

## 252. C. F. Roth: Ueber Hexamethyltrimethylen-diaminbromür.

[Mittheilung aus dem neuen chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

Auf Veranlassung des Herrn Professor Ladenburg habe ich die Einwirkung verschiedener Bibromide auf tertiäre Basen studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Es gelingt nicht, an Trimethylamin Aethylidenbromid oder unsymmetrisches Propylenbromid zu addiren.

Erhitzt man dagegen Trimethylenbromid<sup>1)</sup> mit einer wässrigen Lösung von Trimethylamin 6 Stunden auf 100°, so erhält man nach Abdampfen eine farblose Krystallmasse. Dieselbe ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer, leichter in heissem löslich. Krystallisirt man aus Alkohol um, so erhält man schöne, farblose, schwach hygroskopische Krystallnadeln.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Gefunden		Berechnet
		für $C_2H_5 \cdot N_2 \cdot Br_2 + H_2O$
C	32.07	31.95 pCt.
H	8.36	7.70 -
Br	47.16	47.33 -
N	7.86	8.29 -

Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert.

Gefunden		Berechnet
H <sub>2</sub> O	5.03	5.33 pCt.

Wie man aus der Analyse ersieht, enthält der von mir dargestellte Körper ein Molekül Bromid auf 2 Moleküle Base, ist also kein Analogon zu dem von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin erhaltenen Körper, welcher durch Addition von 1 Molekül Base zu einem Molekül Bromid entstanden ist. Dies giebt sich denn auch in dem Verhalten der beiden Körper gegen salpetersaures Silber kund. Durch Kochen mit einer wässrigen Lösung des letzteren kann dem Hexamethyltrimethylen-diaminbromür alles Brom entzogen werden. Bei der gleichen Behandlung giebt das

<sup>1)</sup> Das Trimethylenbromid stellte ich nach dem Verfahren von Erlenmeyer (Ann. 197, 181) durch Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf Allylbromür dar. Dabei habe ich — entgegen den Angaben von Erlenmeyer — die Erfahrung gemacht, dass getrocknetes Bromwasserstoffgas fast ohne jede Einwirkung auf Allylbromür ist. Es scheint daher für das Zustandekommen der in Rede stehenden Reaction die Gegenwart kleiner Mengen Wasser nothwendig zu sein. (Siehe Frl. Lermontoff, Ann. 182, 360.)

Hofmann'sche Additionsprodukt von Aethylenbromür mit Trimethylamin nur die Hälfte seines Bromgehaltes ab.

Durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung lässt sich in dem von mir erhaltenen Bromid das Brom leicht durch Chlor ersetzen. Die Lösung des Chlorides lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein in Wasser sehr schwer lösliches Platindoppelsalz fallen.

Die Analyse des letzteren lieferte:

Gefunden		Berechnet
		für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{Pt Cl}_4$
Pt	34.16	34.53 pCt.

Durch Einwirkung von Trimethylenbromür auf Triäthylamin erhielt ich gleichfalls ein Additionsprodukt, über welches ich mir vorbehalte, später zu berichten.

### 253. A. Spiegel: Synthese der Atrolactinsäure aus Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich über eine Synthese der Tropasäure aus Acetophenon berichtet. Durch Erhitzen des Cyanhydrins von Acetophenon mit concentrirter Salzsäure auf 130° war eine Chlorhydratropasäure erhalten worden, die mit Sodalösung bei 120° behandelt Tropasäure entstehen liess. Den Uebergang des Cyanhydrins in Chlorhydratropasäure dachte ich mir normal und ohne intermediäre Bildung von Atropasäure verlaufen, weil die letztere die zur Zeit ungerechtfertigte Annahme erheischte, dass sich Chlorwasserstoff in anderer Weise, als Bromwasserstoff an Atropasäure anlagere. Ein direkter Beweis für die Constitution der Atrolactinsäure resp. der Tropasäure lag nicht vor, und war somit keine Nothwendigkeit für die Annahme vorhanden, dass das Chlor in der Chlorhydratropasäure eine andere Stellung einnehme, als das Hydroxyl im Cyanhydrin des Acetophenons.

Seitdem jedoch Kraut und Merling<sup>2)</sup> nachgewiesen haben, dass sich die Halogenwasserstoffsäuren in der That verschiedenartig an Atropasäure anlagern und sowohl von Fittig und Kast<sup>3)</sup>, als von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 235.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 330.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 24.