

675. James F. Norris: Ueber die Einwirkung von Brom auf Trimethylamin.

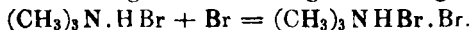
(Eingegangen am 27. October 1905; mitgeteilt in der Sitzung am 13. November von Hrn. L. Spiegel.)

In einer von Remsen und Norris¹⁾ vor einiger Zeit veröffentlichten Mittheilung über die Einwirkung der Halogene auf Amine der Fettreihe ist gezeigt worden, dass die Reaction zwischen Jod und Trimethylamin zu einer Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{NJ}_2$ führt. Der bei der Einwirkung von Brom auf das gleiche Amin entstehenden Substanz gaben die Genannten die analoge Formel $(\text{CH}_3)_3\text{NBr}_2$; bei einer späteren Untersuchung des Bromderivats wies Norris²⁾ jedoch nach, dass die Zusammensetzung des Products durch das Symbol $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr} \cdot \text{Br}$ wiederzugeben ist.

Nun haben aber Hantzsch und Graf³⁾ vor kurzem eine Mittheilung publicirt, in der sie der Meinung Ausdruck geben, die von Remsen und Norris dargestellte Verbindung habe die ihr zuerst zugeschriebene Zusammensetzung. Hierdurch wurde es nothwendig, die früheren Versuche zu wiederholen und die Thatsachen auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen, welche seinerzeit die Auffassung stützten, dass in der fraglichen Substanz ein Perhaloïd und nicht ein directes Bromadditionsproduct gewonnen worden war. Die inzwischen ausgeführte Wiederholung der Arbeit hat die erwünschte Aufklärung darüber gebracht, wie Hantzsch und Graf einerseits und ich andererseits zu verschiedenen Schlüssen bezüglich der Constitution gelangt sind. Die von Hantzsch und Graf beschriebene Substanz wurde unter genauem Innehalten der von ihnen mitgetheilten experimentellen Bedingungen dargestellt und erwies sich sowohl in den chemischen wie in den physikalischen Eigenschaften als völlig verschieden von dem von Remsen und Norris gewonnenen Präparat. Ferner habe ich bei einer Wiederaufnahme unserer gemeinschaftlichen Versuche gefunden, dass, wenn die Reaction zwischen dem Amin und Brom sich, wie seinerzeit angegeben, vollzieht, man auch die schon von uns beschriebene Substanz wieder erhält.

Die Gründe, welche sich zu Gunsten der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr} \cdot \text{Br}$ für die von Remsen und Norris dargestellte Verbindung anführen lassen, sind die folgenden:

I. Die Substanz entsteht, wie neuerdings festgestellt wurde, auch bei der Einwirkung von Brom auf Trimethylamin-bromhydrat, wobei augenscheinlich folgende Umsetzung vor sich geht:

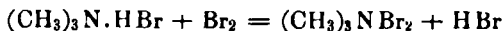


¹⁾ Amer. chem. Journ. 18, 90.

²⁾ Amer. chem. Journ. 20, 51.

³⁾ Diese Berichte 38, 2154 [1905].

II. Da es möglich erschien, dass diese Reaction zwischen dem Salz und dem Halogen sich auch im Sinne des folgenden Schemas abspielen:



und so zu einem Bromadditionsproducte führen könnte, wurde sorgfältig geprüft, ob sich während der Untersuchung Bromwasserstoff abspaltete. Das Ergebniss war jedoch ein negatives, und dementsprechend ist die Einwirkung des Halogens auf das Salz lediglich ein additioneller Vorgang.

III. Hieraus war des weiteren zu schliessen, dass die zur Bildung der Substanz $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr} \cdot \text{Br}$ aus Trimethylamin und Brom erforderliche Bromwasserstoffsäure in einer secundären Reaction entstand, bei welcher ein Theil des Amins vom Halogen unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt wird. In der That liess sich zeigen, dass dies der Fall war.

IV. Die Analyse zeigte, dass die Substanz eine Gesamtmenge Brom enthielt, die der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr} \cdot \text{Br}$ entsprach. Bei der Behandlung mit Wasser und Jodkalium wurde genau die Hälfte des vorhandenen Broms in Freiheit gesetzt.

Nach dem Erscheinen der Abhandlung von Hantzsch und Graf habe ich mich nochmals mit der Einwirkung des Broms auf Trimethylamin beschäftigt. Das verwendete Halogen wurde durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und darauf folgende Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure von Bromwasserstoff befreit. Wurde nunmehr trocknes Trimethylamin durch das so gereinigte Brom unter Kühlung mit Eiswasser durchgeleitet, so entstand zunächst ein Niederschlag, der aber von im Ueberschuss vorhandenem Brom bald aufgelöst wurde. Dieser Ueberschuss liess sich auf zwei Wegen entfernen: erstens durch Vermindern des Druckes bei Zimmertemperatur und zweitens durch Erhitzen im Dampfbade. In beiden Fällen erwies sich das gewonnene Product identisch mit der von Remsen und mir beschriebenen Substanz. Es krystallisirt gut aus einem Gemisch von Alkohol und Aether; aus Eisessig und Aether erhält man es in flachen, orange-farbenen Nadeln. In Tetrachlorkohlenstoff und Aether ist die Verbindung unlöslich, in Chloroform löst sie sich wenig, in Alkohol und Eisessig dagegen reichlich. Sie schmilzt bei $117-119^\circ$, während das Dibromid von Hantzsch und Graf sich bei $85-86^\circ$ verflüssigt. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Körpers $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr} \cdot \text{Br}$ gegen Wasser: In Berührung mit diesem wandeln sich die Krystalle sofort in ein schweres, rothes Oel um, welches unter Entwicklung von Brom langsam in Lösung geht.

Die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{NHBr}\cdot\text{Br}$ lässt sich auch durch Behandeln von Trimethylaminbromhydrat mit Brom darstellen, und zwar verfährt man hierbei zweckmässig wie folgt: Bringt man 4 g Bromhydrat mit 3 g Brom zusammen, so vollzieht sich die Vereinigung der beiden Stoffe unter Entwicklung von Wärme. Erhitzt man das Gemisch dann gelinde, bis es flüssig geworden ist, so krystallisiert beim Erkalten das Additionsproduct aus. Durch Lösen in Eisessig und Zufügen von Aether kann es leicht in völlig reinen Krystallen erhalten werden.

Bringt man das freie Amin und Brom unter den von Hantzsch und Graf mitgetheilten Bedingungen in Reaction, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der völlig andere Eigenschaften als das soeben beschriebene Präparat besitzt. Besonders hervorzuheben ist, dass Wasser den Niederschlag nur langsam angreift und ihn nicht in das für die andere Verbindung so charakteristische Oel verwandelt.

Die abweichenden Ergebnisse, die Hantzsch und Graf bezw. Norris bei Ausführung der gleichen Reaction erzielten, sind mithin lediglich der Verschiedenheit der beiderseitigen Versuchsbedingungen zuzuschreiben. Augenscheinlich ist die Verbindung von Hantzsch und Graf das primäre Product der Reaction, das aber leicht in die von Remsen und mir beschriebene Substanz übergeht.

Im Zusammenhang hiermit dürfte der Hinweis nicht ohne Interesse sein, dass es Jackson und Clarke¹⁾ bei ihren sehr sorgfältigen Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf *p*-Bromdimethylanilin nicht gelang, ein Additionsproduct der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Br}_2$ zu erhalten; bei allen ihren Versuchen entstanden lediglich Substitutionsproducte oder Perhaloide. Hantzsch und Graf dagegen, die sich gleichzeitig mit den Genannten mit dieser Reaction beschäftigten, hatten dagegen keine Schwierigkeiten bei der Isolirung von Additionsproducten, während sie auch nicht eine der von Jackson und Clarke aufgefundenen Substanzen erwähnen.

Simmons College, Boston (Mass.), 14. October 1905.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 34, 261.