

Jetzt wird der Aether abgegossen, resp. filtrirt, und das Salz mit 4—5 Theilen absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich dasselbe in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat. Dieselben werden nach dem Erkalten filtrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet.

Dieses Präparat hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert, löst sich in Wasser mit sehr schwach brauner Farbe und ist für die beschriebene Schwefelwasserstoffprobe rein genug.

417. Emil Fischer: Ueber das Diacetonamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Darstellung von Diacetonamin aus aldehydhaltigem Aceton beobachtete Heintz¹⁾ die Bildung einer Base $C_8H_{15}NO$, welche er Vinyl-diacetonamin nannte. Dieselbe Verbindung erhielt er später durch Einwirkung von Acetaldehyd auf oxalsaures Diacetonamin.

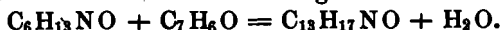
Heintz hat die Base nicht weiter untersucht, hält es aber nach der Bildungsweise für wahrscheinlich,²⁾ dass sie das niedere Homologe des Triacetonamins sei. Seine Vermuthung wird durch meine Beobachtungen bestätigt. Mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung reducirt, wird die Base in ein Alkamin verwandelt und das Letztere liefert mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine leicht flüchtige Base, welche nach allen Eigenschaften ein Homologes des von mir kürzlich beschriebenen Triacetonins³⁾ ist. Ich werde später auf diese Verbindungen zurückkommen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich weiter gefunden, dass ebenso wie der Acetaldehyd auch andere Fette und aromatische Aldehyde sich mit dem Diacetonamin zu Basen vereinigen, welche sämmtlich die Umwandlungen des Triacetonamins zeigen.

Auf diesem Wege ist es also möglich, zahllose Homologe des Oxypiperidins und Piperidins zu gewinnen.

Ausführlicher untersucht wurde zunächst die Verbindung des Diacetonamins mit dem Bittermandelöl.

Dieselbe entsteht nach der Gleichung:



Ich nenne sie

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 214.

²⁾ ibid. 191. 124.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1604.

Benzdiacetonamin.

Kocht man eine Lösung von 1 Theil saurem oxalsaurem Diacetonamin in 3 Theilen Alkohol mit 1 Theil Bittermandelöl am Rückflusskühler, so beginnt nach ungefähr einer Stunde die Abscheidung des Benzdiacetoninoxalats. Nach 10 Stunden ist die Reaktion in der Regel beendet. Das abgeschiedene Salz wird heiss filtrirt und mit heissem Alkohol bis zur Entfärbung gewaschen. Seine Menge betrug durchschnittlich 60 pCt. des angewandten Diacetonaminsalzes.

Mit Kalilauge zersetzt liefert das Oxalat die freie Base als farbloses, zähes Oel. Wird dasselbe mit Aether aufgenommen und die Lösung verdampft, so bleibt ein Oel, welches nach einiger Zeit zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Aus heissem Ligroin scheidet sich die Base in der Kälte in prachtvoll ausgebildeten, farblosen Tafeln ab, welche bei 62—63° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{13}H_{17}NO$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	76.37	76.84 pCt.
H	8.42	8.37 „
N	6.93	6.89 „

Die Base ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Versetzt man ihre wässerige oder alkoholische Lösung vorsichtig mit Oxalsäure, so scheidet sich das oben erwähnte neutrale Oxalat $(C_{13}H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$ in feinen weissen Blättchen ab.

	Gefunden	Berechnet
C	67.36	67.74 pCt.
H	7.33	7.25 „

Das Salz ist in Alkohol und Wasser sehr schwer, in Salzsäure oder überschüssiger Oxalsäure dagegen leicht löslich.

Goldchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base das Golddoppelsalz als gelbes Oel, welches bald zu prächtigen, goldgelben Nadeln erstarrt und aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann.

Durch Natriumamalgam wird das Benzdiacetonamin ähnlich dem Triacetonamin leicht angegriffen und verwandelt sich dabei theilweise in die Alkoholbase $C_{13}H_{19}NO$.

Benzdiacetonalkamin.

Die Reduktion gelingt am besten in saurer Lösung¹⁾.

Benzdiacetonamin wird in 50 Theilen Wasser und wenig Salzsäure gelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit unter häufigem

¹⁾ Dasselbe gilt für die Darstellung des Triacetonalkamins. In schwach salzsaurer, kalter Lösung wird das Triacetonamin durch Natriumamalgam sehr rasch und fast quantitativ in das Alkamin verwandelt, während man nach der Vorschrift von Heintz in alkoholischer Lösung Tage lang warten muss und trotzdem sehr schlechte Ausbeuten erhält.

Schütteln Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Sobald freies Alkali entstanden ist, muss dasselbe durch neue Säure abgestumpft werden. Der nascirende Wasserstoff wird Anfangs rasch verbraucht. Nach beendeter Reduktion übersättigt man stark mit Alkali und extrahirt mit Aether.

Beim Verdampfen desselben bleibt ein öliger Rückstand, der verschiedene Basen enthält. Zur Isolirung des Alkamins löst man in wenig Alkohol, neutralisirt mit alkoholischer Salzsäure und fügt dann bis zur beginnenden Trübung reinen Aether zu. Nach längerer Zeit scheidet sich das salzsaure Alkamin in kleinen harten Krystallen ab, welche filtrirt, mit kaltem Alkohol ausgelaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

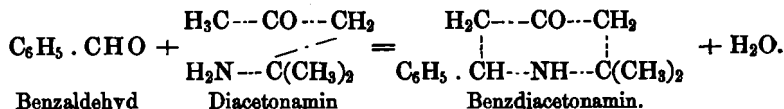
Das Salz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO \cdot HCl$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.26	64.59 pCt.
H	8.43	8.28 »
Cl	14.52	14.7 »

Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Alkali fällt aus seiner wässrigen Lösung die freie Base als farblose dickes Oel.

Erhitzt man die Base oder das Hydrochlorat mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erfährt sie eine ähnliche Umwandlung, wie das Triacetonalkamin. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet Alkali eine neue Base aus, welche mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist, ähnlich dem Piperidin riecht, ein schwer lösliches Hydrobromat bildet, also in jeder Beziehung dem Triacetonin gleicht.

Nach allen diesen Reaktionen ist es kaum zweifelhaft, dass das Benzdiacetonamin analog dem Triacetonamin constituirt ist und nach folgendem Schema entsteht



Ich beabsichtige die gleiche Reaktion für eine grössere Zahl von Aldehyden, ferner für den Acetessigäther, die Brenztraubensäure und andere Ketonsäuren ausführlicher zu prüfen. Bei diesen und den früheren Versuchen über die Acetonbasen bin ich von Hrn. Dr. Reisenegger auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben meinen besten Dank sage.