

Über das Oxim des Diacetonalkohols und über ein Oxyhexylamin

von

M. Kohn und G. Lindauer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1902.)

Vor kurzem berichtete der eine von uns über das Oxim des Diacetonamins und über das durch Reduction entstehende Diamin (2, 4-Diamino-2-methylpentan).¹

Im Nachfolgenden sei über ähnliche Versuche am Diacetonalkohol berichtet, welche hier zu einem Oxyamin führen mussten. Dieses Oxyamin war schon deshalb von Interesse, weil es ein Stellungsisomeres darstellt des von Heintz entdeckten Diacetonalkamins (2-Amino-2-methyl-4-oxypentan)² $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Auch waren die in der Literatur beschriebenen Oxyamine nach anderen Methoden dargestellt worden als derjenigen, die wir einschlugen; wie überhaupt über die Reduction hydroxylierter Oxime in der Literatur keine Angaben gefunden wurden.

Die Darstellung des von dem früher genannten Forscher entdeckten Diacetonalkohols geschah nach den Angaben von Kölichen.³ Aceton wurde mit kalt gesättigter Natronlauge circa 30 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann im Scheidetrichter von der Lauge getrennt, Kohlensäuregas zur Neutralisation des gelösten Alkali eingeleitet und von

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, Jännerheft 1902.

² Ann., 183, 290.

³ Ph. Ch., 33, 129.

dem Carbonat abfiltriert. Bei der mit einem Aufsatz vorgenommenen Destillation wurde der Diacetonalkohol in der von Kölichen angegebenen Ausbeute erhalten (Siedepunkt 160 bis 165°). Das abdestillierte Aceton konnte zur Condensation neuerdings verwendet werden, lieferte jedoch geringere Ausbeuten an Alkohol.

Oximierung des Diacetonalkohols.

Der Diacetonalkohol wurde in wässrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt und dann portionenweise die wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen wurde ausgeäthert, der Äther und Alkohol unter gewöhnlichem Drucke, das zurückgebliebene Öl im Vacuum destilliert. Dieses gieng constant über:

19 <i>mm</i> Druck	130°
24 <i>mm</i> »	136°
29 <i>mm</i> »	140°

Zu Beginn der Destillation erschienen nadelförmige Krystalle in geringer Menge; das Oxim selbst sammelte sich als Öl an, das nach mehrtägigem Stehen in körnigen Drusen erstarrte. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroleumäther. Es konnte daher aus einem Gemenge von Ligroin und Äther durch Abdunsten des letzteren in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass die vacuumtrockenen Krystalle bei 54° deutlich sintern und zwischen 57¹/₂ und 58¹/₂° schmelzen. Diese Erscheinung dürfte wohl mit dem Vorhandensein von stereoisomeren Modificationen zusammenhängen, zumal man solches bei Oximen häufig beobachtet hat.

Die Ausbeute an Oxim kam dem Gewichte der angewandten Alkoholmenge gleich.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

- I. 0·3139 g Substanz 0·6350 g CO₂ und 0·2785 g H₂O.
- II. 0·2378 g Substanz lieferten 23 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 738 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$
C	55·17	54·96
H	9·85	9·92
N	10·79	10·68

Reduction des Oxims zum Oxy- β -isohexylamin (4-Amino-2-methyl-2-oxypentan).

Wir versuchten die Reduction des beschriebenen Oxims sowohl in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium bei höherer Temperatur, als auch in verdünnter essigsaurer Lösung mittels Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach dem ersten Verfahren wurden 10 g Oxim in 200 g absolutem Alkohol gelöst, Natrium stückweise im Überschuss eingetragen und die Reaction später durch Erwärmen unterstützt. Das mit Wasser verdünnte Reactionsproduct wurde im Wasserdampfströme bis zur neutralen Reaction des Destillates destillirt. Diese alkalische Flüssigkeit lieferte nach dem genauen Neutralisieren mit Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade einen nur schwach gefärbten Sirup, der beim Stehen große Krystalle des Chlorhydrates der Base absetzte und schließlich vollkommen erstarrte. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base durch concentrirtes Kali in Freiheit gesetzt, die Flüssigkeit ausgeäthert und die ätherische Lösung über festem Kali getrocknet.

Nach dem Abdunsten des Äthers destillirte bei 174° eine leicht bewegliche Flüssigkeit über von schwach aminartigem Geruch, welche bald erstarrte. Es war dies das gesuchte Oxy- β -isohexylamin.

Nach dem zweiten Verfahren wurde das Oxim portionweise zu 20 g in circa zehnpromcentiger wässriger Lösung mit der dreifachen der berechneten Menge fünfprocentigen Natriumamalgams reducirt und die Flüssigkeit durch Essigsäure stets sauer erhalten.

Die Flüssigkeiten, vom Quecksilber abgossen, wurden vereinigt, dann auf dem Wasserbade eingengt, durch festes Kali die Base in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abdestillirt; im übrigen wurde so wie nach dem ersten Verfahren gearbeitet.

Zu bemerken wäre noch, dass beim Reducieren in alkoholischer Lösung größere Concentration zu vermeiden ist, da sonst Braunfärbung der Masse eintritt, infolge theilweiser Verharzung. Auch ist beim Neutralisieren der alkalischen Destillate ein Überschuss von Salzsäure zu vermeiden, der auf das Amin zum Theil verharzend einwirkt. Wir erhielten in solchen Fällen neben der eigentlichen Base noch eine niedriger siedende Fraction von stark aminartigem Geruche, welche Bromwasser rasch entfärbte und somit ungesättigte Basen enthält. Da sich dieselbe jedoch in nicht allzu großer Menge bildete, haben wir von einer Untersuchung derselben abgesehen. Wir haben das alkalische Destillat auch mit Oxalsäure neutralisiert und die Base aus dem Oxalat isoliert; doch ist diese Methode nicht empfehlenswerter, da die größere Menge von abgeschiedenem oxalsauren Kali das Ausäthern nicht gerade erleichtert.

Was die Ausbeuten betrifft, so lieferten beide Methoden die gleichen Resultate. Aus 100 g Oxim erhielten wir 60 g rohes Chlorhydrat, aus welchem 40 g Base vom Siedepunkte 174° resultierten.

Das Oxy- β -isohexylamin stellt, wie erwähnt, geschmolzen eine leichtbewegliche Flüssigkeit dar, die in gut verschlossenen Gefäßen leicht krystallisiert. Es besitzt schwach aminartigen Geruch, ist sehr hygroskopisch, so dass es an der Luft bald zerfließt. In Wasser löst es sich unter Erwärmen, ferner ist es in Äther, Alkohol und Benzol löslich. Die Schmelzpunktsbestimmung, in der Capillare ausgeführt, zeigte, dass der Körper bei 29° erweicht und bei 35° geschmolzen ist. Wir haben jedoch mit Rücksicht auf das sehr hygroskopische Verhalten des Körpers noch dessen Erstarrungstemperatur bestimmt, indem wir in einem Gefäße mit luftdicht eingesetztem Thermometer eine größere Menge der Verbindung verflüssigten, dann einen Krystall hineinwarfen und unter Umschütteln die Erstarrungstemperatur beobachteten. Sie liegt bei 36°.

Nachstehend geben wir die vollständige Analyse des Körpers:

- I. 0·2657 g Substanz gaben 0·3065 g H₂O und 0·5970 g CO₂.
- II. 0·1499 g Substanz gaben 16 cm³ feuchten Stickstoff bei 16° und 743 mm Druck.

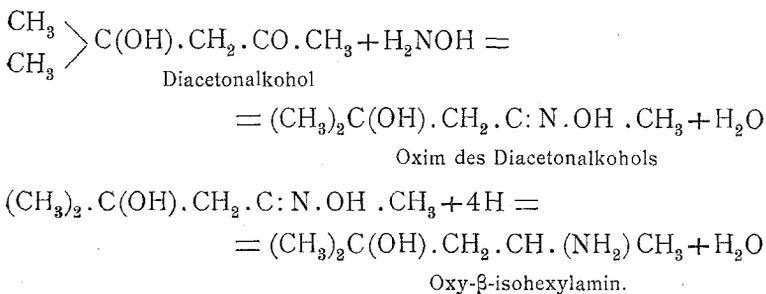
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{15}NO$
C	61·28	61·54
H	12·82	12·83
N	12·16	11·97

Dampfdichte nach Bleier-Kohn: 0·0229 g der Substanz, im Toluoldampf vergast, lieferten eine Druckerhöhung von 250 *mm* Paraffinöl (Constante für Toluol = 1269).

Das Moleculargewicht berechnet sich daraus mit 116·2 statt 117.

Mit Rücksicht auf die genau ermittelte Constitution des Diacetonalkohols können wir vorliegende Prozesse durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Von Derivaten der Base haben wir das Chlorhydrat, das Oxalat, sowie das Chloroplatinat untersucht.

Das erwähnte rohe Chlorhydrat wurde zur Reinigung auf Thonplatten gebracht, wiederholt mit Alkohol befeuchtet und im Vacuum getrocknet. Die Krystalle stellen eine weiße zerfließliche Masse dar.

Die Chlorbestimmung in 0·4505 g des Chlorhydrates lieferte 0·4128 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{15}NO \cdot HCl$
Cl	22·62	23·08

Für die Darstellung des Oxalates haben wir die Base in Wasser gelöst, mit wässriger Oxalsäure neutralisiert, am

Wasserbade eingedampft und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Oxalat bildet glänzende Blättchen, die bei 211 bis 212° unter Aufschäumen schmelzen.

Aus 0·1546 g Oxalat wurde nach Dumas 12 *cm*³ feuchter Stickstoff bei 21° und 737 *mm* Barometerstand erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$
N.....	8·56	8·64

Das Ergebnis weist auf ein neutrales Oxalat hin.

Das Chloroplatinat wurde dargestellt, indem die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit einer concentrirten Platinchloridlösung im Überschusse versetzt wurde. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit große, orangerothe Krystalle ab, die beim Concentriren der Lösung im Vacuum sich noch vermehrten. Es wurde abgesaugt, zunächst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und das im Vacuum getrocknete Salz der Analyse unterworfen.

0·2805 g Chloroplatinat hinterließen beim Abglühen 0·0847 g metallisches Platin.

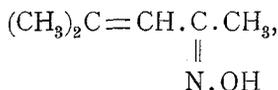
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$
Pt.....	30·19	30·27

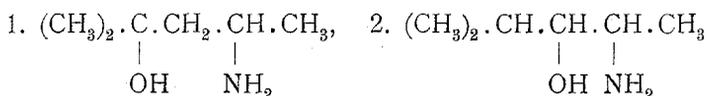
Allerdings fand sich in der Literatur eine Angabe über unseren Körper. Kerp¹ reducierte das Oxim des Mesityloxydes und erhielt ein Gemenge von mehreren Basen. Unter diesen wurde in nur kleiner Menge, (Fraction 171 bis 174°), eine Oxybase erhalten, deren Zusammensetzung durch Analyse des Oxalates bestimmt wurde. Die Entstehung derselben erklärt sich der genannte Forscher in der Weise, dass er außer der Reduction des Oxims noch eine Wasseranlagerung an den ungesättigten Körper annimmt. Mit Rücksicht auf diese

¹ Ann., 290, 134 und 151.

Bildungsweise stellt Kerp eine Alternative bezüglich der Constitution der Oxybase auf:

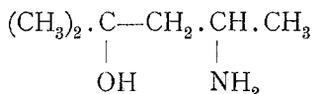


Mesityloxydoxid



Oxybase.

Von diesen beiden Formeln spricht Kerp der ersteren größere Wahrscheinlichkeit zu. Die von uns erhaltene Oxybase kann mit Rücksicht auf ihre Darstellungsweise nur die Constitution



besitzen. In gewisser Beziehung decken sich auch die Angaben Kerp's mit unseren Resultaten. So stimmt der Schmelzpunkt des Oxalates, von Kerp mit 206° angegeben, mit dem von uns gefundenen (211 bis 212°) annähernd überein. Als Siedepunkt wird 171 bis 174° angegeben. Wir haben die Base in größerer Menge und reiner Form dargestellt, so dass wir als scharfen Siedepunkt die Temperatur von 174° (uncorr.) bei 745 mm Barometerstand festsetzen können. Allerdings können wir der Behauptung, dass die Base eine Flüssigkeit ist und kein krystallisierendes Platinchloriddoppelsalz liefert, nach dem bisher Gesagten nicht beipflichten.

Vergleichen wir noch das Heintz'sche Alkamin mit dem stellungsisomeren Oxy- β -isohexylamin, so findet man bei fast vollkommener Gleichheit der Siedepunkte (Alkamin 174 bis 175° , Oxy- β -isohexylamin 174°) eine auffällige Differenz in den Schmelzpunkten. Es dürfte dies mit der tertiären Hydroxylgruppe zusammenhängen, wenn man andere Fälle, wie etwa die isomeren Butylalkohole, berücksichtigt.

Wir haben auch gefunden, dass die Base mit Aldehyden heftig reagiert, und behalten uns die Untersuchung dieser Condensationsproducte vor.

Phenylthioharnstoff und Penthiazolinderivat aus dem Oxy- β -isohexylamin.

Da das Heintz'sche Alkamin einen krystallisierenden Thioharnstoff und einen Penthiazolinkörper liefert,¹ so versuchten wir, ob dies auch mit der beschriebenen Base möglich sei. Der Versuch bestätigte dies.

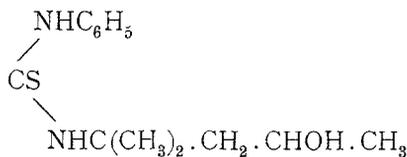
Um den Thioharnstoff zu erhalten, lässt man 3 g Oxamin auf 3·2 g Phenylsenföl einwirken, wobei starke Wärmentwicklung eintritt. Der Thioharnstoff wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute circa 5 g. Schmelzpunkt 131 bis 132°.

- I. 0·2880 g Substanz lieferten 0·6492 g CO₂ und 0·2048 g H₂O.
- II. 0·1854 g gaben nach Dumas 17·5 cm³ feuchten Stickstoff bei 18·5° und 755 mm Druck.
- III. 0·2716 g gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Kolbe 0·2490 g BaSO₄.²

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ N ₂ OS
C	61·48	61·90
H	7·90	7·94
N	10·82	11·11
S	12·59	12·69

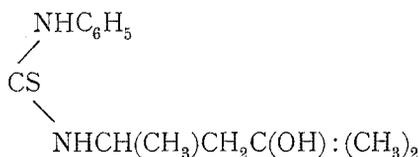
Die Constitution der beiden isomeren Thioharnstoffe ist folgende:



Phenylthioharnstoff des Alkamins,

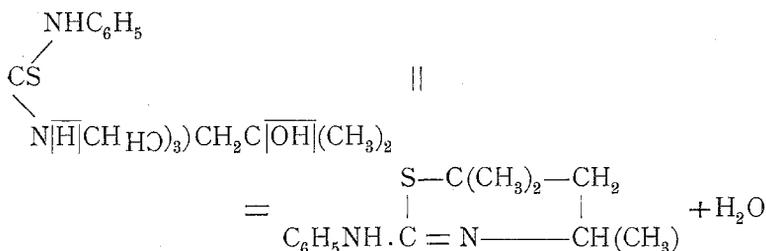
¹ Kahan, B. B., 30, 1318.

² Bemerkenswert erscheint das Verhalten der beiden Schwefelverbindungen gegen Salpetersäure. Bei fünfständigem Erhitzen mit rauchender Säure (sp. G. = 1·49) auf 230° blieb ein großer Theil der Substanz unangegriffen.



Phenylthioharnstoff des Oxy- β -isohexylamins.

Wird der Phenylthioharnstoff (2 g) mit rauchender Salzsäure (20 cm^3) im Einschlussrohr 2 1/2 Stunden auf 110° erhitzt, so erleidet er eine analoge Zersetzung wie der Thioharnstoff des Diacetonalkamins.¹ Mit Rücksicht auf die Beobachtungen Gabriels und seiner Schüler² dürfte die Bildung dieses Körpers im Sinne folgender Gleichung erfolgen:



Nachfolgende Analysenzahlen bestätigen diesen Vorgang.

- I. 0·2879 g Substanz gaben 0·7039 g CO_2 und 0·1943 g H_2O .
 II. 0·1798 g lieferten 19 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° und 757 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$
C	66·68	66·67
H	7·49	7·69
N	11·97	11·96

Dieser ψ -Thioharnstoff ist ein in Wasser unlöslicher Körper, der sich jedoch leicht in verdünnten Säuren löst, somit gleiche basische Eigenschaften besitzt wie die isomere Verbindung aus dem Diacetonalkamin. Er schmilzt bei 131 bis

¹ Die weitere Aufarbeitung des Röhreninhaltes wurde nach den Angaben Kahan's, B. B., 30., 1318, vorgenommen.

² B. B., 27, 3515; 30, 1324.

132°, während der Fusionspunkt der isomeren Verbindung bei 147 bis 148° liegt.

Aus dem vorliegenden Penthiazolinderivate konnten wir auch ein Chloroplatinat darstellen. Wir haben zu diesem Ende die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt, wobei ein lichtgelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ausfiel, der mit Wasser gewaschen und im trockenem Zustande aus 0·2377 g beim Abglühen 0·0529 g Platin hinterließ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{13}H_{18}N_2S.HCl)+PtCl_4$
Pt	22·26	22·12

Chlorierung des Oxy-β-isohehexylamins.

Wir versuchten, in dem Oxy-β-isohehexylamin durch Einwirkung von rauchender Salzsäure die Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen. Doch sind unsere darauf abzielenden Versuche bisher erfolglos geblieben, da das Amin gegenüber rauchender Salzsäure sehr beständig zu sein scheint.

Als wir das Amin mit einem Überschusse an rauchender Salzsäure (sp. G. = 1·20) 4 Stunden auf 125° erhitzt hatten — auf 4 g Amin kamen etwa 35 *cm*³ Säure — erhielten wir beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen schwach gefärbten Sirup. Wir führten diesen in ein Chloroplatinat über, das wir analysierten.

I. 0·1404 g Substanz ließen beim Abglühen 0·0423 g Platin zurück.

II. 0·3515 g gaben auf demselben Wege 0·1091 g Platin.

Daraus berechnet sich auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet auf unveränderte Base	Berechnet auf chlorierte Base
Pt . . .	<div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> I II </div> 30·13 31·00	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding: 0 5px;">$2(C_6H_{15}NO.HCl).PtCl_4$</div> 30·27	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding: 0 5px;">$2(C_6H_{14}NCl.HCl)+PtCl_4$</div> 28·6

Wie die gefundenen Werte zeigen, fand ein Angriff der Salzsäure auf das Amin nicht statt, während das Diacetonalkamin unter den geschilderten Umständen eine Chlorierung erleidet.¹

¹ Kahan, Berl. Ber. 30, 1318.

Vielleicht dürfte dies mit der tertiären Stellung der Hydroxylgruppe zusammenhängen, wogegen das Diacetonalkamin mit secundärer Hydroxylgruppe der Chlorierung zugänglicher ist.

Zum Schlusse möchten wir auch erwähnen, dass wir die Darstellung noch anderer Oxyamine im Auge haben. Wir sind nämlich mit der Reduction der im hiesigen Laboratorium dargestellten Aldoloxime beschäftigt und hoffen, darüber baldigst berichten zu können.
