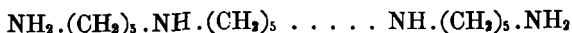


daß der synthetische Aufbau von Hetero-Ketten die auf den den Peptiden etwas verwandten Typus



zu beziehen sind, und deren erste Glieder die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen darstellen, als durchaus möglich erscheint.

562. J. v. Braun: Zur Kenntniss der Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion.

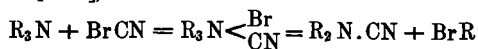
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Die bisherigen Untersuchungen über die zwischen tertiären Basen und Bromcyan sich abspielende Reaktion¹⁾ haben zu einem außerordentlich einfachen Resultat geführt: die Reaktion verläuft immer vollkommen eindeutig, die aus den Basen R_3N und Bromcyan primär höchstwahrscheinlich entstehenden Additionsprodukte R_3N , BrCN spalten sich — im Gegensatz zu den meisten Ammoniumverbindungen $\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Ac}$ (Ac = Säurerest) — auch wenn die Reste R von einander verschieden sind, absolut einheitlich nach einer Richtung so, daß nur ein einziges dialkyliertes Cyanamid $\text{R}'\text{R}''\text{N} \cdot \text{CN}$ und ein einiges Bromalkyl $\text{R}''\text{Br}$ und nicht Gemenge verschiedener Cyanamide und verschiedener Bromalkyle entstehen²⁾. Die Richtung dieser Spaltung wird durch die relative Festigkeit vorgezeichnet, mit welcher die einzelnen Alkylreste am Stickstoff haften, und in bezug auf welche sie sich — soweit bis jetzt untersucht — in folgende Reihe ordnen lassen, die

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1438, 2728, 2734 [1900]; **35**, 1279 [1902], **36**, 1196 [1903].

²⁾ Die Reaktion mit Bromcyan wurde von mir früher mit der Hypothese der Fünfwertigkeit des Stickstoffs in Einklang zu bringen versucht (diese Berichte **33**, 1439 [1900]) und durch die Formeln:



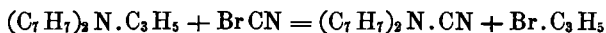
interpretiert. Will man hier die inzwischen von Werner entwickelte (vergl. z. B. Ann. d. Chem. **322**, 261 [1902]) geistvolle Hypothese über die Wertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen anwenden, so hat man an Stelle der alten Formulierung die folgende zu setzen

$\text{R}_3\text{N} + \text{BrCN} = (\text{R}_3\text{N} \dots \text{CN})\text{Br} = (\text{R}_2\text{N} \cdot \text{CN} \dots \text{R})\text{Br} = \text{R}_2\text{N} \cdot \text{CN} + \text{BrR}$, die zwar bei der Reaktion eine Phase mehr, nämlich die Isomerisierung der additionellen Verbindung, annimmt, gerade deshalb aber den Gesamtverlauf der Reaktion plausibler erscheinen läßt, und daher wohl den Vorzug verdient.

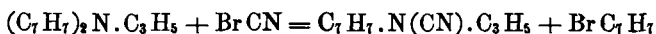
links mit dem am lockersten gebundenen Allyl beginnt und rechts mit dem außerordentlich fest gebundenen Phenyl endet:

Allyl-Benzyl-Methyl-Äthyl-Propyl-Isopropyl-Phenyl.

Andeutungen über die Möglichkeit einer Abweichung von diesem eindeutigen Reaktionsverlauf konnten bisher bloß in zwei Fällen wahrgenommen werden: beim Allyldibenzylamin, welches ich in Gemeinschaft mit R. Schwarz auf sein Verhalten gegen Bromcyan geprüft hatte¹⁾, ergab sich, daß es zwar mit BrCN Dibenzylcyanamid und Allylbromid liefert, daß aber stets Spuren des durch den Geruch leicht erkennbaren Benzylbromids mitentstehen, so daß es nahe lag anzunehmen, daß sich neben der Hauptreaktion

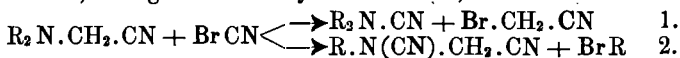


spurenweise auch die Nebenreaktion

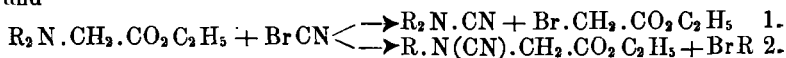


abspielt; und bei dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Butylpiperidin findet mit BrCN neben der Aufspaltung des Piperidinringes auch wie es scheint in geringem Grade die Ablösung des Butylrestes statt.

Ich habe nun, um eine Abweichung von dem eindeutigen Verlauf der Bromcyan-Reaktion, deren Kenntnis mir aus verschiedenen Gründen wünschenswert erschien, vollkommen scharf und sicher festzustellen, eine Reihe von Versuchen mit tertiären Aminen angestellt, deren Stickstoff mit kleineren oder größeren Alkylresten beladen war; indessen gelang mir dieser Nachweis nicht ein einziges Mal, so lange ich im Gebiete bloß kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger (offener) Radikale blieb: nirgends konnte, ebenso wenig wie früher, mit Sicherheit die Bildung eines Gemisches verschiedener Cyanamide und Bromalkyle nachgewiesen werden. Die Feststellung der gewünschten — oder besser vielleicht gesagt, der im Grunde unerwünschten — Tatsache, gelang erst, als ich zu zwei Klassen von Verbindungen überging, deren Alkylreste nicht mehr bloß Kohlenstoff und Wasserstoff enthielten, sondern als Derivate organischer Carbonsäuren erscheinen: zu tertiären Amidosäurenitrilen und tertiären Amidosäureestern. Beifindet sich an einem tertiären Stickstoffatom neben zwei Alkylresten R der Rest — CH₂.CN oder — CH₂.CO₂C₂H₅, so finden ohne Rücksicht darauf, wie groß die Alkylreste R sind, zwei Reaktionen statt:



und



¹⁾ Diese Berichte 35, 1285 [1902].

Bedeutet R den Äthylrest, so verläuft sowohl Reaktion 1 wie Reaktion 2 in ergiebiger Weise; geht man zum Propylrest über, so findet neben der überwiegenden Reaktion 1 in unbedeutendem Umfang Reaktion 2 statt; steigt man endlich zum Butylrest herauf, so findet Reaktion 2 nur noch in Spuren statt. Umgekehrt wächst der Umfang der Reaktion 2 ganz bedeutend und wird Reaktion 1 zu einer spurenweisen herabgedrückt, wenn man zu methylierten Verbindungen übergeht. Wenn man also einerseits auch sagen kann, daß der Acetonitril- und der Essigester-Rest annähernd dieselbe Haftfestigkeit am Stickstoff, wie der Äthylrest besitzen, so läßt sich doch auf der anderen Seite den beiden in der oben angeführten Haft-Reihe überhaupt kein bestimmter Platz zuweisen: die einfache, für andere Radikale ermittelte Gesetzmäßigkeit der Reihenfolge bei der Abspaltung gilt für sie nicht mehr.

Von Homologen der dialkylierten Derivate der Amidoessigsäure sind bekanntlich am leichtesten zugänglich die Verbindungen vom Typus $R_2N.CH(CN).R'$, die man entweder aus sekundären Basen und Aldehydcyanhydrinen, oder nach der eleganten Knoevenagel-Buchererschen Methode¹⁾ aus sekundären Basen und Aldehyden gewinnen kann, so daß ich ursprünglich hoffte, die beim Acetonitril-Rest gemachten Beobachtungen durch Beobachtungen an Propio-, Butyronitril-Rest usw. leicht erweitern zu können. Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung: während Amidoacetonitrile mit kleinen Alkylresten am Stickstoff zwar schwieriger als die cyanfreien tertiären Basen — immerhin aber noch glatt — mit Bromcyan reagieren, vertragen die Verbindungen mit längeren Resten (z. B. Dibutylamidoacetonitril) eine Behandlung mit Bromcyan nur schlecht und verharzen leicht, und diese Neigung zum Verharzen steigt so außerordentlich, wenn man zu alkylierten α -Amidopropio- und -butyronitrilen übergeht, daß die genaue Untersuchung der Reaktionsprodukte trotz eines bedeutenden Aufwandes von Zeit und Mühe sich als undurchführbar erwies.

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich somit im wesentlichen auf: Dimethylamido-acetonitril $(CH_3)_2N.CH_2.CN$, Diäthylamido-acetonitril, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$, Diäthylamido-essigsäureäthylester, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$, Dipropylamido-acetonitril, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CN$, Dipropylamido-essigsäureäthylester, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$ und Diisobutylamido-acetonitril $(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$. Besonders leicht ließen sich die zwei parallel neben einander verlaufenden Reaktionen bei den Acetonitrilbasen verfolgen: denn die bei der Reaktion 2 ent-

¹⁾ Vergl. Knoevenagel, diese Berichte **37**, 4073 [1904]; Bucherer, das. **37**, 4150 [1904].

stehenden, am Kohlenstoff und am Stickstoff cyanierten Verbindungen gestatten eine bequeme Isolierung dank ihrem hohen Siedepunkt, und das für den Umfang der Reaktion 1 maßgebende Brom-acetonitril zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit tertiären Aminen, insbesondere mit tertiären Amidosäurenitrilen, zu schwer löslichen und daher leicht isolierbaren, quartären Verbindungen zusammenzutreten. Von diesen Verbindungen, von denen demnächst eine Anzahl zugleich mit einer bequemen Darstellungsmethode für das Brom-acetonitril beschrieben werden soll, wurde namentlich die mit Piperido-acetonitril $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CN$ entstehende Verbindung benutzt, deren Beschreibung daher der Beschreibung der eigentlichen Versuche vorausgeschickt sei.

Biscyanomethyl-piperidiniumbromid, $C_5H_{10}N(CH_2 \cdot CN)_2 Br$.

Das Piperido-acetonitril läßt sich bekanntlich außerordentlich bequem nach Knoevenagel (loc. cit.) aus Piperidin, Natriumbisulfid, Formaldehyd und Cyankalium gewinnen. Bringt man es mit Brom-acetonitril, $Br \cdot CH_2 \cdot CN$, zusammen, so findet in der Kälte die Vereinigung zur quartären Verbindung nur sehr langsam statt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade schmilzt das Gemenge sehr bald zusammen, erstarrt dann allmählich und verwandelt sich schließlich in einen braunen, festen Krystallkuchen. Durch einmaliges Zerreiben mit kaltem Alkohol und scharfes Absaugen läßt sich die Verbindung analysenrein gewinnen.

0.1521 g Sbst.: 0.1174 g AgBr.

$C_5H_{10}N(CH_2 \cdot CN)_2 Br$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.84.

Das Ammoniumbromid schmilzt bei 173° unter Aufschäumen und löst sich leicht in Wasser. 1 l Alkohol löst in der Kälte nicht ganz 1 g, in der Wärme bedeutend mehr.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Bromids mit Chlorsilber und setzt Platinchlorwasserstoffsäure zu, so scheidet sich das Platindoppelsalz, $[C_5H_{10}N(CH_2 \cdot CN)_2]_2 PtCl_4$, als gelber, in heißem Wasser leicht löslicher Niederschlag ab, der aus Wasser in gelbroten, bei 192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.1785 g Sbst.: 0.0472 g Pt.

Ber. Pt 26.5. Gef. Pt 26.44.

Dimethylamido-acetonitril, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$,
und Bromcyan.

Das Dimethylamido-acetonitril ist vor einer Reihe von Jahren von Eschweiler¹⁾ aus Methylen-cyanhydrin, $CN \cdot CH_2 \cdot OH$, und Dimethylamin gewonnen worden. Ebenso glatt erhält man es, wenn man nach

¹⁾ Ann. d. Chem. **279**, 44 [1884].

dem von Knoevenagel in analogen Fällen angewandten Verfahren zu einer auf dem Wasserbad erwärmten Lösung von Formaldehyd (1 Mol.) und Natriumbisulfit (1 Mol.) ein Molekül einer 33-proz., wäßrigen Dimethylamin-Lösung zusetzt und zur klaren Flüssigkeit Cyankalium (1 Mol.), in wenig Wasser gelöst, gibt. Das sich an der Oberfläche abscheidende, wasserhelle Öl geht nach dem Trocknen völlig konstant bei der von Eschweiler angegebenen Temperatur (137°) über.

Bringt man die Base mit Bromcyan (etwas weniger wie 1 Mol.) zusammen, so findet eine recht heftige Reaktion statt, so daß man nur beim Arbeiten mit verhältnismäßig kleinen Portionen auf einmal (bis zu 10 g etwa) ein Lösungsmittel entbehren kann. Die sich stark unter Gasentwicklung (Brommethyl) erwärmende Flüssigkeit färbt sie braun und setzt eine feste Krystallmasse ab, deren Abscheidung durch Zusatz von Äther vervollständigt wird. Die ätherische Lösung liefert nach dem Trocknen über Pottasche ein fast einheitlich bei 150—151° (12 mm) siedendes, geruch- und farbloses Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt, sich mit allen organischen Lösungsmitteln mischt, leicht von wäßrigen Säuren, dagegen nicht von reinem Wasser und Alkalien aufgenommen wird und sich bei der Analyse als reines *N*-Methyl-cyan-amidoacetonitril erweist.

0.1900 g Sbst.: 0.3541 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.0880 g Sbst.: 33.5 ccm N (16°, 755 mm).

(CH₃)N(CN).CH₂.CN. Ber. C 50.53, H 5.26, N 44.18.

Gef. » 50.82, » 5.52, » 44.15.

Die durch Äther abgeschiedene, hellgelbe Krystallmasse wird aus Alkohol, worin sie sich namentlich in der Kälte schwer löst, in kompakten, weißen, an der Luft zerfließlichen Nadeln erhalten, und stellt, wie bei der einheitlichen Natur der ätherlöslichen Cyanverbindung zu erwarten war, reines, durch Addition des durch Bromcyan abgespaltenen Brommethyls an Dimethylamido-acetonitril entstandenes Trimethyl-cyanomethyl-ammoniumbromid dar.

0.1619 g Sbst.: 0.1184 g AgBr. — 0.2045 g Sbst.: 0.2150 g AgBr.

(CH₃)₃N(CH₂.CN)Br. Ber. Br 44.69. Gef. Br 44.3, 44.7.

Das quartäre Bromid entsteht vermöge der großen Additions-tendenz des Brommethyls an die tertiäre Ausgangsbasis in recht beträchtlicher Menge. Seine Quantität entspricht beinahe der Hälfte des angewandten Dimethylamido-acetonitrils.

Das dem Bromid entsprechende Jodid ist vor nicht langer Zeit von Klages¹⁾ durch Addition von Jodmethyl an Dimethylamido-acetonitril erhalten worden. Wie aus dem Jodid, so läßt sich aus

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 188 [1902].

dem Bromid durch Behandeln mit Silberoxyd, Entsilbern mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen reines, gewöhnliches Betain erhalten.

0.1771 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 730 mm).

$(\text{CH}_3)_3\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}_2$. Ber. N 11.96. Gef. N 11.6.

Arbeitet man mit kleinen Mengen Dimethylamido-acetonitril, so lassen sich keine anderen Produkte der Reaktion außer den zwei beschriebenen wahrnehmen; erst wenn man sehr erhebliche Mengen (gegen 100 g) verarbeitet, gelingt es, bei der Destillation des Methylcyan-amidoacetonitrils einen äußerst geringen Vorlauf zu erhalten, welcher Brom enthält und den charakteristischen, vom Bromcyan verschiedenen Geruch des Brom-acetonitrils zeigt, so daß in ganz untergeordnetem Maße auf das Stattfinden der Reaktion 1) (vergl. S. 3934) geschlossen werden kann.

Diäthylamido-acetonitril, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{CN}$, und Bromcyan.

Das Diäthylamido-acetonitril, welches nach Knoevenagel und Mercklin¹⁾ aus Diäthylamin, Formaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankalium dargestellt wurde, reagiert mit Bromcyan bedeutend träger wie die Methylverbindung; das Bromcyan löst sich zunächst unter Abkühlung auf, dann tritt zwar schwache Erwärmung ein, man muß aber, um die Reaktion zu Ende zu führen, noch mehrere Stunden im verschlossenen Rohr auf dem Wasserbad erwärmen. Die gelblich gefärbte, flüssige Reaktionsmasse, die unter einem geringen Überdruck steht, enthält einen festen, hygroskopischen, ätherunlöslichen Körper und ein ätherlösliches, bromhaltiges Öl. Das letztere liefert (nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung) beim Destillieren im Vakuum (10 mm) im wesentlichen zwei Fraktionen, eine relativ große von 55–75° und eine relativ kleine um 150° herum. Die erstere ist bromhaltig, zeigt einerseits den süßlichen Geruch nach Diäthylcyanamid, andererseits den durchdringenden, die Schleimhäute angreifenden Geruch des Bromacetonitrils. Die höher siedende Fraktion ist bromfrei, riecht schwach gewürzig, geht beim nochmaligen Fraktionieren unter 9 mm Druck konstant bei 150° über, und erweist sich der Analyse zufolge als *N*-Äthylcyan-amidoacetonitril. Die Menge entspricht ungefähr 40 % der angewandten Base.

0.1550 g Sbst.: 0.3141 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}(\text{CN}).\text{CH}_2.\text{CN}$. Ber. C 55.04, H 6.40.

Gef. » 55.26, » 6.75.

Diäthylcyanamid (Sdp. 68° bei 10 mm) und Brom-acetonitril (Sdp. ca 40° bei 10 mm) lassen sich nicht glatt von einander durch Destillation trennen: daß in der Fraktion 55–75° das erstere enthalten ist, läßt sich zeigen, indem man mit Bromwasserstoffsäure verseift, alkalisch macht und Wasserdampf durchleitet; es verflüchtigt sich Di-

¹⁾ Diese Berichte 37, 4087 [1904].

äthylamin, welches in Form seines Chlorhydrates (Schmp. 215°) identifiziert wurde; das in der Fraktion enthaltene Brom-acetonitril kann durch Erwärmen mit etwas überschüssigem Piperido-acetonitril und Zusatz von Alkohol isoliert werden.

0.1522 g Sbst.: 0.1160 g AgBr.

$C_2H_5N(CH_2.CN)_2Br$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.44.

Seine Menge entspricht etwas mehr als 50% des angewandten Diäthylamido-acetonitrils.

Das in Äther unlösliche Produkt der Reaktion zwischen Bromcyan und Diäthylamido-acetonitril entsteht nur in geringer Menge (ca. 1 g aus 20 g) und stellt keine quartäre Verbindung dar, sondern ein bromwasserstoffsäures Salz, und zwar den Analysen zufolge nicht das Bromhydrat der Ausgangsbasis, sondern im wesentlichen des Äthylamido-acetonitrils: $C_2H_5.NH.CH_2.CN$, HBr.

0.1685 g Sbst.: 0.1904 g AgBr. — 0.1715 g Sbst.: 24.5 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_2H_5.NH.CH_2.CN$, BrH. Ber. Br 48.48, N 16.9.

$(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$, BrH. » » 41.45, » 14.5.

Gef. » 48.10, » 16.3.

Es entsteht offenbar aus einem primär gebildeten Anlagerungsprodukt von BrC_2H_5 an $(C_2H_5)_2N.CH_2.CN$ unter Abspaltung von Äthylen (daher der Druck im Reaktionsgefäß), wie dies für analoge Fälle ja zuweilen bereits beobachtet worden ist¹⁾.

Diäthylamido-essigsäureäthylester, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$,
und Bromcyan.

Ganz analog wie beim Diäthylamido-acetonitril ist der Verlauf der Reaktion beim Diäthylamido-essigsäureäthylester, welchen man leicht aus Diäthylamin und Bromessigester in ätherischer Lösung bereiten kann. Das nach mehrstündiger Einwirkung von Bromcyan (bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von etwas Äther) entstehende Reaktionsprodukt enthält außer einer — nicht näher untersuchten — ätherunlöslichen Verbindung ein Öl, welches eine niedrig (bei 55—100°) und eine höher (bei 139°) siedende Fraktion liefert. In der ersten wurde die Gegenwart von Diäthylcyanamid wie vorhin durch Verseifung zum Diäthylamin nachgewiesen, der Brom-essigester gab sich ohne weiteres durch seinen die Augen angreifenden Geruch zu erkennen. Die höher siedende Fraktion besteht aus reinem Äthylcyanamidoessigester.

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte **33**, 2728 [1900].

0.1357 g Sbst.: 22.1 ccm N (18° , 740 mm).

$C_3H_5.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$. Ber. N 17.94. Gef. N 18.3.

Auch hier findet unter dem Einfluß des Bromcyans die Eliminierung der Äthyl- und der Essigester-Gruppe etwa in gleichem Betrage statt.

Dipropylamido-acetonitril, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CN$, und Bromcyan.

Das Dipropylamido-acetonitril kann leicht aus Dipropylamin nach der beim Dimethylamin beschriebenen Methode gewonnen werden und stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die im Vakuum (12 mm) konstant zwischen 89 und 90° siedet.

0.1034 g Sbst.: 0.2597 g CO_2 , 0.1098 g H_2O .

$(C_3H_7)_2N.CH_2.CN$. Ber. C 68.57, H 11.42.

Gef. » 68.50, » 11.79.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert die salzsaure Lösung der Base auch bei großer Konzentration keine Fällung; dampft man ein, so wird die Cyangruppe verseift und Platinsalmiak abgeschieden (gef. Pt 43.4, ber. Pt 43.92). Das Jodmethylat scheidet sich in ätherischer Lösung langsam in weißen, glänzenden Blättchen ab, die sich spielend leicht in Alkohol lösen, bei 130° erweichen und bei 150° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1568 g Sbst.: 0.1300 g AgJ.

$(C_3H_7)N.CH_2.CN, JCH_3$ Ber. J 45.03. Gef. J 44.81.

Mit Bromcyan reagiert die Propylverbindung noch etwas langsamer wie der analoge Äthylkörper: die nach mehrstündigem Erhitzen mit $BrCN$ im Rohr auf 100° resultierende gelbe Flüssigkeit enthält nur Spuren einer ätherunlöslichen Verbindung, die durch Äther als Öl abgeschieden wird. Die mit verdünnter Säure ausgeschüttelte, über Pottasche getrocknete, ätherische Lösung hinterläßt ein bromhaltiges Öl, dessen Hauptmenge bei $50-100^{\circ}$ (12 mm) übergeht und, wie sich aus dem Geruch, ferner aus der Verseifung zum Dipropylamin und aus der Vereinigung mit Piperido-acetonitril zur quartären Verbindung $C_5H_{10}N(CH_2.CN)_2Br$ erkennen ließ, aus Dipropylcyanamid, $(C_3H_7)_2N.CN$, und Brom-acetonitril besteht. Ein kleiner Teil hinterbleibt im Destillierkolben, geht erst bei $155-156^{\circ}$ über, ist bromfrei, mit organischen Lösungsmitteln mischbar, in verdünnten Säuren unlöslich und erweist sich als Propyl-cyan-amidoacetonitril $C_3H_7.N(CN).CH_2.CN$.

0.1528 g Sbst.: 0.3300 g CO_2 , 0.1062 g H_2O .

$C_3H_7.N(CN).CH_2.CN$. Ber. C 58.54, H 7.31.

Gef. » 58.90, » 7.72.

Seine Menge entspricht etwa 20–25 % des angewandten Dipropylamido-acetonitrils; der Rest der Base liefert Brom-acetonitril und Dipropyl-cyanamid.

Dipropylamido-essigsäureäthylester, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$,
und Bromcyan.

Der noch unbekannte Amidoester entsteht glatt aus Dipropylamin (2 Mol.) und Brom-essigester (1 Mol.) in ätherischer Lösung. Das ätherische Filtrat vom abgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Dipropylamin wird zur Entfernung von unverändertem Brom-essigester mit verdünnter Säure ausgeschüttelt, der Dipropylester mit Alkali in Freiheit gesetzt, getrocknet und im Vakuum fraktioniert; er destilliert, abgesehen von einem kleinen Verlauf, unter 15 mm Druck konstant bei 104° , bei gewöhnlichem Druck allerdings unter geringer Zersetzung bei 204° , und stellt eine farblose Flüssigkeit von basischem Geruch dar.

0.1257 g Sbst.: 0.2945 g CO_2 , 0.1290 g H_2O . — 0.1845 g Sbst.: 11.9 ccm N (17° , 740 mm).

$(C_3H_7)_2N.CH_2.CO_2C_2H_5$. Ber. C 64.17, H 11.23, N 7.48.

Gef. » 63.90, » 11.40, » 7.30.

Das Platinsalz und das Pikrat krystallisieren nicht, auch das Jodmethylat konnte nicht in fester Form erhalten werden.

Die Reaktion des Dipropylamido-essigesters mit Bromcyan verläuft etwas träger wie die des Diäthylesters, aber intensiver wie die des Dipropylamido-acetonitrils. Sie ist zu Ende, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel einige Stunden stehen läßt und dann kurz erwärmt. Die Herausarbeitung der Reaktionsprodukte ist hier schwieriger wie in den beschriebenen Fällen: bei $68-110^\circ$ (15 mm) geht ein bromhaltiges Öl über, welches Brom-essigester und Dipropyl-cyanamid (Sdp. ca. 100° bei 15 mm) enthält; dann steigt die Temperatur, und es destilliert der Rest bromfrei ununterbrochen bis gegen 150° über, ohne daß eine einheitliche Fraktion sich auffangen läßt. Daß in den hochsiedenden Anteilen Propyl-cyan-amidoessigester $C_3H_7.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$ (welcher gegen 150° sieden dürfte) enthalten ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, auch daß seine Menge geringer ist wie die beim analogen Versuch entstehende Menge von $C_2H_5.N(CN).CH_2.CO_2C_2H_5$, läßt sich leicht abschätzen; die Isolierung der Verbindung in ganz reinem Zustande ließ sich aber nicht durchführen.

Diisobutylamido-acetonitril, $(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$,
und Bromcyan.

Das Diisobutylamido-acetonitril wird, wie die anderen tertiären Amidoacetonitrile, aus Diisobutylamin erhalten und stellt wie alle diese Verbindungen ein farbloses, basisch riechendes Öl dar, welches unter 11 mm Druck bei $95-96^\circ$ destilliert.

0.1004 g Sbst.: 0.2620 g CO_2 , 0.1106 g H_2O .

$(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$. Ber. C 71.43, H 11.9.

Gef. » 71.17, » 12.2.

Bringt man es mit Bromcyan zusammen, so ist bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerem Stehen keine Einwirkung wahrzunehmen. Bei

mehrständigem Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man zwar eine gelbbraune Flüssigkeit, dieselbe liefert auch auf Zusatz von Äther eine geringe ätherunlösliche (ölige) Abscheidung, destilliert man sie aber, so erhält man bis 90° (12 mm) nur einen ganz minimalen, aus Brom-acetonitril bestehenden Vorlauf, der Rest destilliert bei ca. 100° völlig ohne Rückstand über, während das Diisobutyl-cyanamid, $(C_4H_9)_2N.CN$, unter diesem Druck bei 110° siedet und für das Isobutyl-cyan-aminoacetonitril $C_4H_9.N(CN).CH_2.CN$ ein Siedepunkt von ca. 160° zu erwarten wäre. Auch bei 10—12-stündigem Erhitzen ist die Reaktion eine noch sehr unvollständige, und erst bei 30-stündigem Erwärmen ist die Bromacetonitril-Ausbeute eine erhebliche. Das Reaktionsprodukt stellt dann aber eine schwarze Flüssigkeit von verharztem Aussehen dar, und Äther fällt aus ihr eine bedeutende Menge einer teerigen Masse. Destilliert man, so geht bis 90° Bromacetonitril in reichlicher, wenn auch lange nicht der berechneten Ausbeute über; bei 100—115° erhält man eine wasserhelle Hauptfraktion, die wohl das mit etwas Ausgangssubstanz verunreinigte Diisobutylcyanamid darstellt (die Zusammensetzung der beiden Verbindungen ist eine sehr ähnliche):

0.1139 g Sbst.: 0.2962 g CO_2 , 0.1241 g H_2O .

$(C_4H_9)_2N.CN$. Ber. C 70.10, H 11.7,

$(C_4H_9)_2N.CH_2.CN$. » » 71.43, » 11.9,

Gef. » 70.93, » 12.1,

und der Rest destilliert unter partieller Zersetzung und Hinterlassung einer geringen Menge Harz von 120—160°, wobei nur wenige Tropfen oberhalb von 145° übergehen. Unter diesen Umständen ist natürlich eine Isolierung des in der hochsiedenden Fraktion sicher enthaltenen Isobutyl-cyan-amidoacetonitrils kaum möglich.

Diisobutyl- α -amidopropionitril, $(C_4H_9)_2N.CH(CH_3).CN$, und
Diisoamyl- α -amidopropionitril, $(C_5H_{11})_2N.CH(CH_3).CN$,

gaben — ebenso wie einige weitere homologe, hier nicht weiter zu beschreibende tertiäre Amidonitrile — noch ungünstigere Resultate wie das Dibutyl-amidoacetonitril.

Das Diisobutyl-amidopropionitril entsteht glatt aus Diisobutylamin und Aldehydcyanhydrin unter Erwärmung und Abspaltung von Wasser, wird in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und destilliert unter 10 mm Druck wasserklar bei 101—102°.

0.1251 g Sbst.: 0.3314 g CO_2 , 0.1400 g H_2O .

$(C_4H_9)_2N.CH(CH_3).CN$. Ber. C 72.52, H 12.00.

Gef. » 72.26, » 12.40.

Das Diisoamyl-amidopropionitril siedet unter 12 mm Druck bei 129°.

0.1265 g Sbst.: 0.3452 g CO_2 , 0.1365 g H_2O .

$(C_5H_{11})_2N.CH(CH_3).CN$. Ber. C 74.3, H 12.38.

Gef. » 74.4, » 12.00.

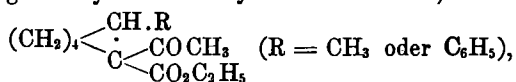
Beide Verbindungen reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromcyan nicht merklich, beim Erwärmen unterliegen sie zum größten Teil unter Braun- resp. Schwarzfärbung einer Verharzung, so daß die Isolierung der einzelnen Reaktionsprodukte bei keinem der zahlreichen Versuche gelang.

563. J. v. Braun: Keton-Synthesen mit Hilfe von Dibrompentan. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Daß 1.5-Dihalogenverbindungen der Fettreihe mit β -Ketoinsäureestern zu Cyclohexamethylderivaten zusammentreten, haben bereits vor einer Reihe von Jahren Freer und Perkin¹⁾ am 1.5-Dibromhexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, und Kipping und Perkin²⁾ am Phenylpentamethylenbromid, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, gezeigt. Beide liefern mit Acetessigester cyclische Acetylcarbonsäureester,



die durch Verseifen einestheils in die Säuren $(\text{CH}_2)_4 \begin{array}{l} \text{CH.R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, an-

derenteils in die Ketone $(\text{CH}_2)_4 \begin{array}{l} \text{CH.R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ übergeführt werden

können. Daß natürlich auch das einfachste 1.5-Dibromid, das Dibrompentan $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Br}$ ein bequemes Ausgangsmaterial für Synthesen von Hexamethylenverbindungen darstellen muß, war mir von vornherein klar, und ich habe daher bald nach der Entdeckung der Bereitungsmethode für dieses Dibromid — zum Teil noch mit meinem damaligen Mitarbeiter A. Steindorff — eine Reihe von synthetischen Versuchen nach dieser Richtung begonnen³⁾. Durch andere Arbeiten, die sich inzwischen eingeschoben haben, war ich bis jetzt verhindert, die Untersuchung in der gewünschten Weise nach allen Richtungen abzurunden, möchte aber heute wenigstens die Reaktion des Penta-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **53**, 202 [1888]; diese Berichte **21**, 735 [1888].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **57**, 320 [1890].

³⁾ Aus unreinem Dibrompentan, welches zum größeren Teil aus Dibrombutan bestand, haben bereits im Jahre 1894 Haworth und Perkin (Journ. Chem. Soc. **65**, 103) durch Einwirkung von Malonsäureester und Verseifung in geringer Ausbeute Hexahydrobenzoesäure erhalten.