

Wir beabsichtigten, aus diesem Ester den Diäthylester der Brom-
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$
tetramethylbernsteinsäure, $\text{CH}_3 - \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$, herzustellen, um wo-
möglich durch Condensiren desselben mit Malonsäure-Diäthylester die
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$
Homocamphoronsäure, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$, zu gewinnen.
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$

Zu 8 g Phosphortribromid, welches auf -10 bis -15° abgekühlt war, wurden 10.7 g des Esters allmählich zugegeben. Nach zwei bis drei Stunden wurde auf zerstoßenes Eis gegossen und mit Aether aufgenommen; der Rückstand der Aetherlösung wurde im Vacuumexsiccator getrocknet. Statt des erwarteten Bromesters war aber der Aethyl-

ester der Trimethylparaconsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$, entstan-
 $\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$

den, welcher auch durch Erhitzen von Trimethylparaconsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff auf 100° in zugeschmolzenem Rohre bereitet wurde. Auf letztere Weise hergestellt, wurde der Ester fest und schmolz bei 34.5° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 59.23, 59.81, » 8.24, 8.03.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Terre Haute, Indiana, U. S. A., 23. Juni 1902.

496. Alfred Einhorn und August Prettner:

Zur Kenntniss des Triäthyltrimethylentriamins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

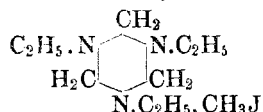
(Eingegangen am 1. August 1902.)

Das Triäthyltrimethylentriamin liefert mit einem Molekül Jodwasserstoffsäure ein Salz $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}$ vom Schmp. 121° , aus dem sich mit Alkalien die Base wieder abscheiden lässt. Erhitzt man dieses Salz, so geht es in eine isomere Verbindung vom Schmp. 199° über, welche sich in besserer Ausbeute aus dem Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins darstellen lässt und überraschender Weise das Verhalten eines quaternären Ammoniumjodids zeigt. Giebt man nämlich Pottasche zu der wässrigen Lösung der Verbindung, so fällt Letztere unverändert aus, und es gelingt sogar, sie mit Kalilauge abzuscheiden,

wenn man für gute Kühlung sorgt; ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel liefert sie jedoch mit ätzenden Alkalien ebenfalls Triäthyltrimethylentriamin.

In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit des Triäthyltrimethylentriamins erscheint es uns verfrüht, aus unseren Beobachtungen schon jetzt naheliegende Schlussfolgerungen zu ziehen ¹⁾. Wir verschieben die Discussion über die Constitution der vorliegenden Verbindungen daher lieber bis zum Abschluss unserer Versuche und möchten uns durch diese kurze Mittheilung nur das Recht wahren, dieselben in dieser und anderen Reihen ungestört weiter zu führen.

Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins,



Dasselbe fällt auf Zusatz von Jodmethyl zur ätherischen Lösung der Base aus. Zur Reinigung löst man es in Chloroform und giebt Essigester hinzu, wobei es als weisser Niederschlag vom Schmp. 97—98° erhalten wird.

0.2151 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.1505 g H₂O. — 0.2294 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₀H₂₄N₃J. Ber. C 38.33, H 7.66, N 13.41.
Gef. » 37.72, » 7.77, » 12.86.

Jodwasserstoffsäures Triäthyltrimethylentriamin
vom Schmp. 121°, C₉H₂₂N₃J.

Setzt man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von Triäthyltrimethylentriamin wässrige Jodwasserstoffsäure, so fällt das Salz aus. Er krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 121°, die in Wasser leicht löslich sind und auf Zusatz von kohlensaurem Kalium oder Alkalilauge die Base wieder abscheiden.

0.1210 g Sbst.: 0.1587 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.0541 g Sbst.: 7.1 ccm N (15°, 713 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.0835 g AgJ. — 0.2975 g Sbst.: 0.2355 g AgJ*).

C₉H₂₂N₃J. Ber. C 36.12, H 7.35, N 14.04, J 42.47.
Gef. » 35.76, » 7.56, » 14.40, » 42.65, 42.75*).

Erhitzt man das Salz circa ¾ Stunden auf 80—90° und löst die Schmelze in heissem absolutem Alkohol auf, so krystallisirt in geringen Mengen ein isomeres, jodwasserstoffsäures Salz in zu warzen-

¹⁾ Vergl. A. Werner, Ann. d. Chem. 322, 261 [1902].

förmigen Aggregaten vereinten Nadelchen vom Schmp. 199⁰ aus. In besserer Ausbeute erhält man dasselbe aus dem Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins, welches in Lösungen sehr zersetzlich ist.

Lässt man die methylalkoholische Lösung des Jodmethylats freiwillig verdunsten, so erhält man ein schmieriges Product, das geringe Mengen des reinen jodwasserstoffsäuren Triäthyltrimethylentriamins vom Schmp. 121⁰ liefert. Auf dieses beziehen sich die oben angegebenen Analysen, mit Ausnahme der mit *) bezeichneten Jodbestimmung, welche mit einem aus Triäthyltrimethylentriamin und Jodwasserstoffsäure erhaltenen Product ausgeführt wurde.

Jodwasserstoffsäures Triäthyltrimethylentriamin
vom Schmp. 199⁰, C₉H₂₂N₃J.

Kocht man hingegen das Jodmethylat in Spritlösung etwa 10 Min., so entweicht, wie schon durch den Geruch wahrnehmbar ist, Aethylamin, und man erhält beim Erkalten in mindestens 25-procentiger Ausbeute das jodwasserstoffsäure Salz des Triäthyltrimethylentriamins vom Schmp. 199⁰.

0.1599 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 17.4 ccm N (17⁰, 710.5 mm). — 0.2398 g Sbst.: 0.1912 g AgJ.

C₉H₂₂N₃J. Ber. C 36.12, H 7.35, N 14.04, J 42.47.

Gef. » 36.21, » 6.94, » 14.05, » 43.07.

Das vorliegende Salz verhält sich wie ein quaternäres Ammoniumjodid und fällt auf Zusatz von kohlen-säurem Kalkum aus seiner wässrigen Lösung unverändert aus, ja es gelingt sogar bei guter Kühlung und schnellem Arbeiten, geringe Mengen der Verbindung mit concentrirter Kalilauge abzuscheiden, trotzdem sie gegen Alkalilauge sehr empfindlich ist und durch dieselbe ohne Anwendung von Vorsichtsmaassregeln wieder in die ursprüngliche Base, das Triäthyltrimethylentriamin, übergeführt wird.

Das Salz vom Schmp. 199⁰ geht mit Silberoxyd in eine ölige Base über, welche mit Jodwasserstoff wenigstens theilweise wieder in das Salz vom Schmp. 199⁰ verwandelt werden kann.