wo ein Amin $R_1(R_2)NR_3$ verhältnismäßig leicht zugänglich, ein Bromalkyl R_3Br dagegen schwer zugänglich ist, und dann muß die Reaktion, falls sie einigermaßen glatt verläuft, auch zu einer Darstellungsmethode für gebromte Verbindungen ausgearbeitet werden können; nur muß man natürlich nach solchen Anwendungen nicht im Gebiete von tertiären Basen suchen, die aus primären oder sekundären durch Alkylierung mit Hilfe von Halogenalkylen entstehen, sondern sein Augenmerk auf solche Verbindungen richten, deren Bildung andere Reaktionen zugrunde liegen. Solche Fälle sind nun — wenn auch nicht in sehr großer Anzahl — im Gebiete der organischen Chemie bekannt, und einer unter ihnen — bei dem es sich um mit Hilfe von Aldehyden darstellbare tertiäre Amine handelt — bildet den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Den äußeren Anlaß zu seiner Bearbeitung haben, wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt, die dort geschilderten Versuche gegeben.

Bekanntlich vereinigen sich sekundäre Basen R_2NH mit Aldehyden $R.CHO$ und Cyaukalium (unter Mitwirkung von Natriumbisulfid) zu Nitrilen α -amidierten Säuren $R_2N.CH(R_1).CN$, und in diesen besitzt, wie aus kürzlich von mir in der Acetonitrilreihe publizierten Versuchen ¹⁾ hervorgeht, der tertiäre Stickstoff, soweit es sich wenigstens um nicht aromatische Reste R handelt, die normale Reaktionsfähigkeit gegen Bromcyan. Der Reaktionsverlauf ist allerdings, dort wo Nitrile mit einwertigen Resten R am Stickstoff der Reaktion unterworfen werden, kein einfacher, denn es werden neben einander in der Regel vier Verbindungen gebildet [$R_2N.CN$, $Br.CH_2.CN$, $R.N(CH_2.CN).CN$ und RBr], welche einzeln nur mit Mühe aus dem Reaktionsgemisch herausgearbeitet werden können, und es war insbesondere nicht möglich, weder aus dem Dimethyl-, noch dem Diäthyl- und Dipropyl-amidoacetonitril das Bromacetonitril in leichter Weise rein zu gewinnen. Auch die Einführung längerer aliphatischer Reste in das Molekül des Amidoacetonitrils brachte keinen Erfolg nach dieser Richtung mit sich, da die Reaktion mit Bromcyan dann aufhört, glatt zu verlaufen.

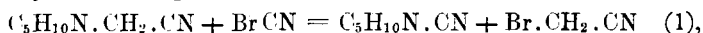
Aus den inzwischen von mir über die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan ausgeführten Versuchen ²⁾ ging hervor, daß ein Amin $X > NR$ nur dann im Ring angegriffen wird, wenn die Kette R eine genügende Länge besitzt, und dies erweckte in mir die Hoffnung, daß unter den Säurenitrilen mit α -ständigem Piperidinkern $C_5H_{10}N.CH(R_1).CN$, wenigstens die mit kleinen Säurenitrilresten eine

¹⁾ Diese Berichte 40, 3933 [1907].

²⁾ Diese Berichte 40, 3914 [1907].

glatte Ablösung dieser Reste in Form gebromter Säurenitrile $\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{R}_1) \cdot \text{CN}$ gestatten würden unter gleichzeitiger alleiniger Bildung von Piperidocyanamid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CN}$, welches seines ziemlich hohen Siedepunktes wegen (104° bei 10 mm) für die weitere Verarbeitung auch **Vorteile bot**. Bei Nitrilen höhermolekularer Säuren war zwar eine ähnliche Aufspaltung des Ringes, wie ich sie kürzlich beim Butyl-, Amyl-piperidin usw. festgestellt habe, zu erwarten, aber für die Darstellung von Bromacetonitril und vielleicht seiner nächsten Homologen schien der Weg gute Aussichten zu bieten.

Meine Hoffnung ging denn auch in bezug auf das Brom-acetonitril vollkommen in Erfüllung. Die zwischen Piperidoacetonitril und Bromcyan sich abspielende Reaktion folgt der Gleichung:



verläuft glatt und ohne Störungen, liefert das Bromacetonitril, wenn auch nicht quantitativ — ein Teil vereinigt sich mit dem Ausgangsmaterial zum quartären Produkt $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2\text{Br}$ —; so doch in sehr guter Ausbeute, und da die Siedepunkte von Piperidocyanamid und Bromacetonitril genügend weit von einander liegen, so bietet die Reingewinnung keine weiteren Schwierigkeiten. Für die Darstellung dieses reaktionsfähigen Halogenkörpers ist somit ein Weg gegeben, der bei weitem einfacher ist, als die bisher benutzten, die in einer Synthese des Chloracetonitrils und dessen Behandlung mit Brom ¹⁾, oder in der Behandlung von Bromacetamid mit Phosphorsäureanhydrid ²⁾ bestehen: jeder, der in der Lage war, dem Chloracetamid durch Phosphorperoxyd Wasser zu entziehen, weiß, wie unerquicklich oft diese Reaktion verläuft, und auch die Darstellung von Bromacetamid und die Wasserabspaltung aus demselben, die nach Steinkopf nur mit kleinen Portionen vorgenommen wird, scheinen keineswegs bequem zu sein.

Eine Enttäuschung erlitt ich, als die Reaktion auf die Homologen des Piperidoacetonitrils übertragen wurde. Schon das Propionitril-derivat und erst recht natürlich die höheren Homologen bilden kein Piperidocyanamid, sondern werden durch Bromcyan in unerquicklicher Weise tiefgreifend verändert, wobei wahrscheinlich eine Aufspaltung des Ringes erfolgt.

Das Bromacetonitril hat bisher — offenbar weil es so schwer zugänglich war — gar keine Anwendung in der Chemie gefunden. Ich habe daher im Anschluß an seine Darstellung eine Reihe von Versuchen mit ihm in Angriff genommen und möchte in dieser Abhand-

¹⁾ Henry, Bull. soc. chim. [2] **47**, 400 [1887].

²⁾ Steinkopf, diese Berichte **38**, 2694 [1905].

lung zunächst kurz über sein Verhalten gegenüber tertiären Aminen berichten.

Über dieses Verhalten kann in wenigen Worten gesagt werden, daß das gebromte Acetonitril einem beliebigen Bromalkyl zur Seite gestellt werden kann: wie Brommethyl, Bromäthyl, Bromessigester usw. tritt es mit tertiären Basen zu quartären Ammoniumverbindungen ($R_3N \cdot CH_2 \cdot CN$)Br zusammen, und da sich diese Verbindungen im allgemeinen mit Leichtigkeit bilden, und die meisten sich durch Schwerlöslichkeit in Alkohol und gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, so mag das Bromacetonitril gelegentlich gute Verwendung zur Charakteristik tertiärer Amine finden. Darüber hinaus verdienen zwei Gruppen tertiärer Basen wegen ihres Verhaltens zu Bromacetonitril ein besonderes Interesse: erstens tertiäre aromatische Amine und zweitens eine Reihe von (tertiären) Alkaloiden.

Während tertiäre Fettamine und tertiäre cyclische Basen mit Bromacetonitril normal zusammengesetzte Additionsprodukte liefern, verhalten sich Basen vom Typus des Dimethylanilins anders: die Aufeinanderwirkung von Base und Bromid, die hier in merklicher Weise erst bei erhöhter Temperatur erfolgt, führt nicht zu cyanhaltigen, quartären Verbindungen, sondern zu stickstoffärmeren Körpern: aus Dimethylanilin wird beispielsweise glatt Trimethylphenylammoniumbromid erzeugt. Die Reaktion verdankt ihren Verlauf einem sehr interessanten Phänomen, der sogen. doppelten Dissoziation, und wird in der zweitfolgenden Abhandlung näher diskutiert, wo auch gezeigt wird, wie ein durch sie gegebener Fingerzeig die Ausarbeitung einer sehr einfachen Darstellungsmethode für das jodhaltige Analogon des Bromacetonitrils — das Jodacetonitril — ermöglicht hat.

Das Interesse, welches viele Alkaloide in ihrem Verhalten gegen Bromacetonitril bieten, liegt auf einem ganz anderen Gebiet. Bekanntlich vermag eine cyanhaltige Verbindung im tierischen Organismus oft Blausäure abzuspalten und dadurch toxisch zu wirken. Es schien mir daher interessant, festzustellen, wie sich die toxischen Eigenschaften eines an sich schon giftigen, tertiären Alkaloids steigern würden, wenn man sein Stickstoffatom mit den Elementen des Bromacetonitrils beladen, der Verbindung also zwei neue, giftig wirkende Faktoren (quartärer Charakter und Cyangruppe) hinzufügen würde. Das Resultat der Versuche, die Hr. Prof. Heinz in Erlangen die große Freundlichkeit hatte, auszuführen, war nun ein recht überraschendes: während die Bildung hochtoxischer Verbindungen erwartet wurde, zeigte sich, daß Körper, wie Atropin, Kodein usw., ja selbst Strychnin, durch Vereinigung mit Bromacetonitril in Verbindungen übergehen, die zwar die Wirkung quartärer Basen (Curarewirkung) zeigen, aber durchaus

keine Blausäurewirkung aufweisen und auch, was noch überraschender ist, die ursprüngliche Wirkung des Ausgangs-Alkaloids (Atropin, Strychnin usw.) entweder gar nicht mehr, oder nur außerordentlich abgeschwächt erkennen lassen; die physiologisch so stark wirksamen Alkaloide sind durch die Vereinigung mit Bromacetonitril zu relativ harmlosen Körpern geworden.

Piperido-acetonitril und Bromcyan.

Bringt man Bromcyan und Piperidoacetonitril in molekularem Verhältnis zusammen, so findet bei Anwendung kleiner Mengen nach dem Auflösen des Bromcyans nur eine geringe Erwärmung statt, und man muß, um die Reaktion vollständig verlaufen zu lassen, noch zwei bis drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erwärmen. Bei Verarbeitung größerer Mengen (200–300 g Piperidoacetonitril) ist dies überflüssig; das Gemisch erwärmt sich von selbst sehr stark, färbt sich braun, setzt schnell einen festen Körper ab, und wenn man über Nacht stehen läßt, kann die Hauptreaktion als beendet angesehen werden; zur Sicherheit empfiehlt es sich aber, den Kolben (unter einem gut ziehenden Abzuge) noch kurze Zeit auf das kochende Wasserbad zu setzen, wobei zugleich auch ein Teil des unverbrauchten Bromcyans entfernt wird. Der feste, bei der Reaktion entstehende Körper ist das schon früher von mir beschriebene Piperido-dicyanomethyl-ammoniumbromid, $C_8H_{10}N(CH_2.CN)_2.Br$; um das gebildete Bromacetonitril von ihm und dem Piperidocyanamid zu trennen, wurde zuerst versucht, der Reaktionsmasse Wasser zuzusetzen und das Bromid mit Wasserdampf abzublasen. Das Verfahren erweist sich jedoch als wenig zweckmäßig, da das Bromacetonitril durch heißes Wasser sehr leicht verseift wird (vergl. hierzu auch in der übernächsten Abhandlung das Verhalten des Jodacetonitrils), und auch das Auflösen der quartären Verbindung durch Zusatz von Wasser und Aufnehmen der beiden wasserunlöslichen Produkte der Reaktion in Äther hat sich weniger empfehlenswert, als das bloße Auslaugen der Reaktionsmasse mit Äther, Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes erwiesen: nur ist hierbei zu beachten, daß konzentrierte ätherische Lösungen von Bromacetonitril und Piperidocyanamid oft nicht unbedeutende Mengen der quartären Verbindung in Lösung halten; es ist daher notwendig, die ätherischen Auszüge, noch bevor man zur Destillation schreitet, durch Zusatz von Äther zu prüfen, ob sie noch einen ätherunlöslichen Bestandteil enthalten, von dem eventuell filtriert wird.

Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende hellgelbe Öl beginnt unter 15 mm Druck bei ca. 50° zu destillieren, wo der größte Teil des Bromacetonitrils übergeht, dann steigt die Temperatur langsam, bei 90° wird die Vorlage gewechselt, und es destilliert bis 115° das nur noch durch geringe Mengen des Bromids verunreinigte Piperido-cyanamid. Die Fraktion 50–90°, von der bei Verarbeitung von 200 g Piperidoacetonitril 135–140 g (70% der Theorie) erhalten werden, stellt ein nur wenig verunreinigtes Bromacetonitril dar und kann für viele Versuche (z. B. zur Darstellung der Additionsprodukte an tertiäre Basen) direkt verwendet werden. Ein ganz reines Präparat gewinnt man hieraus, wenn man noch einmal im Vakuum fraktioniert und den

bei 46° (13 mm) übergehenden Hauptteil noch einmal bei gewöhnlichem Druck rektifiziert. Die Verbindung geht entsprechend den früheren Angaben bei einem Barometerstand von 752 mm völlig konstant bei 150—151° als wasserhelle, die Augenschleimhäute äusserst stark angreifende Flüssigkeit über.

0.3236 g Sbst.: 33.7 ccm N (17°, 748 mm). — 0.3794 g Sbst.: 0.5935 g AgBr.

Br.CH₂.CN. Ber. N 11.70, Br 66.62.

Gef. » 11.89, » 66.57.

Homologe des Piperido-acetonitrils und Bromcyan.

Die Homologen des Piperidoacetonitrils von der Formel, C₅H₁₀N CH(R).CN, können entweder aus Piperidin und α -Oxysäurenitrilen, OH.CH(R).CN, oder aus Piperidin, Aldehyden, O:CH.R, Natriumbisulfit und Cyankalium gewonnen werden. Es wurden außer dem in der Literatur schon beschriebenen Propionitril-Derivat¹⁾ noch dargestellt:

Piperido- α -*n*-butyronitril, C₅H₁₀N.CH(C₂H₅).CN, (aus Piperidin und Propionaldehydcyanhydrin oder Propionaldehyd, Cyankalium und Natriumbisulfit): farblose, unter 7 mm Druck bei 88—91° siedende Flüssigkeit.

0.1734 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.1570 g H₂O.

C₅H₁₀N.CH(C₂H₅).CN. Ber. C 71.04, H 10.5.

Gef. » 71.03, » 10.1.

Piperido- α -capronsäurenitril, C₅H₁₀N.CH(C₄H₉).CN, (aus Piperidin und Valeraldehyd): farblose, unter 12 mm Druck bei 123° siedende Flüssigkeit von schwachem, Valeraldehyd-ähnlichem Geruch:

0.1484 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.1503 g H₂O.

C₅H₁₀N.CH(C₄H₉).CN. Ber. C 73.33, H 11.11.

Gef. » 73.00, » 11.25.

Piperido- α -caprylsäurenitril, C₅H₁₀N.CH(C₆H₁₃).CN, (aus Piperidin unter Benutzung von Önanthol): farbloses, dickes Öl von schwachem Önanthaldehydgeruch, welches unter 9 mm Druck bei 158—159° übergeht.

0.1130 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.1085 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 763 mm).

C₅H₁₀N.CH(C₆H₁₃).CN. Ber. C 75.00, H 11.54, N 13.50.

Gef. » 75.13, » 11.70, » 13.47.

In ihrem Verhalten gegen Bromcyan verhalten sich die Homologen des Piperidoacetonitrils insofern gleichmäßig, als sie beim Erwärmen unter Schwarzfärbung tiefgreifend verändert werden, dabei aber keine

¹⁾ Vergl. Knoevenagel, diese Berichte **37**, 4086 [1904].

Spur von Piperidocyanamid liefern; beim längeren Stehen in der Kälte werden sie zwar scheinbar weniger tief verändert, als einzige greifbare Reaktionsprodukte liefern sie dabei aber nur die Bromhydrate der Ausgangsverbindungen, die sich fest aus der Reaktionsmasse abscheiden. Diese Bromhydrate, die bei Ausschluß von Wasser sich leicht reinigen lassen, erleiden, namentlich wenn die am Stickstoff befindliche Kette lang ist, durch Wasser eine sehr schnelle Zersetzung, die bemerkenswerterweise nicht in einer Hydrolyse und Rückbildung des freien Nitrils, sondern in der Abspaltung der Elemente des Aldehyds und der Blausäure und Bildung von bromwasserstoffsäurem Piperidin besteht. Am deutlichsten tritt diese Umwandlung beim Caprylsäurenitril zutage. Das bromwasserstoffsäure Salz läßt sich aus Alkohol (worin es sich leicht löst) mit Äther in schneeweiß, reiner Form fällen (Schmp. 155°).

0.1381 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.1122 g H₂O. — 0.1455 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 736 mm). — 0.1926 g Sbst.: 0.1232 g AgBr.

C₅H₁₀N.CH(C₆H₁₃).CN, HBr. Ber. C 53.98, H 8.7, N 19.7, Br 27.67.
Gef. » 54.15, » 9.0, » 10.0, » 27.21.

Löst man das Salz in Wasser, so tritt momentan der intensive Önantholgeruch auf, die Lösung trübt sich unter Abscheidung von Öltropfen, und die hiervon durch Ausäthern befreite Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten reines, bei 235° schmelzendes, bromwasserstoffsäures Piperidin. Eine nähere Untersuchung dieser durch Wasser hervorgebrachten Zersetzung lag außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, doch will ich bei späterer Gelegenheit darauf noch zurückkommen.

Brom-acetonitril und tertiäre Basen.

Triäthylamin und Brom-acetonitril erstarren leicht zu einer harten, in Alkohol schwer löslichen Masse. Die Verbindung schmilzt bei 202° unter Aufschäumen und ist hygroskopisch.

0.1843 g Sbst.: 0.1547 g AgBr.

[(C₂H₅)₃N.CH₂.CN]Br. Ber. Br 36.2. Gef. Br. 35.9.

Tripopylamin und Bromacetonitril liefern auch mit Leichtigkeit ein festes, in Alkohol etwas leichter lösliches Additionsprodukt, das bei 167° unter Aufschäumen schmilzt und hygroskopische Eigenschaften besitzt.

0.2524 g Sbst.: 0.1778 g AgBr.

[(C₃H₇)₃N.CH₂.CN]Br. Ber. Br 30.41. Gef. Br 30.00.

Phenyl-piperidin, welches zwar der Klasse der tertiären aromatischen Basen zuzurechnen ist, sich aber wegen des Vorhandenseins des geschlossenen Piperidinrings in seinem Verhalten nicht dem Dimethylanilin anschließen kann, liefert mit Bromacetonitril auf dem

Wasserbade ein schnell erstarrendes, braunes Öl. Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 171°.

0.2039 g Sbst.: 0.1351 g AgBr.

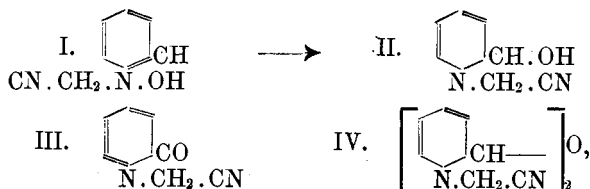
$[C_5H_{10}N(C_6H_5).CH_2.CN]Br$. Ber. Br 28.47. Gef. Br 28.2.

Pyridin und Brom-acetonitril erstarren sehr bald unter Grünfärbung und Bildung des in Alkohol schwer löslichen Bromids vom Schmp. 160°.

0.1705 g Sbst.: 0.1600 g AgBr.

$[C_5H_5N.CH_2.CN]Br$. Ber. Br 40.20. Gef. Br 39.93.

Setzt man Alkali zur wäßrigen Lösung der Verbindung, so wird im ersten Augenblick ein voluminöser, gelber Niederschlag gefällt, der in Säuren leicht löslich ist und allmählich beim Stehen, schneller beim Erwärmen, teils unter Auflösung verschwindet (indem wahrscheinlich die Cyangruppe eine Verseifung erleidet), teils aber sich in einen tief-schwarzen Körper verwandelt. Der letztere ist in Alkohol und Äther unlöslich, wird aber von Chloroform aufgenommen und daraus durch Äther als graugrünes, amorphes, sich an der Luft kastanienbraun färbendes Pulver gefällt, das bei 120° erweicht und bei 150° schmilzt. Die primär erzeugte gelbe Fällung ist wahrscheinlich das direkte Umlagerungsprodukt II der durch Alkali erzeugten Ammoniumbase I,



der schwarze Körper nicht, wie man nach Analogie mit den meisten ähnlichen Umwandlungen erwarten könnte, die durch Oxydation hervorgegangene Verbindung III, sondern der Zusammensetzung nach ein Oxyd $C_{14}H_{14}N_4O$, dessen Konstitution vielleicht der Formel IV entspricht, welches vielleicht aber lediglich ein Gemisch darstellt.

0.1338 g Sbst.: 0.3275 g CO_2 , 0.0660 g H_2O . — 0.1377 g Sbst.: 25.8 ccm N (15°, 746 mm).

$C_7H_6N_2O$ (III). Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.09.

$C_{14}H_{14}N_4O$ (IV). Ber. » 66.02, » 5.51, » 22.05.

Gef. » 66.75, » 5.51, » 21.08.

Die Ausbeute an dieser Verbindung erreicht kaum $\frac{1}{3}$ der Theorie, der Rest des Pyridiniumbromacetonitrils fällt offenbar der Verseifung anheim.

Isochinolin und Brom-acetonitril liefern ein bei 195° schmelzendes, in Alkohol schwer lösliches Additionsprodukt.

0.2070 g Sbst.: 0.1544 g AgBr.

(C₉H₇N.CH₂.CN)Br. Ber. Br 32.12. Gef. Br 31.14.

Auch hier scheidet Alkali aus der wäßrigen Lösung der Verbindung einen leuchtend roten, voluminösen Niederschlag ab, der alsbald zum Teil in Lösung geht, zum Teil sich in schmutzig-rotgelbe, an gefälltes Ferrihydroxyd erinnernde Flocken verwandelt. Die Löslichkeitsverhältnisse der neuen Verbindung sind dieselben, wie in der Pyridinreihe. Aus Chloroform-Äther erhält man ein amorphes Pulver, das bei 150° erweicht und bei 160° schmilzt. Die Analyse des Körpers ließ keine sichere Entscheidung über seine Natur zu; von der Zusammensetzung eines reinen Isochinolonderivats ist er jedenfalls noch ziemlich entfernt.

0.1338 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₁H₆ON₂. Ber. C 71.78, H 4.34, N 15.21.
Gef. » 67.16, » 4.79, » 15.03.

Dimethylanilin und Brom-acetonitril wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf einander ein; auf dem Wasserbad findet allmähliche Trübung und Abscheidung eines krystallisierten, von Öl durchtränkten Körpers statt, jedoch läßt sich im Gegensatz zu allen vorher erwähnten Beispielen auch bei lang fortgesetzter Einwirkung kein völliges Festwerden der ganzen Masse erzielen. Der feste Körper läßt sich leicht durch Alkohol-Äther reinigen und ergab bei der Analyse:

0.1576 g Sbst.: 0.1362 g AgBr.

Gef. Br 36.77.

[C₆H₅.N(CH₃)₂.CH₂.CN].Br. Ber. Br 33.19.

C₆H₅.N(CH₃)₃.Br. Ber. Br 37.03.

Daß hier in der Tat reines Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid vorlag, wurde ferner durch die Analyse des zugehörigen Platinsalzes bekräftigt, welches den richtigen Schmp. 216° zeigte:

0.1390 g Sbst.: 0.1617 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1927 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1715 g Sbst.: 0.488 g Pt.

[C₆H₅.N(CH₃)₃]₂Cl₆Pt. Ber. C 31.76, H 4.11, N 4.11, Pt 28.67.

Gef. » 31.75, » 4.40, » 4.18, » 28.50.

Ganz ähnlich wie das Dimethylanilin verhalten sich u. a. auch das Dimethyl-*p*- und Dimethyl-*m*-toluidin, bei denen ausschließlich die reinen, trimethylierten Ammoniumbromide gefaßt werden konnten. Über den eigentlichen Verlauf der Reaktion unterrichtet, wie bereits erwähnt, die zweitfolgende Abhandlung.

Brom-acetonitril und Basen aus der Alkaloidreihe.

Aus der Klasse der Alkaloide seien hier die folgenden, sechs verschiedenen Gruppen entnommenen Beispiele kurz angeführt.

Tropin und Brom-acetonitril erstarren auf dem Wasserbad zu einem zähen Brei, aus dem durch Zerreiben mit Alkohol das in letzterem schwer lösliche Additionsprodukt leicht rein isoliert werden kann. Es beginnt sich bei 215° zu schwärzen, schmilzt bei 225° und ist physiologisch unwirksam.

0.1594 g Sbst.: 3.1138 g AgBr.

$[C_8H_{15}NO \cdot CH_2 \cdot CN]Br$. Ber. Br 30.62. Gef. Br 30.40.

Atropin und Brom-acetonitril liefern unter denselben Bedingungen eine rotgelbe, zähflüssige Masse, aus der das Additionsprodukt auch durch Alkohol isoliert werden kann. Das Präparat zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zeigt Curare-, jedoch keine spezifischen Atropin- und Cyanwirkungen. Zur Analyse gelangte wegen der Hygroskopizität des Bromids das zugehörige Platinsalz, welches aus Wasser in kleinen, roten Kryställchen vom Schmp. 215° erhalten wird.

0.1101 g Sbst.: 0.1719 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1057 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

$[C_{17}H_{23}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CN]_2Cl_6Pt$. Ber. C 42.77, H 4.7, Pt 18.3.

Gef. » 42.58, » 5.1, » 18.4.

Cocain und Brom-acetonitril liefern ein in Alkohol gleichfalls schwer lösliches Additionsprodukt, welches bei 169° unter Aufschäumen schmilzt.

0.2507 g Sbst.: 0.1097 g AgBr.

$(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$. Ber. Br 18.9. Gef. Br 18.7.

Physiologisch übt die Verbindung (genau so wie auch die Folgende) im wesentlichen nur Curarewirkung aus.

Papaverin gibt mit Bromacetonitril ein nicht merklich hygroskopisches Pulver, das wie die vorhergehenden Präparate in Alkohol schwer löslich ist, bei 204° schmilzt und infolge einer geringen Verunreinigung, die auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol nicht entfernt wird, schwach grünlich gefärbt erscheint.

0.2070 g Sbst.: 0.0870 g AgBr

$(C_{26}H_{21}NO_4 \cdot CH_2 \cdot CN)Br$. Ber. Br 17.48. Gef. Br 17.88.

Codein vereinigt sich mit Bromacetonitril auf dem Wasserbad zu einer harten Masse, die schwer von Äthyl-, leichter von Methylalkohol aufgenommen wird. Zur Reinigung löst man in einem Gemisch von beiden und setzt Äther zu: die touerdeähnliche Fällung trocknet auf Ton zu einem feinen, weißen Pulver vom Schmp. 189° ein:

0.1116 g Sbst.: 6.4 ccm N (23°, 744 mm).

($C_{18}H_{21}NO_3 \cdot CH_2 \cdot CN$)Br. Ber. N 6.68. Gef. N 6.48.

Physiologisch ist die Verbindung äußerst schwach wirksam.

Strychnin wird, falls man es fein gepulvert hat, beim Erwärmen mit Brom-acetonitril schnell in eine homogene, harte Masse verwandelt, die man, um das Additionsprodukt von Spuren unveränderter Ausgangsbasis zu befreien, mit wenig heißem Wasser auskocht. Beim Erkalten scheidet sich das quartäre Produkt in weißen Kryställchen ab, die bei 275° schmelzen, und wie fast alle Bromacetonitril-Verbindungen der Alkaloidreihe schwer in Äthyl-, leichter in Methylalkohol löslich ist. Das wäßrige Filtrat liefert beim Eindunsten dieselbe Verbindung.

0.3345 g Sbst.: 0.1341 g Br. — 0.1461 g Sbst.: 12.1 ccm N (10.5°, 776 mm).

($C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot CH_2 \cdot CN$)Br. Ber. Br 17.6, N 9.2.

Gef. » 17.1, » 9.4.

Das Präparat zeigt weder Blausäurewirkung, noch ruft es die typischen Strychninkrämpfe hervor.

366. J. v. Braun: Über Betain-carbonsäuren und Betain-carbonsäureamide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

Wie an tertiäre Basen R_3N , so vermag sich das Bromacetonitril auch an tertiäre Amido-acetonitrile $R_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ anzulagern — soweit deren Stickstoff noch additionsfähig ist —, d. h. also bei Abwesenheit aromatischer Reste. Ich habe mich, nachdem ich das leichte Zustandekommen dieser additionellen Verbindungen festgestellt hatte, ihrem Studium etwas genauer zugewandt, weil mich die Frage interessierte, wie sich wohl quartäre Ammoniumbromide von der Formel $R_2N(CH_2 \cdot CN)_2 \cdot Br$ bei dem Hofmannschen Abbau verhalten würden. Dabei stieß ich auf Erscheinungen, die man wohl kaum hat voraussehen können, und die, da sie zur Auffindung einer Körperklasse von noch unbekanntem Typus geführt haben, mir einer kurz Beschreibung wert erscheinen.

Schüttelt man Ammoniumbromide $R_2N(CH_2 \cdot CN)_2 \cdot Br$ mit Silberoxyd, so findet nicht nur Ersatz des Broms durch Hydroxyl statt, sondern es wird gleichzeitig — selbst wenn man bei 0° arbeitet — noch mindestens eine der Cyanomethylgruppen ganz verändert; denn