

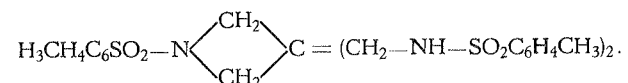
Chemistry. — *Les dérivés aminés de la pentaérythrite. IV*¹⁾. *L'oxytriaminotétraméthylméthane*. Par M. BEYAERT et F. GOVAERT. (Communicated by Prof. J. BÖESEKEN.)

(Communicated at the meeting of September 30, 1939.)

Dans nos précédentes contributions à l'étude des dérivés aminés de la pentaérythrite nous avons décrit les dérivés di- et tétraminés.

Tandis que nous poursuivions ces recherches et que le travail sur la triamine de la pentaérythrite fut continué dans notre laboratoire, deux auteurs anglais, LITHERLAND et MANN²⁾, firent connaître les résultats d'une recherche dans laquelle ils avaient caractérisé, sous forme de quelques sels, cette triamine obtenue comme produit secondaire.

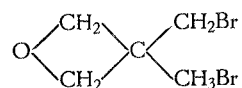
Pour l'obtention en effet de la tétramine de la pentaérythrite, but essentiel de leur travail, ils font réagir la tétrabromopentaérythrite sur le dérivé sodique de la para-toluènesulfonamide. Dans cette réaction ils obtiennent à côté du produit principal tétrasubstitué, une petite quantité de N-para-toluènesulfonyl-3.3. di-para-toluènesulfonamidométhyle-triméthylène-imine:



Sous l'action de l'acide sulfurique à 70 % la saponification de ce produit est accompagnée d'une ouverture de l'anneau avec formation de l'oxyméthyle-triaminométhylméthane.

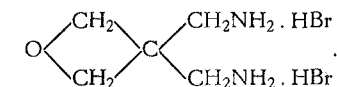
La méthode, suivie par nous pour la préparation de cette triamine est complètement différente.

Comme la substitution directe du brome par NH₂ dans la tribromopentaérythrite donnait de mauvais résultats, nous avons tout d'abord préparé le 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane:



Ce produit s'obtient aisément avec un rendement de 79 % par l'action de la potasse alcoolique sur la tribromhydrine de la pentaérythrite. Ce dérivé dibromé, sous l'action aussi bien de l'ammoniaque liquide que d'une

solution aqueuse-alcoolique d'ammoniaque, est transformé d'une manière quantitative en bromhydrate de la diamine correspondante:



Une étude plus approfondie de cette diamine ainsi que de plusieurs dérivés de celle-ci fait en ce moment l'objet d'une recherche en cours.

Cette substitution extrêmement facile des deux atomes de brome par NH₂ démontre clairement l'influence considérable qu'exerce la fermeture de cet anneau sur la mobilité des atomes d'halogène. Alors que la dibromhydrine de la pentaérythrite par exemple ne réagit avec l'ammoniaque qu'à des températures élevées¹⁾, la réaction avec le 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane se produit facilement à la température ordinaire.

Le dérivé acétylé de cette amine est identique à celui obtenu par acétylation du produit de la réaction de la dibromhydrine avec une solution alcoolique d'ammoniaque, et décrit dans notre travail sur le dioxydiaminotétraméthylméthane. Nous disions alors qu'une preuve chimique complémentaire de la constitution de ce produit serait donnée dans une publication ultérieure. En effet, la synthèse de ce produit, suivant la méthode que nous venons d'indiquer, devait être donnée dans le travail actuel, vu que cette époxydiamine était le point de départ pour la préparation de l'oxytriamine.

Le monohydrate de la diamine sémispirocyclique libre se présente à la température ordinaire sous forme d'un liquide incolore visqueux, bouillant à 122° sous un vide de 15 mm. De cette diamine nous avons encore préparé le chlorhydrate, l'oxalate et le picrate. Pour aboutir à la triamine de la pentaérythrite le bromhydrate du 3.3. diaminométhyle-oxacyclobutane fut traité à la température de 200° par une solution aqueuse d'ammoniaque. Dans ces conditions l'anneau oxacyclobutane s'ouvre avec fixation d'une molécule d'ammoniaque et on obtient le dérivé triaminé de la pentaérythrite avec un rendement de 70 %.

Ces deux réactions, substitution du brome par NH₂ et ouverture de l'anneau, peuvent d'ailleurs se faire en une seule et avec le même rendement.

De toute façon on obtient chaque fois après évaporation de la solution, un produit tout à fait exempt de sel ammoniacal. Aucune séparation n'est donc nécessaire et une recristallisation convenable suffit pour obtenir le tribromhydrate de la triamine à l'état de pureté.

La triamine de la pentaérythrite, contrairement à la di- et à la tétramine, qui se présentent sous forme du monohydrate, distille à l'état libre. Elle s'obtient aisément en traitant le bromhydrate par de la potasse caustique. Le point d'ébullition est de 131° sous un vide de 1.1 mm. Le produit, à la

¹⁾ Les dérivés aminés de la pentaérythrite II et III: Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 42, 637—648 (1939).

²⁾ A. LITHERLAND et F. MANN, Soc. 1588 (1938).

¹⁾ Voir notamment: F. GOVAERT et M. BEYAERT, loc. cit.

température ordinaire, est une substance solide vitreuse, parfaitement incolore mais légèrement opaque. Il fond à la température de 121°.

Le dérivé tétra-acétylé se présente également sous forme d'un verre, mais complètement transparent.

La préparation de la triamine libre peut également se faire en partant du monohydrate de la diamine sémispirocyclique. Le rendement obtenu de cette manière est de 85 à 90 %.

Comme sels de la triamine nous avons préparé à côté du bromhydrate, le nitrate, le sulfate et l'oxalate.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La tribromepentaérythrite.

Cette substance fut obtenue en grande partie comme produit secondaire lors de la préparation du dérivé dibromé, par l'action de l'acide bromhydrique à 66 % sur la pentaérythrite. On peut facilement augmenter la quantité de tribromhydrine formée en effectuant la réaction à la température de 160° au lieu de 140°.

Une certaine quantité fut également obtenue sous forme du dérivé acétylé par la méthode de PERKIN et SIMONSEN¹⁾ qui donne d'excellents rendements, comme l'ont pu constater également LITHERLAND et MANN²⁾. La purification de la tribromepentaérythrite se fait aisément en opérant comme suit: on dissout le produit à chaud dans du tétrachlorure de carbone, on laisse refroidir et on ajoute prudemment de l'éther de pétrole (60—70°). Dans ces conditions le produit se dépose lentement et sous une forme bien cristallisée.

Action de l'ammoniaque alcoolique sur la tribromepentaérythrite:

Comme l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la tétrabromepentaérythrite conduit à l'obtention de la tétramine³⁾, nous avons tout d'abord essayé cette méthode. Nous pouvions d'ailleurs nous attendre à une hygroscopicité beaucoup moindre des sels de la triamine que dans le cas de la diamine, de sorte qu'en l'occurrence on pouvait présumer une séparation plus facile de la base. Toutefois les résultats n'ont pas répondu à notre attente.

200 cc d'alcool saturé d'ammoniaque à 0°, additionnés de 20 gr. de tribromhydrine sont chauffés à l'autoclave durant 20 heures à 125°. Après avoir chassé l'excès d'ammoniaque et distillé partiellement l'alcool on obtient tout d'abord une cristallisation de bromure d'ammonium pur. Ensuite par cristallisation fractionnée on obtient des mélanges de bromures d'ammonium et de différentes amines, inséparables par recristallisation ou

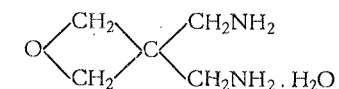
¹⁾ PERKIN et SIMONSEN, Soc. 87, 860 (1905).

²⁾ LITHERLAND et MANN, Soc. 1594 (1938).

³⁾ F. GOVAERT, Proc. Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 37, 156 (1934).

par addition d'acide bromhydrique. C'est pourquoi le produit total de la réaction fut traité par un poids de potasse caustique correspondant à la quantité d'ions de brome présents. Le bromure de potassium est essoré et l'ammoniaque et l'alcool sont séparés par distillation. Le produit restant est distillé dans le vide.

A 121—122° sous 15 mm il distille une certaine quantité d'un liquide visqueux, qui, comme nous le verrons au cours de ce travail, est le monohydrate du 3.3. diaminométhyle-oxacyclobutane:



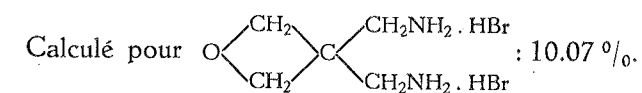
La constitution de cette diamine fut démontrée:

1^o. par analyse du bromhydrate,

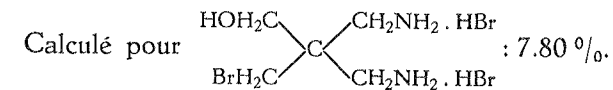
2^o. par le fait que sous l'action de l'acide bromhydrique concentré et chaud l'anneau oxacyclobutane s'ouvre, avec formation du bromhydrate du 2. bromométhyle-2. oxyméthyle-1.3. diaminopropane. Ce produit est identique à celui obtenu et décrit dans notre travail sur le dioxydiamino-tétraméthylméthane¹⁾. Le mélange de ces deux bromhydrates ne provoque aucune dépression du point de fusion.

Analyses:

I. 2.977 mgr. de substance, volume N₂: 0.254 cc à 21° et 767 mm.
% N₂ trouvé: 9.99.



II. 2.208 mgr. de substance, volume N₂: 0.148 cc à 21° et 768 mm.
% N₂ trouvé: 7.86.

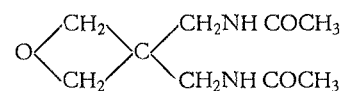


En poursuivant la distillation sous un vide de 0.001 mm et en chauffant le bain jusque 200° on peut faire passer la plus grande partie du produit de la réaction, sans toutefois pouvoir constater un point d'ébullition constant. De ce distillat, qui est certainement un mélange de plusieurs produits il n'y a d'ailleurs pas moyen de séparer la triamine sous forme d'un de ses sels.

Afin de pouvoir isoler éventuellement une certaine quantité de triamine nous avons dans une opération suivante acétylé le produit de la réaction, préalablement évaporé à sec.

¹⁾ F. GOVAERT et M. BEYAERT, loc. cit.

L'extrait chloroformique du produit d'acétylation fut distillé dans le vide. On obtient dans ces conditions une petite quantité du 3.3. diméthylamino-acétyl-oxacyclobutane:



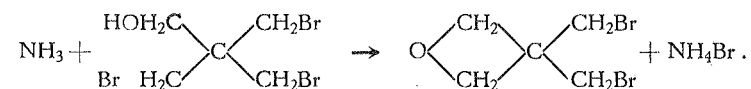
produit également décrit dans notre travail précédent.

La quantité de produit acétylé, facilement séparable, nous permet de déterminer le rendement en époxydiamine. Calculé par rapport à la tribromopentaérythrite mise en oeuvre, celui-ci correspond à environ 15 %.

Après séparation de ce produit il ne passe plus rien à la distillation. A 200° et sous un vide de $\frac{1}{1000}$ de mm le restant du produit de la réaction se décompose lentement.

Nous pouvons donc conclure que dans l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur la tribromopentaérythrite il se produit plusieurs réactions secondaires, de sorte que cette méthode ne convient pas du tout à la préparation de la triamine.

La formation de l'époxydiamine dans cette réaction se comprend aisément. C'est en effet la réaction ordinaire d'enlèvement d'une molécule d'hydracide sous l'action d'une base. Dans ce cas spécial c'est l'action de l'ammoniaque alcoolique qui enlève une molécule d'acide bromhydrique à la tribromhydrine:

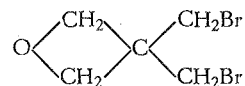


Une fois l'anneau oxacyclobutane formé, les deux atomes de brome sont remplacés facilement par NH₂, comme on le verra plus loin dans la préparation du 3.3. diaminométhyle-oxacyclobutane.

Action de l'ammoniaque liquide sur la tribromopentaérythrite.

La tribromhydrine de la pentaérythrite est très soluble dans l'ammoniaque liquide. Cette solution, laissée pendant trois semaines à la température ordinaire, abandonne, après évaporation de l'ammoniaque, la tribromhydrine inchangée.

Préparation du 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane :



A une solution de 50 gr. de tribromopentaérythrite dans 100 cc d'alcool on ajoute en une fois une solution alcoolique concentrée de 8.6 gr. de potasse caustique c.à.d. la quantité nécessaire à l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique. On agite légèrement pour homogénéiser la solution et on chauffe doucement au bain-marie. Déjà vers 40—45° il se sépare

abondamment du bromure de potassium. La solution est portée à l'ébullition et maintenue à cette température pendant une demie heure. On laisse ensuite refroidir et on essore le bromure de potassium. La quantité obtenue de ce produit correspond pratiquement à celle de la potasse caustique employée.

Après distillation de l'alcool et d'une petite quantité de liquide à odeur irritante, le produit passe à la température constante de 119° sous un vide de 18 mm. La quantité obtenue est de 22.5 gr. Si l'on tient compte de la tribromhydrine non transformée que l'on retrouve après la distillation (12 gr. soit 24 %) le rendement en dibromométhyle-oxacyclobutane s'élève à 79 %.

L'emploi d'un excès de potasse caustique ou l'addition de la base par petites quantités à la fois n'améliore pas le rendement.

Les mêmes résultats sont obtenus en partant non pas de la tribromhydrine, mais du produit acétylé.

Le dibromométhyle-oxacyclobutane est un produit à odeur légèrement piquante, mais pas désagréable; pratiquement insoluble dans l'eau mais très soluble dans tous les dissolvants organiques. Il fond à 25°. Sa densité à 25° est égale à 1.83.

Analyse: (Méthode: ZACHERL-KRAINICK)

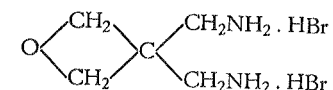
1) 7.021 mgr. de substance, 5.725 cc de NaOH $\frac{N}{100}$.

2) 6.298 mgr. de substance, 5.159 cc de NaOH $\frac{N}{100}$.

% Br₂ trouvé: 1) 65.18; 2) 65.45.

Calculé pour: C₅H₈O Br₂ : 65.56 % Br₂.

Action de l'ammoniaque sur le 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane.
Préparation du bromhydrate du 3.3. diaminométhyle-oxacyclobutane :



1. Action de l'ammoniaque liquide:

8 gr. de dibromométhyle-oxacyclobutane sont dissouts dans 90 cc d'ammoniaque liquide et conservés en tube scellé à la température ordinaire durant trois jours. On laisse alors s'évaporer l'ammoniaque. Les dernières traces de dissolvant sont chassées au bain-marie. On obtient ainsi une masse blanche cristalline, qui avec le réactif de NESSLER donne à peine un précipité légèrement jaunâtre. Un seul lavage à l'alcool chaud suffit pour enlever les dernières traces d'ions NH₄.

Le rendement est de 9 gr. ce qui correspond à la quantité théorique.

Sous l'action de l'ammoniaque liquide à la température ordinaire, la

réaction de substitution des atomes de brome par NH_2 est donc quantitative.

Le bromhydrate obtenu peut être recristallisé d'une solution aqueuse concentrée. Toutefois la solubilité peut être fortement diminuée par addition d'alcool. L'ébullition de la solution aqueuse ne provoque pas l'ouverture de l'anneau oxacyclobutane. Le sel fond à 224° .

Analyses:

I) *Dosage du brome:* (Méthode: ZACHERL-KRAINICK)

- 1) substance: 5.617 mgr., $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{100}$: 4.004 cc.
 - 2) substance: 5.429 mgr., $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{100}$: 3.91 cc.
- % de Br_2 trouvé: 1) 56.97; 2) 57.55.

II) *Dosage d'azote:* Sémimicrokjeldahl:

- 1) substance: 0.02745 gr.; $\text{HCl} \frac{\text{N}}{100}$: 19.85 cc.
 - 2) substance: 0.03169 gr.; $\text{HCl} \frac{\text{N}}{100}$: 23.38 cc.
- % d'azote trouvé: 1) 10.13; 2) 10.34.

III) *Dosage du carbone et de l'hydrogène:*

- 1) substance: 0.03479 gr.; CO_2 : 0.02757 gr.; H_2O : 0.01657 gr.
 - 2) substance: 0.03629 gr.; CO_2 : 0.02897 gr.; H_2O : 0.01679 gr.
- Trouvé: C: 1) 21.61; 2) 21.78. H_2 : 1) 5.32 2) 5.17.
Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Br}_2$: Br_2 : 57.55 % C: 21.59 %
 N_2 : 10.07 % H_2 : 5.04 %.

2. *Action d'une solution aqueuse-alcoolique d'ammoniaque:*

Le dibromométhyle-oxacyclobutane est insoluble dans l'eau ainsi que dans une solution aqueuse saturée d'ammoniaque.

Aussi, pour obtenir une réaction facile et complète, sans agitation, il est préférable d'ajouter de l'alcool de manière à obtenir un milieu homogène.

5 gr. de dibromométhyle-oxacyclobutane sont dissouts dans un mélange de 25 cc d'alcool et de 13 cc d'eau. La solution est saturée d'ammoniaque à 0° et abandonnée pendant trois jours à la température ordinaire. Dans ces conditions la réaction avec formation de la diamine correspondante est également quantitative.

Il est évident que cette méthode de préparation est de loin préférable à l'emploi de l'ammoniaque liquide. On peut d'ailleurs diminuer sensiblement la durée de la réaction en élevant légèrement la température; à 50° p. ex. la réaction est terminée après 24 heures.

Préparation du monohydrate du 3.3. aminométhyle-oxacyclobutane:

Le bromhydrate de l'amine en solution dans l'eau est traité par la

quantité théorique de potasse caustique. Pour se débarrasser du bromure de potassium la solution est distillée aussi vite que possible dans le vide de la trompe. Dans ces conditions la diamine est complètement entraînée. Le distillat est ensuite fractionné dans le vide. Le monohydrate de l'amine passe à température absolument constante:

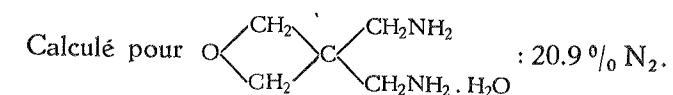
$$E_{22 \text{ mm}} : 131^\circ; \quad E_{15 \text{ mm}} : 122^\circ.$$

A la température ordinaire le produit est un liquide visqueux; par refroidissement il donne naissance à une masse vitreuse. Avec le réactif de NESSLER cette diamine ne donne pas de précipité.

L'amine est obtenue de la même manière en employant l'oxyde d'argent au lieu de la potasse caustique.

Analyse:

substance: 2.369 mgr.; volume d'azote: 0.430 cc à 22° et 762 mm.
trouvé: 21.08 % N_2 .



Dérivé acétylé de cette diamine:

Par acétylation du bromhydrate au moyen d'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, on obtient le dérivé acétylé identique à celui déjà décrit antérieurement¹⁾. Point de fusion: 79° ; point de fusion du mélange: 79° .

Sous l'action de l'acide bromhydrique concentré le bromhydrate aussi bien que le dérivé acétylé, donne naissance au bromhydrate de la 2. oxyméthyl-2. bromométhyle-1.3. propylènediamine (voir plus haut).

Préparation de quelques sels de la diamine sémispirocyclique.

I. Le chlorhydrate:

A une solution alcoolique de l'amine on ajoute une solution diluée d'acide chlorhydrique dans l'alcool. Le sel précipite instantanément. Le produit est essoré, lavé à l'alcool et dissout dans très peu d'eau. Il recristallise de cette solution par addition d'alcool.

Le sel est précipité tout d'abord en milieu alcoolique parce que, rien qu'en chauffant le produit avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'anneau oxacyclobutane s'ouvre avec fixation d'une molécule d'acide.

Le chlorhydrate fond à 234° .

Analyse:

- 1) substance: 2.761 mgr.; vol. d' N_2 : 0.353 cc à 19° et 749 mm.
 - 2) substance: 3.400 mgr.; vol. d' N_2 : 0.424 cc à 21° et 747 mm.
- % d'azote trouvé: 1) 14.73; 2) 14.60.

Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot 2 \text{HCl}$: 14.81 % N_2 .

¹⁾ F. GOVAERT et M. BEYAERT, loc. cit.

II. Le picrate:

En ajoutant à une solution aqueuse de l'amine une solution aqueuse saturée d'acide picrique on obtient aussitôt un précipité cristallin du picrate. Ce sel est facilement recristallisable de l'eau. Point de fusion: 237° avec décomposition.

Analyse:

- 1) substance: 1.971 mgr.; vol. d' N_2 : 0.340 cc à 20° et 765 mm.
 - 2) substance: 2.741 mgr.; vol. d' N_2 : 0.477 cc à 22° et 761 mm.
- % d'azote trouvé: 1) 20.23; 2) 20.16.
- Calculé pour $C_5H_{12}ON_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$: 20.36 % d' N_2 .

III. L'oxalate:

Quand on ajoute à une solution aqueuse d'acide oxalique une solution aqueuse de l'amine il ne se produit pas de précipité. Toutefois si cette solution est additionnée d'alcool l'oxalate acide cristallise.

Le sel fond à 154° avec décomposition.

Analyse:

- 1) substance: 3.355 mgr.; vol. d' N_2 : 0.272 cc à 21° et 763 mm.
 - 2) substance: 2.991 mgr.; vol. d' N_2 : 0.243 cc à 20° et 755 mm.
- % d'azote trouvé: 1) 9.45; 2) 9.40.
- Calculé pour $C_5H_{12}ON_2 \cdot 2 H_2C_2O_4$: 9.46 %.

Action de l'ammoniaque sur le bromhydrate du 3.3. . diaminométhyle-oxacyclobutane. Préparation de l'oxytriaminotétraméthylméthane.

Une solution de 2.5 gr. de bromhydrate dans 7 cc d'eau, saturée d'ammoniaque à 0°, est chauffée durant une nuit en tube scellé à 200°. Le produit de la réaction est incolore et donne après évaporation un résidu cristallin qui traité par l'acide bromhydrique à 25 % donne un bromhydrate dont le point de fusion, après essorage et lavage à l'alcool, est égal à 295° (point de fusion du bromhydrate de l'amine sémispirocyclique: 224°; point de fusion du bromhydrate obtenu après ouverture de l'anneau avec l'acide bromhydrique: 246°).

Le dérivé époxy a donc été transformé intégralement.

Le bromhydrate de la triamine est très peu soluble à froid dans une solution concentrée d'acide bromhydrique. Aussi on le recristallise facilement de cette solution. Il se présente alors sous forme de feuillettes brillantes. Point de fusion: 302° avec décomposition.

Analyse:

- 1) substance: 3.533 mgr.; vol. d' N_2 : 0.340 cc à 21° et 758 mm.
 - 2) substance: 4.353 mgr.; vol. d' N_2 : 0.419 cc à 21° et 755 mm.
- % d'azote trouvé: 1) 11.14; 2) 11.10.
- Calculé pour $HOH_2C - C \equiv (CH_2NH_2 \cdot HBr)_3$: 11.17 % d' N_2 .

La quantité de produit obtenue dans cette réaction est de 2.2 gr. ce qui correspond à un rendement de 70 %. On ne trouve pas trace de bromure d'ammonium: le produit brut après évaporation de l'ammoniaque ne donne en effet pas le moindre précipité avec le réactif de NESSLER.

Après séparation du bromhydrate de la triamine et évaporation de la solution-mère on obtient un résidu visqueux dont il n'y a rien à isoler. Il n'est pas impossible que ce restant contienne le bromhydrate de la diamine de la pentaérythrite, produit qui, vu son hygroscopicité ne peut pas être isolé de sa solution. La formation de ce sel en effet pourrait s'expliquer facilement par l'action de l'eau sur la diamine sémispirocyclique.

La même réaction a été effectuée en chauffant à 150° et à 180°, et également en opérant en milieu alcoolique à 200°. A 150° le produit de départ c.à.d. le bromhydrate de l'amine sémispirocyclique est retrouvé comme tel après la réaction. A 180° on trouve une très petite quantité du bromhydrate de la triamine. Vu sa faible solubilité dans une solution d'acide bromhydrique on sépare avec facilité de petites quantités de ce produit.

En milieu alcoolique saturé d'ammoniaque à 0° il se forme également le bromhydrate de la triamine, mais avec un rendement de 25 % seulement.

Finalement nous avons examiné si une augmentation considérable de la concentration d'ammoniaque, en présence d'eau naturellement (la présence de celle-ci favorise généralement en effet l'ouverture d'un noyau époxy) n'avait pas une influence avantageuse sur le rendement en triamine. Le produit fut chauffé à l'autoclave à 200° en présence d'un mélange de 135 cc d'ammoniaque et de 15 cc d'eau. Dans ces circonstances toutefois le produit obtenu après évaporation contient une très grande quantité de bromure d'ammonium.

Préparation directe du bromhydrate de la triamine en partant du 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane.

Comme d'une part la substitution des atomes de brome par NH_2 dans le 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane se produit d'une manière quantitative déjà à la température ordinaire et que d'autre part à 200° l'anneau oxacyclobutane s'ouvre avec fixation d'une molécule d'ammoniaque, nous avons effectué ces deux réactions en une seule.

Une solution de 10 gr. de dibromométhyle-oxacyclobutane dans 150 cc d'alcool à 50 % (l'addition d'alcool est nécessaire pour tenir en dissolution le dérivé dibromé) fut saturée d'ammoniaque à 0°. Après un chauffage à l'autoclave durant une nuit à 150° la solution ne renfermait pas trace de bromhydrate de la triamine, tandis que la réaction avec formation de la diamine sémispirocyclique fut quantitative.

Le mélange fut alors chauffé à nouveau durant une nuit mais à 200° cette fois-ci. Après évaporation et acidification par l'acide bromhydrique nous pouvions isoler 10.8 gr. de bromhydrate de la triamine. Cette quantité de produit correspond de nouveau à un rendement de 70 %.

Cette manière d'opérer constitue donc sans doute le meilleur mode préparatoire de la triamine de la pentaérythrite.

Préparation de la triamine libre.

I. Au dépens du bromhydrate:

5 gr. de bromhydrate dissouts dans 10 cc d'eau sont additionnés à froid d'une solution concentrée de potasse caustique renfermant 2.2 gr. de ce produit, c.à.d. la quantité théorique. Après distillation de l'eau sous pression réduite, on extrait l'amine à l'alcool absolu. Ce dissolvant est séparé par distillation et le produit restant, un liquide extrêmement visqueux, est distillé dans le vide. Le produit passe intégralement à la température de 131° sous 1.1 mm. Le distillat, qui par refroidissement se solidifie immédiatement sous forme d'une masse vitreuse, est constitué par la triamine libre de la pentaérythrite. Point de fusion: 121°.

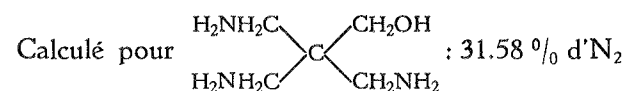
Analyse:

Dosage d'azote (Sémimicrokjeldahl).

1) substance: 0.01217 gr.; volume d'HCl $\frac{N}{100}$: 27.20 cc.

2) substance: 0.00708 gr.; volume d'HCl $\frac{N}{100}$: 15.76 cc.

% d'azote trouvé: 1) 31.31; 2) 31.20.



(calculé pour le monohydrate: 27.81 % d'azote).

Contrairement donc à la diamine et à la tétramine de la pentaérythrite, qui se présentent sous forme du monohydrate, la triamine distille à l'état libre. Néanmoins, tout comme les deux amines précédentes, elle est extrêmement hygroscopique et se carbonate très vite à l'air. Aussi, il est nécessaire de prendre toutes les précautions possibles, comme pour la di- et la tétramine d'ailleurs, (manipulation en atmosphère absolument sèche) en vue de la préparation du produit pour l'analyse.

Cette oxytriamine ne donne pas de précipité avec le réactif de NESSLER.

II. Au dépens de l'époxydiamine:

3.6 gr. d'époxydiamine dissouts dans de l'eau saturée d'ammoniaque à 0° sont chauffés à l'autoclave pendant 12 heures à 200°.

Le produit de la réaction est complètement incolore. Après distillation de l'eau, la quantité pratiquement totale de la triamine formée passe à 125° sous un vide de 0.5 mm. Rendement 3.15 gr. c.à.d. 88 %.

Dérivé acétylé de l'oxytriamine:

L'amine libre est chauffée durant quatre heures en présence d'un excès

d'anhydride acétique. Après distillation de l'acide et de l'anhydride acétique le résidu est distillé dans le vide de la pompe à mercure. Le produit passe intégralement à environ 225° sous 0.001 mm sans la moindre décomposition. Le distillat est complètement incolore et se solidifie instantanément en donnant une masse dure et vitreuse. Le produit est hygroscopique. Point de fusion: 58°.

Analyse:

Sémimicrokjeldahl.

1) substance: 0.0264 gr.; volume HCl $\frac{N}{100}$: 26.5 cc.

2) substance: 0.04027 gr.; volume HCl $\frac{N}{100}$: 40.02 cc.

% d'azote trouvé: 1) 14.05; 2) 13.90.

Calculé pour: $\text{CH}_3\text{COOH}_2\text{C} - \text{C} \equiv (\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3)_3$: 13.95 % d' N_2 .

Quelques sels de la triamine:

1. Le nitrate:

Ce sel s'obtient à l'état bien cristallisé d'un mélange d'alcool et d'eau en présence d'un excès d'acide nitrique.

Le produit fond à 239° avec décomposition.

Analyse:

1) substance: 1.685 mgr.; vol. d' N_2 : 0.383 cc à 23° et 755 mm.

2) substance: 2.146 mgr.; vol. d' N_2 : 0.478 cc à 21° et 761 mm.

% d'azote trouvé: 1) 26.04; 2) 25.9.

Calculé pour: $\text{HOH}_2\text{C} - \text{C} \equiv (\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3)_3$: 26.08 % d'azote.

2. Le sulfate:

Ce sel est obtenu à l'état cristallin en traitant une solution concentrée de la triamine dans l'eau par un excès d'acide sulfurique et en ajoutant alors prudemment de l'alcool méthylique.

Le sel est très soluble dans l'eau. Point de fusion: 288°.

Analyse:

1) substance: 3.182 mgr.; volume d'azote: 0.351 cc à 23° et 765 mm.

2) substance: 2.955 mgr.; volume d'azote: 0.329 cc à 24° et 754.5 mm.

% d'azote trouvé: 1) 12.76; 2) 12.71.

Calculé pour $\text{HOH}_2\text{C} - \text{C} \equiv (\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$: 12.80 % d'azote.

3. L'oxalate:

Quand on prépare l'oxalate en le précipitant directement par addition d'alcool à une solution aqueuse de la triamine renfermant un excès d'acide oxalique on obtient un mélange. La teneur en azote du sel obtenu après avoir lavé et séché correspond en effet à un produit renfermant environ 2.5 molécules d'acide oxalique.

En traitant une solution alcoolique d'acide oxalique par une solution de la triamine dans le même dissolvant, on obtient le même résultat, c.à.d. probablement un mélange du produit renfermant trois molécules d'acide oxalique, avec celui qui n'en renferme que deux.

Pour obtenir le sel cristallisé, avec trois molécules d'acide, il est nécessaire d'ajouter lentement, en agitant continuellement, de l'alcool à une solution de l'amine dans l'eau en présence d'un excès d'acide oxalique.

Ce sel lavé à l'alcool chaud et séché, fond à 172° avec décomposition.

Analyse:

1) substance: 3.163 mgr.; vol. d' N_2 : 0.289 à 20° et 757.5 mm.

2) substance: 2.506 mgr.; vol. d' N_2 : 0.228 à 20° et 758 mm.

% d'azote trouvé: 1) 10.61; 2) 10.57.

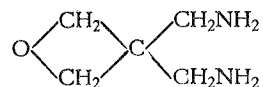
Calculé pour: $HOH_2C - C \equiv (CH_2NH_2 \cdot H_2C_2O_4)_3$: 10.42 % d' N_2

Les analyses ont été faites par Melle Dr. Y. DESIRANT au laboratoire de microanalyses organiques.

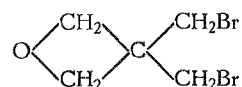
SUMMARY.

The chief object of this research was the preparation of the oxytriamino-tetramethylmethane.

By direct substitution of bromine by NH_2 in trisbromopentaerythritol we did not obtain good results. The only product we could identify after this reaction was the 3.3. diaminomethyloxacyclobutane:

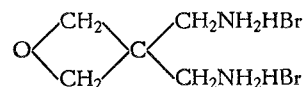


a secondary product we partially described yet before. The triamine was therefore prepared on the following way. By the action of the theoretical amount of potassium hydroxide on an alcoholic solution of trisbromopentaerythritol we obtained with a yield of 79 % the 3.3. bisbromomethyl-oxacyclobutane:



Some of the physical constants of this product are: m.p. 25° b.p. 121° at 18 mm, $D_{25}^{40} = 1.83$.

The presence of the oxacyclobutane-ring furnishes such a great mobility to the remaining bromine-atoms, that by the action of liquid, alcoholic or aqueous ammonia, even at room temperature, the oxacyclobutane 3.3. diaminomethyl hydrobromide

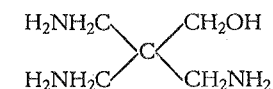


is obtained with a quantitative yield. This epoxydiamine in free state is a colourless visqueous liquid and distils as the monohydrate at 122° and 15 mm. It was further characterized by its acetyl derivative, hydrochloride, oxalate and picrate.

Up to 180°, the oxacyclobutane-ring of this diamine is left practically unattacked by the action of, at 0° saturated, aqueous ammonia. At 200° however, opening of the four-membered ring occurs with adoption of NH_3 , and after evaporating and acidifying with hydrobromic acid the hydrobromide of the oxytriaminotetramethylmethane is directly obtained in a pure state with a yield of 70 %, without any formation of ammonium hydrobromide.

Finally we found that the two reactions: substitution of the bromine-atoms by NH_2 and opening of the ring with adoption of NH_3 , can be carried out quite as good in one time and with the same yield.

The free triamine was prepared by adding the theoretical amount of potassium hydroxide to the hydrobromide and also by heating the epoxydiamine in saturated aqueous ammonia-solution at 200°. At room temperature it is a vitreous solid, melting at 121°, and boiling at 131° and 1.1 mm. The analysis showed we don't deal here with a monohydrate, like it was in the case of the di- and tetramine of pentaerythritol, and the diaminomethyloxacyclobutane, but with the anhydrous free triamine:



This substance was further identified by its nitrate, sulfate, oxalate and acetyl derivative.

Juli 1939.

*Rijksuniversiteit te Gent,
Laboratorium voor organische chemie.*