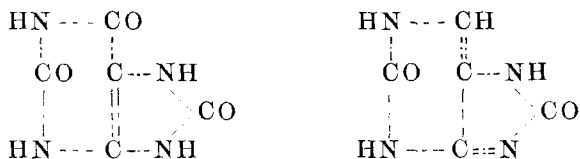


Zum Vergleich stelle ich schliesslich die Formeln der Harnsäure und des Xanthins zusammen:



Man ersieht daraus, dass die Verwandtschaft beider Körper geringer ist, als man früher annahm; man ersieht daraus ferner, warum alle Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, fehlgeschlagen sind und warum endlich die Tetramethylharnsäure so verschieden ist von dem gleich zusammengesetzten Methoxycafein.

Bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich von den HHrn. Dr. Reisenegger und Dr. Täuber unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

#### 422. Emil Fischer: Ueber das Triacetonamin und seine Homologen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Das aus dem Triacetonamin von Heintz durch Reduktion erhaltene Alkamin kann nach dem früher Mitgetheilten<sup>1)</sup> als ein Hydroxytetramethylpiperidin betrachtet werden. In seinen Metamorphosen zeigt dasselbe grosse Aehnlichkeit mit dem Tropin; so wird es beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter Verlust von Wasser in das sauerstofffreie Triacetonin C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N verwandelt.

Genau dasselbe Verhalten zeigen die von Heintz entdeckten sauerstoffhaltigen Basen, welche aus den Aldehyden und dem Diacetonamin gebildet werden und welche dementsprechend als Analoge des Triacetonamins aufzufassen sind.

Im Nachfolgenden sind einige dieser Produkte ausführlicher beschrieben.

Zugleich benutze ich diese Gelegenheit, um manche Lücken der früheren Mittheilungen auszufüllen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 649.

## Triacetonalkamin.

Das von mir benutzte Triacetonamin wurde nach der Vorschrift von Heintz aus Aceton und Ammoniak bereitet. Das Verfahren ist nicht allein sehr umständlich, sondern auch wenig ergiebig. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 1 pCt. des angewandten Acetons. Es ist mir indessen nicht gelungen, durch Abänderung der Bedingungen die Methode zu verbessern.

Fast ebenso schlechte Resultate erhält man bei der weiteren Umwandlung des Triacetonamins in das wasserstoffreichere Alkamin, wenn man dabei der Vorschrift von Heintz<sup>1)</sup> folgt. Durch eine kleine Modification der Bedingungen habe ich indessen die letztere Schwierigkeit überwunden. Es wäre sonst nicht möglich gewesen, das für die späteren Versuche benutzte Alkamin in genügender Menge zu gewinnen.

Statt in alkalisch alkoholischer Lösung, wie Heintz vorschreibt, wird die Reduktion in schwach saurer wässriger Lösung durch Natriumamalgam bewerkstelligt. Man löst zu dem Zwecke das Triacetonamin in 10 Theilen Wasser, fügt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, kühlt in Eiswasser und trägt unter kräftigem Umschütteln allmählig 2procentiges Natriumamalgam ein. Sobald die Flüssigkeit alkalisch reagirt, wird von Neuem Salzsäure in kleinem Ueberschuss zugefügt. Bei vorsichtiger Operation wird der nascirende Wasserstoff vollständig fixirt und so bald dies nicht mehr der Fall, ist die Reduktion beendet.

Versetzt man jetzt die vom Quecksilber getrennte saure Lösung mit sehr concentrirter Kalilauge, so scheidet sich das Triacetonalkamin sofort als weisse krystallinische Masse ab. Zur Trennung von dem Alkali wird die Base wiederholt mit grösseren Mengen Aether behandelt. Dabei bleibt auch die von Heintz als Pseudo-Triacetonalkamin beschriebene Verbindung als feines Krystallpulver zurück. Beim Verdampfen des Aethers scheidet sich das Triacetonalkamin in grossen farblosen Krystallen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

## Triacetonin.

Die Darstellung der Base aus dem Alkamin ist früher<sup>2)</sup> beschrieben. Zur völligen Reinigung wird dieselbe in das Bromhydrat verwandelt und letzteres ein- bis zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Salz hat die Zusammensetzung:  $C_9H_{17}NHBr$ .

	Gefunden	Berechnet
C	48.95	49.09 pCt.
H	8.24	8.18 »
Br	36.24	36.36 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 303.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1604.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen weissen Prismen. Versetzt man dasselbe mit concentrirter Kalilauge, so scheidet sich die Base als leicht bewegliche dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeit ab. Dieselbe hält hartnäckig Wasser zurück und wurde deshalb zuerst über festem Kali getrocknet und dann längere Zeit in der Wärme mit Baryumoxyd behandelt. Das so gewonnene Präparat siedet constant unter 740 mm. Druck bei 146—147°. Sonderbarer Weise gab dasselbe bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}N$
C	76.53	76.71	77.70 pCt.
H	12.30	12.29	12.23 »
N	10.11	—	10.07 »

Worauf die Differenz im Kohlenstoffgehalt beruht, ist mir ganz unerklärlich. Die analysirten Präparate rühren von verschiedenen Darstellungen her und waren mit besonderer Sorgfalt aus reinem analysirtem Bromhydrat gewonnen. Der gleichen Schwierigkeit begegnet man übrigens auch bei der Analyse des später beschriebenen Vinyl-diacetonins.

Das Triacetonin ist giftig. Das längere Einathmen seines Dampfes erzeugt Schwindel, Kopfschmerzen und Erbrechen. Mit Wasser verbindet sich die Base sehr leicht zu einem, in langen weissen Nadeln krystallisirenden Hydrat, welches jedoch bei gelindem Erwärmen in seine Componenten zerfällt. Mit Säuren bildet sie beständige und schön krystallisirende Salze. Das Hydrochlorat ist schon früher beschrieben. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol.

Das Jodhydrat ist ebenso wie die Bromverbindung in kaltem Wasser schwer löslich. Dasselbe gilt von dem Aurochlorat, welches aus heissem Wasser in prächtigen goldgelben Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung  $C_9H_{17}NHClAuCl_3$  besitzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}NAuCl_4$
Au	41.2	40.8 pCt.

Nitrosotriacetonin. Versetzt man die schwefelsaure Lösung der Base mit Natriumnitrit, so scheidet sich beim gelinden Erwärmen ein schwach gelbes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dasselbe wurde mit Wasserdampf destillirt. Nach den Resultaten der Analyse ist es ein Nitrosoderivat des Triacetonins und hat die Zusammensetzung  $C_9H_{16}N.NO$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}N_2O$
C	63.70	64.28 pCt.
H	9.40	9.52 »
N	16.52	16.60 »

Die Verbindung besitzt einen intensiven Camphergeruch, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Benzol leicht

löslich. Aus Aether krystallisirt sie in schönen, schwach gelblich gefärbten Tafeln. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung zerstört und eine Base regenerirt, die dem Triacetonin sehr ähnlich ist. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird sie ebenfalls in eine Base verwandelt, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme stark reducirt und höchstwahrscheinlich ein secundäres Hydrazin ist. Die Nitrosoverbindung besitzt also die Eigenschaften der Nitrosamine. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt sie indessen die Liebermann'sche Nitrosoreaktion nur sehr schwach. Die gleiche Erscheinung beobachtet man übrigens auch bei den Nitrosaminen der Fettbasen und des Piperidins. Der Grund hierfür liegt in der Beständigkeit dieser Körper gegen concentrirte Schwefelsäure.

Durch das Verhalten gegen salpetrige Säure ist das Triacetonin als Imidbase charakterisirt. Zu demselben Schlusse führt sein Verhalten gegen Jodmethyl. Es vereinigt sich damit beim Erwärmen zu dem Jodhydrat einer flüchtigen Base, welche höchstwahrscheinlich das Methyltriacetonin ist. Direkter erhält man diese Verbindung aus dem früher beschriebenen Methyltriacetonalkamin durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100°.

Methyltriacetonin. Die Base wird ebenso dargestellt wie das Triacetonin. Sie ist ein farbloses, betäubend riechendes Oel, welches in Wasser ziemlich schwer löslich und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist. Von dem Triacetonin unterscheidet sie sich durch die leichte Löslichkeit des brom- und jodwasserstoffsäuren Salzes und durch die Unfähigkeit ein krystallisirtes Hydrat zu bilden. Von salpetriger Säure wird sie in wässriger Lösung nicht angegriffen und verhält sich mithin wie eine tertiäre Base. Charakteristisch ist das Golddoppelsalz, welches aus heissem Wasser beim langsamen Abkühlen in feinen gelben Prismen krystallisirt, die meist zu rechtwinklig verzweigten Aggregaten vereinigt sind.

Das Triacetonin ist nach seiner Bildungsweise eine ungesättigte Verbindung. Dem entspricht sein Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, womit es sich bei höherer Temperatur zu einer Base  $C_9H_{13}NJ$  verbindet. Die letztere betrachte ich als

Monojodtetramethylpiperidin. Um dasselbe zu gewinnen, erhitzt man jodwasserstoffsäures Triacetonin mit der 4fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure während 6 Stunden auf 150°. Beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Jodhydrat der Base in Prismen ab. Dasselbe ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Mit Kalilauge behandelt, liefert es die freie Base, die aus Aether in farblosen schönen Tafeln krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}NJ$
C	40.1	40.45 pCt.
H	6.8	6.74 »

Die Base schmilzt bei  $90^{\circ}$ , ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Das Hydrochlorat ist in Wasser leichter löslich als das Jodhydrat. Behandelt man dasselbe in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, so entsteht eine jodfreie Base, welche mit dem Triacetonia grosse Aehnlichkeit hat. Ob dieselbe das gesuchte Tetramethylpiperidin ist, konnte aus Mangel an Material nicht festgestellt werden.

Pseudo-Triacetonalalkamin. Unter diesem Namen hat Heintz eine feste Base beschrieben <sup>1)</sup>, welche er bei der Darstellung des Triacetonalkamins als Nebenprodukt erhielt. Aus der Analyse des wasserhaltigen Platindoppelsalzes berechnet er für dieselbe die Formel  $C_9H_{19}NO$  und erklärt sie für isomer mit dem Triacetonalkamin. Ich halte diese Formel für sehr zweifelhaft. Die Platindoppelsalze sind wenig geeignet, um die Zusammensetzung so complicirter Basen festzustellen und die Analyse des freien Pseudo-Triacetonalkamins selbst hat mir Zahlen ergeben, welche von den für die Formel  $C_9H_{19}NO$  berechneten nicht unerheblich abweichen und viel besser zu der kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Formel  $C_8H_{16}NO$  bzw.  $C_{16}H_{32}N_2O_2$  stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NO$
C	67.7	67.7 pCt.
H	11.77	11.2 »

Ich halte jedoch auch die letztere Formel für keineswegs sicher begründet, da gerade bei den Acetonbasen die Analysen so häufig unsichere Resultate liefern.

Nach den Eigenschaften des Pseudo-Triacetonalkamins gehört dasselbe nicht mehr in die Reihe der einfachen Acetonbasen, sondern besitzt höchst wahrscheinlich ein höheres Molekulargewicht. Die Verwandtschaft der Verbindung mit dem Triacetonalkamin zeigt sich indessen noch unverkennbar in dem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man die Verbindung mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so verliert sie ebenfalls die Elemente des Wassers und beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Sulfat einer neuen Base in feinen Nadeln ab. Ich nenne dieselbe vorläufig Pseudo-Triacetonia. Sie ist zum Unterschied vom Alkamin in Aether leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $128^{\circ}$ . Sie bildet ein schwer lösliches Brom- und Jodhydrat. Die Analyse gab je nach der Darstellung verschiedene Zahlen, deren mangelnde Uebereinstimmung die Ableitung einer Formel nicht gestattet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 308.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_9H_{17}N$	$C_8H_{14}N$
C	76.5	77.6	76.7	77.7	77.4 pCt.
H	11.1	11.5	11.4	12.2	11.3 »

Die genaue Untersuchung der Substanz scheiterte ebenfalls an Materialmangel.

Unter dem Namen Vinyldiacetonamin hat Heintz<sup>1)</sup> eine Base  $C_8H_{15}NO$  beschrieben, welche aus Diacetonamin und Acetaldehyd entsteht. Ein ähnliches Produkt erhielt er später durch Combination des Diacetonamins mit Bittermandelöl und nannte dasselbe Benzal-diacetonamin<sup>2)</sup>. Diese Reaction ist, wie schon Heintz andeutet, für die Aldehyde einer allgemeinen Anwendung fähig. Die betreffenden Produkte hält Heintz für Analoge des Triacetonamins. Auch diese Vermuthung wird durch meine Versuche bestätigt. Die betreffenden Basen lassen sich leicht zu Alkamin reduciren und die letzteren verlieren unter dem Einfluss von Schwefelsäure die Elemente des Wassers und verwandeln sich in sauerstofffreie Basen, welche dem Triacetonin durchaus analog sind.

Die einfachste dieser Basen ist von Heintz als Vinyldiacetonamin beschrieben. Obschon der Name die Zusammensetzung der Verbindung nicht richtig ausdrückt, halte ich es doch für zweckmässig, um eine Verwirrung in der Nomenclatur zu vermeiden, denselben beizubehalten.

### Vinyldiacetonamin.

Nach der Vorschrift von Heintz wird die Base durch Kochen von saurem oxalsaurem Diacetonamin in alkoholischer Lösung mit gewöhnlichem Aldehyd bereitet. Ich habe gefunden, dass bei Anwendung von Paraldehyd die Operation leichter und die Ausbeute besser wird.

1 Theil saures oxalsaures Diacetonamin wird in 5 Theilen heissen Alkohols gelöst, 1 Theil Paraldehyd hinzugefügt und das Gemisch 50—60 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit bräunt sich stark und scheidet das Oxalat des Vinyldiacetonamins langsam als krystallinisches Pulver ab. Es empfiehlt sich das Letztere von Zeit zu Zeit abzufiltriren, und das Filtrat von Neuem zu kochen. Wenn bei weiterem Kochen die Abscheidung von Oxalat nicht mehr eintritt, wird die Lösung zur Trockne verdampft. Dabei bleibt ein dunkelbrauner halbkrySTALLINISCHER Rückstand, der zuerst mit kaltem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 214 u. 191, 124.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 62.

Alkohol ausgelaugt und schliesslich längere Zeit mit siedendem Alkohol behandelt wird. Der bei dieser Operation bleibende Rest besteht noch zum grössten Theil aus dem Oxalat des Vinyldiacetonamins. Von dem Rohprodukt wurden im Ganzen etwa 40 pCt. des angewandten Diacetonaminsalzes erhalten.

Zur Reinigung wird das Oxalat in wenig heissem Wasser gelöst und durch Alkohol wieder abgeschieden. Die aus dem Salze mit Alkali in Freiheit gesetzte Base besitzt die von Heintz beschriebenen Eigenschaften.

Ihre Menge betrug durchschnittlich 20 pCt. des angewandten Diacetonaminoxalates. Das Vinyldiacetonamin ist demnach viel leichter zugänglich als das Triacetonamin.

Ehenso wie das letztere wird es durch Natriumamalgam in saurer Lösung in das entsprechende Alkamin verwandelt.

#### Vinyldiacetonalkamin.

Zur Darstellung der Base dient das vorher beim Triacetonalkamin beschriebene Verfahren. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch starkes Alkali wird die Verbindung aus der sauren Lösung sofort als krystallinische weisse Masse abgeschieden, welche auf Glaswolle filtrirt und dann zur Trennung vom Alkali in siedendem Benzol gelöst wird. Beim Abdestilliren des Benzols bleibt das Alkamin als weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe ist in Aether ziemlich schwer, aber doch vollständig löslich.

Eine Verbindung, welche dem Pseudo-Triacetonalkamin entsprechen würde, wurde hier nicht beobachtet.

Zur Analyse wurde ein aus Aether krystallisirtes Präparat benutzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NO$
C	67.17	67.13 pCt.
H	11.90	12.00 »
N	9.90	9.79 »

Die Base ist in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol etwas schwerer, in Ligroin und namentlich Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei  $123^0$  und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt.

Ihre Salze mit den Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung.

Das Sulfat bildet lange flache Prismen, das Hydrochlorat feine Nadeln. Auch das Gold- und das Platindoppelsalz sind leicht löslich.

Das Vinyldiacetonalkamin hat die gleiche Zusammensetzung wie das von Wertheim und zuletzt von A. W. Hofmann untersuchte Conhydrin und zeigte mit demselben so grosse Verwandtschaft, dass es nahe liegt, beide Basen als ähnlich constituirt zu betrachten. Ich

beabsichtige, diese Vermuthung durch einen genauen Vergleich derselben zu prüfen.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verliert das Vinyldiacetonalkamin ebenfalls 1 Molekül Wasser und verwandelt sich in das sauerstofffreie

#### Vinyldiacetonin.

Die Base wird ebenso dargestellt wie das Triacetonin. Destillirt man die in Wasser gegossene schwefelsaure Lösung nach dem Ueber-sättigen mit Alkali, so geht sie mit den Wasserdämpfen als betäubend dem Coniin ähnlich riechendes Oel über. Ein beträchtlicher Theil bleibt dabei im Wasser gelöst. Man versetzt deshalb das Destillat mit sehr concentrirter Kalilauge oder mit festem Aetzkali und trennt das abgeschiedene Oel von der alkalischen Lösung.

Die so erhaltene Rohbase destillirte nach dem Trocknen über festem Kali und Baryumoxyd zwischen 132 und 137°. Sie gab bei der Analyse Zahlen, welche nicht unerheblich von den für die Formel  $C_8H_{15}N$ , berechneten abweichen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NJ$
C	75.8	76.8 pCt.
H	11.8	12.0 »
N	12.0	11.2 »

Zur völligen Reinigung wurde deshalb die Base zunächst in das schön krystallisirende Jodwasserstoffsalz verwandelt. Dasselbe scheidet sich aus der concentrirten heißen wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln ab und hat über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung  $C_8H_{15}NHJ$ .

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NJ$
C	37.73	37.94 pCt.
H	6.30	6.33 »
N	5.74	5.53 »
J	50.00	50.20 »

Die aus dem reinen Salz durch Alkali abgeschiedene und mit Baryumoxyd getrocknete Base destillirte constant bei 137° unter 741 mm Druck. Merkwürdiger Weise gaben die Analysen dieses Präparates, ebenso wie diejenigen des freien Triacetonins keine scharf stimmenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{15}N$
C	76.1	76.8 pCt.
H	11.9	12.0 »

Ich habe mich indessen mit den vorstehenden Resultaten begnügt, da die Zusammensetzung der Base durch die Analyse ihrer Salze mit hinreichender Sicherheit festgestellt ist.



Das Vinyldiacetonin ist in kaltem Wasser leichter löslich, als in heissem, mit Alkohol, Aether, Chloroform mischt es sich in jedem Verhältniss, mit Wasser bildet es kein festes Hydrat und kann dadurch leicht von dem sonst sehr ähnlichen Triacetonin unterschieden werden. Durch salpetrige Säure wird die Base unter den gleichen Bedingungen wie das Triacetonin in ein öliges Nitrosamin verwandelt.

Das schön krystallisirende und in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Jodhydrat ist oben beschrieben; viel leichter löslich ist das Chlor- und das Bromhydrat. Letzteres scheidet sich aus der sehr concentrirten, heissen, wässrigen Lösung in kleinen anscheinend rhombischen Pyramiden ab und hat die Zusammensetzung  $C_8H_{15}NHBr$ .

	Gefunden	Berechnet
Br	38.77	38.83 pCt.

Charakteristisch ist das schwer lösliche Golddoppelsalz.

Mit Jodwasserstoffsäure vereinigt sich das Vinyldiacetonin unter den gleichen Bedingungen wie das Triacetonin und bildet eine Base  $C_8H_{16}NJ$ , welche ich als Jodtrimethylpiperidin betrachte. Die Base schmilzt bei  $60^0$  und krystallisirt aus Aether in schönen, farblosen rechteckigen Prismen. Sie ist in Wasser fast unlöslich. Ihr jodwasserstoffsaures Salz ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich und hat die Zusammensetzung  $C_8H_{16}JNHJ$ .

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NJ_2$
C	24.85	25.19 pCt.
H	4.60	4.46 »
N	3.70	3.67 »

#### Benzaldiacetonin.

Aehnlich dem Acetaldehyd verbindet sich auch das Bittermandelöl mit dem Diacetonamin zu einer Base  $C_{13}H_{17}NO$ , welche von Heintz entdeckt <sup>1)</sup> und Benzaldiacetonamin genannt wurde. Leider habe ich früher diese Mittheilung von Heintz übersehen und die Base nochmals unter dem Namen Benzdiacetonamin beschrieben <sup>2)</sup>. Indem ich diesen Irrthum berichtige, halte ich mich zugleich verpflichtet, den von Heintz gewählten Namen anzunehmen und auf die Derivate der Base zu übertragen.

Heintz hat die Base selbst und ihre Salze eingehend beschrieben. Ich habe dann später nachgewiesen, dass dieselbe durch Reduktion mit Natriumamalgam in salzsaure Lösung in die Alkoholbase  $C_{13}H_{19}NO$ , das Benzaldiacetonalkamin <sup>3)</sup>, verwandelt wird. Der früheren Angabe

1) Ann. Chem. Pharm. 193, 62.

2) Diese Berichte XVI, 2237.

3) Diese Berichte XVI, 2237.

über die Darstellung der letzteren Verbindung habe ich nur zuzufügen, dass die Reduktion hier keineswegs so glatt verläuft, wie bei den Fettbasen und dass die Ausbeute an Alkamin nicht mehr als 25 Prozent des Benzaldiacetonamins beträgt. Die freie Base ist ein farbloses Oel, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Erhitzt man dieselbe oder ihr Hydrochlorat mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $100^{\circ}$ , so verwandelt sie sich unter Wasseraustritt in das Benzaldiacetonin. Dasselbe wird aus der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung durch Natronlauge abgeschieden und zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt.

Der Geruch der Base erinnert zugleich an den des Piperidins und des Bittermandelöls. Sie erstarrt selbst bei  $-20^{\circ}$  noch nicht, destillirt unzersetzt, ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

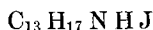
Das Hydrochlorat ist in Wasser leicht löslich.

Das Bromhydrat löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Tafeln oder Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{18}N$
Br	29.61	29.85 pCt.

Noch schwerer löslich in Wasser ist das Jodhydrat. Dasselbe krystallisirt ebenfalls in Nadeln, welche die Zusammensetzung



besitzen.

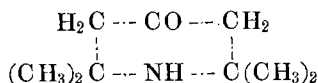
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{18}NJ$
C	49.70	49.52 pCt.
H	5.81	5.71 »
N	4.38	4.44 »
J	40.1	40.33 »

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als gelbes Oel, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und sich bei längerem Stehen in lange, gelbe, lancettartige Krystalle verwandelt.

In saurer Lösung mit Natriumnitrit bei gelinder Wärme behandelt, verwandelt sich das Benzaldiacetonin in ein indifferentes Oel, welches unzweifelhaft ein Nitrosamin ist.

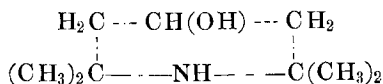
#### Constitution der Acetonine.

Dem Triacetonamin hat Heintz auf Grund seiner Oxydationsversuche die Formel

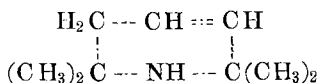


gegeben.

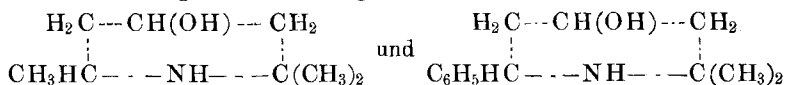
Für das daraus entstehende Alkamin, welches ebenfalls Imidbase ist, ergibt sich ohne Weiteres die schon früher besprochene Formel



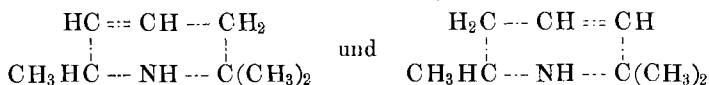
Dieselbe steht im besten Einklang mit dem Verhalten der Base. Ich mache besonders auf die grosse Aehnlichkeit derselben und ihrer Methylverbindung mit dem von Ladenburg ausführlich untersuchten Tropin <sup>1)</sup> aufmerksam. Aus dem Alkamin entsteht durch Wasserabspaltung das Triacetonin. Dasselbe ist, wie vorher nachgewiesen wurde, ebenfalls Imidbase. Es entsteht also aus dem Alkamin in der Weise, dass das Hydroxyl mit dem Wasserstoff einer benachbarten Methylengruppe als Wasser austritt. Seine Constitutionsformel ist mithin



Das Vinyl- und Benzaldiacetonamin sind in ihren Metamorphosen dem Triacetonamin so ähnlich, dass man ihnen ohne Bedenken eine analoge Constitution zuschreiben darf. Dasselbe gilt für die Alkamine, welchen ich folgende Formeln gebe:

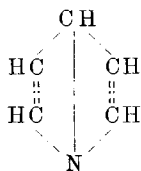


Bei den daraus entstehenden Acetoninen bleibt jedoch die Wahl zwischen zwei Formeln, z. B. für das Vinylacetonin zwischen



Die Kenntniss der Acetonine scheint mir für die Beurtheilung der Constitution des Pyridins nicht ohne Bedeutung zu sein.

Bekanntlich ist der älteren Pyridinformel in neuerer Zeit die Formel



entgegengestellt worden.

Bei dem zuvor besprochenen Wasseraustritt aus den Hydroxylbasen der Piperidinreihe sind die Bedingungen für das Zustandekommen einer solchen Stickstoff-Kohlenstoffbindung besonders günstig.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 217, 114.

Trotzdem hat der Versuch gezeigt, dass die Imidgruppe bei jener Reaktion intakt bleibt, dass dagegen in der Kohlenstoffkette eine ungesättigte Gruppe entsteht.

Von einer besonderen Neigung des Stickstoffes mit dem in der Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten, kann hier also gewiss keine Rede sein.

Bei dem wasserstoffärmeren Pyridin mögen nun allerdings die Verhältnisse etwas anders liegen. So lange wir aber darüber nichts Bestimmtes wissen und so lange die neue Pyridinformel durch keine entschiedeneren Gründe gestützt wird, als die von Riedel, Bernthsen und Hantzsch vorgebrachten, verdient dieselbe nicht der älteren vorgezogen zu werden.

Bei dieser Untersuchung habe ich mich der eifrigen Beihülfe des Hrn. Dr. Ernst Täuber erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

#### 423. Emil Fischer und H. Koch: Ueber Trimethyldiamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Für die Synthese von sauerstoffarmen Körpern der Harnsäuregruppe schien uns das Trimethyldiamin ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein. Wir haben deshalb die noch unbekannt Base aus dem Trimethylenbromid mit Hülfe von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Den gleichen Versuch hat ohne Erfolg vor vier Jahren Niederist<sup>1)</sup> angestellt. Er beschreibt eine Reihe von complicirten Produkten, welche bei dieser Reaktion entstehen, hat aber die Bildung der einfachen Verbindung übersehen.

Die Darstellung der Base gelingt sehr leicht in folgender Weise. Ein Gemisch von 1 Gewichtstheil Trimethylenbromid und 8—9 Gewichtstheilen einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung wird in gut verschlossenen Gefässen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach drei bis vier Tagen ist in der Regel das Bromid verschwunden und die Reaktion beendet. Man erkennt diesen Punkt sehr leicht, indem man eine Probe der Flüssigkeit zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft und den Rückstand mit Wasser versetzt, wobei er sich klar lösen muss. Die gesammte alkoholische Flüssigkeit wird nun bis zur Trockene verdampft. Der dabei bleibende,

---

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 1880, pag. 838.