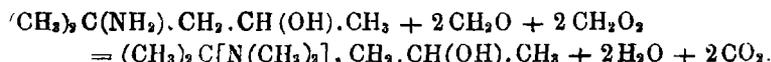


258. Hans Rolfe<sup>s</sup>: Notiz über Dimethyl-diacetonalkamin und Dimethyl-diacetonamin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 27. September 1920.)

Gelegentlich einer größeren Arbeit wurde das von M. Kohn<sup>2)</sup> zuerst beschriebene Dimethyl-diacetonalkamin benötigt. Die bisher bekannten Darstellungsmethoden dieses Körpers lieferten nur schlechte Ausbeuten, so die Anlagerung von Dimethylamin an Mesityloxyd mit nachfolgender Reduktion nur 15 %, im besten Falle nach Modifizieren<sup>3)</sup> der Methode 33 % der Theorie. Ein Versuch, vom primären Diacetonalkamin ausgehend mittels Jodmethyl<sup>3)</sup> zu den methylierten Alkaminen zu gelangen, schlug fehl, indem neben dem Jodid der total methylierten Ammoniumbase ein Basengemenge entstand, dessen Trennung nicht gelang. Ein sehr gutes Resultat mit nahezu quantitativer Ausbeute an Dimethyl-diacetonalkamin ergab nun an Stelle der Anwendung von Jodmethyl die ausgezeichnete Methylierungsmethode von K. Heß<sup>4)</sup> mit Formaldehyd und Ameisensäure. Auch in diesem Falle, wie bei den bisher beobachteten Beispielen aus der cyclischen Alkaminreihe, übernahm die Ameisensäure den Schutz der alkoholischen Hydroxylgruppe, was durch Veresterung der entstehenden Base nachgewiesen werden konnte:



Dimethyl-diacetonalkamin. 5 g reines, im Vakuum destilliertes Diacetonalkamin wurden mit 7.2 g einer 40-proz. Formaldehyd-Lösung und 3.8 g Ameisensäure und 10 g Wasser in 2 Bombenröhren 6 Stdn. auf 120–125° erhitzt. Nach dem Erkalten herrschte in den Röhren starker Druck; der Inhalt war braun gefärbt. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Nach dem Ausäthern wurde mit Pottasche getrocknet und der Äther verjagt. Im Vakuum bei 21 mm und bei 75–83° ging ein einheitliches Öl über. Ausbeute 4.4 g destillierter Base. Leichtflüssige, farblose Flüssigkeit von narotischem Geruch.

0.1794 g Sbst.: 0.4370 g CO<sub>2</sub>, 0.2079 g H<sub>2</sub>O. — 0.1335 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 741 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 66.14, H 13.19, N 9.65.

Gef. » 66.43, » 12.97, » 9.74.

<sup>1)</sup> Vorstehende Arbeit war bereits vor mehreren Jahren auf Anregung von Hrn. Prof. Heß, Karlsruhe, ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> M. 25, 135. <sup>3)</sup> M. 28, 521. <sup>4)</sup> B. 48, 1888 [1915].

Dimethyl-diacetonalkamin-benzoyl ester,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{Cl}_3$ .

2 g Dimethyl-diacetonalkamin wurden mit 3 g Benzoylchlorid nach Schotten und Baumann benzoyliert. Um von dem stets mitentstehenden Benzoesäure-anhydrid zu trennen, wurde das Öl mit verd. Salzsäure geschüttelt und die salzsaure Lösung mehrfach ausgeäthert. Nach dem Alkalischemachen der sauren Lösung Ausschütteln mit Äther, Trocknen mit Pottasche und Destillation des Öles nach Abdampfen des Äthers. Bei 175—180° und 12 mm Druck geht der Benzoyl ester als farbloses, dickflüssiges Öl über. Ausbeute 1.6 g.

0.1190 g Sbst.: 0.3164 g  $\text{CO}_2$ , 0.1019 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1294 g Sbst.: 6.9 ccm N (23°, 746 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 72.24, H 9.3, N 5.62  
 Gef. • 72.51, • 9.58, • 5.8.

Durch Oxydation des Dimethyl-diacetonalkamins mit Chromsäure wurde das Keton als eine mit Ätherdämpfen äußerst flüchtige Base erhalten, die beim Erwärmen durch Zersetzung leicht in das charakteristisch riechende Mesityloxyd überging, wie das bereits von Götschmann<sup>1)</sup> und Kohn<sup>2)</sup> bei dem Dimethyl-diacetonamin beobachtet worden war. Die Base ließ sich durch Hydroxylamin in ein Oxim überführen, das die von Kohn<sup>3)</sup> und Hochstetter beschriebenen Eigenschaften des Dimethyl-diacetonamin-oxims aufwies wodurch die Identität der Ketonbase mit dem Dimethyl-diacetonamin erwiesen sein dürfte.

Oxydation zum Dimethyl-diacetonamin. Zu einer Lösung von 3.5 g Alkaminbase in 40 ccm Eisessig wurde unter Erwärmen auf 92° und unter kräftigem Turbinieren allmählich eine Lösung von 2 g Chromsäure in 15 ccm Eisessig zugetropft. Die Oxydation beginnt bei 90°. Nach 45 Min. wurde kurze Zeit auf 100° erhitzt. Die nunmehr grasgrüne Lösung wurde im Vakuum bis zum Sirup eingedunstet und mit einer Auflösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser unter Eiskühlung alkalisch gemacht. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde im Kempfschen Extraktionsapparat 15 Stdn. mit Äther extrahiert. Die getrocknete ätherische Lösung wurde bei 40° Außentemperatur unter Anwendung eines Hempelschen Aufsatzes vorsichtig destilliert. Die letzten Anteile Äther wurden bei Zimmertemperatur im Vakuum entfernt. Ausbeute 2 g eines narkotisch riechenden Öles, das mit Rücksicht auf seine labile Natur in nachfolgende Derivate überführt wurde.

<sup>1)</sup> A. 197, 27.    <sup>2)</sup> M. 24, 780.    <sup>3)</sup> M. 24, 780.

Dimethyl-diacetonamin-oxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2].\text{CH}_2.\text{C}(\text{N}(\text{OH}).\text{CH}_3)$ . 0.4 g des braunen Öles wurde in stark alkalisch wäßriger Lösung mit einer Auflösung von 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt. Nach 12 Stdn. wurde ausgeäthert und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das beim Abkühlen mit Eiswasser zu farblosen Krystallen erstarrte. Die Substanz zeigte beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ein unscharfes Verhalten, indem sie bei  $35^\circ$  zu sintern begann und unter kontinuierlichem Übergang bei  $44^\circ$  geschmolzen war.

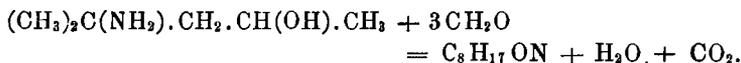
Dimethyl-diacetonamin-Pikrat. Zu einer Lösung von 0.5 g Pikrinsäure in abs. Alkohol wurde 0.4 g Base hinzugegeben. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt und in Alkohol mehrfach bis zum konstanten Schmelzpunkt umgelöst wurde. Schmp.  $154-155^\circ$ .

0.1146 g Sbst.: 0.1899 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0791 g Sbst.: 10.9 ccm N ( $21^\circ$ , 741 mm).

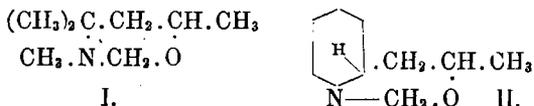
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. C 45.13, H 5.4, N 15.05

Gef. » 45.21, » 5.38, » 15.21.

Ganz andere Eigenschaften weist nun K. Heß<sup>1)</sup> für seine als »Dimethyl-diacetonamin« angesprochene Base  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$  auf, die er durch Methylierung von Diacetonalkamin mit überschüssigem (3 Mol.) Formaldehyd ohne Ameisensäure dargestellt hatte:



Während das durch Oxydation aus dem Alkamin hergestellte Dimethyl-diacetonamin eine Destillation selbst im Vakuum ohne Zersetzung nicht vertrug, zeigte die von Heß durch Methylierung erhaltene Base einen Siedepunkt von  $63^\circ$  bei 23 mm. Ebenso unterschied sich das Pikrat der von Heß beschriebenen Base durch den Schmp.  $183^\circ$  von dem bei  $154^\circ$  schmelzenden des Dimethyl-diacetonamins, so daß die Base mithin unbedingt als ein Isomeres zu letzterem anzusehen ist.



Vermutlich kommt ihr eine ringartige Struktur (I.) zu, indem der Sauerstoff nicht keton-, sondern ätherartig mit einer Alkylgruppe des Stickstoffs gebunden ist. Eine Base<sup>2)</sup> von analoger Struktur (II.)

<sup>1)</sup> B. 48, 1974 [1915].

<sup>2)</sup> B. 50, 1408 [1917].

wurde unter ganz identischen Entstehungsbedingungen bereits in der cyclischen Reihe durch Einwirken von Formaldehyd auf 1-Piperidylpropan-2-ol-(2) erhalten und beschrieben.

Freiburg i. B., Chem. Institut der Univ. Freiburg i. B.

**254. Erich Tiede und Friedrich Büscher: Über den leuchtenden Borstickstoff (Balmains Aethogen und die Luminescenz-Erregung durch Flammen). (II. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.)**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. September 1920.)

Balmains Aethogen.

Balmain, der im Jahre 1842 zuerst den Borstickstoff darstellte und zwei Jahre später seine Zusammensetzung erkannte<sup>1)</sup>, berichtet bereits in seiner ersten Veröffentlichung über die merkwürdige Leuchterscheinung, die man beobachtet, wenn flächenförmig ausgebrätetes Bornitrid mit dem Saume einer Flamme berührt wird. Unter diesen Umständen strahlt der Borstickstoff in eigenartig blaugrünem Licht. Balmain schreibt hierüber in der ersten Arbeit<sup>2)</sup>.

»Wenn die äußere Flamme auf eine große Fläche der gepulverten Substanz wirkt, so auch, wenn ein Glasstab damit bestreut wird und in den äußersten Rand der Flamme gehalten wird, entsteht ein schöner, grüner Schein, welcher ohne Zweifel einer stufenweisen Bildung von Borsäure angehört.«

Eine wie große Bedeutung er gerade dieser Lichterscheinung beimißt, erhellt aus folgenden Sätzen der zweiten Arbeit<sup>3)</sup>.

»... Seit dieser Zeit ist es mir gelungen, die Verbindung von Stickstoff und Bor abzuschneiden, der ich den von *α'ι'θαν* (leuchtend) und *γεινομας* (erzeugen) abgeleiteten Namen Aethogen gegeben habe, weil sie bei ihrer Vereinigung mit den Metallen Verbindungen bildet, welche beim Erhitzen vor dem Lötrohr in der oxydierenden Flamme mit einem eigentümlich schönen phosphoreszierenden Lichte glühen.«

Die Annahme, es handle sich bei den durch die Flamme zum Leuchten erregbaren Präparaten um Verbindungen von Bor, Stickstoff und Metallen, die aus den von Balmain zur Borstickstoff-Darstellung benutzten Ausgangsstoffen — Borsäure und Metallcyanide —

<sup>1)</sup> In Abeggs Handbuch wird irrtümlicherweise Wöhler die Aufklärung der Verbindung zugeschrieben, obwohl bereits im Lehrbuch von Berzelius, V, Bd. 3, S. 113 der Sachverhalt richtig dargestellt ist.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 1842, 422.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. 1843, 467.