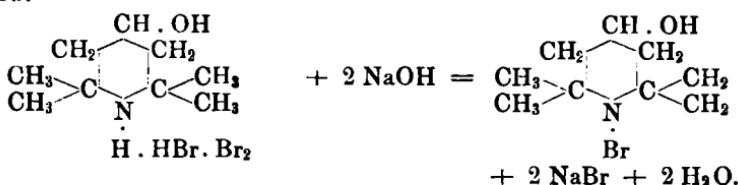


Mittheilungen.

86. A. Samtleben: Ueber Perbromide einiger cyclischer Acetonbasen.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Vor Kurzem habe ich über Perhaloëde von fettaromatischen, tertiären Aminen¹⁾ berichtet und im Anschluss daran die Perbromide vom Triacetoualkamin und *N*-Methyltriacetonalkamin beschrieben. Es zeigte sich, dass das Perbromtriacetonalkaminbromhydrat unter dem Einflusse von Alkalien leicht in *N*-Bromtriacetonalkamin übergeführt wird:



Der letztere Körper ist ebenso wie das von Pauly²⁾ beschriebene *N*-Bromtriacetonamin ein Analogon zu den von A. W. Hofmann, Tscherniak und Raschig³⁾ dargestellten Halogenalkylaminen, indem er wie diese mit Säuren sein Brom verliert, sich aber gegen Wasser und Alkalien beständig erweist.

Die leichte Ueberführbarkeit des Perbromtriacetonalkaminbromhydrats in *N*-Bromtriacetonalkamin veranlasste mich, auch von einigen anderen, cyclischen Acetonbasen die Perbromide darzustellen und sowohl auf ihr Verhalten gegen Alkalien als auf ihre Veränderungen beim Erhitzen zu prüfen. Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate davon.

Perbrom-*N*-methyltriacetonalkaminbromhydrat,

$$\begin{array}{c}
 (\text{OH})\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdots \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\
 \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2
 \end{array}$$

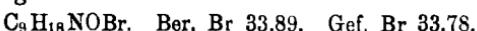
Der orangerothe Körper wurde bereits an anderer Stelle⁴⁾ beschrieben. Die daselbst befindliche Angabe, dass das Perbromid unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge oder Sodalösung in einen gelben, bromhaltigen Körper vom Schmp. 67.5° übergeht, bedarf der Berichtigung.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1141. ²⁾ Diese Berichte 31, 669.

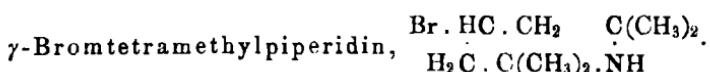
³⁾ Diese Berichte 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, Ref. 386. Ann. der Chem. 230, 222.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1148.

Digerirt man nämlich das frisch bereitete Perbromid mit Sodalösung, so wird zum grossen Theile das Brom abgespalten und Methyltriacetonalkamin zurückgebildet. Mit einer geringeren Menge des Perhaloëds reagirt dagegen das Alkali so, dass ein unlöslicher, hellgelber Körper entsteht, der nach öfterem Umkristallisiren aus Ligroïn den constanten Schmp. 101° zeigt und in langen Nadeln krystallisiert. Derselbe stimmt im Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen *N*-Bromtriacetonalkamin überein. Eine Analyse bestätigte die Identität.

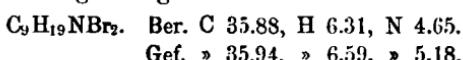


Diese in untergeordneter Weise stattfindende Bildung von *N*-Bromtriacetonalkamin aus dem Perbromid des *N*-Methyltriacetonalkamini-bromhydrats ist insofern von Interesse, als sie ein Beispiel bietet für die Umwandlung eines tertiären in ein secundäres Amin. Da es leicht gelingt, das *N*-Bromtriacetonalkamin durch Kochen mit verdünnten Säuren in Triacetonalkamin überzuführen, so ist mithin diese Umwandlung auf dem Wege über das Perbromid erreicht.



Pauly und Harries¹⁾ haben bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Vinyldiacetonalkamin das γ -Bromtrimethylpiperidin erhalten.

Auf gleiche Weise gelangt man zum γ -Bromtetramethylpiperidin, wenn man Triacetonalkamin mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure im Digestionsrohr eine Stunde auf 150° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Bromhydrat der Base in braun gefärbten Nadeln aus. Zur Reinigung kocht man die wässrige Lösung mit Thierkohle und krystallisiert einige Male aus heissem Wasser (Löslichkeit 1 : 10) um. Die Analyse des in schönen Nadeln krystallisirenden Salzes gab folgende Werthe:

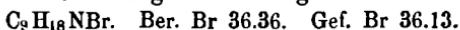


Die zugehörige Base erhält man leicht beim Verreiben des Bromhydrates mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge als weisses Pulver. Sie löst sich leicht in Ligroïn und Benzol und hinterbleibt beim Verdunsten ihrer methylalkoholischen Lösung in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 45° .

Bei längerem Liegen an der Luft lagert sich das γ -Bromtetramethylpiperidin langsam in Triacetoninbromhydrat um, was man am Steigen des Schmelzpunktes des an der Luft verweilenden Präparates bemerkte.

¹⁾ Diese Berichte 31, 666.

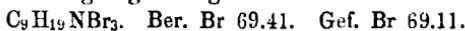
Die Base besitzt die Fähigkeit zu sublimiren, zersetzt sich aber dabei theilweise unter Verbreitung eines Geruches nach Trimethylamin. Die Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:



Perbrom- γ -bromtetramethylpiperidinbromhydrat,
 $\text{Br} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$

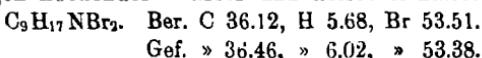
Wird das Bromhydrat des γ -Bromtetramethylpiperidins in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und in der Kälte mit der molekularen Menge Brom versetzt, so scheidet sich das Perbromid als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Derselbe löst sich sehr leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in Gestalt von Nadeln zurück, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei Steigerung der Temperatur allmählich zersetzen. Beim Liegen an der Luft zerfällt der Körper in seine Componenten, desgleichen beim Kochen mit Wasser. In Berührung mit Jodkaliumlösung setzt er Jod in Freiheit. Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:



N-Brom- γ -bromtetramethylpiperidin,
 $\text{Br} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NBr}$

wird erhalten, wenn man den vorigen Körper mit verdünnter Sodalösung verreibt. Dabei geht die orangerothe Farbe des Perbromids in eine gelbe über, und man erhält das *N*-bromirte γ -Bromtetramethylpiperidin in nahezu quantitativer Ausbeute. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin. Aus letzterem krystallisiert es in centimeterlangen, gelben Prismen vom Schmp. 45°. Der Körper riecht stark nach Campher und scheidet aus Jodkalium Jod ab. Ammoniak sowohl wie verdünnte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure spalten in der Hitze das am Stickstoff substituierte Brom ab unter Rückbildung von γ -Bromtetramethylpiperidin. Im Gegensatz dazu ist das *N*-Brom- γ -bromtetramethylpiperidin sehr beständig gegen kochendes Wasser und heisse Alkalien.



Perbrom- γ -Jodtetramethylpiperidinbromhydrat,
 $\text{J} \cdot \text{HC} — \text{CH}_2 — \text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{H}_2\text{C} — \text{C}(\text{CH}_3)_2 — \text{NH} \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$

Das von E. Fischer¹⁾ durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Triacetonin gewonnene γ -Jodtetramethylpiperidin kann analog dem

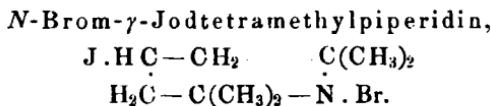
¹⁾ Diese Berichte 17, 1791.

γ -Bromtetramethylpiperidin erhalten werden, wenn Triacetonalkamin mit 4 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 150° etwa eine Stunde lang erhitzt wird.

Durch Verreiben des entstehenden Jodhydrats mit Natronlauge erhält man die Base, welche die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften besitzt und bei 90° schnilzt.

Wird das Bromhydrat derselben in viel Wasser gelöst und mit Bromlösung in der Kälte versetzt, so scheidet es sich als Perbromid aus. Das letztere ist orangegelb und zeigt die wesentlichen Eigenschaften eines Perbromids, indem es an der Luft und beim Kochen mit Wasser in seine Componenten zerfällt und aus Jodkaliumlösung augenblicklich Jod frei macht. Es löst leicht in Alkohol und kristallisiert aus der Lösung in Nadeln, die keinen Schmelzpunkt zeigen.

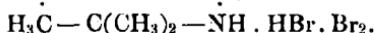
Wegen seiner Unbeständigkeit musste auf eine Analyse verzichtet werden. Da indessen zum vollständigen Ausfällen des γ -Jodtetramethylpiperidinbromhydrats als Perbromid 1 Mol.-Gew. Brom erforderlich ist, so ist es wahrscheinlich den anderen Perbromiden analog zusammengesetzt.



Unterwirft man das eben beschriebene Perbromid der Einwirkung von verdünnter Sodalösung, so entsteht ebenfalls ein *N*-bromirter Körper. Die Reaction verläuft hierbei nicht so glatt wie bei Darstellung des *N*-Brom- γ -Bromtetramethylpiperidins, da die Hauptmenge des Perbromids einfach gespalten und nur ein kleiner Theil in *N*-Brom- γ -Jodtetramethylpiperidin übergeführt wird. Letzteren Körper isolirt man durch Extrahiren des Reactionsproductes mit Ligroin, worin er leicht löslich ist, während das γ -Jodtetramethylpiperidin sich nur schwierig löst. *N*-Brom- γ -Jodtetramethylpiperidin ist löslich in Aethylalkohol und kristallisiert aus heissem Methylalkohol in warzenförmig angeordneten Krystallnadeln, die bei 98° schnelzen. In seinem Verhalten ist es dem *N*-Brom- γ -Bromtetramethylpiperidin durchaus ähnlich. Es besitzt den an Campher erinnernden Geruch, macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und verliert beim Kochen mit Säuren sein Brom. Gegen heisse Alkalien und kochendes Wasser ist *N*-Brom- γ -Jodtetramethylpiperidin sehr beständig. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

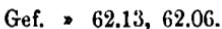
$$\begin{array}{ll} \text{C}_9\text{H}_{17}\text{NBrJ. Ber. (Br + J) } & 59.82, \quad \text{N } 4.04. \\ \text{Gef.} & \rightarrow \quad 60.04, \quad \rightarrow \quad 4.15. \end{array}$$

Perbromtriacetoninbromhydrat,

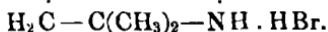
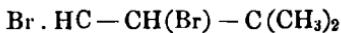


Bei der Einwirkung von Brom auf Triacetoninbromhydrat sind zwei Fälle von Addition denkbar; entweder lagert sich das Brom unter Aufhebung der Doppelbindung an die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome an, oder es wird am Stickstoff addirt. In der Kälte, sowie bei gewöhnlicher Temperatur pflegt nur der letztere Fall einzutreten.

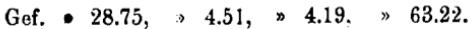
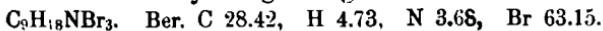
Das Perbromid wird daher erhalten, wenn man Triacetonin in einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Bromwasserstoffsäure löst und bei gewöhnlicher Temperatur die molekulare Menge Brom in Bromkalium-Lösung zufliessen lässt. Der orangerothe Niederschlag ist in Aether und Chloroform so gut wie unlöslich, wird dagegen leicht von Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels erhält man den Körper in Nadeln, die wenig scharf bei ca. 55° schmelzen. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Perbromid unter Bromverlust weiss.



Dibromtetramethylpiperidin-bromhydrat,



Erhitzt man eine grössere Menge des getrockneten Perbromtriacetoninbromhydrats für sich, so tritt zunächst Schmelzung ein; oberhalb des Schmelzpunktes erstarrt die Masse plötzlich, ohne dass Bromverlust stattfindet. Das Reactionsproduct, das nur schwach gelb gefärbt ist, besteht aus bromwasserstoffsaurer Dibromtetramethylpiperidin und bildet sich aus dem Perbromid durch Wanderung der Bromatome vom Stickstoff an die zweifach gebundenen Kohlenstoffatome. Durch mehrfaches Umkristallisiren aus heissem Wasser gewinnt man den Körper rein (Löslichkeit 1 : 60). Er bildet, unter dem Mikroskop gesehen, kurze, sechsseitige Prismen, die sich bei 170° zersetzen. In organischen Lösungsmitteln ist er, mit Ausnahme von Alkohol, so gut wie unlöslich. Die Analyse ergab folgende Werthe:



Die zugehörige Base konnte nicht isolirt werden, denn beim Verreiben des Bromhydrats mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge wird neben Bromwasserstoff auch Brom abgespalten und Triacetonin zurückgebildet.

Basel, Laboratorium des Prof. Dr. R. Nietzki.
