

Über das Oxim des Diacetonamins und das 2,4-Diamino-2-Methylpentan

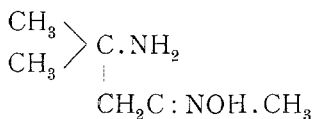
von

Dr. Moriz Kohn.

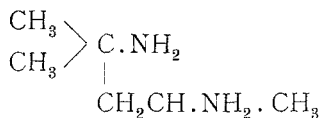
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1901.)

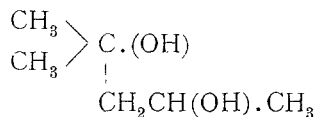
Wiewohl die Ketonatur des Diacetonamins durch die
Reduction zum Diacetonalkamin¹ und durch die Einwirkung
von Blausäure² dargethan ist, war bisher die Darstellung eines
Oxims noch nicht versucht worden. Es ließ sich erwarten, dass
ein solches Oxim



bei der Reduction das 2,4-Diamino-2-Methylpentan (Trimethyl-
trimethylendiamin)



liefern dürfte, das weiterhin eventuell in das correspondierende
β-Glycol



¹ Heintz, Annalen, 183, 290.

² Heintz, Annalen, 189, 231 und 192, 329, sowie 192, 339; Weil,
Annalen, 232, 206 und 234, 127.

übergeführt werden könnte. Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche zeigen, dass thatsächlich das Diacetonamin in glatter Reaction das Oxim liefert, das zum entsprechenden Diamin reducirt werden konnte. Während ich noch mit der Untersuchung des Oxims beschäftigt war, machte Harries¹ die vorläufige Mittheilung, dass das von ihm durch Oximierung des Diacetonamins erhaltene Aminoxim ihm bei der Reduction mit Natrium und Alkohol das Diamin $C_6H_{16}N_2$ lieferte. Ich habe hierauf zur Wahrung meines Anrechtes auf die weitere Fortführung meiner Arbeit über die bisherigen Ergebnisse² meiner damals noch unabgeschlossenen Versuche berichtet, die ich hier nochmals neben den Versuchen zur Darstellung des Diamins zusammenfassen will.

Darstellung und Eigenschaften des Oxims.

Es erwies sich als einfacher, für die Oximierung direct das Diacetonaminoxalat zu verwenden, statt vom Diacetonamin selbst auszugehen.

Es wurden demnach 50 g Diacetonaminoxalat in 80 g Wasser durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, alsdann wurde abgekühlt, wobei ein Theil des Salzes wieder ausfiel und eine völlig erkaltete Lösung von 50 g Ätzkali in der gleichen Gewichtsmenge Wasser allmählich hinzugegeben, wobei das freie Diacetonamin sich abschied. In das gesammte Gemisch wurden nun 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, unter häufigem Umschütteln einfließen gelassen, wobei das ölige Diacetonamin wiederum verschwand. Dann wurde 12 Stunden stehen gelassen und mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zunächst über Kaliumcarbonat getrocknet, dann vom Äther befreit und das zurückbleibende dickflüssige Product im Vacuum destillirt. Ohne einen nennenswerten Vorlauf destillierte alles bei 12 mm von 120 bis 122° über und erstarrte fast momentan in der Vorlage und zum Theile auch im Kühlrohre zu einem compacten Krystallkuchen. Unter einem Drucke von 17 mm

¹ Berl. Ber., 34, 300.

² Berl. Ber., 34, 792.

fand ich den Siedepunkt zu 133 bis 135°. Durch Umkrystallisieren aus reinem Ligroin wurde die Substanz in gut ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen erhalten, die sich zu rosetten- und ährenförmigen Gebilden vereinigen. Die aus Ligroin umkrystallisierte Substanz beginnt um 50° etwas zu sintern und ist bei 58° geschmolzen.

Die Analysen des vacuumtrockenen Körpers ergaben:

- I. 0·1679 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1635 g Wasser und 0·3435 g Kohlensäure.
 II. 0·1219 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·20 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 750 mm Barometerstand.
 III. 0·1913 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 36·75 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 754 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_{14}N_2O$
C	55·79	—	—	55·38
H	10·82	—	—	10·77
N	—	21·79	22·01	21·54

Die Moleculargewichtsbestimmungen, nach der Methode von Bleier-Kohn im Anilindampf ausgeführt, ergaben:

- I. 0·0118 g Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 139 mm Paraffinöl (Constante für Anilin = 1490).
 II. 0·0240 g Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 277 mm Paraffinöl (Constante für Anilin = 1490).

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_{14}N_2O$
<i>m</i>	126·5	129·09	130

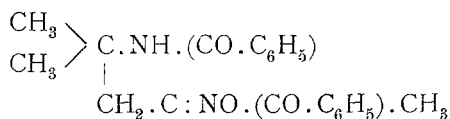
Das Diacetonaminnoxim repräsentiert eine in Wasser ziemlich lösliche und, wie sich aus der Zusammensetzung seiner

im folgenden beschriebenen Salze ergibt, einsäurige Base von schwachem Oxingeruch, die charakteristische Reactionen mit gewissen Metallsalzlösungen gibt. Es besitzt bei Siedehitze nur geringes Reduktionsvermögen für Fehling'sche Lösung. Setzt man seiner wässerigen Lösung Kupfersulfatlösung zu, so resultiert eine tiefblaue Lösung. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Silbernitratlösung erhält man einen Silberspiegel. Setzt man zur überschüssigen wässerigen Lösung der Base Quecksilberchloridlösung, so erhält man eine weiße käsige Fällung, die beim Umschütteln sich wieder löst. Setzt man hingegen zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässrige Lösung der Base, so löst sich der ursprünglich entstandene Niederschlag in der Kälte nicht, wohl aber verschwindet er beim Erwärmen und fällt beim Erkalten wieder aus; doch lösen auch sehr geringe Mengen von verdünnter Salzsäure den Niederschlag in der Kälte.

Benzoylierung.

Dieselbe wurde nach der Methode von Schotten-Baumann ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Oxim in zehnpromcentiger Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Es kam nun ein Krystallkuchen zur Abscheidung, der zunächst durch Auswaschen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Alkali befreit, schließlich aus verdünntem, heißen Alkohol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt so feine, glitzernde Nadeln, die bei 121 bis 123° schmolzen.

Die Analysen ergaben, dass das Dibenzoylderivat



vorliegt.

- I. 0·1843 g vacuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1101 g Wasser und 0·4810 g Kohlensäure.
- II. 0·1811 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 13·25 cm³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 762 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_{12}N_2O(C_6H_5CO)_2$
C	71·17	—	71·00
H	6·63	—	6·51
N	—	8·51	8·28

Dieses Benzoylproduct eignet sich auch zum Nachweise verhältnismäßig geringer Mengen des Aminoxims, da selbst in verdünnten wässrigen Lösungen der Base Natronlauge und Benzoylchlorid beim Schütteln eine krystallinische Fällung des Benzoylderivates liefern, die nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol durch die Schmelzpunktsbestimmung identifiziert werden kann.

Sulfat des Aminoxims.

Wenn die Lösung des Oxims in Äther oder Aceton mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, so erfolgt eine weiße Fällung, die schon in sehr geringen Mengen überschüssiger verdünnter Schwefelsäure sich leicht löst. Das Salz wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und schließlich im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab:

0·1725 g vacuumtrockener Substanz lieferten, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure in der Wärme mit Chlorbaryum gefällt, 0·1108 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$2C_6H_{14}N_2O \cdot H_2SO_4$
H_2SO_4	27·01	27·38

Das Salz verkohlt zwischen 210° und 220° nach vorausgegangener Bräunung.

Das Oxalat.

Zum Zwecke der Darstellung dieses Salzes versetzt man die ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure, saugt das Salz ab, wäscht es zunächst mit Äther und dann mit Alkohol aus und krystallisiert es schließlich

aus einer größeren Menge siedenden Alkohols um, aus dem es beim Erkalten in feinen, wolligen Nadelchen ausfällt. Man kann auch die wässrige Lösung der Base mit Oxalsäure genau neutralisieren und die concentrirte Lösung des Oxalates mit Ätheralkohol fällen. Die Analyse ergab:

0·1578 g vacuumtrockenes Salz lieferten, nach Dumas verbrannt, 22·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 2. $C_6H_{14}N_2O \cdot C_2H_2O_4$
N	16·26	16·00

Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei etwa 214°.

Reduction des Oxims mit Natrium in Alkohol.

8 g Oxim wurden in 100 g absoluten Alkohols gelöst und dann Natrium solange eingetragen, bis das eingebrachte Metall unangegriffen blieb. Die Reaction verläuft anfangs unter heftiger Erwärmung, so dass lebhaftes Sieden eintritt. Als die Einwirkung träger wurde, wurde im Wasserbade erwärmt. Dann wurde ungefähr die gleiche Menge Wasser zugesetzt und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das wässrige Destillat hinterließ, nachdem es mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert war, beim Abdampfen eine von färbenden Verunreinigungen durchsetzte Salzmasse. Dieselbe wurde mit Kalilauge übersättigt und die flüchtige Base neuerlich im Wasserdampfstrom abdestilliert. Beim Abdampfen des mit verdünnter Salzsäure wiederum neutralisierten Destillates blieb ein nunmehr kaum gefärbtes, außerordentlich zerfließliches Chlorhydrat zurück. Für die Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0·3926 g Substanz lieferten nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silbernitratlösung gefällt, 0·6015 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	37·77	37·52

Die concentrirte Lösung dieses Chlorhydrates schied, mit Platinchlorid im Überschusse versetzt und hierauf im Vacuum eingeengt, das Chloroplatinat in Form glitzernder Nadelchen ab, die mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen und endlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0·2081 g vacuumtrockener Substanz ließen beim Abglühen 0·0774 g metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$
Pt	37·18	37·02

Reduction des Oxims mit Natriumamalgam.

40 g Diacetonaminnoxim wurden mit 400 cm^3 Wasser und so viel Eisessig versetzt, dass die Lösung nur schwach mit Säure übersättigt war. Dann wurde vierprocentiges Natriumamalgam (die doppelte der berechneten Menge) allmählich eingetragen, indem gleichzeitig durch fortwährenden Zusatz von Eisessig dafür gesorgt wurde, dass die Lösung stets sauer blieb. Nach beendeter Reduction wurde vom Quecksilber abgossen, mit starker Kalilauge alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt. Das gesammte Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben hiebei über 40 g Diaminchlorhydrat zurück. Die Ausbeute war eine entschieden bessere als nach der bereits von Harries¹ angewandten Reductionsmethode mit Natrium in Alkohol, wo ich aus 8 g Oxim nur 5 g Diaminchlorhydrat erhielt. Das bei der Reduction mit Natriumamalgam gewonnene Diaminchlorhydrat wurde auch für die Analyse bei 110° getrocknet.

0·1663 g Diaminchlorhydrat lieferten, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt, 0·2522 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	37·40	37·52

¹ A. a. O.

Aus diesem Chlorhydrat wurde dann das Chloroplatinat in der bereits früher beschriebenen Weise dargestellt. Die Analyse desselben ergab:

0·1466 g vacuumtrockener Substanz ließen beim Abglühen 0·0541 g metallisches Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
Pt	36·90	37·02

Das Diamin $C_6H_{16}N_2$.

Die Isolierung des Diamins aus seinem Chlorhydrate wurde nach dem Verfahren vorgenommen, das neuerdings Curtius und Clemm¹ und Curtius und Steller² beim 1,6-Diaminohexan und beim 1,8-Diaminooctan beschrieben haben. 8 g Chlorhydrat wurden in einer sehr geringen Menge Wasser gelöst, mit starker Kalilauge übersättigt und dann festes Ätzkali eingetragen. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform wurde die Base der Lösung entzogen. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden über festem Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand der Fractionierung unterzogen. Hierbei konnte leicht eine von 147 bis 155° unter Atmosphärendruck siedende Hauptfraction erhalten werden. Die Moleculargewichtsbestimmung dieser Substanz ergab:

0·0193 g lieferten, nach Bleier-Kohn im Toluoldampf vergast, eine Druckerhöhung von 219 mm Paraffinöl (Constante = 1269).

Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Berechnet für $C_6H_{16}N_2$
<i>m</i>	111·8
	116

Dieses Diamin repräsentiert eine wasserhelle, ammoniakalisch und fischartig riechende, ziemlich leicht bewegliche und

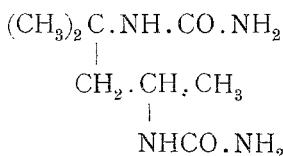
¹ Journal für prakt. Chemie, 62, 206 (1900).

² Ebenda, 62, 227 (1900).

an der Luft etwas rauchende Flüssigkeit. Es erstarrt beim Stehenlassen in offenen Gefäßen in wenigen Augenblicken zu einem krystallinischen Carbamat. Mit Wasser mischt es sich unter Erwärmung. Die wässrige Lösung, einer Kupfersulfatlösung zugesetzt, gibt eine blaugrüne Fällung, die im Überschusse des Fällungsmittels mit dunkelvioletter Farbe sich löst. Bei Zusatz der wässrigen Diaminlösung zu einer Silbernitratlösung erhält man anfangs eine bräunlichweiße Fällung, die sich desgleichen im Überschusse des Fällungsmittels vollkommen löst.

Einwirkung von Cyansäure auf das Diamin.

In der Absicht, zum Diharnstoff des Diamins $C_6H_{16}N_2$



zu gelangen, habe ich die Einwirkung von Cyansäure auf dieses Diamin untersucht, die ich nach den Angaben von Volhard¹ zur Darstellung des Äthylendiharnstoffs und von E. Fischer und Koch² zur Darstellung des Trimethylendiharnstoffs ins Werk setzte.

8 g Diaminchlorhydrat wurden in ungefähr 1 l Wasser gelöst und die doppelte der berechneten Menge frisch bereiteten Silbercyanats eingetragen. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Umsetzung beendet, da die von dem aus Chlorsilber und überschüssigem Silbercyanat bestehenden Niederschlage abfiltrierte Lösung sich als völlig chlorfrei erwies. Das Filtrat wurde nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von der geringen Menge des in Lösung gegangenen Silbercyanats befreit. Nach neuerlicher Filtration vom Silbersulfid wurde auf dem Wasserbade abgedampft, wobei ein kaum krystallinischer, gummiartig erhärtender Rückstand von lichtgelber Farbe zurückblieb. Ich erhielt desgleichen

¹ Annalen, 119, 349.

² Annalen, 232, 226.

ein amorphes Product,¹ als ich nach beendeter Umsetzung zwischen dem Diaminchlorhydrat und dem Silbercyanat die Entfernung der geringen Menge in Lösung gegangenen Silbercyanats durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure vornahm und dann die filtrierte Lösung concentrirte.

Indes konnte ich feststellen, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf dieses gummiartige Reactionsproduct ein krystallinisches Nitrat erhalten werden kann. Es wurde demnach der Abdampfrückstand in der gleichen Gewichtsmenge Wasser aufgenommen und hierauf so lange concentrirte Salpetersäure zugegeben, als noch eine Fällung erfolgte. Es wurde jetzt stehen gelassen, bis der Niederschlag sich abgesetzt hatte, von der überschüssigen Salpetersäure abgegossen, die Substanz auf Thonplatten abgepresst und schließlich die letzten Reste anhaftender Säure im Vacuum über Ätzkali entfernt. Dann wurde das Salz in absolutem Alkohol gelöst und die filtrierte alkoholische Lösung im Vacuum concentrirt. Ich erhielt so ein lockeres, rein weißes Krystallpulver, das aus einem Haufwerkfeiner Nadelchen bestand, die zu sternförmigen Gebilden vereinigt waren. Die Substanz lieferte deutlich die Eisenvitriolreaction der Nitrate und löste sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit.

0·1693 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 38·25 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 738 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8N_4O_2H_{18} \cdot 2NO_3H$	$C_8N_4O_2H_{18}HNO_3$
N	25·21	25·60	26·41

Der Salpetersäuregehalt der Substanz wurde titrimetrisch ermittelt.

I. 0·1121 g verbrauchten, in Wasser gelöst, zur Neutralisation 6·65 *cm*³ 0·1-Normalnatronlauge.

¹ Vergl. Kérp, Annalen, 290, S. 151.

II. 0·1006 g verbrauchten, in Wasser gelöst, zur Neutralisation 6·03 cm^3 0·1-Normalnatronlauge.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_8N_4O_2H_{18} \cdot 2HNO_3$	$C_8N_4O_2H_{18} \cdot HNO_3$
HNO ₃ . . .	37·37 37·76	38·40	23·77

Wiewohl alle diese Zahlen darthun, dass thatsächlich das Dinitrat des Trimethyltrimethylendiharnstoffs vorliegt, so vermuthete ich doch, namentlich mit Rücksicht auf den zu niedrig gefundenen Salpetersäuregehalt, eine geringe Verunreinigung der Substanz. Es wurde deshalb das fein zerriebene Salz neuerlich mit concentrirter Salpetersäure übergossen und ins Vacuum über Ätzkali gebracht, schließlich wieder aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben nunmehr:

- I. 0·2016 g vacuumtrockener Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 46·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° C. und 751 mm Barometerstand.
- II. 0·2318 g des vacuumtrockenen Körpers verbrauchten, in Wasser gelöst, 13·8 cm^3 0·1-Normalnatronlauge.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I	II	$C_8N_4O_2H_{18} \cdot 2HNO_3$	$C_8H_{18}N_4O_2HNO_3$
N	25·93 —	25·60	26·41
HNO ₃	— 37·50	38·40	23·77

Diese Zahlen zeigen, dass die Zusammensetzung der Substanz im wesentlichen die gleiche geblieben ist. Der stets zu niedrig gefundene Salpetersäuregehalt dürfte sich vermuthlich nur durch unvollständigen Zerfall des Dinitrates in seine Componenten bei der Behandlung mit Wasser erklären. Die Substanz zersetzt sich unter Aufschäumen zwischen 138 bis 140°.

Die Fähigkeit eines Diharnstoffes, ein Dinitrat zu liefern, ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Wenigstens

verträgt der Äthylendiharnstoff, wie dies Volhard¹ ausdrücklich angibt, sogar das Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure, ohne damit eine Verbindung einzugehen.

Quecksilberchloriddoppelsalz des Diamins.

Bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu einer überschüssigen wässerigen Lösung des Diamins erhält man eine weiße Fällung, die sich beim Umschütteln wieder löst. Wenn man aber zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässerige Lösung des Diamins gibt, so löst sich der entstandene Niederschlag nicht auf. Erwärmt man nun diesen Niederschlag mit jener Menge verdünnter Salzsäure, die eben hinreichend ist, um bei Siedehitze Lösung zu bewirken, und versetzt dann die noch warme, nunmehr nur ganz schwach saure Flüssigkeit mit wenigen Tropfen einer wässerigen Diaminlösung, bis eine Spur einer Trübung sichtbar wird, so fällt beim Erkalten die Quecksilberdoppelverbindung in seidenglänzenden, gut ausgebildeten Krystallnadeln aus. Das Salz wurde abgesaugt und durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. In kaltem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, löst sich aber in beträchtlicher Menge in siedendem Wasser. Die Substanz zersetzt sich bei etwa 181 bis 183° unter Gelbfärbung und verfärbt sich, wenige Grade höher erhitzt, dunkelbraun.

Die Analyse ergab:

0·1459 g vacuumtrockener Substanz lieferten, unter Salzsäurezusatz in Wasser gelöst und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, 0·1020 g HgS.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 3HgCl_2$
Hg	60·26	59·92

Ein Quecksilberdoppelsalz analoger Zusammensetzung hat Ladenburg² beim Pentamethylendiamin beschrieben, während

¹ Annalen, 119, 350.

² Berl. Ber., 19, 2585.

Bocklisch¹ und später auch Ladenburg² eine zweite Quecksilberdoppelverbindung dieser Base, welche nach der Formel $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 4HgCl_2$ zusammengesetzt ist, beobachtet haben.

Einer späteren Untersuchung wird es vorbehalten bleiben, das Diacetonaminoxim einer Reihe von synthetischen Reactionen³ zu unterwerfen und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diamin eine Überführung desselben in das correspondierende β -Glycol zu erzielen.

¹ Berl. Ber., 18, 1925 und 20, 1445.

² Berl. Ber., 20, 2217.

³ Berl. Ber., 34, 794.