

26. W. Heintz: Noch ein Wort über die Zersetzbarkeit des Diacetonamin.

(Eingegangen am 25. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

N. Sokoloff und P. Latschinoff¹⁾ behaupten auch neuerdings, ich hätte zur Zeit, als ich meine Mittheilungen über die von mir entdeckten Acetonbasen an die königliche Akademie der Wissenschaften zu Berlin einsendete, Diacetonamin nicht in Händen gehabt, sondern Mesityloxyd. Ich sehe mich genöthigt, diese Behauptung, welche namentlich in ihrer Wiederholung einem Angriff auf meine wissenschaftliche Ehre gleicht, als entschieden falsch hinzustellen. Schon zu jener Zeit war mir die leichte Zersetzbarkeit der Basis in der Hitze bekannt, schon damals hatte ich sie daher bei niedriger Temperatur dargestellt und aus der Aetherlösung durch Verdunsten im luftverdünnten Raum abgeschieden, wobei, wie ich durch die Angabe in meiner Abhandlung²⁾ dargethan habe, zwar nicht ein ganz reines, aber doch ein nur wenig verunreinigtes Diacetonamin entsteht. Durch die Angaben über diese Zersetzbarkeit, welche noch weiter zu studiren meine Absicht war, die kurze Mittheilung an die kgl. Akademie zu compliciren, schien mir nicht zweckmässig. Genug, es ist mir gelungen, die Basis in ziemlich reinem Zustande darzustellen. Die Eigenschaften dieses Diacetonamins habe ich beschrieben, wie ich sie beobachtet habe.

Gänzlich unerklärlich ist es mir, wie Sokoloff und Latschinoff aus meiner Beschreibung der Eigenschaften des Diacetonamins den Schluss ziehen zu können meinen, ich hätte Mesityloxyd unter Händen gehabt. Beide, Mesityloxyd und Diacetonamin sind allerdings leichter als Wasser, beide kochen bei Temperaturen, die über dem Kochpunkt des Wassers liegen, beide sind mit Alkohol und Aether mischbar. Allein ich gab an, das Diacetonamin besitze alkalischen Geruch und reagire alkalisch. Diese Eigenschaften mögen Sokoloff und Latschinoff auf einen Ammoniakgehalt des Mesityloxyds zurückführen. Aber es mischt sich, sage ich weiter, nicht mit Wasser in allen Verhältnissen, bildet also mit wenig Wasser geschüttelt zwei Schichten. Das heisst doch nichts anderes, als in etwas mehr Wasser ist es löslich. Das Mesityloxyd ist aber in Wasser nicht löslich, während jene zwei Schichten von Diacetonamin und Wasser bei meinen Versuchen auf Zusatz weniger Tropfen Wasser verschwanden.

Uebrigens habe ich in Folge der Differenz der Angaben von Sokoloff und Latschinoff und mir neuerdings aus dem, analytischen Resultaten zufolge, vollkommen reinem, aus der wässrigen Lösung in

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1776.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 174, 159.

grossen, wasserklaren Krystallen angeschossenen, sauren oxalsauren Diacetonamin nach der von mir beschriebenen Methode ein Diacetonamin gewonnen, welches offenbar reiner ist, als das von mir früher beschriebene, welches nämlich mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist und dessen Lösung in Wasser, sich in der Wärme nicht trübt. Diese Eigenschaften sind daher dem möglichst reinen Diacetonamin nicht eigen.

Den Grund dafür, dass die früher dargestellten Diacetonproben jene Eigenschaft besaßen, glaube ich darin gefunden zu haben, dass sie Dehydrotriacetonamin enthielten. Wenigstens lieferte eine kleine Menge der zu den früheren Versuchen benutzten Base, die allerdings destillirt worden war (nicht destillirte Basis stand mir nicht mehr zu Gebote) neben viel Diacetonaminplatinchlorid eine merkliche Menge der Platinverbindung dieser Basis.

Alle übrigen Eigenschaften des neuerdings dargestellten Diacetonamins habe ich mit den von mir früher angegebenen übereinstimmend gefunden.

Sokoloff und Latschinoff drucken meine Worte „dessen (des Diacetonamins) Kochpunkt höher liegt als der des Wassers“ gesperrt, offenbar, weil sie meinen dadurch besonders ihre Behauptung stützen zu können. Da sie selbst aber den Kochpunkt des Diacetonamins nicht bestimmt haben, sie also, wenn das Diacetonamin überhaupt zum Kochen erhitzt werden kann, keinen Grund haben zu bestreiten, dass es den Kochpunkt des Mesityloxyds besitzt, so muss ich glauben, dass sie überhaupt die Destillirbarkeit des Diacetonamins bezweifeln, weil sie bei der Destillation einer mit concentrirter Natronlauge versetzten, concentrirten, wässrigen Lösung eines Diacetonaminsalzes eine Flüssigkeit erhielten, welche, sofort mit einer Säure versetzt, nur Ammoniaksalz lieferte.

Diese Beobachtung scheint mit meinen Versuchen, wonach die Basis zum Theil ohne Zersetzung destillirbar ist, nicht zu harmoniren. Ich ziehe aber daraus nicht den Schluss, dass Sokoloff und Latschinoff falsch beobachtet haben. Dass diese Chemiker mir gegenüber zu einem solchen Schluss kommen, sehe ich mich genöthigt, ihnen zum Vorwurf zu machen.

Wenn auch bei Destillation eines Diacetonaminsalzes mit Natronlauge die ganze Menge des Diacetonamins zersetzt wird, so kann doch ein in anderer Weise möglichst rein dargestelltes Diacetonamin wenigstens theilweise unzersetzt überdestilliren.

Um die Destillirbarkeit des Diacetonamins wiederholt darzuthun, habe ich fast zwei Gramme des neuerdings dargestellten, möglichst reinen Diacetonamins rasch destillirt.¹⁾ Durch das Destillat wurde

¹⁾ Die ersten Tropfen gingen bei 110° C. über und der Kochpunkt stieg dann bis 150° C.

sofort, aber nur so lange Luft geleitet, als der Geruch nach Ammoniak deutlich zu bemerken war. Das so behandelte Destillat wog 1.5 Gr. und in der Retorte blieben, beim Erkalten wieder zusammen fließend und etwas bräunlich gefärbt, 0.2 Gr. zurück. Von diesem Diacetonamin wurden 0.8 Gr. mit absolutem Alkohol versetzt und mit alkoholischer Salzsäure gesättigt. Schliesslich wurden circa 2 Gr. krystallisirtestes Platinchlorid hinzugefügt. Es entstand kein Niederschlag, Ammoniak war also nicht in merklicher Menge vorhanden. Auf Aetherzusatz aber bildete sich eine bedeutende Menge eines gelben, anfangs syrupartigen, bald aber krystallinisch werdenden Niederschlages, den ich abfiltrirte und mit Aether-Alkohol auswusch. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen bei 105° 1.74 Gr. Bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung resultirten 1.78 Gr. des reinen, krystallisirten Salzes, und zwar krystallisirte die Lösung bis auf den letzten Tropfen. Nur eine sehr kleine Menge Platinsalmiak schied sich zugleich mit den letzten Anschüssen aus.

Wäre das destillirte Diacetonamin vollkommen rein gewesen, so hätten allerdings 2.2 Gr. der bei 105° C. getrockneten Verbindung erhalten werden müssen.

Bedenkt man aber, dass es nur sehr schwer gelingt, durch selbst sehr viel Aether die ganze Menge des Diacetonaminplatinchlorids aus zu fällen (die Aether-Alkohollösung setzte in der That nach Zusatz von viel Aether und nach längerer Zeit noch eine kleine Menge desselben ab), so ist der Ausspruch, das Diacetonamin sei nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar durch diesen Versuch von Neuem entschieden gerechtfertigt, selbst wenn wirklich, wie Sokoloff und Latschinoff neuerdings behaupten, ohne diese Behauptung durch Beweise zu belegen, Mesityloxyd und trocknes Ammoniak sich direct zu Diacetonamin verbinden können. Es wäre in diesem Falle zwar nicht bewiesen, aber doch möglich, dass bei der Destillation das Diacetonamin in Mesityloxyd und Ammoniak zerfiele, dass die Dämpfe derselben aber sich bei der Abkühlung sofort wieder zu Diacetonamin verbänden. Dieser Vorgang würde eben so eine Destillation, wie die Sublimation des Salmiaks eine Sublimation genannt werden dürfen.

Sokoloff und Latschinoff finden meine Worte: „Was hat es ferner für einen Sinn, für die aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Ammoniak entstehende Base den Namen Diacetonhydramin zu wählen, während die Dehydroverbindung gar nicht bekannt ist und zu Folge der Zersetzbarkeit derselben schwerlich je daraus wird erhalten werden können,“ nicht passend. Dass ich sie geschrieben, davon tragen sie allein die Schuld, weil sie die Gründe für die von ihnen beliebte Namensänderung nicht angegeben haben. Ich meinte, wie ich aus ihrer Replik entnehme, fälschlich, sie beabsichtigten, die eine bekannte, sauerstofffreie Acetonblase der Nomen-

latur der anderen zu Grunde zu legen, indem sie sie Triacetonamin nannten. Dann war es verständlich, weshalb sie, aber doch nicht zu billigen, dass sie der von mir Triacetonamin genannten Base den Namen Triacetonhydramin gaben, und davon konnte sich der Name Diacetonhydramin für das Diacetonamin folgerichtig herleiten.

Jetzt erklären Sokoloff und Latschinoff „die von uns vorgeschlagene Bezeichnung der Hydramine findet bekanntlich schon Anwendung bei gewissen, sauerstoffhaltigen Ammoniakderivaten des Glycol.“

Ich habe mich vergeblich unter den Glycolderivaten nach Substanzen umgesehen, deren Beziehung der Analogie der Constitution willen auf die sauerstoffhaltigen Acetonbasen übertragen werden könnte. Die Unbestimmtheit in der Ausdrucksweise obigen Citats nöthigt mich wieder zu rathen, und wenn ich nicht das Richtige treffe, so muss ich vorweg Sokoloff und Latschinoff, welche auch diesmal wieder ihre Aussprüche theilweise in Dunkel hüllen, die Schuld zuschieben.

Kekulé nennt die Wurtz'schen Oxäthylenamine in seinem Lehrbuche Hydramine, Butlerow in dem Seinigen Hydratamine. Es kann sein, dass sie an anderen Orten Hydramine genannt sind. Sollten wirklich Sokoloff und Latschinoff die Bezeichnung Hydramine von diesen Basen auf die sauerstoffhaltigen Acetonbasen übertragen haben, so würden die von ihnen vorgeschlagenen Namen ganz und gar unpassend gewählt sein. Denn Wurtz's Oxäthylamine enthalten den Wasser- und den Ammoniakrest. Die Bezeichnung derselben als Hydramine ist daher vollkommen zu billigen. Dagegen fehlt den Acetonbasen der Wasserrest. Sie können daher nicht in gleichem Sinne Hydramine genannt werden.

Was endlich den Widerspruch anlangt, der in den Schlusszeilen des oben aus meinen Bemerkungen citirten Satzes und in den von Sokoloff und Latschinoff gleichfalls abgedruckt aus meiner Abhandlung (S. 159) entnommenen liegt, der im Wesentlichen darin besteht, dass ich hier die Entstehung des Dihydrodiacetonamins durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Diacetonamin für wahrscheinlich halte, während ich sie dort als unwahrscheinlich bezeichne, so erklärt sich dieser Widerspruch einfach dadurch, dass ich zur Zeit als ich jene Abhandlung schrieb (Ende Juni) allerdings, obgleich mir die Zersetzbarkeit des Diacetonamins längst bekannt war, Gründe hatte, die Bildung jener Basis unter gewissen Umständen für wahrscheinlich zu halten, während dies nicht mehr im November der Fall war, zu welcher Zeit ich die Bemerkungen, auf welche Sokoloff und Latschinoff repliciren, zum Druck einsendete.

Halle, d. 23. Januar 1875.