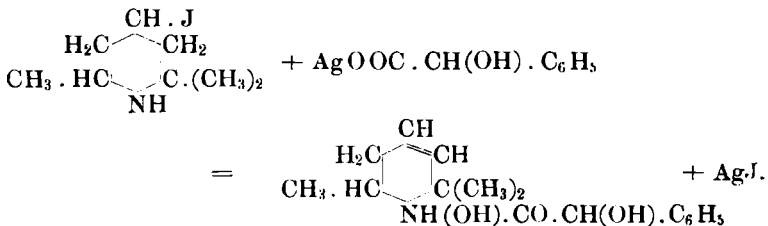


Form gebracht werden. Sie wurde deshalb in das pikrinsaure Salz übergeführt, das beim Zusammengeben einer alkoholischen Pikrinsäurelösung und einer petrolätherischen Lösung der Base ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in zwitterartig verwachsenen, braungelben, quadratischen Täfelchen vom Schmp. 188—190°.

$C_8H_{16}NBr, C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 12.9. Gef. N 13.5.

Zur Umsetzung mit mandelsaurem Silber wurden äquivalente Mengen der Jodbase und mandelsauren Silbers in petrolätherischer Lösung 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Es schieden sich neben Jodsilber alsbald weisse Flocken aus, welche aus kochendem Toluol in feinen Nadelchen vom Schmp. 147° krystallisirten. Da die Analyse (ber. Proc. N = 5.21) nicht entschied, ob Phenylglykolyl-vinyldiacetonalkamin oder das isomere mandelsaure Vinyldiacetonin vorlag, so wurde Letzteres zum Vergleich aus Vinyldiacetonin und Mandelsäure dargestellt, und in jeder Hinsicht (Schmp. 147°, Analyse, gef. N = 5.17) mit dem aus der Jodbase und mandelsaurem Silber erhaltenen Körper als identisch erkannt. Die Reaction wird in folgenden Formeln wiedergegeben:



130. Hermann Pauly: Ueber die Einwirkung von Brom auf Triacetonamin.

(Eingegangen am 6. April.)

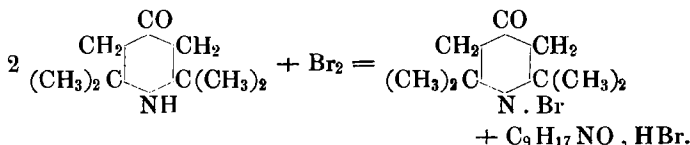
Lässt man in eine wässrige Lösung von Triacetonaminbase durch Bromkaliumlösung verdünntes Brom (am besten 1 Th. Brom auf 1 Th. Bromkalium in 2 Th. Wasser) unter Kühlung allmählich einfließen, so fallen nach einander zwei Körper aus.

Den zuerst entstehenden erhält man ausschliesslich, solange nicht mehr als die einem Atom entsprechende Menge Brom auf 1 Mol. Triacetonamin verbraucht ist, als einen blassgelben krystallinischen Niederschlag. Lässt man dann mehr Brom zufließen, so scheidet sich der zweite Körper als rothgelb gefärbtes, sandiges Pulver aus.

Der Erste ist seinem Verhalten und der Analyse nach

N-Bromtriacetonamin,

dadurch entstanden, dass das Wasserstoffatom der secundären Amin-
gruppe im Triacetonamin durch Brom ersetzt worden ist, unter gleich-
zeitiger Bildung von bromwasserstoffsauerm Triacetonamin:



N-Bromtriacetonamin ist sehr schwerlöslich in Wasser, dagegen
leicht in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Petrol-
äther krystallisirt es beim Verdunsten der Lösung in langen zer-
schlissenen Bändern vom Schmp. 44°.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NOBr}$. Ber. N 6.0, Br 34.2.

Gef. » 6.3, » 34.3.

In seinem Verhalten ähnelt es ganz den von Tscherniak,
A. W. Hofmann u. A.¹⁾ beschriebenen Alkylhalogenaminen.
Es bildet ebensowenig wie diese, mit Säuren Salze, scheidet aus Jod-
kalium Jod ab u. s. w.

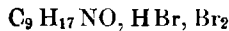
Perbromtriacetonaminbromhydrat.

Der zweite der beiden bei der Einwirkung von Brom auf Tri-
acetonaminbase ausfallenden Körper ist das Product einer lockeren
Vereinigung von wahrscheinlich zwei Atomen Brom mit dem bei der
Bromirung des Triacetonamins nebenher sich bildenden bromwasser-
stoffsauern Triacetonamin. Man erhält ihn selbstverständlich aus-
schliesslich, wenn man anstatt der freien Base von vorne herein ihr
Bromhydrat anwendet.

Die Substanz ist dadurch gekennzeichnet, dass sie leicht
wieder in ihre Componenten zerfällt. Dies geschieht allmählich
schon beim mehrtägigen Liegen des Körpers an der Luft, rasch
beim Kochen mit Wasser und Uebergiessen mit Bromwasserstoff-
säure. Schwefligsäure- und Bisulfit-Lösungen lösen ihn sofort
unter Entfärbung; aus Jodkalium wird Jod in Freiheit gesetzt.
Während sich das Perbromid in Wasser nicht löst, wird es etwas
von Bromwasser aufgenommen. Es ist wenig in Aether, leicht
in Alkohol, Chloroform und Aceton löslich; letzteres wird unter Ab-
scheidung bromwasserstoffsaurer Base bromirt. Aus Chloroform-
Aether erhält man das Perbromid in schönen, goldgelben, flachen
Nadeln, die sich bei 71–72° zersetzen und so unbeständig sind, dass
auf ihre Analyse verzichtet werden musste.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, Ref. 386; 26, Ref. 188;
Ann. d. Chem. 230, 222.

Doch liess sich aus der zum vollständigen Ausfällen des Triacetonaminbromhydrates in Gestalt des wasserunlöslichen Perbromids und aus dem Gewicht des erhaltenen Productes feststellen, dass dasselbe wahrscheinlich nach der Formel



zusammengesetzt und also als Perdibromtriacetonaminbromhydrat anzusehen ist.

Dibromtriacetonaminbromhydrat.

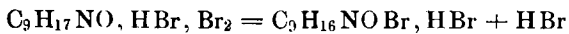
Erhitzt man das Perbromid für sich über seinem Schmelzpunkt, etwa auf 80—90°, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und die ganze Masse wird zu einem zähen, langsam erstarrenden Brei. Im Vacuum erfolgt dieselbe Reaction häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Waschen mit Bromwasserstoffsäure lässt sich das Gemisch in fast gleiche Theile zweier Salze zerlegen, von denen sich das eine in der Säure leicht löst, während das andere darin so gut wie unlöslich ist. Jenes ist das Bromhydrat eines zurückgebildeten, dieses dagegen dasjenige eines dibromsubstituirtten Triacetonamins.

Dibromtriacetonaminbromhydrat ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, doch kann man es in kleinen Portionen aus viel kochender Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) in kleinen sechsseitigen Täfelchen, die sich bei ca. 203° zersetzen, krystallisirt erhalten. Es dissociirt schon in schwach saurer Lösung.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOBr}_2, \text{HBr}$. Ber. C 27.41, H 4.06, N 3.56, Br 60.91.

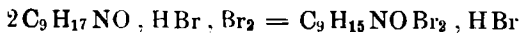
Ref. » 28.04, » 4.80, » 3.59, » 60.56.

Die Reaction hat also beim Erhitzen des Perbromids insofern einen unerwarteten Verlauf genommen, als man hätte erwarten sollen, dass nach der Gleichung



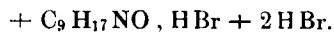
ein Monobromtriacetonaminbromhydrat entstehen würde.

In Wirklichkeit aber diente das Brom der einen Hälfte des Perbromids dazu, um die andere Hälfte zweifach zu bromiren, sodass bromwasserstoffsäures Triacetonamin zurückgewonnen wurde. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Perbromid

bromwasserstoffsäures
Dibromtriacetonamin



bromwasserstoffsäures Triacetonamin.

In einer Ausbeute von etwa 90 pCt. der Theorie erhält man das Salz direct, wenn man in die auf 80—90° erwärmte, stark bromwasserstoffsäure Lösung von einem Molekül Triacetonamin zwei

Moleküle (gleich 4 Atome) Brom, durch Bromkaliumlösung verdünnt, einlaufen lässt. Das ausfallende Bromhydrat bildet dann ein weisses sandiges Pulver, welches zu weiteren Versuchen nur noch mit Alkohol und Aether gewaschen wird.

Auch bei dieser Anordnung des Versuchs entsteht kein Monobromid, selbst wenn nur halb so viel Brom angewendet wird. Es scheint demnach der symmetrische Bau des Triacetonamins dem gleichzeitigen Eintritt von zwei Atomen Brom günstig zu sein. Ferner konnte constatirt werden, dass die Existenz des Dibromtriacetonamins nur durch die dem Triacetonamin eigene, vollständige Besetzung der α -Kohlenstoffatome durch vier Methylgruppen bedingt ist, denn das nur drei Methylgruppen enthaltende homologe Vinyldiacetonaminbromhydrat lieferte zwar ein Perbromid, doch keine Bromsubstitutionsproducte.

Wenn man bei der zuletzt beschriebenen Darstellung von bromwasserstoffsauerm Dibromtriacetonamin nur mit schwach saurer Lösung arbeitet, so fällt neben dem Salz ein öliges, in der Kälte erstarrender Körper nieder. Vermöge seiner Leichtlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln lässt er sich leicht von dem Hauptproduct trennen. Mehrfach aus Aether umkrystallisirt, bildet er grosse, rautenförmige und sechsseitige, gelbgrüne Tafeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 72° schmelzen. Der Analyse nach enthalten dieselben 3 Atome Brom, doch weichen die gefundenen Zahlen nicht unbedeutend von den für ein Tribromtriacetonamin sich berechnenden ab. Gefunden wurde:

C 29.5, 30.0, H 3.29, 3.49, Br 61.96, 62.07.

Tribromtriacetonamin verlangt:

C 27.55, H 3.57, Br 61.22.

Von einer eingehenderen Untersuchung dieses Körpers musste vorläufig wegen Mangels an Material Abstand genommen werden.

Dibromtriacetonaminbase.

Die freie Base scheidet sich beim Verreiben des bromwasserstoffsaueren Salzes mit Sodalösung als kreibiges Pulver ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, etwas löslich in Aether und Alkohol, leichter in Chloroform. Am besten krystallisirt man sie aus heissem Benzol um (Löslichkeit ca. 1:10), woraus sie in feinen, atlasglänzenden Nadelchen anschießt. Sie zersetzt sich zwischen 140 und 150° . Dibromtriacetonamin ist eine äusserst schwache Base.

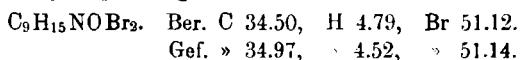
$C_9H_{15}NOBr_2$. Ber. Br 51.1. Gef. Br 50.7.

Durch Kochen mit Wasser konnten sowohl aus der Base, wie auch aus ihrem Bromhydrat zwei neue Körper, ein bromhaltiger und ein bromfreier, gewonnen werden. Ersterer geht, wenn die bromirte Base einer raschen Wasserdampfdestillation unterworfen wird, mit

den Wasserdämpfen als gelbgrünes, häufig in der Vorlage erstarrendes Oel über, unlöslich in Wasser, und von stechendem, campherartigem Geruche, während der grösste Theil des zurückbleibenden Dibromtriacetonamins verharzt. Zur Reindarstellung wurde der Körper auf Thon von anhängendem Oel gut abgepresst und mehrfach aus Petroläther umkrystallisirt. Er bildet blass smaragdgrüne, gut ausgebildete Prismen, die bei $60 - 61^{\circ}$ schmelzen und nach der Analyse ein

isomeres Dibromtriacetonamin

sind. Die Analyse gab folgende Werthe:



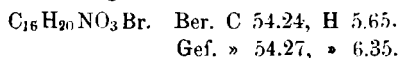
Die Substanz ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In starker Bromwasserstoffsäure löst sie sich und wird daraus durch kohlen saure Alkalien wieder abgeschieden. Sie findet sich auch in kleiner Menge in den von der Darstellung des Dibromtriacetonamins herrührenden Mutterlaugen vor, aus denen sie durch Sodalösung und Ausschütteln mit Petroläther isolirt werden kann.

Wird dagegen Dibromtriacetonamin erst längere Zeit ($\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) mit Wasser gekocht und dann der Wasserdampfdestillation ausgesetzt, so enthält das überdestillirte Wasser eine durch Kalilauge leicht abscheidbare Base. Dieselbe enthält kein Brom mehr, bildet ein bei etwa 170° siedendes Oel, das leicht verharzt, und besitzt einen erfrischenden mentholartigen Geruch. Da die erhaltene Menge nur zur Analyse reichte (gef. C 69.5, H 11.1, N 9.08), so musste auf weitere Versuche mit dieser Base verzichtet werden.

Benzoyloxybromtriacetonamin

wurde erhalten durch Digeriren von Dibromtriacetonamin mit benzoösau rem Silber in Chloroformlösung. Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, leichter in Alkohol, Aether, Aceton, und fällt aus ätherischer Lösung beim Versetzen mit Petroläther in feinen bromhaltigen Nadelchen aus, die bei 114° schmelzen.

Der Analyse nach ist bei der Reaction nur ein Brom gegen den Rest der Benzoösäure ausgetauscht worden.



Iminotriacetonamin.

Wenn man 1 Theil bromwasserstoffsäures Dibromtriacetonamin mit 10 Theilen concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte stehen lässt, so geht das schwer lösliche Salz bald vollständig in Lösung.

Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kali scheidet sich eine Base als Brei feiner Nadelchen ab. Die Base ist bromfrei, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether und Benzol weniger und krystallisiert aus letzterem in feinen Prismen, die bei 180—181° schmelzen. Lässt man sie an feuchter Luft liegen, so verbindet sie sich allmählich mit einem Mol. Krystallwasser (analysirt). Auch aus Wasser erhält man sie krystallwasserhaltig in hübschen rechteckigen Tafeln mit abgestumpften Ecken, deren Wasser bei 100° entweicht. Die wasserfreie Base sublimirt prächtig in Nadeln, sie bläut Lakmus und ist giftig. Ihre Analysen stimmen auf die Formel $C_9H_{16}N_2O$.

Ber. C 64.18, H 9.58, N 16.66.
Gef. » 64.28, 63.73, 64.26, » 9.81, 9.75, 9.78, • 16.74.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode ergab die einfache Molekulargrösse der Base.

0.2784 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 25.28 g Benzol um 0.154°.

Ber. M 165. Gef. M 191.

Die Base besitzt also die einfache Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2O$, und bezeichne ich sie als Iminotriacetamin. Sie ist entstanden durch Ersatz der beiden Bromatome im Dibromtriacetamin durch die Iminogruppe.

Iminotriacetamin bildet mit wässrigen Säuren nur Salze, in denen auf ein Aequivalent Base ein Aequivalent einer einbasischen Säure kommt. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

Das Chlorhydrat und das in Spiessen und Sternen krystallisirende Bromhydrat sind sehr wasserlöslich.

Charakteristisch ist das Jodhydrat. Es krystallisiert aus heissem Wasser (Löslichkeit etwa 1 : 2) in Nadeln und Prismen.

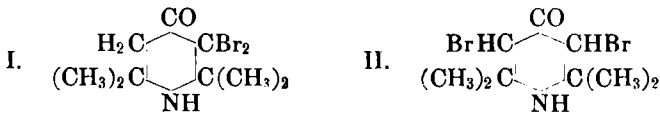
$C_9H_{16}N_2O, HJ$. Ber. J 42.91. Gef. J 42.95.

Auch das Chloroplatinat ist leicht löslich in Wasser (ca. 1 : 2). Es bildet kleine, zugespitzte, orangefarbene Prismen. Beim Kochen wird leicht Platinsalmiak in kleinen Mengen abgespalten.

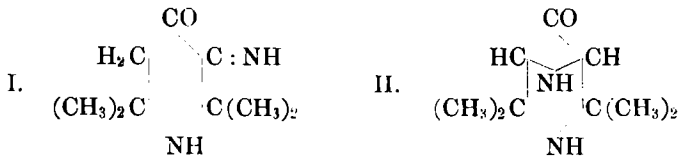
$[C_9H_{16}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.34. Gef. Pt 26.69.

Was nun die Constitutionsformel des Dibromtriacetamins anbetrifft, so kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass bei der Bromirung kein Brom an den Stickstoff getreten ist, denn dann würde die Base kein Bromhydrat bilden. Die beiden Bromatome sitzen also am Kohlenstoff. Selbstverständlich sind sie nun dort eingetreten, wo das Triacetamin seine beweglichsten Wasserstoffatome hat, nämlich in die der Carbonylgruppe benachbarten CH_2 -Gruppen. Es bleibt somit nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten: Entweder haben die Bromatome zwei Wasserstoffe derselben Methylengruppe substituirt,

oder sie haben sich auf beide Methylengruppen vertheilt. Folgende Formeln geben ein klares Bild der beiden denkbaren Fälle:



Ersetzen wir jetzt beide Bromatome durch NH, so haben wir für Iminotriacetamin die Auswahl zwischen folgenden beiden Formeln:



Besitzt die Base die Formel I, so müsste sie sich leicht in NH_3 und Ketotriacetamin spalten lassen, besitzt sie die Formel II, so ist sie das Derivat einer eigenartigen Combination eines Piperidinringes mit einem Piperazinring. Welche von beiden Formeln die richtige ist, lässt sich jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die weitere Untersuchung des Iminotriacetamins habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Rossbach aufgenommen, und hoffen wir, nächstens darüber ausführlich berichten zu können.

Basel, Universitätslaboratorium.

131. Edmund O. von Lippmann: Ueber eine harzartige Substanz aus Rübensaft.

(Eingegangen am 2. April.)

In der »Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen« (Bd. 20, 248) haben Andrlík und Votoček kürzlich eine, in den Rüben und den Producten der Rübenzuckerfabrication vorkommende, den Harzsäuren verwandte »Rübenharzsäure« beschrieben, die in dünnen farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und vom Schmp. 300° krystallisirt, sublimirbar ist, Rechtsdrehung zeigt ($\alpha_D^{20} = +74.4^\circ$), sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig löst, dem schmelzenden Alkali widersteht und eine grosse Reihe zumeist saurer Salze bildet.

Einer, mit diesem Körper nicht identischen, jedenfalls aber ihm analogen Substanz, bin ich im Jahre 1880 begegnet, und gestatte mir die Ergebnisse der damaligen Untersuchung, die aus Mangel an Material unvollständig blieb, in Kürze mitzutheilen. Gegen Ende der