

400. N. Sokoloff und P. Latschinoff: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton.

(Eingegangen am 20. October, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

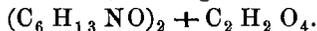
Nach Ablauf unserer Sommerferien zurückgekehrt, fanden wir die von Hofmann in der Sitzung der Berliner Akademie der Wissenschaft vom 16. März 1874 gemachte vorläufige Mittheilung über die Resultate, welche W. Heintz über Ammoniak-Derivate des Acetons erhielt. Den ganzen verflossenen Winter beschäftigten wir uns auch mit den Studien der Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton, und obgleich unsere Untersuchung noch lange nicht beendigt ist, so erlauben wir uns dennoch, der Gesellschaft folgende kurze Mittheilung zu machen, da die Resultate, welche wir erhalten haben, theilweise bestimmter sind als die, welche W. Heintz erhielt. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt Aceton ungefähr 8.5 pCt. (dem Gewichte nach) trockenes Ammoniakgas. Aceton-Ammoniak Städeler's bildet sich nicht. Das nach der Methode Péant de Saint Gilles gereinigte Aceton zerfällt nicht in Aldehyd und Methylamin, obgleich es uns leicht gelang, aus dem käuflichen Aceton Aldehyd als Aldehyd-Ammoniak zu erhalten und sogar quantitativ zu bestimmen (0.25 pCt. Aldehyd) Wenn man mit Ammoniak gesättigtes Aceton bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen lässt und nach Verlauf von drei bis vier Wochen mit einer zur Bildung des sauren Salzes nöthigen Menge fein zerriebener Oxalsäure und dem genommenen Aceton gleicher Quantität Wasser versetzt, so bildet sich augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag, der mittelst kochendem Alkohol (95°) sich sehr leicht in unlösliches oxalsaures Ammoniak und ein lösliches Salz der Base $C_6 H_{13} NO$ trennen lässt. W. Heintz nennt diese Base Diacetonamin, wir glauben aber, dass sie besser Diacetonhydramin zu nennen ist. Aus 100 gr. Aceton erhält man auf diese Weise 40 - 50 gr. löslichen Salzes. Die acetonhaltige Mutterlauge wurde abgedampft und der Rückstand mit dem Alkohol, welcher schon bei Trennung des ersten Niederschlags gedient hatte, ausgekocht. Wir erhielten noch ungefähr 10 pCt. etwas gefärbten Diacetonhydraminsalzes. Bei weiterem Auskochen mit demselben Alkohol erhielten wir ein Gemisch von Salzen, aus dem wir, nach Ueberführung der Salze in die Platindoppelverbindungen, das Salz der Base $C_9 H_{17} NO$ ausschieden. W. Heintz nennt diese Base Triacetonamin, wir glauben aber, dass sie besser Triacetonhydramin zu nennen ist. Die alkoholische Mutterlauge, welche keine Krystalle der angeführten Salze mehr ausschied, bildete, nach Entfernung des Alkohols, eine dunkelbraune theerartige Masse, welche beim Destilliren mit wässriger Aetzkalilösung die Base $C_9 H_{15} N$ gab, welche W. Heintz Acetonin nennt, wir glauben aber sie besser Triacetonamin zu nennen. — Ammoniak in Aether, Al-

kobol oder Wasser aufgelöst, wirkt auf das Aceton ganz gleich wie in trockenem Zustande. Der grösste Theil des von uns verarbeiteten Produkts war auf eben beschriebene Weise dargestellt, es scheint uns aber besser, wässriges Ammoniak anzuwenden. — Unsere Untersuchung begannen wir auch mit dem Studium der Wirkung des Ammoniaks auf Aceton bei erhöhten Temperaturen: bei der Siedetemperatur des Acetons erhielten wir eine geringe Menge der ersten Base; bei Erwärmung in zugeschmolzenen Röhren bis 100° hängt die Reaction von der Dauer der Erwärmung ab: nach 24 Stunden fanden wir kein Diacetonhydramin. Wir glauben, dass man auf diese Weise sehr schnell und bequem die letzte Base bereiten kann, welche bei Zusatz von Wasser zum Produkte der Reaction sich als Oelschicht abscheidet.

Die oben von uns angegebene Art zu verfahren lässt zur Darstellung des Diacetonhydramins nichts zu wünschen übrig, darum haben wir diese Base etwas näher untersucht. Saures oxalsaures Diacetonhydramin löst sich sehr leicht in heissem Wasser, ziemlich schwer in kalten. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet es sich in langen (bis 150 Millimeter Länge und über 1 Centimeter Dicke, wenn man etwa 100 Gr. Salz auf einmal auflöst) prismatischen, monoklinodrischen Krystallen aus. Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in der Kälte bilden sich prachtvolle, grosse, gutausgebildete Krystalle. Kochender Alkohol löst es auch ziemlich leicht und lässt es beim Erkalten fast vollständig niederfallen. Das Salz hat die Zusammensetzung: $(C_6 H_{13} NO + C_2 H_2 O_4) + H_2 O$.

	Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O im Mittel	8.09 pCt.	8.07 pCt.
C ₂ H ₂ O ₄ im trock. Salz	44.07 -	43.90 -

Das Salz ist luftbeständig. Im luftleeren Raume, auch bei 100°, verliert es sein Wasser vollständig; bei der letzten Temperatur beginnt es sich langsam zu zersetzen. Neutrales oxalsaures Diacetonhydramin löst sich in kochendem Alkohol, jedoch etwas schwerer, als das saure Salz; in kaltem Alkohol ist es fast ganz unlöslich, in Wasser, selbst in kaltem, löst es sich sehr leicht auf. Aus wässriger Lösung im luftleeren Raume scheidet es sich in dünnen, monoklinodrischen Tafeln aus, die folgende Zusammensetzung haben:



	Gefunden.	Berechnet.
C ₂ H ₂ O ₄ im Mittel	28.25 pCt.	28.13 pCt.
C	52.45 -	52.50 -
H	8.84 -	8.75 -
N	8.61 -	8.75 -

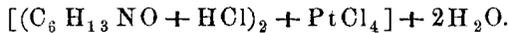
Bei 100° ist dies Salz unveränderlich. Chlorwasserstoffsaures Diacetonhydramin ist sehr leicht löslich in Alkohol, be-

sonders aber in Wasser, sogar in der Kälte. Bei langsamer Abdampfung dieser Lösungen im Exsiccator, namentlich der alkoholischen, scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, ziemlich grossen, rhombischen Prismen aus, welche sich bei 100° nicht zersetzen und folgende Zusammensetzung haben:



	Gefunden.	Berechnet.
C	47.30 pCt.	47.52 pCt.
H	9.37 -	9.24 -
HCl	24.25 -	24.09 -

Das Platindoppelsalz ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, beim Abkühlen der Lösung scheiden sich zerbrechliche, rothbraune, prismatische Krystalle aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus schwachem Alkohol oder aus Wasser scheidet es sich mit zwei Molekülen Wasser aus. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung in der Kälte scheidet es sich in prachtvollen, orangerothen, luftbeständigen, monoklinoedrischen Prismen aus. Ihre Zusammensetzung ist:



	Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O im Mittel	5.26 pCt.	5.30 pCt.
Pt im trock. Salz	30.57 -	30.59 -
N	4.53 -	4.35 -

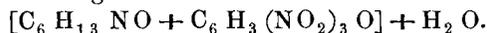
Bei gewöhnlichem Druck und Temperatur über Schwefelsäure verlieren sie sehr leicht ihr Krystallwasser, ebenso bei 100°, ohne sich zu zersetzen. Das Ammoniak wirkt auf die wässrige Lösung des Salzes unter Erwärmen und Verschwinden des Ammoniakgeruchs; Platin-Salmiak bildet sich dabei nicht (oder wenig davon); das in Wasser sehr lösliche Produkt scheint mehr als eine Verbindung zu enthalten. Alkohol unter dem Einfluss des Sonnenlichtes wirkt auch auf das Salz. Die wässrige Lösung der neugebildeten Verbindung giebt beim Verdunsten in der Kälte gut ausgebildete Krystalle und zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung des Platinschwarzes; in alkoholischer Lösung geht diese Zersetzung noch viel leichter von Statten. Das neutrale schwefelsaure Salz ist sehr leicht in Alkohol löslich, noch leichter in Wasser; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in der Kälte scheidet es sich in monoklinoedrischen Krystallen aus, welche kein Wasser enthalten und bei 100° sich nicht zersetzen.

Die Formel $(\text{C}_6 \text{H}_{13} \text{NO})_2 + \text{H}_2 \text{SO}_4$ verlangt:

H ₂ SO ₄	29.88 pCt.	Gefunden 30.03 pCt.
--------------------------------	------------	---------------------

Das pikrinsaure Salz ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich. Beim Abkühlen der warmen Lösung scheiden sich mehrere Centimeter lange, luftbeständige, goldgelbe Nadeln aus. Bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser, ohne sich zu zer-

setzen; ihre wässerige Lösung zersetzt sich aber langsam beim Kochen. Die Zusammensetzung ist:

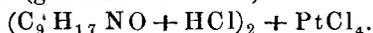


$\text{H}_2 \text{O}$ Gefunden 5.07 pCt.

Berechnet 4.97 pCt.

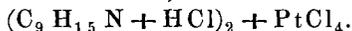
Bei Einwirkung von salpétrigsaurem Kali geben die Salze des Diacetonhydramins Mesityloxyd. Bei Ausscheidung des freien Diacetonhydramins aus den wässerigen Lösungen seiner Salze durch Basen zersetzt es sich augenblicklich, selbst in der Kälte, in Ammoniak und Mesityloxyd, obgleich dieser Zersetzung nicht die ganze Quantität desselben unterliegt; bei Destillation seiner wässerigen Lösungen aber zersetzt es sich vollständig. Es regenerirt sich jedoch sehr leicht bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Mesityloxyd, wovon wir uns durch directen Versuch überzeugt haben. Was W. Heintz für freie Base hielt, ist Mesityloxyd. — Von den zwei anderen Basen haben wir nur folgende Verbindungen erhalten:

Das Platindoppelsalz des Triacetonhydramins bildet ziemlich grosse, aber schlecht ausgebildete Krystalle von heller, orangegelber Farbe, ziemlich leicht löslich, selbst in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, selbst in kochendem. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes (getrocknet bei 121°) ist:



	Gefunden.		Berechnet.
Pt	27.54 pCt.		27.39 pCt.
N	4.04 -		3.87 -
C	29.15 -		29.88 -
H	5.19 -		4.98 -

Das Platindoppelsalz des Triacetonamins, von rothbrauner Farbe, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in kochendem. Die in der Kälte gesättigte Lösung ist schwach gelb gefärbt, wenn das Salz rein ist. Wir haben es nie in einzelnen grossen Krystallen erhalten, sondern immer in kleinen; aus der Lösung, die Salzsäure im Ueberschuss enthielt, schied es sich in der Kälte in Krusten oder grossen Aggregaten ab. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes (getrocknet bei 125°) ist:



	Gefunden.		Berechnet.
Pt	28.82 pCt.		28.82 pCt.
N	4.08 -		4.06 -

Da mit dem Gegenstande dieser Untersuchung auch W. Heintz beschäftigt ist, so werden wir in der Folge nur das Studium der Wirkung des Ammoniaks, ebenso des Alkohols und Lichtes auf das Platinsalz des Diacetonhydramins fortsetzen. Abgesehen von dem Interesse, welches diese Reactionen für uns haben, ist das dazu nöthige Material bei uns schon fertig.