

112. A. Partheil und H. von Broich: Beiträge zur Kenntniss der gebromten Basen der Fettreihe.

(Eingegangen am 16. März.)

Durch Einwirkung von 2 Mol. alkoholischem Kali auf 1 Mol. Dibrompropyltrimethylammoniumbromid gelangte der Eine von uns¹⁾ zu einer Verbindung $C_3H_3N(CH_3)_3 \cdot Br$, welche er als Trimethintrimethylammoniumbromid ansprach und der er die **Constitutionsformel**

$$(CH_3)_3 : N \cdot CH \begin{matrix} \text{CH} \\ < \\ \text{CH} \end{matrix} \text{zuertheilte. Bald darauf zeigte Paal}^2), \text{ dass}$$

Br

beim Behandeln von Dibrompropylammoniumbromid mit etwas mehr als 3 Mol. Natriumäthylat Propargylamin, $C_3H_3 \cdot NH_2$, entsteht, aus welchem mit Hilfe von salpetriger Säure Propargylalkohol erzeugt werden konnte³⁾. Auf Grund dieser Beobachtung glaubte Paal, auch das Trimethintrimethylammoniumbromid als Propargylderivat anzusprechen zu dürfen. Wir beabsichtigten nun, die Frage nach der Constitution des Trimethintrimethylammoniumbromids zu beantworten, als wir die Versuche in Angriff nahmen, deren Ergebnisse im Nachstehenden kurz geschildert werden sollen.

Zunächst versuchten wir Trimethintrimethylammoniumhydroxyd durch Erhitzen für sich zu spalten. Dabei fanden wir, dass die Base im Vacuum destillirt werden kann, ohne dass es jedoch gelang, dieselbe völlig rein zu erhalten. Sie bildet übrigens, ausser dem früher l. c. beschriebenen Goldsalz, auch ein Platindoppelsalz $[C_3H_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl]_2 Pt Cl_4$, welches aus der mit Chlorsilber behandelten Lösung des Bromids in Form feiner, braunrother Nadeln oder, bei langsamem Verdunsten, in harten, wohl ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen erhalten wird, die in Alkohol unlöslich sind. Das Pikrat bildet gelbe, federartig angeordnete Nadeln, welche in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich sind.

Beim Erhitzen des Trimethintrimethylammoniumhydroxyds wurde Trimethylamin als eines der Spaltungsproducte nachgewiesen. Dass das andere Spaltungsproduct Propargylalkohol nicht sein kann, wurde ebenfalls erwiesen. Die Spaltung ist aber immer nur eine partielle, so dass es uns nicht gelang, die Natur dieses zweiten Spaltungskörpers festzustellen.

Die Darstellung von Methylallylamin aus Allylbromid und Methylamin gelingt nicht. Bei der Einwirkung eines Moleküls Allylbromid auf zwei Moleküle Methylamin in wässriger Lösung bei 100^0 ent-

¹⁾ Ann. d. Chem. 268, 155. ²⁾ Diese Berichte 22, 3080.

³⁾ Diese Berichte 24, 3039.

steht neben bromwasserstoffsaurem Methylamin Diallylmethylamin, $N(CH_3)(C_3H_5)_2$. Dieses ist eine farblose, bei 112° siedende Flüssigkeit.

Dagegen erhält man Methylallylamin leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Allylamin. Zur Trennung von beigemischtem Allylamin wurde das Methylallylamin in die Nitrosoverbindung, $C_3H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} NO \\ CH_3 \end{array} \right.$, ein gelbliches, alkalisch reagirendes Oel, übergeführt, welches in Wasser ziemlich beträchtlich löslich ist und bei $170-174^\circ$ siedet. Aus der Nitrosoverbindung wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und Destillation mit Kalihydrat das Methylallylamin als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit gewonnen, welche bei $64-66^\circ$ siedet und mit Wasser unter Erwärmung in allen Verhältnissen mischbar ist. Methylallylammoniumplatinchlorid, $[C_3H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl]_2 PtCl_4$ bildet gelbe, bei 164° schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Dibrompropylmethylammoniumbromid, $C_3H_5Br_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$,
Br

entsteht durch Addition von 2 Atomen Brom an 1 Mol. Methylallylammoniumbromid. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen, sternförmig gruppirtten, säulenförmigen Krystallen, welche unter leichter Braunfärbung bei 179° schmelzen. In kaltem Alkohol sind sie schwer, in Wasser sehr leicht, nicht aber in Aether löslich. Dibrompropylmethylammoniumplatinchlorid, $[C_3H_5Br_2 \cdot NH(CH_3)HCl]_2 PtCl_4$, fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn man die Lösung des Bromids in der Kälte mit Chlorsilber behandelt und das Filtrat mit Salzsäure und Platinchloridlösung versetzt. Das analog dargestellte Goldsalz, $C_3H_5Br_2 \cdot NH(CH_3)HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich zunächst als Oel ab, das beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt. Gelbe Krystalle, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Bildung von Dimethylallylamin, $C_3H_5 \cdot N(CH_3)_2$, wurde nicht beobachtet, als wir 1 Mol. Allyljodid auf 2 Mol. Dimethylamin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder auch bei 70° einwirken liessen. Ebenso wenig bildete sich diese Base bei der Einwirkung von 1 Mol. Allylbromid auf 8 Mol. Dimethylamin in wässriger Lösung bei 100° . Die Einwirkung von 1 Mol. Allylbromid auf 1 Mol. Dimethylamin in alkoholischer Lösung lieferte sowohl in der Kälte, als auch bei 100° nur Spuren von Dimethylallylamin. In grösserer Menge entsteht diese Base bei Anwendung von 1 Mol. Allylbromid auf 2 Mol. Dimethylamin in 70-proc. alkoholischer Lösung und bei 24-stündigem Erhitzen. Allyldimethylammoniumplatin-

chlorid, $[C_3H_5 \cdot N(CH_3)_2 HCl]_2 PtCl_4$, stellt, aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisirt, rothbraune Krystalle dar, die in Alkohol unlöslich sind.

Durch Addition von Brom liefert das Allyldimethylammoniumbromid das Dibrompropyldimethylammoniumbromid, $C_3H_5 Br_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr$. Es ist in Wasser leicht löslich; in kaltem absoluten Alkohol löst es sich schwer, in siedendem leichter und krystallisirt aus letzterem in sternförmig gruppirten, langen Nadeln aus. In Aether ist es unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei $188-189^\circ$. Mit überschüssigem Brom bildet es ein in prächtigen, gelb-röthlichen Nadeln sich abscheidendes, allerdings sehr zersetzliches Perbromid.

Behandelt man das Bromid bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorsilber, so erhält man das Chlorid, $C_3H_5 Br_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$. Dieses krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, bis 2 cm langen Nadeln, die in Wasser leicht, in kaltem absolutem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich sind; bei 185° zersetzt es sich unter Schmelzen, nachdem es sich bei etwa 175° schon braun gefärbt hat.

Bei Wasserbadwärme bleibt die Einwirkung des Chlorsilbers auf das Bromid nicht auf den Austausch des Broms am Stickstoff beschränkt, sondern es wird auch Brom in der Seitenkette gegen Chlor vertauscht.

Das Platinsalz, $[C_3H_5 Br_2 N(CH_3)_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$, bildet, aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, gelbe Krystalle, welche in Wasser schwer, leichter in der Wärme, nicht in Alkohol löslich sind. Das Goldsalz, $C_3H_5 Br_2 \cdot N \cdot (CH_3)_2 H AuCl_4$, krystallisirt in röthlich-gelben Krystallen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich sind und sich auch in Alkohol ziemlich reichlich lösen.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrompropyldimethylammoniumbromid konnte ein einheitlicher Körper nicht isolirt werden. Es musste daher der Weg, durch fortschreitende Methylierung zu dem Trimethintrimethylammoniumbromid zu gelangen, als aussichtslos aufgegeben werden. Es schien uns nunmehr angezeigt, zu versuchen, unser Ziel mit Hülfe der Aethylderivate zu erreichen.

Allylbromid und Triäthylamin addiren sich, wie bereits Reboul¹⁾ zeigte, zu Allyltriäthylammoniumbromid. Dieses bildet mit Brom ein ausgezeichnet krystallisirendes Perbromid, $C_3H_5 Br_2 \cdot N(C_2H_5)_3 Br + 2 Br$. Rothbraune Nadeln, in absolutem Alkohol schwer, in Wasser und in Aether nicht löslich. Bei der Reduction mit Alkohol liefert dieses Perbromid das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid, $C_3H_5 Br_2 N(C_2H_5)_3 Br$. Durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung

¹⁾ Jahresber. 1881, 403.

erhält man es in langen, farblosen, hygroskopischen Nadeln, welche leicht in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether löslich sind. Das Platinsalz, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, stellt, aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, rothbraune Blättchen dar, welche in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind und bei $228 - 230^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Das Goldsalz, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$, bildet lange, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Ein Molekül alkoholisches Kali führt das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid in Monobromallyltriäthylammoniumbromid, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, über, welches aus alkoholischer Lösung mittels Aether gefällt wird. Weisse, hygroskopische Kryställchen. Monobromallyltriäthylammoniumplatinchlorid, $[\text{C}_3\text{H}_4\text{BrN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, bildet gelbrothe Krystalle, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Aether.

Durch Behandeln mit 2 Molekülen alkoholischem Kali liefert das Dibrompropyltriäthylammoniumbromid beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das hygroskopische weisse Krystallmehl des Trimethintriäthylammoniumbromids, $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, aus dessen mit Chlorsilber umgesetzter Lösung auf Zusatz von salzsäurehaltiger Platinchloridlösung das Platinsalz, $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, krystallisirt.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Bonn, im März 1897.

118. A. Hantzsch: Ueber das Verhalten isomerer Diazotate gegen Benzoylchlorid.

(Eingegangen am 16. März).

Wie ich kürzlich gezeigt habe, ist der erste der drei angeblich »überzeugenden Beweise« für den Ammoniumbau der normalen Diazotate¹⁾, welcher auf der vermeintlichen Nichtreducirbarkeit der normalen Diazotate zu Hydrazinen beruhen sollte, durch den Nachweis von mir entkräftet worden, dass sich im Gegensatz zu diesen Angaben²⁾ normale Diazotate ebenso leicht reduciren lassen, wie Isodiazotate³⁾. Ein zweiter »wichtiger neuer Beweis« soll darauf beruhen, dass »mit Benzoylchlorid und Natron das normale Diazotat Nitrosobenzanilid giebt, während das Isosalz in normales Diazotat verwandelt wird«, womit

¹⁾ Blomstrand, Journ. prakt. Chem. 54, 325 ff.

²⁾ Bamberger, diese Berichte 29, 473 und 30, 214.

³⁾ Hantzsch, diese Berichte 30, 339.