367. J. v. Braun: Über die Doppeldissoziation quartärer Ammoniumverbindungen und eine bequeme Synthese des Jod-acetonitrils.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen].

(Eingegangen am 20. Mai 1908.)

In einer der vorhergehenden Mitteilungen habe ich die auffallende Tatsache mitgeteilt, daß sich Dimethylanilin und Bromacetonitril bei wenig erhöhter Temperatur nicht zu Dimethyl-cyanomethyl-phenyl-ammoniumbromid, sondern zu Phenyl-trimethyl-ammoniumbromid umsetzen, und daß sich andere aromatische, tertiäre Amine ähnlich verhalten. Die Aufklärung der hierbei stattfindenden, scheinbar komplizierten Reaktion (bei welcher auch unverändertes Bromacetonitril und Cyanomethylmethylanilin auftreten) wollte mir nicht recht glücken, so lange ich in der Reihe der gebromten Verbindungen blieb, es gelang mir aber, einen genauen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, sobald ich zum Jodacetonitril überging, welches reaktionsfähiger ist und ein Arbeiten bei tieferer Temperatur gestattet. Dabei zeigte sich nämlich, daß die Reaktion mit Dimethylanilin, die bei Wasserbadtemperatur genau so, wie beim Bromacetonitril verläuft, beim vorsichtigen Arbeiten in der Kälte zum direkten Additionsprodukt der Komponenten führt, das sich beim Erwärmen schnell und quantitativ nach der Gleichung

spaltet. Man hat es hier offenbar mit einer primären Doppeldissoziation des Additionsproduktes in die vier Spaltungsstücke: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{JCH}_3$ und der nachfolgenden Vereinigung des ersten und vierten unter ihnen zu tun, und daraus geht hervor, daß die beim Bromacetonitril beobachtete Reaktion in Wirklichkeit wohl unzweifelhaft in drei Phasen (Bildung des unbeständigen Additionsproduktes, dessen Zerfall in vier Bruchstücke und der Vereinigung zweier unter ihnen) besteht. — Daß eine organische Ammoniumverbindung bei ihrer thermischen Dissoziation in verschiedener Weise zu zerfallen vermag, ist eine namentlich oft für Hydroxylverbindungen, seltener für Halogenverbindungen beobachtete Tatsache, für die sich in der Literatur sowohl indirekte Hinweise¹⁾ als auch

¹⁾ So z. B. ist die von Städel (diese Berichte 19, 1947 [1886]) nachgewiesene Umwandlung von bromwasserstoffsäurem Dimethylanilin bei 150° in bromwasserstoffsäures Methylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid primär wohl unzweifelhaft auf eine Spaltung in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{HBr}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Br}$ zurückzuführen.

direkte Belege vorfinden; genau haben im Jahre 1890 Collie und Schryver¹⁾ einen doppelten Zerfall verschiedener aliphatischer, quartärer Ammoniumchloride — z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{Cl}$ usw. — untersucht, und zwei Jahre später hat Wedekind²⁾ die Erscheinung an einigen weiteren Beispielen studiert und insbesondere gezeigt, daß quartäre Ammoniumjodide, die am Stickstoff gleichzeitig Phenyl, Methyl und den Essigesterrest tragen — z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{J}$ — sehr leicht (bei Temperaturen gegen 120°) einen doppelten Zerfall erleiden.

Die Doppeldissoziation des Phenyl-dimethyl-cyanomethyl-ammoniumjodids ist nun theoretisch von Interesse, weil sie bei so auffallend niedriger Temperatur (100°) stattfindet und in so quantitativer Weise die Isolierung der sämtlichen Spaltungsprodukte zuläßt, wie das früher in keinem Fall durchgeführt worden ist; darüber hinaus hat sie sich aber auch in präparativer Richtung als wertvoll erwiesen: das cyanierte quartäre Jodid bildet sich nämlich, der Erwartung gemäß, auch aus $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ und JCH_3 , und da es beim Zerfall $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{J}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ liefert, so ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, Jodmethyl zu 50 % in Jodacetonitril zu verwandeln, wenn man das leicht darstellbare Methyl-cyanomethyl-anilin als Hilfskörper verwendet: man braucht es zu diesem Zweck bloß mit Jodmethyl einige Zeit zu erwärmen, und es gelingt sogar, mehr als die Hälfte sämtlicher, an Stickstoff gebundener Cyanomethylgruppen an das Jod zu binden, wenn man Jodmethyl in Überschuß verwendet, da dann natürlich das Gleichgewicht:

nach der linken Seite verschoben wird: bei Anwendung zweier Moleküle Jodmethyl werden 75 % des cyanomethylierten Methylanilins in Jodacetonitril verwandelt (einen größeren Überschuß an dem schwer wieder zurückgewinnbaren Jodmethyl anzuwenden, ist unrentabel), und damit sind für die Synthese des Jodacetonitrils ganz außerordentlich günstige Bedingungen geschaffen; sowohl dieses Verfahren, als auch das in der vorletzten Abhandlung beschriebene, mit ihm in der Idee eng verwandte Darstellungsverfahren für Bromacetonitril dürften wohl die ersten Beispiele dafür sein, daß der Zerfall einer Ammoniumhalogenverbindung zur Darstellung eines Halogenalkyls verwertet werden kann.

Der Umfang, in welchem in der aromatischen Reihe Verbindungen vom Typus des Dimethyl-cyanomethyl-phenyl-ammoniumjodids, worin

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **57**, 767 [1890].

²⁾ Diese Berichte **35**, 766, 1075 [1902].

an Stelle der Methylene höhere Alkylreste, an Stelle des Phenyls substituierte Phenylreste, an Stelle der Acetonitrilgruppe deren Homologe eingetreten sind, existieren können, ist ziemlich beschränkt: *p*-Substitution im Benzolkern hindert ihr Zustandekommen, wie zu erwarten war, nicht, dagegen sind Verbindungen mit *o*-Substitution nicht mehr darstellbar. Phenyl-methyl-äthyl-cyanomethyl-ammoniumjodid, $C_6H_5.N(CH_2)(C_2H_5)(CH_2.CN).J$, ist noch bequem isolierbar, dagegen läßt sich schon das Phenyl-diäthyl-cyanomethyl-ammoniumjodid, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2(CH_2.CN).J$, weder als solches isolieren, noch seine vorübergehende Bildung bei höherer Temperatur nachweisen. Phenyl-dimethyl-cyano-äthyl-ammoniumjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_2[CH(CN).CH_3].J$, endlich ist zwar als solches nicht isolierbar, bildet sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach vorübergehend bei höherer Temperatur. Ein besonderes Interesse unter diesen Homologen und Substitutionsprodukten des Dimethylcyanomethyl-phenyl-ammoniumjodids bietet in theoretischer Hinsicht die Monoäthylverbindung $C_6H_5.N(CH_2)(C_2H_5)(CH_2.CN).J$, weil bei ihr die Möglichkeit einer Tripeldissoziation, die ja prinzipiell natürlich bei Ammoniumverbindungen durchaus erwartet werden kann, und für welche in der Tat ein deutlicher Hinweis aufgefunden werden konnte, vorliegt.

Von den praktischen Verwendungen des Jodacetonitrils möge hier einstweilen nur auf eine hingewiesen werden, die im engen Zusammenhang mit der oben geschilderten Reaktion, die zu seiner Bildung führt, steht: in allen den Fällen nämlich, wo tertiäre, aromatische Basen leicht mit Jodacetonitril reagieren, hat man es in der Hand, in einfacher Weise die cyanierte Methylgruppe an den tertiären Stickstoff anzugliedern, und so zu leicht zu reinigenden, säureunlöslichen Derivaten der Base zu gelangen, neben welchen außerdem die Jodmethyl-Additionsprodukte entstehen:

Diese Reaktion, für die in erster Linie die *p*- und *m*-Derivate des Dimethylanilins, des Dimethyl- β -naphthylamins und des *N*-Methyl-tetrahydrochinolins in Betracht kommen, hat einen Wert als Mittel zur Charakteristik solcher Basen; sie wird sich ferner vielleicht als geeignet erweisen, um über die Stellung eines Substituenten zum Stickstoff im Benzolkern Aufschluß zu geben: denn die *o*-substituierten, tertiären Amine sind zu ihr nicht befähigt. Auch auf tertiäre Diamine läßt sich die Reaktion anwenden, verläuft hier aber natürlich in komplizierterer Weise. Denn der Ersatz von Methyl durch Cyanomethyl und die Addition von Jodmethyl können sich beide entweder gleichzeitig im selben Molekül abspielen, oder sich auf zwei Moleküle verteilen:

1. $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{X} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} = \text{J} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{X} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})$.
2. $2(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{X} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{JCH}_2 = \text{J} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{X} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$
 $+ (\text{CN} \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{X} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})$.

Man muß hier also im allgemeinen — und der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt — mit der Bildung von drei verschiedenen Verbindungen rechnen.

Die leicht dissoziierenden, quartären Verbindungen der aromatischen Reihe mit dem Acetonitrilrest und die von Wedekind untersuchten mit der Gruppe $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ haben das gemeinsam, daß sie am selben Stickstoffatom außer dem Phenylrest noch einen aliphatischen Rest tragen, der am β -Kohlenstoffatom eine mehrfache Bindung aufweist. Wenn auch ein Zusammentreffen dieser beiden Umstände ganz allgemein noch nicht eine bei niedriger Temperatur stattfindende Dissoziation bedingt — die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{J}$ z. B. erwies sich als ganz beständig — so scheint es dieselbe doch in vielen Fällen in der Tat zu befördern. Insbesondere lassen sich, wie ich glaube, auf eine leicht erfolgende doppelte Dissoziation die alten Beobachtungen von Städel und Siepermann¹⁾ zurückführen, wonach Bromacetophenon, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das Dimethylanilin in Methylphenacylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid, und Jodmethyl das Methylphenacylanilin in Jodacetophenon und Trimethylphenylammoniumjodid überführt. Namentlich der letztere Fall bietet mit dem Verhalten der acetonitrilhaltigen Körper eine vollständige Analogie, da auch das Jodacetophenon, wie ich fand — im Gegensatz zu den Mitteilungen von Städel und Siepermann — ganz analog dem Bromacetophenon auf Dimethylanilin einwirkt. Ich habe von der Isolierung des primär hier zu erwartenden Additionsproduktes Abstand genommen, da Hr. Wedekind, der die Reaktion zwischen Bromacetophenon und Dimethylanilin schon vor mehreren Jahren untersucht hatte, sich diesem Gegenstand laut einer freundlichen Privatmitteilung neuerdings wieder zugewandt hat.

Experimentelles.

Phenyl-dimethyl-cyanomethyl-ammoniumjodid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CN}) \cdot \text{J}$,

kann man aus Dimethylanilin und Jodacetonitril gewinnen, wenn man, das Gemisch bei einer am besten 10° nicht überschreitenden Temperatur stehen läßt, wobei sich allmählich ein schweres, dunkelbraunes Öl aus der hellen Flüssigkeit absetzt. Man verarbeitet am

¹⁾ Diese Berichte **13**, 841 [1880], **14**, 984 [1881]; vergl. auch Weller, diese Berichte **16**, 26 [1883].

besten nach 2—3 Tagen (bei längerem Stehen beginnt eine geringe Zersetzung), indem man mit eiskaltem Alkohol so lange digeriert, bis das braune Öl sich teils gelöst, teils in ein festes, weißes Pulver verwandelt hat, setzt direkt Äther zu, um den in Lösung gegangenen Teil zu fällen, saugt alles ab und wiederholt noch zweimal das Lösen in Alkohol und Füllen mit Äther. Man erhält so die Verbindung in Form eines schneeweißen, nicht hygroskopischen Krystallpulvers, welches bei 100° unter Aufschäumen schmilzt.

0.1995 g Sbst.: 16.6 ccm N (6°, 741 mm). — 0.1684 g Sbst.: 0.1361 g AgJ.

$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot N) \cdot J$. Ber. N 9.7, J 44.1.

Gef. » 9.9, » 43.7.

Die Addition von Cyanomethyl-methyl-anilin und Jodmethyl findet etwa dreimal langsamer statt und führt zu einem Produkt, welches selbst beim Arbeiten in der Kälte bereits ganz schwach nach Jod-acetonitril riecht.

Die bis zum Schmelzpunkt erhitzte, quartäre Verbindung bleibt im ersten Augenblick klar, entwickelt aber sofort den Jodacetonitril-Geruch; sehr bald trübt sich die Schmelze und setzt einen festen Körper ab, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid erwies.

0.1498 g Sbst.: 0.1340 g AgJ.

$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$. Ber. J 48.29 Gef. J 48.34.

Um den Verlauf der Zersetzung quantitativ zu verfolgen, habe ich 16.5 g der quartären Verbindung im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, das Ammoniumjodid mit Äther abgeschieden und das ätherische Filtrat fraktioniert. Die Menge der durch Alkohol-Äther gereinigten, quartären Verbindung betrug etwas weniger wie 8 g, während sich nach der auf S. 2130 angeführten Zersetzungsgleichung etwa 7.6 g berechnen (die geringe Differenz rührt daher, weil das Additionsprodukt, wie der ihm anhaftende sehr schwache Geruch nach Jodacetonitril hinwies, sich offenbar bei der Reinigung zu einem ganz kleinen Teile bereits zersetzt hatte). Das ätherische Filtrat lieferte beim Fraktionieren bei 92—95° (10 mm) eine jodhaltige Fraktion, dann stieg das Thermometer, und bei 140—145° destillierte Phenyl-methyl-amido-acetonitril (3.8 g statt der berechneten 4.2 g) über. Das spezifisch sehr schwere Jodacetonitril läßt sich bei Verarbeitung solcher Mengen, wie die zum Versuch angewandte, nicht ganz quantitativ isolieren, da die durch Hängenbleiben an den Gefäßwänden bedingten Verluste außerordentlich viel ausmachen.

Darstellung von Jod-acetonitril.

Kleine Mengen von Jodacetonitril werden bereits gebildet, wenn man Cyanomethyl-methyl-anilin mit Jodmethyl in offenen Gefäßen unter Rückfluß kocht. Indessen ist hierbei die Umsetzung, da die

Temperatur nicht viel über den Siedepunkt des Jodmethyls steigen kann, eine so langsame, daß sie nicht die Vorteile des Arbeitens in offenen Gefäßen aufwiegt. Man nimmt daher seine Zuflucht lieber zu zugeschmolzenen Glasgefäßen, und zwar verwendet man, wenn man etwas größere Mengen Jodacetonitril darstellen will, mit Vorteil Glasgefäße von beistehender Form aus schwer schmelzbarem Glas, die die Firma Schott in Jena in verschiedener Größe liefert. Man beschickt sie bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Inhalts mit einem Gemisch von 1 Mol. Phenylmethylamidoacetonitril und 2 Mol. Jodmethyl und erhitzt auf dem Wasserbade 12—15 Std. lang, wobei sich der Inhalt allmählich in eine von rotem Öl durchtränkte Krystallmasse verwandelt. Zur Isolierung des Jodacetonitrils ist es wegen dessen Empfindlichkeit gegen Wasser ratsam, nicht das gebildete Phenyltrimethylammoniumjodid mit Wasser, sondern das Jodnitril mit Äther herauszulösen. Man zerreibt die Reaktionsmasse wiederholt mit trockenem Äther, bis der anfangs rot gefärbte und etwas schleimige Krystallbrei ganz bröcklig und hellgelb geworden ist, vereinigt die ätherischen Auszüge (bei Verarbeitung von 100 g Phenylmethylamidoacetonitril und 200 g Jodmethyl ist hierzu etwa 1 l Äther erforderlich), verjagt den Äther, mit dem sich das überschüssige Jodmethyl verflüchtigt und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Unter 9 mm Druck beginnt die Destillation bei 73°, und bis 76° geht die Hauptmenge als schwere, farblose Flüssigkeit über. Bis 95° folgt noch ein geringer Nachlauf; dann steigt die Temperatur bis gegen 140°, wo unverändertes Phenylmethyl-amido-acetonitril überdestilliert.

Das unterhalb von 100° Übergangene stellt bereits fast analysereines Jodacetonitril dar und destilliert, wenn man es einer nochmaligen Fraktionierung unterwirft, fast völlig konstant in Übereinstimmung mit den Angaben von Henry¹⁾ bei 75° (10 mm) über.

0.1214 g Sbst.: 0.1697 g AgJ.

J.CH₂.CN. Ber. J 76.0. Gef. J 75.6.

Die Ausbeute aus 100 g Phenylmethylamidoacetonitril beträgt 80—85 g, so daß, wenn man über genügend große Glasgefäße verfügt, die Darstellung größerer Mengen keine besondere Mühe verursacht.

Das Jodacetonitril haben bereits zwei Forscher unter den Händen gehabt, Henry, der es zuerst (aus Chloracetonitril und Jodkalium) dargestellt hat, und etwas später Scholl²⁾. Die Angaben dieser Forscher möchte ich durch die Erwähnung der großen Empfindlich-

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

²⁾ Diese Berichte **29**, 2416 [1896].

keit des Jodacetonitrils gegen Wasser ergänzen, einer Empfindlichkeit, die noch größer als die des Bromacetonitrils ist. Überschichtet man das Öl mit Wasser, so verschwindet es selbst in der Kälte zusehends und löst sich schließlich ganz auf. Jod ist in der Lösung durch Ionenreagenzien nicht nachweisbar, es findet also offenbar eine Verseifung der Nitrilgruppe statt — vielleicht unter Bildung des in Wasser löslichen Jodacetamids. Die Angabe von Scholl, daß das Jodacetonitril mit Wasserdämpfen flüchtig sei, ist dahin zu ergänzen, daß es dabei zum größten Teil verseift wird. — Zu synthetischen Zwecken scheint das Jodacetonitril außer von Scholl, welcher versucht hat, daraus Nitroacetonitril darzustellen, noch keine Verwendung gefunden zu haben. Man wird das Jodacetonitril natürlich zu vielen Umsetzungen verwenden können, die man mit dem Jodmethyl ausführen kann, und ich möchte daher noch erwähnen, daß das Arbeiten mit dieser Verbindung wegen ihrer relativen Schwerflüchtigkeit in hygienischer Beziehung durchaus nicht so unangenehm ist, wie man es vielleicht erwarten könnte: sie greift die Schleimhäute viel weniger an wie Bromacetonitril, Brom- und Jod-essigester.

p-Tolyl-dimethyl-cyanomethyl-ammoniumjodid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CN}) \cdot \text{J}.$

Dimethyl-*p*-toluidin und Jodacetonitril einerseits, *p*-Tolyl-methyl-amidoacetonitril¹⁾ und Jodmethyl andererseits vereinigen sich mit einander ungefähr mit derselben Geschwindigkeit, wie dies in der Phenylreihe der Fall ist. Das quartäre, cyanhaltige Produkt ist hier in Alkohol etwas schwerer löslich und schmilzt auch bei 100° unter Bildung von Tolyltrimethylammoniumjodid, Jodacetonitril und Tolylmethyl-amidoacetonitril.

0.1622 g Sbst.: 13 ccm N (12°, 759 mm). — 0.1774 g Sbst.: 0.1384 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 9.27, J 42.05.

Gef. » 9.48, » 42.16.

Die Zersetzung läßt sich hier genauer als in der Phenylreihe quantitativ verfolgen, da das Tolylmethyl-amidoacetonitril bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Man braucht also bloß, nachdem die Zersetzung (im verschlossenen Gefäß) durch mehrstündiges Erhitzen beendet worden ist, Äther zuzusetzen, vom gebildeten Trimethyltolylammoniumjodid zu filtrieren, den Äther zu verjagen und das Jodacetonitril im Rückstand durch kurzes Kochen mit Wasser oder Durchleiten von Wasserdampf zu zerstören. Der ölige Rückstand erstarrt dann beim Erkalten und Zerreiben mit verdünnter Säure zu den bei

¹⁾ Vergl. die Abhandlung über die Einwirkung von Bromcyan und von Brom auf aromatische Derivate des Amidoacetonitrils (S. 2100 ff.).

57° schmelzenden Krystallen des Toly!-methyl-amidoacetonitrils. Aus 18.5 g der cyanierten quartären Verbindung wurden so z. B. 5 g Nitril (statt der berechneten 5.1 g) und 9 g Trimethyl-toly!-ammoniumjodid (ber. 9 g) erhalten. Das letztere verflüchtigte sich bei 220° und ergab bei der Analyse:

0.1808 g Sbst.: 0.1520 g AgJ.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$. Ber.: J 45.84. Gef.: J 45.44.

Phenyl-methyl-äthyl-cyanomethyl-ammoniumjodid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{CN}) \cdot \text{J}$.

Von den drei Wegen, auf welchen theoretisch dieses quartäre Produkt zugänglich sein sollte: 1. Addition von Jodacetonitril an Methyl-äthyl-anilin, 2. von Jodäthyl an Phenyl-methyl-amidoacetonitril und 3. von Jodmethyl an Phenyl-äthyl-amidoacetonitril hat sich als gangbar bloß der erstgenannte erwiesen. Jodmethyl und Jodäthyl wirken auf die entsprechenden Amidoacetonitrilderivate ein, jedoch bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher das Additionsprodukt noch beständig ist, so langsam, daß greifbare Mengen davon nicht isoliert werden können; bei höherer Temperatur läßt sich aus dem Auftreten der zu erwartenden Zersetzungsprodukte auf das intermediäre Zustandekommen der additionellen Verbindung schließen. Man hat es hier mit einem sehr typischen Fall der wohlbekannten Erscheinung zu tun, daß eine mit verschiedenen Radikalen beladene Ammoniumverbindung sich aus den verschiedenen Komponenten mit verschiedener Geschwindigkeit bildet. Methyl-äthyl-anilin und Jod-acetonitril trüben sich in der Kälte nach einigen Stunden und setzen allmählich — langsamer wie in den zwei vorher beschriebenen Fällen — ein braunes Öl ab, das durch Behandlung mit kaltem Alkohol und Äther in ein weißes Krystallpulver von der erwarteten Zusammensetzung übergeführt wird.

0.1588 g Sbst.: 12.7 ccm N (13°, 760 mm). — 0.1831 g Sbst.: 0.1435 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 9.27, J 42.05.

Gef. » 9.45, » 42.35.

Die Verbindung ist in Alkohol schwerer löslich wie Dimethylphenyl- und Dimethyl-toly!-cyanomethyl-ammoniumjodid, schmilzt gleichfalls bei 100° und scheint dabei, wie bereits erwähnt, eine dreifache Spaltung zu erleiden: denn wenn man die Schmelze mit Äther behandelt und die quartäre, neu gebildete Verbindung isoliert, so zeigt sich erstens, daß ihre Menge viel kleiner ist, als durch Vereinigung von $\frac{1}{2}$ Mol. Jodmethyl mit $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ erwartet werden könnte, und daß sie zweitens auch nach zehn- bis zwölfmaliger Reinigung mit Alkohol-Äther nicht den scharfen Schmp. (135°) des Phenyl-

dimethyl-äthyl-ammoniumjodids zeigt, sondern genau so wie ein künstlich durch Spuren von Phenyl-diäthyl-methyl-ammoniumjodid verunreinigtes Präparat dieser quartären Verbindung bereits 15° tiefer zu erweichen beginnt. Offenbar wird also $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2.CN).J$ nicht nur in

$C_6H_5.N(CH_3).C_2H_5 + J.CH_2.CN$ und $C_6H_5.N(C_2H_5)(CH_2.CN) + J.CH_3$, sondern auch in $C_6H_5.N(CH_3)(CH_2.CN) + J.C_2H_5$ gespalten, und da $C_6H_5.N(CH_3).C_2H_5$ und $J.C_2H_5$ sich nur langsam vereinigen (vergl. weiter unten), so ist auch die Menge des quartären Produkts geringer als sie bei einer Doppeldissoziation wäre, die nur Jodmethyl als Jodalkyl liefern würde. In der Zusammensetzung des erhaltenen quartären Produkts macht sich Verunreinigung durch $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)_2.J$ deutlich bemerkbar.

0.1944 g Sbst.: 0.1622 g AgJ.

$C_6H_5.N(CH_3)_2(C_2H_5).J.$ Ber. J 45.85.

$C_6H_5.N(C_2H_5)_2(CH_3).J.$ Ber. » 43.64.

Gef. » 45.10.

Der direkte Nachweis von $C_6H_5.N(CH_3)(CH_2.CN)$ neben $C_6H_5.N(C_2H_5)(CH_2.CN)$, durch den die Annahme einer Tripeldissoziation eine ganz feste Grundlage erhalten würde, war hier leider nicht möglich, da die beiden Verbindungen zu nahe liegende Siedepunkte besitzen. Ich hoffe, diesen Beweis gelegentlich an einer geeigneteren Ammoniumverbindung zu erbringen.

Phenyl-äthyl-amidoacetonitril und Jodmethyl liefern beim Stehen in der Kälte auch nach langer Zeit keine Abscheidung; erhitzt man im Rohr und verwendet überschüssiges Jodmethyl, so erhält man eine zähe rote Masse, die im wesentlichen aus Jodacetonitril und Phenyl-dimethyl-äthyl-ammoniumjodid besteht und nur geringe Mengen von aromatischem Amidoacetonitril enthält, denn es wird im Sinne der Gleichung auf S. 2131 durch das überschüssige Jodmethyl die Dissoziation des primären Additionsproduktes sehr nach der einen Richtung verschoben. Das quartäre Produkt fällt zuerst durch Äther ölig aus und enthält Jodacetonitril beigemengt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther erhält man ein reines, bei 135° schmelzendes Präparat. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch im Gegensatz zu Claus und Howitz¹⁾, die den Schmelzpunkt zu 126° angaben, direkt dargestelltes Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodid.

0.2008 g Sbst.: 0.1710 g AgJ.

$C_6H_5.N(CH_3)_2(C_2H_5).J.$ Ber. J 45.85. Gef. J 46.0.

Wenn man die Wirkung von Jodmethyl auf Methyl-äthyl-anilin und von Jodäthyl auf Dimethylanilin mit einander vergleicht und

¹⁾ Diese Berichte 17, 1325 [1884].

wahrnimmt, wie viel langsamer aus der letzteren Kombination das soeben erwähnte quartäre Produkt gebildet wird, so wirkt die Wahrnehmung nicht überraschend, daß

Phenyl-methyl-amidoacetonitril und Jodäthyl noch viel träger wie Phenyl-äthyl-amidoacetonitril und Jodmethyl mit einander reagieren. Selbst nach 30-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird durch Äther aus der Reaktionsmasse nur eine geringe Fällung erzeugt, und aus dem nur schwach nach Jodacetonitril riechenden Filtrat wird beim Fraktionieren fast das gesamte methylierte Amidoacetonitril zurückgewonnen. Der in Äther unlösliche Teil wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther rein weiß gewonnen und zeigt dann den Schmp. (106°) und die Zusammensetzung des Methyl-diäthyl-phenyl-ammoniumjodids.

0.1684 g Sbst.: 0.1360 g AgJ.

$C_6H_5.N(C_2H_5)_2(CH_3).J.$ Ber. J 43.64. Gef. J 43.64.

Die Verbindung entsteht offenbar, indem auf das durch Dissoziation gebildete Methyläthylanilin nicht das nur in großer Verdünnung vorhandene mitentstandene Jodmethyl, sondern das in großem Überschuß von vornherein vorhandene Jodäthyl sich addiert.

Diäthylanilin und Jodacetonitril auf der einen, Äthyl-phenyl-amidoacetonitril und Jodäthyl auf der andern Seite reagieren überhaupt nicht mehr miteinander. Dasselbe gilt für Dimethyl-*o*-toluidin

und *o*-Brom-*p*-dimethyltoluidin, $CH_3 \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} N(CH_3)_2$, wenn man sie der Einwirkung von Jodacetonitril aussetzt.

Methyl-cyanoäthyl-anilin, $C_6H_5.N(CH_3).CH(CN).CH_3$,
und Jodmethyl

ließen sich zwar durch Stehen in der Kälte nicht zu dem direkten Additionsprodukt verbinden; daß dasselbe aber wahrscheinlich vorübergehend bei höherer Temperatur gebildet wird, folgt daraus, daß beim Erwärmen auf dem Wasserbade reichliche Mengen von Phenyl-trimethyl-ammoniumjodid gebildet werden, welches man mit Äther abscheiden kann.

0.2480 g Sbst.: 11.8 ccm N (7.5°, 758 mm).

$C_6H_5.N(CH_3)_3.J.$ Ber. N 5.3. Gef. N 5.7.

Das ätherische Filtrat enthält viel Blausäure und — neben einer beträchtlichen Menge des Ausgangsmaterials — einen harzigen, jodhaltigen Körper, der samt der Blausäure wahrscheinlich aus dem primär durch Zerfall gebildeten α -Jodpropionitril $J.CH(CN).CH_3$ stammen

dürfte. Wie die Bromcyan-Methode bei dem einfachsten Glied der gebromten Nitrilreihe stehen bleibt, so läßt sich offenbar auch das hier angewandte Verfahren nicht über das Jodacetonitril hinaus anwenden.

Ersatz von Methyl durch Cyanomethyl in tertiären
aromatischen Basen.

Um in einem tertiären, methylhaltigen aromatischen Amin die Methylgruppe durch die Cyanomethylgruppe zu ersetzen, braucht man, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, in der Regel bloß das Amin mit Jodacetonitril kurze Zeit auf dem Wasserbad zu erwärmen und durch kurzes Digerieren mit verdünnter Säure das unverbrauchte Jodacetonitril, die unverbrauchte Base und die gebildete quartäre Verbindung (die nötigenfalls zuerst durch Behandeln mit Äther isoliert werden kann) in Lösung zu bringen. Man kommt so natürlich viel schneller zu aromatischen Derivaten des Amidoacetonitrils, als wenn man die methylfreien, sekundären Basen — die ja außerdem in den meisten Fällen nicht ohne weiteres zugänglich sind — mit Formaldehyd, Natriumbisulfit und Cyankalium kondensiert; so lassen sich z. B. Dimethyltoluidin und *p*-Bromdimethylanilin viel einfacher in die in einer der vorhergehenden Abhandlungen auf S. 2103 und 2109 beschriebenen Cyanderivate, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ und $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, verwandeln, als nach den dort angegebenen Methoden. Von noch unbekannten Cyanomethylkörpern der aromatischen Reihe seien hier ferner folgende Beispiele angeführt:

p-Jodphenyl-methyl-amidoacetonitril, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

Das *p*-Joddimethylanilin, welches man bequem nach Merz und Weith¹⁾ aus Dimethylanilin und Jodecyan erhält, liefert auf Zusatz von Jodacetonitril und beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine nur wenig gefärbte Schmelze, aus der sich alsbald ein die ganze Flüssigkeit erfüllender, fester Körper absetzt. Man kocht mit Alkohol auf, filtriert die schwach violett gefärbte Lösung von dem schwer löslichen Bodensatz und krystallisiert diesen aus Wasser, worin er sich schwer löst, um. Man erhält so das Jodmethylat des Jod-dimethylanilins in glänzenden, weißen, bei 212° schmelzenden Kryställchen.

0.3101 g Subst.: 9.6 ccm N (7°, 735 mm).

$\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{J}$. Ber. N 3.6. Gef. N 3.62.

Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz verdünnter Säure ein dunkles, schnell fest werdendes Öl ab, welches zur Entfärbung in

¹⁾ Diese Berichte 10, 757 [1877].

Alkohol gelöst und mit verdünntem Alkaligefällt wird. Der weiße Niederschlag wird dann aus Äther, worin er sich leicht löst, umkrystallisiert. Das *p*-Jodphenyl-methyl-amidoacetonitril schmilzt bei 60° und färbt sich, wie die dimethylierte Ausgangsbasis, an der Luft violett.

0.1465 g Sbst.: 12.6 ccm N (7°, 761 mm).

$\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.44.

β -Naphthyl-methyl-amidoacetonitril, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

Jodacetonitril und β -Dimethylnaphthylamin schmelzen erst auf dem Wasserbade und erstarren dann zu einer halbfesten Masse; man schüttelt mit verdünnter Säure durch, löst das nicht in Lösung gehende, bald erstarrende Öl, welches die gesuchte Cyanverbindung samt kleinen Mengen des Naphthyltrimethylammoniumjodids darstellt, in Alkohol, fällt das quartäre Jodid mit Äther, verdunstet das Filtrat und krystallisiert den weißen Rückstand aus Alkohol um. Die Cyanverbindung schmilzt bei 76°.

0.1317 g Sbst.: 16.1 ccm N (10°, 763 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.67.

Thallyl-amidoacetonitril. Wenn man Methylthallin (das methoxylierte *N*-Methyl-tetrahydrochinolin), welches nach Skraup¹⁾ durch Methylierung des Thallins gewonnen werden kann, und von dem mir von einer nach anderer Richtung hin begonnenen Untersuchung eine kleine Menge zur Verfügung stand, mit Jodacetonitril behandelt, so spielt sich die Reaktion in der gewünschten Weise, wenn auch langsam, ab. Nach mehrstündigem Erwärmen löst man das Reaktionsprodukt in Alkohol, fällt mit Äther, verdunstet das Filtrat, zerreibt den Rückstand mit verdünnter Säure und krystallisiert aus Äther um. Man erhält bei langsamem Verdunsten schöne, glänzende Krystalle vom Schmp. 68°.

0.1915 g Sbst.: 22.5 ccm N (19°, 759 mm).

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Ber. N 13.86. Gef. N 14.05.

Tetramethyldiamido-diphenylmethan,

$(\text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$,

reagiert als Diamin, der Erwartung gemäß, in komplizierter Weise mit Jodacetonitril. Beim Erwärmen im molekularem Verhältnis erhält man auf dem Wasserbade eine Schmelze, die sehr bald zu einem braunen Glas erstarrt. Nimmt man mit heißem Alkohol auf, so geht das Meiste in Lösung; der unlösliche Bodensatz stellt einen flockigen Niederschlag dar, dessen Menge sich beim Erkalten und auf Zusatz

¹⁾ Monatshefte für Chem. 6, 776 [1885].

von Äther vermehrt. Der Niederschlag besteht aus dem Dijodmethylat der Tetramethylbase, das in Wasser leicht löslich ist, und dem Monojodmethylat der Trimethyl-cyanomethyl-base, $J.(CH_3)_3N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$, das sich in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löst und, nachdem der gesamte Niederschlag in heißem Wasser aufgenommen und die Lösung abgekühlt worden ist, sich als ein Öl absetzt, das allmählich in ein feines, weißes Pulver übergeht. Der Körper ist in der Kälte auch in Chloroform, Aceton, Alkohol schwer löslich und wird am besten rein erhalten, wenn man ihn in einem Gemenge von Aceton und Alkohol löst, mit Äther vorsichtig fällt und dann noch einmal aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Er schmilzt bei $172-173^\circ$.

0.1778 g Sbst.: 14.9 ccm N (8.5° , 760 mm). — 0.1731 g Sbst.: 0.0968 g AgJ.

$J.(CH_3)_3N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$. Ber. N 9.97, J 30.16.
Gef. » 10.1, » 30.22.

Die von den Jodmethylatverbindungen befreite alkoholisch-ätherische Lösung wird verdunstet und hinterläßt einen festen Körper, der aus fast reinem *bis*-Cyanomethyl-dimethyl-diamido-diphenylmethan besteht: man zerreibt mit verdünnter Säure und krystallisiert aus Alkohol um.

0.1308 g Sbst.: 19.9 ccm N (8.5° , 759 mm).

$CN.CH_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$.
Ber. N 18.42. Gef. N 18.41.

Die Verbindung schmilzt bei 107° und wird in einer Menge gebildet, welche etwa 30 % vom Gewicht der angewandten tertiären Base entspricht, woraus sich ergibt, daß die zwei den Gleichungen auf S. 2133 entsprechenden Reaktionen hier etwa zu gleichen Beträgen stattfinden. Das Dicyanprodukt, welches natürlich auch leicht gebildet wird, wenn Jodacetonitril auf *symm.* Dimethyl-diamido-diphenylmethan einwirkt, läßt sich in die zugehörige Dicarbonsäure verwandeln, wenn man es im Rohr mit der 5-fachen Menge konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf 120° erwärmt (beim Kochen unter gewöhnlichem Druck bleibt die Verseifung leicht unvollständig und liefert kein reines Produkt): die klare Lösung wird schwach alkalisch gemacht, von Spuren eines alkaliunlöslichen basischen Körpers filtriert und dann vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert. Dabei scheidet sich ein feiner Krystallbrei ab, der ebenso leicht von Säuren wie von Alkalien aufgenommen wird, sich in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löst, bei 122° zusammensintert und bei 126° zu einer roten Flüssigkeit (ohne Kohlensäure-Entwicklung) schmilzt.

0.1486 g Sbst.: 10.6 ccm N (9.5°, 748 mm).

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Ber. N 8.3. Gef. N 8.44.

Ebenso leicht wie Dicyanomethyl-diamido-diphenylmethan läßt sich auch das

bis-Cyanomethyl-dimethyl-benzidin,
 $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$,

welches bereits in der Abhandlung »über die Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Derivate des Amidoacetonitrils« auf S. 2106 beschrieben worden ist, erhalten, wenn man nicht das Di-, sondern das Tetramethylbenzidin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, das ja weit leichter zugänglich ist, mit Jodacetonitril umsetzt. Das erst zähflüssige, beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbade ganz fest werdende Reaktionsprodukt wird erst mit verdünnter Säure behandelt, dann mit Chloroform ausgezogen, von einem schwarzen Bodensatz abfiltriert und die Chloroformlösung mit Alkohol gefällt. Der schwach gelbbraun gefärbte Niederschlag erwies sich ganz identisch mit dem früher beschriebenen Cyankörper.

Zum Schluß sei noch das Verhalten von Dimethylanilin gegen Jodacetophenon und gegen Jodacetamid kurz geschildert.

Dimethylanilin und Jod-acetophenon

reagieren, wenn man 2 Mol. des ersteren und 1 Mol. des letzteren anwendet, auf dem Wasserbade sehr schnell miteinander und setzen sich vollständig nach der Gleichung

um. Die braune Reaktionsmasse wird durch Äther in das Trimethylphenyl-ammoniumjodid, welches durch das bei 216° schmelzende Platinsalz charakterisiert wurde:

0.1905 g Sbst.: 0.0546 g Pt.

Ber. Pt 28.67. Gef. Pt 28.66.

und in das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120° schmelzende gelbe Phenyl-methyl-amidoacetophenon zerlegt. Die Einwirkung verläuft hier schneller als die Reaktion mit Bromacetophenon und unterscheidet sich von letzterer auch dadurch, daß neben dem bei 120° schmelzenden Phenacylderivat keine greifbaren Mengen eines schon von Städel und Siepermann¹⁾ beobachteten, in Alkohol unlöslichen Nebenprodukts entstehen, welches,

¹⁾ Diese Berichte 13, 841 [1880].

wie ich fand, Diphenacyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ist. Die Verbindung, die sich auch in Chloroform nicht löst und bei 225° schmilzt, entsteht natürlich durch weitere Einwirkung des Bromacetophenons auf Methylphenacylanilin unter Austritt von Brommethyl:

0.1943 g Sbst.: 7 ccm N (12.5° , 753 mm).

Ber. N 4.3. Gef. N 4.3.

Daß Phenyl-methyl-amidoacetonitril sich mit Bromacetonitril nicht in ähnlicher Weise umzusetzen vermag, findet in der geringeren Additionsfähigkeit des Stickstoffs hier seine Erklärung: ist doch die Verbindung zum Unterschied von Methylphenacylanilin in verdünnten Säuren unlöslich.

Jod-acetamid und Dimethylanilin.

Über das Jodacetamid findet sich in der Literatur eine kurze, von Henry¹⁾ stammende Notiz, welcher den Körper aus Jodessigsäure-äthylester und Ammoniak dargestellt hat und als feine, bei 157° schmelzende Nadeln beschreibt. Diese letztere Angabe beruht offenbar auf einem Irrtum: wenn man Chloracetamid mit etwas überschüssigem Jodnatrium in alkoholischer Lösung kocht, die rötliche Flüssigkeit filtriert, eindampft und wenig Wasser zusetzt, so erhält man einen Krystallbrei, der bei 105° schmilzt, aber noch etwas Chlorverbindung enthält. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser erhält man die Jodverbindung rein vom Schmp. 95° .

0.1781 g Sbst.: 11.2 ccm N (9.5° , 755 mm). — 0.1583 g Sbst.: 0.2012 g AgJ.

J. $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Ber. N 7.56, J 68.65.

Gef. » 7.55, » 68.68.

Mit Dimethylanilin verbindet sich die Jodverbindung beim Erwärmen auf dem Wasserbade direkt zu dem in Alkohol schwer löslichen Additionsprodukt, das bei 149° schmilzt.

0.1928 g Sbst.: 15 ccm N (8° , 755 mm). — 0.1530 g Sbst.: 0.1165 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{J}$. Ber. N 9.15, J 41.5.

Gef. » 9.33, » 41.2.

Beim Erwärmen bis auf den Schmelzpunkt bleibt die Verbindung unverändert; erst wenn man einige Zeit mit der Temperatur über dem Schmelzpunkt bleibt, findet geringe Gasentwicklung und Braunfärbung statt, von einer weitgehenden Dissoziation ist aber nicht die Rede.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 128.