

Dibromamin: Alkylderivate

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 14. August 1973)

Dibromamine: Alkyl Derivatives

The N,N-dibrominated amines easily can be prepared by reaction of the corresponding amines with heterocyclic N-bromo imides. Some properties and reactions are given. As just reported they show a thermal instability. Only three compounds could be prepared in pure crystalline state: CH_3NBr_2 (until now just known as a solution), $\text{Br}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBr}_2$ and $(\text{CH}_3)_3\text{CNBr}_2$. The last one shows a superior stability and was investigated more exactly.

According to:



for the first time a crystalline N-monobromomonoalkylamine was prepared. Comparison with the acyl derivatives of dibromoamine shows a partly differing behaviour of the alkyl derivatives, which is explained by differences in the polarisation of the N—Br bonding.

In der Literatur ist über die Darstellung und die Reaktionen einiger N-Dibromderivate von aliphatischen Aminen (Methyl-^{1, 2, 3}, Äthyl-^{1, 4, 5}, Amyl-⁴, Isoamyl-⁵, Heptyl-⁵, Octyl-⁵, Menthyl-⁵ und Benzylamin^{5, 6} bereits berichtet worden.

Die als rotbraune Öle beschriebenen Verbindungen wurden nicht rein erhalten und erwiesen sich als sehr unbeständig⁴. Die bisher bekannten physikalischen Daten beschränken sich auf das UV- und IR-Spektrum des niedersten Homologen, CH_3NBr_2 ³.

Zur Darstellung wurden die entsprechenden Amine oder Aminealsalze mit wäßr. Hypobromitlösung¹, Monobromacetamid⁴ oder Brom^{2, 6} umgesetzt. Die Spaltung von trimethylsilyl-substituierten Aminen mit Brom⁷ wurde nur zur Darstellung eines N-Monobromdialkylamins angewandt, dürfte aber in Analogie zu den entsprechenden Chlorverbindungen auch zur Synthese von N,N-Dibromaminen geeignet sein.

Da, wie in einer früheren Arbeit⁸ gezeigt werden konnte, die N,N-Dibromderivate von Amiden sehr einfach durch Bromierung mit Di-

bromisocyanursäure (*DBI*) dargestellt werden können, lag es nahe, diese Synthesemethode auch für *N,N*-Dibromamine, vor allem in Hinblick auf die Darstellung reiner kristallisierter Produkte anzuwenden.

Darstellung: Die Darstellung der *N,N*-Dibromamine wurde wie bei den *N,N*-Dibromamiden in aprotischen Lösungsmitteln⁹ durchgeführt, mit dem Unterschied, daß neben *DBI* auch schwächere Bromierungsmittel wie 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (Dibromantin) und *N*-Bromsuccinimid (*NBS*) eingesetzt werden konnten.

Auf Grund eines qualitativen Vergleichs verschiedener O—Br- und N—Br-Verbindungen⁸ hinsichtlich ihrer Fähigkeit, den Wasserstoff von OH- und NH-Gruppen durch Brom zu ersetzen, ergibt sich eine Reihung, derzufolge nur eine begrenzte Anzahl dieser Verbindungen in Frage sind, die Amidwasserstoffe gegen Brom auszutauschen, während zur Darstellung der am Ende dieser Reihe stehenden *N,N*-Dibromamine alle linksstehenden und daher stärker bromierend wirkenden O—Br- und N—Br-Verbindungen geeignet sind.

In reinem kristallisiertem Zustand wurden nach dieser Methode erhaltend die Verbindungen CH_3NBr_2 (Schmp. 10—11 °C), $\text{Br}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NBr}_2$ (Schmp. 50 °C) und $(\text{CH}_3)_3\text{CNBr}_2$ (Schmp. 30—31 °C), während die *N,N*-Dibromderivate von *n*-Butyl-*, Isopropyl-, Cyclohexyl-, Dodecyl-*, tert.-Octyl- und Benzylamin* sowie das Tetra-bromderivat von 1,6-Diaminohexan* nur als z. T. sehr unbeständige, rotbraun gefärbte Öle erhalten wurden, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Ausbeuten lagen durchgehend über 90%. Die Identität der mit * bezeichneten Verbindungen konnte durch Überführung in die Nitrile sichergestellt werden⁹.

Die Substitution der Amin-Wasserstoffe durch Brom mit Hilfe der erwähnten Bromierungsmittel scheint, zum Unterschied von den Amidwasserstoffen⁸, ohne Einschränkung zu gelingen, dürfte jedoch nach demselben Reaktionsmechanismus verlaufen.

Aromatische Amine, wie z. B. Anilin, reagieren zwar auch, es konnten jedoch wegen Zersetzungsreaktionen keine definierten Verbindungen isoliert werden.

Eigenschaften: Alle dargestellten *N,N*-Dibromamine weisen, wie die *N,N*-Dibromamide, im sichtbaren Bereich ein Absorptionsmaximum bei 380—390 nm auf, das, wie bereits vorgeschlagen⁸, der NBr_2 -Gruppe zuzuordnen ist und die orange bis braunrote Farbe bewirkt. Dieser Befund kann zusammen mit dem im Massenspektrum auftretenden Bruchstück NBr_2^+ als Strukturbeweis angesehen werden.

Gegenüber den geruchlosen *N,N*-Dibromamiden⁸ besitzen die niedermolekularen *N,N*-Dibromamine eine höhere Flüchtigkeit und einen (vor allem im nicht reinen Zustand) unangenehmen, stechenden Geruch.

Im Vergleich zu den *N,N*-Dibromamiden sind die *N,N*-Dibromamine

gegen Solvolyse durch protonaktive Substanzen weitaus beständiger, was sich in ihrer geringen Feuchtigkeitsempfindlichkeit äußert.

Auch gegenüber Alkoholen sind die N,N-Dibromamine stabiler. So zeigen Lösungen in Methylalkohol bei Aufbewahrung unter Lichtausschluß und bei Zimmertemp. keine Zersetzung. Lösungen in Äthylalkohol sind weniger beständig und entfärben sich unter denselben Bedingungen allmählich. N,N-Dibromamide hingegen reagieren bereits mit Methylalkohol augenblicklich unter Freisetzung des schleimhautreizenden Methylhypobromits.

Oxydierend wirken die N,N-Dibromamine, wie auch alle anderen N-Bromverbindungen gegenüber angesäuerter KJ-Lösung (Jodausscheidung) und wäßrigem NH_3 (N_2 -Entwicklung).

N_2 -Entwicklung wurde auch bei der Reaktion mit Hydroxylamin⁵ beobachtet. Als weitere Reaktionsprodukte wurden Alkylbromide, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Diazoverbindungen gefunden⁵.

Mit metallischem Kalium in Benzol findet überraschenderweise, auch in der Siedehitze, keine Reaktion statt.

Die thermische Beständigkeit ist weitaus geringer als bei den N,N-Dibromamiden⁸ beobachtet wurde. Vor allem die nicht kristallin erhaltenen N-Dibromamine sind im lösungsmittelfreien Zustand sehr labil und zersetzen sich bereits bei 0 °C mehr oder weniger schnell.

Der Verlauf der Zersetzung und die Zersetzungsprodukte bieten hierbei kein einheitliches Bild. So erfolgte die Zersetzung der N,N-Dibromderivate von Isopropyl-, Cyclohexyl- und tert.-Octylamin bei Zimmertemp. (mitunter auch bei 0 °C), zum Teil unter spontanem, explosionsartigem Verpuffen, bei den anderen untersuchten Verbindungen hingegen war die Reaktion nur mit einem schwachen Gasen verbunden.

Als Zersetzungsprodukt wurde z. B. bei N,N-Dibrom-n-butylamin ein in CCl_4 unlösliches braunes Öl gefunden, während N,N-Dibrom-tert.-octylamin (bei 0 °C) einen schwach gefärbten Kristallbrei bildet, der aus tert.-Octylammoniumbromid und mindestens 2 bromhaltigen Kohlenwasserstoffen bestand. Aus dem Zersetzungsprodukt des N-Dibrombenzylamins, eines bei 0 °C leicht erstarrenden Öls, konnte durch Lösen in heißem 1,2-Dichloräthan und anschließende Kristallisation eine orangerot gefärbte, bei ~140 °C schmelzende Substanz isoliert werden, die bereits von *Wallach*⁶ beobachtet und als die Additionsverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{Br}_2$ interpretiert wurde. Da das IR-Spektrum dieser (nicht analysenrein zu erhaltenden) Substanz keine N—H-Banden zeigt, trifft dieser Befund jedenfalls nicht zu.

Auch die kristallin erhaltenen N,N-Dibromamine sind bei Zimmertemperatur nicht beständig. Am stabilsten erwies sich N,N-Dibrom-tert.-butylamin, das im Eisschrank bei 0 °C unbegrenzt haltbar ist, während N,N-Dibrommethylamin und N,N,N',N'-Tetrabromäthylendiamin erst

bei noch tieferer Temperatur (Tiefkühltruhe) über einen längeren Zeitraum haltbar sind.

In Lösung hingegen sind die N,N-Dibromamine weitaus stabiler⁹, was bereits für das N,N-Dibrommethylamin festgestellt wurde³.

Versuche mit CCl₄-Lösungen des (im lösungsmittelfreien Zustand nicht beständigen) N,N-Dibrom-n-butylamins zeigten zwar bei Zimmertemp. im Tageslicht nach ~12 Stdn. und im Dunkeln nach ~1 Woche Zersetzungerscheinungen (Ausfallen eines braunen Öls), an CCl₄-Lösungen, die sich jedoch im Eisschrank (0 °C) befanden, war auf Grund des IR-Spektrums auch nach 3 Wochen keine Zersetzung zu beobachten.

Reaktionen

Reaktionen, die nur mit einer Spaltung der N—Br-Bindung verbunden sind, wurden nur mit N,N-Dibrom-tert.-butylamin, dem stabilsten und am leichtesten zugänglichen Vertreter dieser Verbindungsklasse, durchgeführt. Sie können jedoch wahrscheinlich auch bei anderen N,N-Dibromaminen erwartet werden.

Reaktion mit wäßrigem Alkali

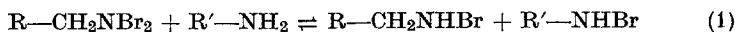
Während sich die N,N-Dibromamide in wäßrigen Alkalien unter z. T. stürmischer N₂-Entwicklung lösen⁸, tritt bei den in wäßrigen Medien kaum löslichen N,N-Dibromaminen in der Kälte keine äußerlich erkennbare Reaktion ein.

Beim Erwärmen hingegen findet bei N,N-Dibromaminen mit einer Methylengruppe in α -Stellung Abspaltung von 2 Molekülen HBr statt, wobei die entsprechenden Nitrile entstehen.

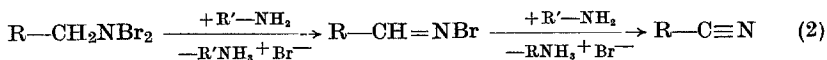
Diese Reaktion wurde erstmals von *A. W. Hofmann*¹ beobachtet, hat aber wegen der geringen Ausbeuten synthetisch keine Bedeutung. Sie wurde jedoch zur Aufklärung von Konstitutions- und Identitätsfragen vorgeschlagen¹⁰.

Reaktion mit Aminen

Mit *primären* und *sekundären* Aminen sind bei Vorliegen des Strukturelementes —CH₂—NBr₂ die wesentlichen Reaktionsmöglichkeiten Umhalogenierung:



und HBr-Abspaltung



Wenn die Dibromamingruppe an einen quartären Kohlenstoff gebunden ist, tritt nur Umhalogenierung ein.

Die Reaktion (1), die erstmals bei den N-Bromderivaten des Methylamins beobachtet wurde², tritt augenblicklich ein beim Zusammengeben der Lösungen der beiden Reaktionspartner und ist mit einer weitgehenden Entfärbung verbunden. Sie führt wie bei den N-Dibromamiden⁸ zu einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, das bei tiefen Temperaturen auf der Seite des Monobromamins liegt, das in einem geeigneten Lösungsmittel zur Kristallisation gebracht werden kann. Beim Erwärmen auf Zimmertemp. verschiebt sich das Gleichgewicht mehr auf die linke Seite, und es erscheint die rotbraune Farbe des Dibromamins.

Durch Umsetzung von tert.-Butylamin mit seinem N,N-Dibromderivat konnte auf diese Weise erstmals reines N-Monobrom-tert.-butylamin in Form von fast farblosen Kristallen erhalten werden.

Es schmilzt bei 16 °C unter Zersetzung (Disproportionierung nach $2 \text{R-NHBr} \rightleftharpoons \text{R-NH}_2 + \text{R-NBr}_2$) zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die stark nach tert.-Butylamin riecht. Dieselbe Disproportionierung findet auch augenblicklich statt beim Herstellen von Lösungen. N-Monobrom-tert.-butylamin als Reinsubstanz ist daher nur im festen, kristallinen Zustand existent.

Boozer und Moncrief¹¹ erhielten bereits aus tert.-Butylamin und Brom in alkalischer Lösung in fast quant. Ausb. eine Substanz, die sie für N-Monobrom-tert.-butylamin hielten. Auf Grund der Beschreibung als: „a deep red-orange liquid with a strong unpleasant odor“ handelte es sich dabei nicht um die reine Verbindung, sondern um das oben erwähnte Disproportionierungsgleichgewicht.

Bei der Umsetzung mit *tertiären* Aminen erfolgt bei Vorliegen eines N-Dibromamins mit einer α -Methylengruppe als Hauptreaktion HBr-Abspaltung. Diese Reaktion kann zur Synthese von Nitrilen aus Aminen verwendet werden, worüber in der folgenden Arbeit berichtet wird⁹.

Tertiäre Amine (nicht jedoch Pyridin) reagieren auch mit N-Dibromaminen ohne Wasserstoff in α -Stellung, wie an der Umsetzung von N-Dibrom-tert.-butylamin mit Triäthylamin in CCl_4 beobachtet wurde, die unter Ausscheidung von Triäthylammoniumbromid und Abnahme der Oxydationskraft der Lösung (gegenüber angesäuerter KJ-Lösung) verläuft. Gleichzeitig entsteht u. a., wie NMR-spektroskopisch erkennbar ist, eine ungesättigte Substanz (Olefinprotonen), die sich bei der Isolierung zu einem dunklen Harz polymerisiert. Die Identifizierung dieser Substanz, sowie die Aufklärung der Reaktion gelang nicht. In Analogie zur Reaktion von tertiären Aminen mit NBS¹² kann jedoch das intermediäre Auftreten eines Enamins angenommen werden.

Trimethyl- und Tri-n-butylamin bildeten unter denselben Bedingungen nicht beständige, gelb gefärbte Addukte wechselnder Zusammensetzung, die gegenüber angesäuerter KJ-Lösung oxydierend wirkten.

Reaktion mit Jod und Nichtmetallhalogeniden

Mit PCl_3 , PBr_3 und SOCl_2 reagieren die N,N-Dibromamine in ähnlicher Weise unter Freisetzung von Halogen wie die N,N-Dibromamide⁸.

Im Vergleich zu letzteren ist jedoch eine wesentlich mildere Reaktion zu beobachten.

Über die Reaktion mit Jod, die unter Austausch von Brom durch Jod verläuft, wird demnächst berichtet werden.

Reaktion mit Cyclohexen und Phenol

Mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Cyclohexen, findet bei Zimmertemperatur und Lichtausschluß zum Unterschied von den N-Dibromamiden keine Reaktion statt.

Unter denselben Bedingungen beobachteten auch *Boozer* und *Moncrief*¹¹ mit „N-Monobrom-tert.-butylamin“ (siehe oben) keine Reaktion, während in Gegenwart von Licht oder eines Katalysators Alkylbromierung stattfand.

Mit Phenol hingegen tritt augenblicklich Reaktion ein. So reagierten äquimolekulare Lösungen von N-Dibrom-tert.-butylamin und Phenol bereits bei 0 °C unter sofortiger Entfärbung, vermutlich unter Adduktbildung.

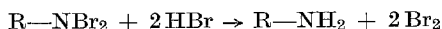
Das Reaktionsprodukt (96% Ausb., ber. für 1:1-Addukt), eine farblose, kristalline Substanz, war gegen angesäuertes KJ-Lösung nicht mehr oxydierend, sie konnte jedoch durch Umkristallisieren nicht rein (Schmp. 110—130 °C) erhalten werden, so daß ein Gemisch angenommen werden muß. Es wurde nicht weiter untersucht.

Diskussion

Auf Grund der Elektronegativitätswerte ist bei der N—Br-Bindung eine geringe positive Polarisierung des Halogens zu erwarten, die unterschiedlichen induktiven Effekte der Alkyl- und Acylgruppen (+J- bzw. -J-Effekt) bewirken jedoch eine verschieden starke Positivierung des Halogens. Die im Vergleich zu den N-Dibromaminen erhöhte Bereitschaft der N-Dibromamide zu Solvolysereaktionen (Ersatz von Br⁺ gegen H⁺) und die Fähigkeit der letzteren, mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen Addukte zu bilden, während N-Dibromamine dazu nicht in der Lage sind, dürfte auf diesen Unterschieden beruhen.

Die geringe thermische Stabilität der N-Dibromamine (die auch bei Dialkylmonobromaminen¹³ beobachtet wurde) ist auf die leichte Abspaltbarkeit von HBr zurückzuführen, die in erster Stufe zu den N-Bromaminen führt, die zwar noch nicht näher charakterisiert wurden, denen jedoch in Analogie zu den bromfreien Iminen eine hohe Reaktivität vorausgesagt werden kann.

Weiters ist durch Redoxreaktion nach:



die Entstehung von elementarem Brom anzunehmen, das zu unkontrollierten Bromierungsreaktionen führen kann.

Die Stabilität von N-Dibrom-tert.-butylamin kann nicht nur mit seiner Struktur — kein Wasserstoff in α -Stellung — erklärt werden, da, wie bereits erwähnt, das N-Dibromderivat des tert.-Octylamins, in dem die Dibromamingruppe ebenfalls an einen quartären Kohlenstoff gebunden ist, zu den Verbindungen zählt, die eine sehr heftige Zersetzung (unter Verpuffen und Verkohlen) erleiden können.

Der Umstand, daß nur 3 Verbindungen im reinen kristallinen Zustand erhalten werden konnten, kann auf die schwer zu vermeidenden Verunreinigungen mit den erwähnten Zersetzungsprodukten zurückgeführt werden.

N-Dibrom-tert.-butylamin

Diese auf einfache Weise aus tert.-Butylamin und einem heterocyclischen N-Bromimid auch in größeren Mengen darstellbare neue N-Bromverbindung kann auf Grund ihrer vergleichsweise hohen Stabilität als Repräsentant dieser Verbindungsklasse angesehen werden.

Sie bildet etwas stechend riechende, orange-rote Kristalle, die sehr leicht durch Vakuumsublimation gereinigt werden können. In Wasser ist sie sehr wenig, in allen org. Lösungsmitteln jedoch ausgezeichnet löslich. Auf Grund der leichten Löslichkeit gelingt eine Umkristallisation nur in sehr unpolaren Lösungsmitteln, z. B. durch Abkühlen von bei Zimmertemp. gesättigten Hexan- oder Pentanlösungen, wobei es in Form von braunroten Nadeln ausfällt.

Inwieweit N-Dibrom-tert.-butylamin als mildes Bromierungs- bzw. Oxydationsmittel Verwendung finden kann, wird noch zu prüfen sein. Neben rein chemischen Untersuchungen bietet es auch die Möglichkeit, gezielt die Einwirkung eines reinen und definierten N-Bromamins auf biologische Substrate im Hinblick auf Toxizität und eventuelles keimtötendes Verhalten zu verfolgen.

N-Monobrommonoalkylamine

Das Verhalten dieser Verbindungen ist, wie am N-Monobrom-tert.-butylamin gezeigt werden konnte, gekennzeichnet durch das sich im flüssigen bzw. gelösten Zustand sofort einstellende Disproportionsgleichgewicht, das es praktisch unmöglich macht, chemische Reaktionen mit dieser einen Molekelart durchzuführen.

Auch Beobachtungen anderer Autoren über Reaktionen^{11, 14} und Analyse³ dieser Verbindungen lassen sich damit erklären.

Experimenteller Teil

Die Bromierungsmittel waren käufliche, zur Synthese geeignete Produkte und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Lösungsmittel und freien Amine hingegen wurden durch Destillation gereinigt. Zur Bromanalyse wurden gewogene Proben in Eisessig gelöst, mit KJ zur Reaktion gebracht und nach Verdünnen mit Wasser mit Thiosulfat titriert.

Darstellung von N,N-Dibrommethylamin

0,68 g Methylammoniumchlorid (0,01 Mol) wurden in 30 ml CH_2Cl_2 mit überschüss. wäBr. NaOH zur Reaktion gebracht, die organische, methylaminhaltige Phase mit CaSO_4 getrocknet, filtriert und unter Kühlung vorsichtig mit 3,0 g Dibromisocyanursäure (0,0104 Mol) versetzt. Nach 2stdgn. Rühren wurde die Reaktionsmischung filtriert und zur Abtrennung des Lösungsmittels in einer Vakuumapparatur etwa 2—3mal im dynamischen Vakuum (< 1 Torr) in auf -45°C gekühlte Fallen (Acetonitrilschmelze) kondensiert, wobei schließlich reines N,N-Dibrommethylamin zurückblieb (0,64 g braunrote Kristalle, 34% d. Th., Schmp. $10-11^\circ\text{C}$; Dampfdruck bei 20° : ~ 2 Torr).

IR-Spektrum (1 Meter-Gaszelle, $4000-400\text{ cm}^{-1}$) 2976, 2922, 1434, 1120, 975, 599, 462.

Die Identifizierung erfolgte auf Grund des in Lit. ³ bereits mitgeteilten IR-Spektrums (CH_3NBr_2 gelöst in CCl_4).

Elektronenspektrum (λ_{max} , CH_2Cl_2 -Lösung, 350—750 nm): 380 nm. N-Dibrommethylamin muß bei -30°C aufbewahrt werden.

Darstellung von N,N-Dibrom-tert.-butylamin

Eine Lösung von 7,3 g tert.-Butylamin (0,1 Mol) in 100 ml Hexan wurde unter Rühren und Kühlung vorsichtig mit 37 g N-Bromsuccinimid (0,208 Mol) oder 30 g 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (0,105 Mol) versetzt und 12 Std. unter Lichtausschluß gerührt. Das Filtrat der tief rotbraun gefärbten Reaktionsmischung (unlös. Rückstand: Succinimid bzw. 5,5-Dimethylhydantoin) wird hierauf im Vak. eingedampft (Badtemp. $20-30^\circ\text{C}$) und das zurückbleibende, von selbst oder nach Anreiben kristallisierende rotbraune Öl (21,9 g) durch Vakuumsublimation gereinigt (< 1 Torr, Badtemp. 20°C , eisgekühlter Finger); Ausb. 20,68 g (89,5 d. Th.), Schmp. $30-31^\circ\text{C}$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}$ (230,94). Ber. Br 69,2. Gef. Br 69,07.

Massenspektrum (m/e): 71 ($M^+-\text{Br}_2$), 120, 122 ($M^+-\text{CH}_3\text{Br}$), 172, 174, 176 (NBr_2^+), 214, 216, 218 ($M^+-\text{CH}_3$), 229, 231, 233 (M^+).

IR-Spektrum (CCl_4 bzw. CS_2 -Lösung, $4000-250\text{ cm}^{-1}$): 2980, 2951, 2936, 2903, 2869, 1476, 1456, 1392, 1367, 1233, 1182, 1023, 926, 903, 868, 833, 742, 665, 561, 481, 412, 382, 313, 297.

Elektronenspektrum (λ_{max} , CCl_4 -Lösung, 350—750 nm): 388 nm.

N-Dibrom-tert.-butylamin muß bei 0°C aufbewahrt werden.

Darstellung von N-Monobrom-tert.-butylamin

Eine Lösung von 2,3 N-Dibrom-tert.-butylamin (0,01 Mol) und 0,73 g tert.-Butylamin (0,01 Mol) in 10 ml Isopentan wurde durch äußere Kühlung (flüssiger Stickstoff) so weit abgekühlt, bis unter Anreiben Kristalli-

sation einsetzte. Es wurde rasch in einer vorgekühlten Fritte abgesaugt, mit tiefgekühltem Isopentan gewaschen und die Lösungsmittelreste bei 0 °C im Vak. entfernt. Ausb. 2,5 g (82% d. Th.), fast farblose Kristalle, Schmp. (Zers.) 15—16 °C.

$C_4H_{10}NBr$. Ber. Br 52,6. Gef. Br 52,2.

N-Monobrom-tert.-butylamin disproportioniert sich oberhalb des Schmelzpunktes und in Lösung augenblicklich zu tert.-Butylamin und N-Dibrom-tert.-butylamin.

Darstellung von N,N'-Tetrabromäthylendiamin

Eine Lösung von 0,3 g Äthylendiamin (0,005 Mol) in 30 ml CH_2Cl_2 wurde vorsichtig mit 3,0 g Dibromisocyanursäure (0,0104 Mol) versetzt und 12 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt, hierauf von unlöslicher Cyanursäure abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt (1,51 g orange-gelbe Kristalle, 80,4% d. Th.) wurde zur Reinigung aus 10 ml CCl_4 umkristallisiert; Schmp. (Zers.) 55 °C.

$C_2H_4Br_4N_2$ (375,72). Ber. Br 85,1. Gef. Br 84,0.

Massenspektrum (m/e): 172, 174, 176 (NBr_2^+), 372, 374, 376, 378, 380 (M^+).

IR-Spektrum (Nujolsuspension, 4000—250 cm^{-1}): 1289, 1213, 1041, 949, 805, 721, 641, 590, 572, 507, 448, 361, 297, 270.

Elektronenspektrum (λ_{max} , CCl_4 -Lösung, 350—700 nm): 390 nm.

N,N'-Tetrabromäthylendiamin muß bei —30 °C aufbewahrt werden.

Literatur

- ¹ A. W. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 558 (1883).
- ² J. Jander und Ch. Lafrenz, Z. Anorg. Allgem. Chem. **349**, 57 (1967).
- ³ V. L. Heasley, P. Kovacic und R. M. Lange, J. Org. Chem., **31**, 3050 (1966).
- ⁴ Th. Seliwanow, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 423 (1893).
- ⁵ N. Kijner, Russ. phys. chem. Ges. **31**, 1033 (1899); Chem. Zbl. **1900 I**, 958.
- ⁶ O. Wallach, Ann. Chem. **259**, 307 (1890).
- ⁷ K. Seppelt und W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. **B 24**, 774 (1969).
- ⁸ W. Gottardi, Mh. Chem. **104**, 421 (1973).
- ⁹ Siehe auch die folgende Arbeit, W. Gottardi, Mh. Chem. **104**, 1690 (1973).
- ¹⁰ Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, 321 (1952).
- ¹¹ C. E. Boozer und J. W. Moncrief, J. Org. Chem. **27**, 623 (1962).
- ¹² Sonia Dunstan und H. B. Henbest, J. Chem. Soc. **1957**, 4905.
- ¹³ R. Willstätter und V. Hottenroth, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 1783 (1904).
- ¹⁴ N. Kijner, J. Prakt. Chem. [2] **64**, 113 (1901).