

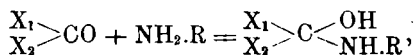
321. Karl Löffler: Über eine neue Bildungsweise primärer und sekundärer Amine aus Ketonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

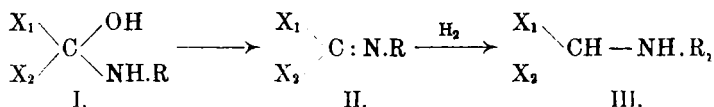
(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

Während man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde bekanntlich die Aldehyd-ammoniake erhält, tritt die Bildung der entsprechenden Keton-ammoniake bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ketone nach den bisher gemachten Beobachtungen nicht ein. Andererseits erhält man nach den Untersuchungen von R. Stoermer und Viktor Freiherr v. Lepel¹⁾ bei der Einwirkung von Methylamin in alkoholischer Lösung auf Aldehyde und nachfolgender Reduktion der so entstandenen Kondensationsprodukte sekundäre Amine.

Die gleiche Reaktion tritt nun, wie aus dieser Arbeit hervorgeht, auch bei den Ketonen ein und zwar ohne daß man es dabei nötig hat, Kondensationsprodukte zu isolieren. Man kann sich den Vorgang nun so denken, daß man einmal annimmt, es entstehen durch Addition von sekundären Aminen resp. Ammoniak an Ketone zunächst in Alkohol lösliche Ketonammoniake,



aus denen dann bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung, also durch das gebildete Natriumalkoholat, Wasser entzogen wird, und daß die so in statu nascendi gebildeten Imine durch den gleichfalls in statu nascendi wirkenden Wasserstoff sofort zu den entsprechenden Aminen reduziert werden:



oder man kann annehmen, daß aus Ammoniak resp. den Aminen und Ketonen in Gegenwart von Natriumalkoholat direkt Wasser abgespalten wird, und dann die so entstehenden Imine (II) sofort reduziert werden.

Welcher dieser beiden Vorgänge den Tatsachen entspricht, läßt sich natürlich nicht entscheiden, bevor Keton-ammoniake als solche isoliert sind. Auf jeden Fall muß man aber annehmen, daß die Imine als Zwischenprodukte gebildet werden.

Im vorliegenden Falle handelte es sich lediglich um die Gewinnung einiger primärer und sekundärer Amine aus Ketonen nach

¹⁾ Diese Berichte 29, 2110 [1896].

dieser Methode, deren Bildung im allgemeinen eine recht befriedigende (40—60%) ist. Es wurden auf diese Weise bereits gewonnen:

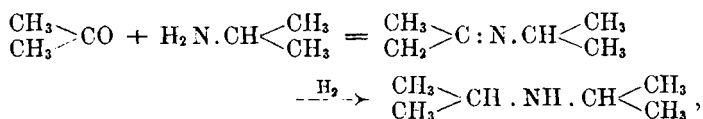
Isopropyl-Amin aus Aceton und Ammoniak. Diisopropyl-amin aus Aceton und Ammoniak. 2-Amino-*n*-pentan aus Methylpropylketon und Ammoniak. *N*-Methyl-2-amino-*n*-butan aus Methyläthylketon und Methylamin. *N*-Methyl-2-amino-*n*-pontan aus Methylpropylketon und Methylamin. *N*-Methyl-3-amino-*n*-hexan aus Äthylpropylketon und Methylamin. *N*-Methyl-4-amino-*n*-heptan aus Dipropylketon und Methylamin. *N*-Methyl-2-phenylamino-propan aus Benzylmethylketon und Methylamin. *N*-Methyl-amino-cyclo-heptan aus Suberon und Methylamin.

Die experimentellen Durchführungen dieser Arbeiten sind zum Teil in dieser, zum Teil in der nachstehenden Abhandlung wiedergegeben. Versuche sind im Gange, Ketonsäuren und Ketonsäureester nach derselben Methode in Aminosäuren resp. Aminoalkohole überzuführen.

Experimentelles.

Darstellung von Isopropylamin und Diisopropylamin aus Aceton und Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton und Reduktion der gebildeten Reaktionsprodukte entstehen neben höher siedenden Basen (wahrscheinlich die Reduktionsprodukte der Heinz'schen Basen, die noch nicht näher untersucht wurden) zwei Basen gleichzeitig, nämlich: Isopropylamin und Diisopropylamin. Die Bildung des letzteren erklärt sich folgendermaßen: Das primär entstehende Isopropylamin wirkt als primäres Amin auf noch unverändertes Aceton unter Bildung des Imins ein:



welches nun durch den naszierenden Wasserstoff in Diisopropylamin verwandelt wird.

80 g Aceton wurden mit 260 g einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol vermischt; dabei tritt keine merkliche Wärmetönung ein. Nach einwöchentlichem Stehen wurde die Mischung in drei Portionen der Ladenburg'schen Reduktion unterworfen. Die kalte alkoholische Lösung wurde in dickem Strahl auf 30 g vorher erwärmtes Natrium fließen gelassen. Nach vollkommener Lösung des Natriums wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol mit der Base aus einem kochenden Wasserbade abdestilliert. Das Destillat, das stark basisch reagierte, wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur

Trockne verdampft. Aus dem zerfließlichen Rückstand wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus einem kochenden Wasserbade abdestilliert. Die übergegangene farblose Base wurde durch mehrstündiges Kochen über metallischem Calcium getrocknet und dann fraktioniert destilliert. Ausbeute ca. 12 g.

Sdp. 1. Frakt. 30—34°, 2. Frakt. 34—80°, 3. Frakt. 80—83°.

Nach mehrfachem Destillieren der ersten Fraktion wurde eine Base vom konstanten Sdp. 32—32½° bei 762 mm erhalten, die sich als Isopropylamin erwies. Siedepunkt nach Brühl (32—33.5°, 762 mm), $d_{18} = 0.6899$; angegeben $d_{18} = 0.690$.

Das salzsaure Salz ist zerfließlich und wurde nicht näher untersucht.

Das Platinsalz fällt erst aus konzentrierter Lösung in schönen Schüppchen aus; in wenig heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren und bildet dann goldglänzende Schüppchen, die bei 229—230° unter Aufschäumen und beginnender Zersetzung schmelzen.

Nach Skraup und Wiegemann¹⁾ bei 227—228°.

0.1487 g Sbst.: 0.0546 g Pt.

(C₃H₉N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 36.91. Gef. Pt 36.72.

Das Goldsalz scheidet sich beim Eindunsten seiner Lösung im Vakuum erst in stark konzentrierter Lösung aus und bildet dann verwachsene Blättchen; an der Luft getrocknet, schmelzen diese bei 72—73°; im Vakuum getrocknet bei 140°. Dieses Salz enthält 1 Mol. Wasser, und es ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Angaben über den Schmelzpunkt dieses Salzes so stark differieren. Denn Skraup²⁾ gibt 72—73° als Schmelzpunkt an, genau so, wie ich bei dem wasserhaltigen Salze gefunden habe, während Julius Tafel und Gottfried Fenner³⁾ 131—135° als Schmelzpunkt angeben. Ersterer hatte demnach das Hydrat vor sich, und letztere dürften das noch nicht vollkommen getrocknete Salz in Händen gehabt haben.

0.1201 g Sbst. verloren nach 20-stündigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0.0049 g Wasser.

0.1201 g Sbst.: 0.0568 g Au.

C₃H₁₀N, AuCl₄ + H₂O. Ber. H₂O 4.32, Au 47.28.

Gef. » 4.08, » 47.27.

Diisopropylamin.

Die Base läßt sich durch mehrfache fraktionierte Destillation aus der bei 80—84° siedenden Fraktion gewinnen; auch aus der mittleren Fraktion 32—80°, die aus einem Gemisch von Isopropylamin und Diisopropylamin besteht, kann man letztere mit Hilfe des Nitrosamins gewinnen. Dieses scheidet sich nicht sofort beim Zusatz von Nitrit

¹⁾ Skraup und Wiegmann, Monatsh. f. Chem. **10**, 112.

²⁾ Diese Berichte **32**, 3226 [1899]. ³⁾ Monatsh. f. Chem. **10**, 112.

zur salzsauren Lösung aus, sondern erst nach längerem Erwärmen; es bildet dann ein gelbliches, obenauf schwimmendes Öl, das nach dem Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Diese, aus Äther umkrystallisiert und auf dem Tonteller getrocknet, bildet schöne Nadelchen, die bei 45—46° schmelzen, also genau den Schmelzpunkt zeigen, den I. Bewad¹⁾ für das Nitroso-diisopropylamin angibt. Aus dem Nitrosamin wurde die Base mit Salzsäure regeneriert. Sie siedet bei 82—83.5° (83.5—84°, 742 mm)⁴⁾, ist leicht beweglich, farblos, riecht schwach ammoniakalisch und zieht energisch Kohlensäure aus der Luft an.

$d_{15} = 0.7222$ (angegeben von Siersch²⁾ 0.722 bei 22°).

Das salzsaure Salz fällt beim Zufügen von alkoholischer Salzsäure zur trocknen ätherischen Lösung der Base in weißen Nadelchen aus. Diese, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmelzen bei 212—213°; angegeben bei 213—215°³⁾.

Das Goldsalz fällt erst in konzentrierter Lösung in feinen Lamellen aus, die von zusammengewachsenen Nadeln gebildet werden; an der Luft getrocknet, schmelzen sie bei 169—170°.

0.1922 g Sbst.: 0.0860 g Au.

Ber. Au 44.69. Gef. Au 44.74.

2-Amino-pentan.

Das 2-Aminopentan, das bereits von mehreren Forschern⁴⁾ nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist, läßt sich gleichfalls nach der neuen Methode aus Methylpropylketon gewinnen.

370 g einer unter 0° gesättigten Lösung von trockenem Ammoniak (300 g Alkohol, 70 g Ammoniak) wurden mit 50 g Methylpropylketon gemischt. Dabei tritt keine wahrnehmbare Wärmetönung ein. Nach 3—4-tägigem Stehen wurde die Mischung in drei Portionen der Ladenburgschen Reduktion unterworfen, die in gleicher Weise durchgeführt wurde, wie früher angegeben ist (150 ccm Mischung + 30 g Natrium). Nach vollkommener Lösung des Natriums wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol mit der Base abdestilliert, dieses Destillat mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Das salzsaure Salz wurde aus absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisiert, um es von dem nur in minimaler Menge vorhandenen Chlorammonium zu trennen. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base mit Natronlange in Freiheit gesetzt und abdestilliert. Nach dem Trocknen über festem Kali im geschlossenen Rohr siedet sie bei 89.5—91° und 752 mm.

¹⁾ I. Bewad, diese Berichte **40**, 3065 [1907].

²⁾ Siersch, Ann. d. Chem. **148**, 265.

³⁾ I. Bewad, diese Berichte **40**, 3065 [1907].

⁴⁾ u. a. J. Tafel, diese Berichte **19**, 1927 [1886].

(Angegeben von Tafel¹⁾ 89—91° bei 755 mm.) $d_{20} = 0.7424$.

0.1174 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.1618 g H₂O.

C₅H₁₃N. Ber. C 68.83, H 15.11.

Gef. » 68.58, » 15.31.

Das Goldsalz scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung auf Zusatz von Goldchlorid in schönen Blättchen aus, die bei 82—83° lufttrocken schmelzen. Sie enthalten 1/2 Mol. Wasser, wie auch Nicolai Kursanoff²⁾ gefunden hat.

0.2699 g Sbst.: 0.1219 g Au.

C₅H₁₃NHCl.AuCl₃ + 1/2 H₂O. Ber. Au 45.23. Gef. Au 45.16.

Das Platinsalz bildet aus konzentrierter Lösung schöne, glänzende Blättchen, die nicht schmelzen, sondern sich beim Erhitzen allmählich zersetzen. Beginn der Zersetzung ca. 215°.

0.2627 g Sbst.: 0.0877 g Pt.

Ber. Pt 33.37. Gef. Pt 33.39.

Das neutrale Oxalat bildet aus verdünntem Alkohol prachtvolle, glänzende Blättchen, die bei 226° schmelzen, nach Tafel bei 230°.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Zusatz von alkoholischer Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base in feinen, farblosen Blättchen aus, die selbst bei 260° noch nicht schmelzen.

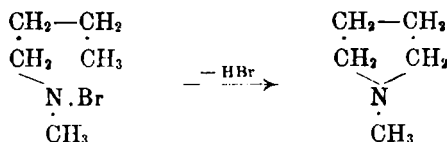
322. Karl Löffler: Über eine neue Bildungsweise N-alkylierter Pyrrolidine.

[2. Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

In unserer ersten Mitteilung³⁾ haben wir gezeigt, daß das *N*-Methyl-*n*-butylamin durch Bromierung am Stickstoff und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure in *N*-Methyl-pyrrolidin übergeht:



Genau in gleicher Weise haben wir nun das *N*-Methyl-4-amino-*n*-heptan in *N*-Methyl- α -propyl-pyrrolidin übergeführt.

¹⁾ J. Tafel, diese Berichte 19, 1927 [1886].

²⁾ Nicolai Kursanoff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 30, 269—272; Chem. Zentralbl. 1898, II 473.

³⁾ Diese Berichte 42, 3427 [1909].