

0.1515 g Sbst.: 0.2841 g CO₂, 0.0981 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 15.15 ccm N (15°, 768 mm).

C₁₇H₃₈N₄O₇. Ber C 50.95, H 7.06, N 14.02.

Gef. » 51.14, » 7.26, » 14.14.

Das 2-Aminononan wurde analog dem vorigen durch Reduction des Heptylmethylketoxims dargestellt. Da Letzteres bei Zimmertemperatur flüssig ist, so wurde gleich das Rohproduct reducirt.

Das salzsaure Salz ist zerfließlich und in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich. Das mit Wasser nicht mischbare freie 2-Nonylamin bildet ein farbloses, stark alkalisches Oel vom Sdp. 69—69.5° bei 11 mm Druck. Ueber seinen Geruch gilt das beim 2-Undecylamin Gesagte.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in schönen Nadeln, die sich bei raschem Erhitzen zwischen 210° und 220° schwärzen, ohne zu schmelzen.

0.0950 g Sbst.: 0.1090 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1601 g Sbst.: 0.0449 g Pt.

C₁₈H₄₄N₂PtCl₆. Ber. C 31.03, H 6.39, Pt 27.99.

Gef. » 31.29, » 6.46, » 28.05.

Das Pikrat der Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 108.5—109.5°.

0.1292 g Sbst.: 0.2301 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.0898 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 773 mm).

C₁₅H₃₄N₄O₇. Ber. C 48.33, H 6.51, N 15.08.

Gef. » 48.57, » 6.57, » 15.18.

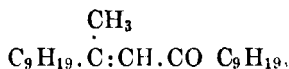
442. H. Thoms und C. Mannich: Ueber die Condensation hochmolekularer aliphatischer Ketone zu Verbindungen vom Typus des Mesityloxyds.

[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Durch Condensation zweier Moleküle Aceton entsteht bekanntlich unter Austritt eines Moleküls Wasser Mesityloxyd. In analoger Weise verlaufende Condensationen von hochmolekularen Homologen des Acetons sind bisher nicht bekannt geworden. Indessen sind auch diese, wenn die Carbonylgruppe auf der einen Seite mit einer Methylgruppe verbunden ist, einer analogen Condensation fähig, wie in Nachsteheudem gezeigt werden soll. So entsteht z. B. aus dem Nonyl-

methylketon ein ungesättigtes Keton der Formel $C_{12}H_{22}O$ und der Constitution:



ebenso aus dem Heptylmethylketon ein ungesättigtes Keton der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O$.

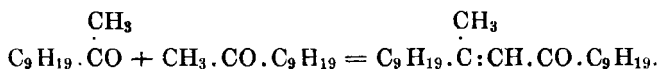
50 g Nonylmethylketon wurden mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann 6 Wochen stehen gelassen. Das rothbraun gefärbte Reactionsproduct wurde durch Schütteln mit Wasser und Natriumcarbonatlösung von überschüssiger Salzsäure befreit und der Destillation im Vacuum unterworfen. $\frac{1}{3}$ ging bei 10 mm Druck zwischen 102 und 110° über; dieser Theil erwies sich, nachdem geringe Verunreinigungen durch öftere Rectification entfernt waren, als unverändertes Nonylmethylketon. Wurden die im Kolben zurückgebliebenen, bei dieser Temperatur noch nicht flüchtigen zwei Drittel des Reactionsproductes stärker erhitzt, so begann bald eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung. Diese hört nach einiger Zeit auf, und es geht bei 210—218° unter 10 mm Druck eine zweite Fraction über, wobei kaum ein Rückstand verbleibt. Dieser hochsiedende Antheil ist ganz halogenfrei, bei nochmaliger Destillation ging er fast völlig zwischen 214 und 216° über (10 mm Druck). Er bildet eine fast farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche und dem spec. Gewicht 0.8514 bei 15°.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_{42}O$:

0.1636 g Sbst.: 0.4901 g CO_2 , 0.1902 g H_2O . — 0.1410 g Sbst.: 0.4232 g CO_2 , 0.1642 g H_2O .

$C_{22}H_{42}O$. Ber. C 81.88, H 13.16.
Gef. » 81.70, 81.86, » 13.03, 13.05.

Das Condensationsproduct ist demnach aus zwei Molekülen Nonylmethylketon durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Da auch bei wochenlangem Schütteln mit Natriumbisulfidverbindung keine feste Verbindung entsteht, so ist es unwahrscheinlich, dass die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ im Molekül enthalten ist. Es muss daher bei der Condensation eine neben der Carbonylgruppe stehende Methylgruppe in Reaction getreten sein. Man hat also anzunehmen, dass die Condensation in folgender Weise verläuft:



Da der Körper eine olefinische Bindung enthält, ist er im Stande, Salzsäure zu addiren. Die Chlorwasserstoffverbindung entsteht auch zunächst beim Einleiten von Salzsäure in Nonylmethylketon; da sie aber nicht unzersetzt flüchtig ist, so zerfällt sie bei der Destillation in

Salzsäure und das Keton $C_{22}H_{42}O$. Leitet man in Letzteres wiederum Salzsäure, so tritt abermals Addition ein. Da eine Reinigung der Verbindung durch Destillation nicht möglich ist, so wurden in dem durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung von freier Säure befreiten Oele bei der Analyse nur 8.3 statt 9.9 pCt. Chlor gefunden.

Um das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in dem Condensationsproduct nachzuweisen, haben wir versucht, ein Semicarbazon, Hydrazon oder Oxim zu gewinnen. Diese Derivate bleiben indess flüssig; es wurde, um einen analysirbaren Körper zu haben, daher das Pikrat der Amidoguanidinverbindung auf folgende Weise dargestellt: 1 g salzsaures Amidoguanidin wurde mit möglichst wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, darauf 3 g des Ketons und 30 g Alkohol zugefügt und eine Stunde lang in schwachem Sieden erhalten. Dann wurde durch reichlichen Zusatz von Wasser und einer genügenden Menge Natronlauge die Amidoguanidinverbindung des Ketons abgeschieden, in heissem Wasser suspendirt und mit 2 g Pikrinsäure in 1-procentiger Lösung versetzt. Das beim Erkalten erstarrende Pikrat wurde zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt, es bildet dann sehr weiche, gelbe Krystalle von etwas fettartigem Charakter; sein Schmelzpunkt liegt bei 125—126°.

0.1320 g Sbst.: 0.2762 g CO_2 , 0.0959 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 18.25 ccm N (10°, 754 mm).

$C_{29}H_{49}N_7O_7$. Ber. C 57.26, H 8.14, N 16.17.

Gef. » 57.07, » 8.14, » 16.32.

Aehnlich wie das Mesityloxyd durch stark verdünnte Schwefelsäure in Aceton zurückverwandelt wird, so lässt sich auch das aus dem Nonylmethylketon erhaltene Condensationsproduct durch Wasseraufnahme wieder in Nonylmethylketon überführen. Verdünnte Schwefelsäure ist allerdings fast ohne Einwirkung, dagegen findet durch 3-stündiges Kochen mit 60-procentiger Schwefelsäure ziemlich vollständige Ueberführung in Nonylmethylketon statt. Es wurden so aus 5 g des Condensationsproductes 3 g Nonylmethylketon gewonnen.

Ein Unterschied gegenüber dem Mesitoloxyd zeigt sich in dem Verhalten bei der Oxydation. Während nach Pinner¹⁾ bei der Oxydation des Mesityloxyds mit Kaliumpermanganat Oxyisobuttersäure, wenn auch nur in kleiner Menge entsteht, konnte in diesem Falle eine Oxysäure, die 12 Atome Kohlenstoff hätte enthalten müssen, nicht beobachtet werden. Es wurden bei der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat an Oxydationsproducten nur Caprinsäure, Kohlensäure und kleine Mengen von Essigsäure erhalten. Die Gegenwart der Letzteren lässt vermuthen, dass bei der Oxydation auch etwas

¹⁾ Diese Berichte 15, 591 [1883].

Pelargonsäure entsteht. Der erzielte Effect ist also wesentlich derselbe, als ob man Nonylmethylketon oxydirt hätte. Dieses scheint auch thatsächlich zurückgebildet zu werden, da während der Oxydation dessen angenehmer Geruch deutlich wahrzunehmen ist.

Das Heptylmethylketon ist derselben Condensation fähig, wobei ein ungesättigtes Keton der Formel
$$\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$$
 entsteht. Als einziger Unterschied ergab sich, dass die beim Einleiten von HCl in das Heptylmethylketon entstehende Salzsäureverbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ClO}$ bei der Destillation den Chlorwasserstoff nicht quantitativ abgibt. Wohl findet auch hier lebhaftere Salzsäureentwicklung statt, das unter 14 mm Druck zwischen 184° und 187° übergehende Destillat war aber nicht völlig chlorfrei. Auch durch öftere Rectification und durch Kochen mit dünner, alkoholischer Kalilauge konnte nicht alles Halogen entfernt werden. Indessen erwies sich das aus dem Keton dargestellte Pikrat der Amidoguanidinverbindung nach dem Umkrystallisiren vollständig halogenfrei. Es bildet weiche, fettartige Krystalle vom Schmelzpunkt $130-131^\circ$.

0.1509 g Sbst.: 0.2998 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1275 g Sbst.: 19,7 ccm N (19° und 762 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_7$. Ber. C 54.38, H 7.50, N 17.81.

Gef. » 54.18, » 7.54, » 17.82.

Durch vorstehende Arbeit ist erwiesen, dass auch höher molekulare, aliphatische Ketone mit normaler Kette, welche die Gruppe $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ enthalten, sich unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure zu ungesättigten Ketonen vom Typus des Mesityloxyds condensiren lassen.

443. H. Wieland: Zur Kenntniss der sogen. Styrolnitrosite. Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure. [Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Juli 1903.)

In einer Arbeit, die demnächst in den Ann. d. Chem.¹⁾ erscheinen wird und die von Additionen mit nitrosen Gasen handelt, habe ich darauf hingewiesen, dass zwischen den aliphatischen Nitrositen und den gemischt-aromatischen Verbindungen, die diesen Namen tragen, ein principieller Unterschied besteht. Jene enthalten, wie aus den

¹⁾ Ann. d. Chem. 328, 154.