

Horst Böhme, Manfred Hilp, Lothar Koch und Eckehardt Ritter

Über α -halogenierte Amine, XXXI¹⁾

Notiz über Trialkyl-halogenmethyl-ammoniumhalogenide und ihre thermische Spaltung

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 18. Februar 1971)

Methylenchlorid und Trimethylamin reagieren bei Raumtemperatur unter Bildung von Trimethyl-chlormethyl-ammoniumchlorid (**1a**)²⁾. Erhitzt man dieses hygroskopische Salz, so beobachtet man oberhalb 140° Zersetzung, und es entsteht unter Abspaltung von Methylenchlorid Dimethyl-chlormethyl-amin (**4a**). Trimethyl-brommethyl-ammoniumbromid (**1b**)³⁾ reagiert analog zu Dimethyl-brommethyl-amin (**4b**).

Allgemeiner anwendbar dürfte die neue Gewinnungsmethode aber nicht sein, weil die Carbinoniumhalogenide **4** bei den erforderlichen Temperaturen meist nicht beständig sind. Die durch Umsetzung von Triäthylamin, *N*-Methyl-piperidin oder *N*-Methyl-pyrrolidin mit Methylenchlorid bzw. Methylenbromid zugänglichen Salze **5a**^{4,5)}, **6a**⁴⁾, **6b**⁶⁾, **7a**⁴⁾ und **7b**⁷⁾ waren jedenfalls nicht durch Erhitzen in die entsprechenden α -halogenierten Amine zu überführen.

Monoquartäre Salze von Aminalen oder Dialkylaminoäthern werden schon bei relativ niedrigen Temperaturen unter Bildung von Carbinoniumhalogeniden gespalten⁸⁾. Aus Bis-dimethylamino-methan und Methylenbromid entstehendes Dimethyl-brommethyl-dimethylaminomethyl-ammoniumbromid (**2b**) zerfällt deshalb bei Raumtemperatur in zwei Molekeln Dimethyl-brommethyl-amin (**4b**). Methylenchlorid reagiert analog, allerdings ungleich langsamer. Auch aus einem Gemisch von Butyl- $[\alpha$ -dimethylamino-benzyl]-äther⁹⁾ und Methylenbromid schied sich nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur an Stelle des primär entstandenen Brommethyl-ammoniumsalzes **3b** dessen Zerfallsprodukt Dimethyl-brommethyl-amin (**4b**) ab.

1) XXX. Mittel.: H. Böhme und G. Auterhoff, Chem. Ber. 104, 2013 (1971), vorstehend.

2) H. Böhme und E. Boll, Chem. Ber. 90, 2013 (1957).

3) E. Schmidt und F. M. Litterscheid, Liebigs Ann. Chem. 337, 37 (1904).

4) Dissertation M. Hilp, Univ. Marburg/Lahn 1969.

5) Chlormethyl-triäthyl-ammoniumchlorid (**5a**) haben kürzlich auch D. A. Wright und C. A. Wulff, J. org. Chemistry 35, 4252 (1970), beschrieben, deren Annahme, damit erstmals ein Reaktionsprodukt zwischen Methylenchlorid und einem tertiären Amin isoliert zu haben, nicht zutrifft. Vgl. I. c. 2).

6) H. Böhme und N. Kreuzkamp, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, 36 (1953).

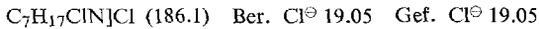
7) G. Wittig und W. Tochtermann, Chem. Ber. 94, 1692 (1961).

8) H. Böhme und M. Hauke, Liebigs Ann. Chem. 705, 147 (1967); H. Böhme und W. Höver Chem. Ber. 103, 3918 (1970).

9) A. T. Stewart jr. und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 77, 1098 (1955).

c) 10.4 g *Butyl-[\alpha-dimethylamino-benzyl]-äther*⁹⁾ und 10 g *Methylenbromid* wurden 3 Monate lang unter Lichtschutz bei Raumtemp. aufbewahrt und die ausgeschiedenen Kristalle wie vorstehend abgetrennt. Ausb. 2.1 g (31%) **4b**, gef. Br 57.14, CH₂O 21.18.

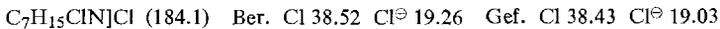
Chlormethyl-triäthyl-ammoniumchlorid (5a): 40.4 g über Calciumhydrid destilliertes *Triäthylamin* und 159 g über Phosphor(V)-oxid destilliertes *Methylenchlorid* blieben 10 Wochen im verschlossenen Gefäß bei Raumtemp. stehen. Anschließend wurden 100 ccm Äther zugefügt, worauf sich 17.4 g (23%) farblose, hygroskopische Nadeln abschieden, die mit Äther gewaschen wurden.



124.2 mg Substanz wurden in wäbr. Lösung über stark basischen Anionenaustauscher (Merck III) gegeben und im Eluat Hydroxyl-Ionen titriert. Gef. 6.65 ccm 0.1 n HCl (Methylrot), ber. 6.67 ccm.

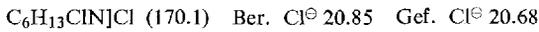
Analog wurden gewonnen:

N-Methyl-N-chlormethyl-piperidiniumchlorid (6a), Ausb. 12% nach 6täg. Stehenlassen bei Raumtemp. Nach Waschen mit Äther farblose, hygroskopische Kristalle.



48.18 mg Substanz (über stark basischen Anionenaustauscher): Gef. 2.56 ccm 0.1 n HCl (Methylrot), ber. 2.62 ccm.

N-Methyl-N-chlormethyl-pyrrolidiniumchlorid (7a), Ausb. 42% nach 5täg. Stehenlassen bei Raumtemp. Farblose, hygroskopische Nadeln (aus Acetonitril/Tetrahydrofuran).



166.1 mg Substanz (über stark basischen Anionenaustauscher): Gef. 9.76 ccm 0.1 n HCl (Methylrot), ber. 9.77 ccm.

[54/71]