

# Über die Einwirkung von Methylamin und von Dimethylamin auf das Mesityloxyd

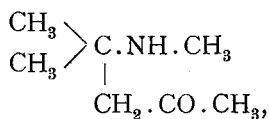
von

**Armin Hochstetter und Moritz Kohn.**

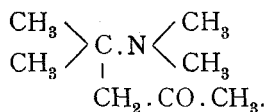
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Vor längerer Zeit untersuchte Götschmann<sup>1</sup> die Einwirkung von Methylamin und von Dimethylamin auf das Aceton; er erhielt bei mehrwöchentlicher Einwirkung der genannten Basen geringe Mengen zweier neuer Acetonbasen und zwar aus Methylamin und Aceton das Methyl-diacetonamin



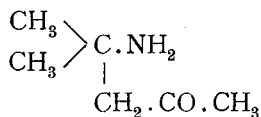
aus Dimethylamin und Aceton das Dimethyl-diacetonamin



Götschmann berichtet ferner, daß diese beiden Acetonbasen, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in Mesityloxyd und Methylamin, beziehungsweise Mesityloxyd und Dimethylamin zerfallen und schreibt denselben lediglich auf Grund dieser Spaltung und mit Rücksicht auf den analogen Zerfall des

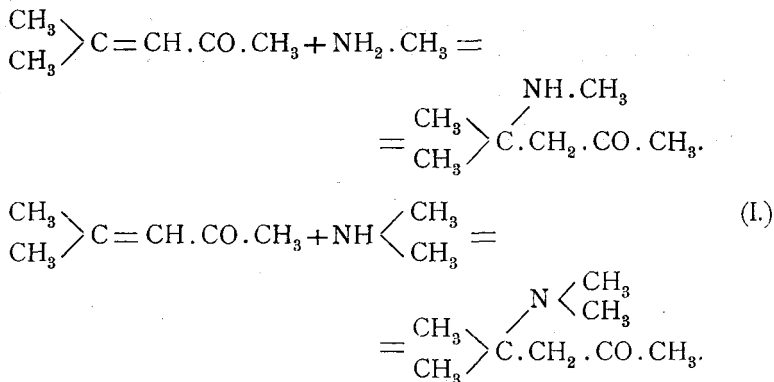
<sup>1</sup> Annalen, 197, 27 und 38.

von Heintz genau untersuchten Diacetonamins, für welches die Struktur



erwiesen ist, bei der Destillation im Vakuum, wie auch unter Atmosphärendruck in Ammoniak und Mesityloxyd die obigen Strukturformeln zu.

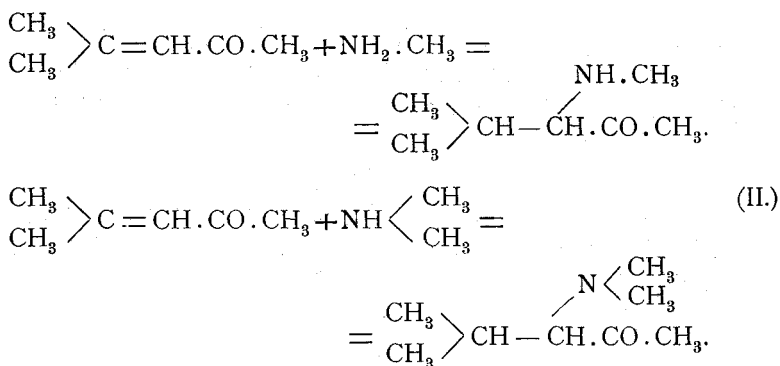
Die Beobachtung von Sokoloff und Latschinoff,<sup>1</sup> daß andererseits sich wiederum Ammoniak und Mesityloxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Diacetonamin verbinden, legte uns die Vermutung nahe, daß auch die Einwirkung von Methylamin und von Dimethylamin auf das Mesityloxyd ähnlich verlaufen und so zum Methyl-, beziehungsweise zum Dimethyldiacetonamin führen könnte:



Unsere Versuche, über die im folgenden berichtet wird, haben gezeigt, daß das Methylamin nahezu quantitativ, das Dimethylamin bereits viel weniger glatt sich an das Mesityloxyd unter Bildung von Ketonbasen addieren, die, wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort, wie dies Götschmann angibt, so doch in der Wärme und zwar vollständig in das betreffende Amin und Mesityloxyd zerfallen.

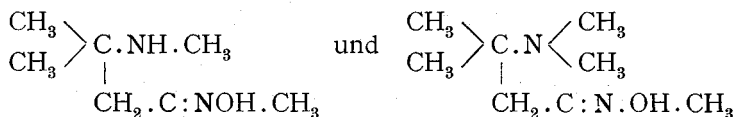
<sup>1</sup> Berl. Ber., 7, 1387.

Dieses Verhalten spricht allerdings für einen den Gleichungen (I) entsprechenden Reaktionsverlauf, wemngleich hiernach eine Addition in anderem Sinne auch nicht völlig ausgeschlossen erscheinen kann:



Versuche, die der eine von uns in Angriff genommen hat, haben übrigens die Frage nach der Konstitution dieser Ketonbasen mit großer Wahrscheinlichkeit bereits dahin entschieden, daß die Addition im Sinne der Gleichungen (I) erfolgt, also die entstandenen Additionsprodukte als Methyl-, beziehungsweise Dimethyldiacetonamin aufzufassen sind.

Wir haben von beiden Basen die Oxime



dargestellt, die ebenso, wie das Oxim des Diacetonamins<sup>1</sup> gut kristallisieren und im Vakuum sich unzersetzt destillieren lassen.

### Einwirkung von Methylamin auf das Mesityloxyd.

Äquimolekulare Mengen Mesityloxyd und Methylamin<sup>2</sup> (auf etwa 20 g Mesityloxyd kamen ungefähr 20 g Methylaminlösung) wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht.

<sup>1</sup> Kohn M., Monatshefte für Chemie, 1902, S. 10 u. f.

<sup>2</sup> Das Methylamin kam in Form einer ungefähr 33 prozentigen wässrigen Lösung zur Anwendung.

Nach kurzem Schütteln hatte sich das Mesityloxyd mit der Methylaminlösung unter gelinder Erwärmung zu einer völlig homogenen gelben Lösung vermengt. Das Gemisch wurde noch ungefähr eine halbe Stunde stehen gelassen, dann unter guter Kühlung verdünnte Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zugesetzt und die ganz geringe Menge des unveränderten Mesityloxyds durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Hierauf wurde starke Kalilauge zugegeben und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen.

Ein Teil der ätherischen Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchloridlösung versetzt und nach der Filtration im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Dabei schieden sich große, orangerote Krystalle des Chloroplatinates der Ketonbase ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und vakuumtrocken analysiert wurden.

0·3990 g Chloroplatinat ließen beim Abglühen 0·1171 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_7H_{15}NO + HCl) + PtCl_4$
Pt.....	29·34	29·16

Der andere Teil der ätherischen Lösung wurde durch Abddestillieren vom Äther befreit, die zurückgebliebene Base am Rückflußkühler mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt, hierauf über direkter Flamme einige Zeit gekocht und das entweichende ammoniakalisch riechende Gas in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufgefangen. Als die im Kolben zurückgebliebene, gewürzartig riechende Flüssigkeit der Destillation unterzogen wurde, ging sie vollständig von 128 bis 130° (unkorr.) über und wurde auch durch ihr sonstiges Verhalten unzweifelhaft als Mesityloxyd erkannt. Die vorgelegte Salzsäure wurde mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, der hiebei entstandene krystallinische Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

- I. 0·3397 g Substanz lieferten beim Abglühen 0·1402 g metallisches Platin.  
 II. 0·4773 g lieferten 0·1971 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$2(\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}) + \text{Pt Cl}_4$
Pt. . . . .	41·27	41·29	41·29

Diese Zahlen beweisen, daß Methylaminchloroplatinat vorliegt.

### Oxim des Methylacetonamins.

Die in der eben beschriebenen Weise aus Mesityloxyd und Methylamin gewonnene Lösung des Methylacetonamins wurde bei guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und die geringe Menge des unveränderten Mesityloxyds durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die so erhaltene Lösung des Chlorhydrates der Ketonbase wurde mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser (auf ein Molekül Mesityloxyd ein Molekül Hydroxylaminchlorhydrat), versetzt und dann in das abgekühlte Gemisch die berechnete Menge Ätzkali,<sup>1</sup> dergleichen gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, einfließen gelassen. Nach etwa zwölf Stunden wurde die Flüssigkeit mit Pottasche gesättigt, wobei sich das Oxim als dickes, gelbbraunes Öl abschied, das ausgeäthert wurde. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert, ging nach einem unbedeutenden Vorlauf bei einem Drucke von etwa 10 mm<sup>2</sup> bei 131° eine schwach gelb gefärbte, zähe Flüssigkeit von ausgesprochenem Oximgeruch über, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarrte. Zum Zwecke der Reinigung wurden die Krystalle in siedendem Ligroin gelöst, das Lösungsmittel verdunstet, bis die Substanz zu krystallisieren begann, die dann

<sup>1</sup> Die Menge des Ätzkalis muß selbstverständlich außer zur Zerlegung des Hydroxylaminchlorhydrates auch zur Zerlegung des Chlorhydrates des Methylacetonamins genügen.

<sup>2</sup> Bei 12 mm destilliert das Oxim bei 135°.

auf Tonplatten gestrichen, mit reinem Ligroin nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das so gereinigte Oxim schmilzt zwischen  $57$  und  $59^\circ$ . Wir lassen die Zahlen der Analysen folgen:

- I.  $0.1641$  g Substanz lieferten bei der Verbrennung  $0.1706$  g Wasser und  $0.3532$  g Kohlensäure.  
 II.  $0.1561$  g lieferten, nach Dumas verbrannt,  $27.5$   $cm^3$  feuchten Stickstoff bei  $25^\circ$  C. und  $749$   $mm$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{16}N_2O$
	I.	II.	
C . . . . .	58.70	—	58.23
H . . . . .	11.55	—	11.20
N . . . . .	—	19.35	19.47

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

$0.0269$  g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von  $264.5$   $mm$  Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1490). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2O$
$m$ . . . . .	144
	151

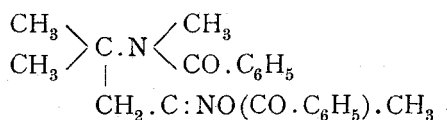
Benzoylderivat des Oxims. Die Benzoylierung des Oxims wurde nach Schotten-Baumann vorgenommen. Das Oxim wurde zu diesem Zwecke in zehnpromzentiger Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids vollständig verschwunden war. Das rohe Benzoylprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und nachheriges Ausfällen durch Zusatz von Wasser wurde ein weißes Pulver erhalten, welches den Schmelzpunkt  $100$  bis  $103^\circ$  zeigte.

0·2151 g vakuumtrockener Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 24° C. und 753  $mm$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O(CO \cdot C_6H_5)_2$
N . . . . .	7·74	7·97

Es liegt somit ein Dibenzoylderivat der Struktur



vor.

Oxalat des Oxims. Eine wässrige Lösung des Oxims wurde mit einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von Oxal-säure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und hierauf auf dem Wasserbade eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert, aus dem er beim Erkalten als weißes Krystallmehl ausfiel.

0·1796 g vakuumtrockener Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·5  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 21·5° C. und 753  $mm$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_7H_{16}N_2O + C_2O_4H_2$
N . . . . .	14·73	14·84

### Einwirkung von Dimethylamin auf das Mesityloxyd.

Äquimolekulare Mengen Mesityloxyd und Dimethylamin<sup>1</sup> (auf 50 g Mesityloxyd kamen 70 g Dimethylaminlösung) wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht und unter häufigem Umschütteln etwa drei Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war das Mesityloxyd vollständig in Lösung

<sup>1</sup> Das Dimethylamin kam in Form einer etwa 33prozentigen wässrigen Lösung in Anwendung.

gegangen. Nun wurde die dunkelgelbe Lösung bei guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das unveränderte Mesityloxyd durch Ausschütteln mit Äther entfernt (von 50 g angewendeten Mesityloxyds waren beiläufig 20 g unangegriffen geblieben).

Durch Übersättigen mit starker Kalilauge wurde die entstandene Ketonbase in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen desselben in der Weise durch Erwärmen zerlegt, wie dies früher für die aus Methylamin und Mesityloxyd gewonnene Base beschrieben wurde. Die vorgelegte verdünnte Salzsäure lieferte bei Zugabe von Platinchloridlösung eine reichliche, krystallinische Fällung, die, nachdem sie abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen war, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0·3446 g Substanz ließen beim Abglühen 0·1342 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_2H_7N \cdot HCl) + PtCl_4$
Pt . . . . .	38·94	38·98

Der Platingehalt des Chloroplatinates stimmt also auf das Dimethylaminchloroplatinat. Das beim Erwärmen aus der Ketonbase in Freiheit gesetzte Gas ist demnach Dimethylamin. Der bei dieser Zersetzung zurückgebliebene Anteil erwies sich als Mesityloxyd.

### Oxim des Dimethyldiacetonamins.

Die Bereitung dieses Oxims wurde nach dem für die Darstellung des Methyldiacetonaminoxims im vorhergehenden beschriebenen Verfahren vorgenommen.

Als das Rohprodukt der Destillation im Vakuum unterzogen wurde, ging nach einem geringen Vorlauf, der nicht weiter untersucht wurde, bei ungefähr 17 mm<sup>1</sup> von 136 bis 138° eine lichtgrüne zähe Flüssigkeit über, die nach mehrstündigem Stehen

<sup>1</sup> Bei 16 mm wurde der Siedepunkt zu 132 bis 134° gefunden.



in Eiswasser zu einer großstrahligen Krystallmasse erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurde das Oxim in rein weißen nadelförmigen Krystallen erhalten, die vakuumtrocken zur Analyse gelangten.

- I. 0·2031 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2116 g Wasser und 0·4516 g Kohlensäure.  
 II. 0·1153 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·8  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 23° C. und 732 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{18}N_2O$
C . . . . .	60·64	—	60·66
H . . . . .	11·58	—	11·49
N . . . . .	—	17·68	17·74

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0170 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 161·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1490). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für
	$C_8H_{18}N_2O$
$m$ . . . . .	158·0
	156·8

Der Schmelzpunkt des Oxims ist ein unscharfer; es beginnt bei 38 bis 40° weich zu werden und ist bei 46 bis 47° vollständig geschmolzen.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem krystallinischen Additionsprodukt; doch ist dasselbe außerordentlich leicht zersetzlich, so daß von einer Analyse Abstand genommen werden mußte.

Oxalat des Oxims. Die wässerige Lösung des Oxims wurde mit Oxalsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei blieb ein Sirup zurück, der in wenig Alkohol gelöst wurde. Bei Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung fiel eine

sirupöse, bald krystallinisch erstarrende Masse aus, die abgesaugt, neuerlich in Alkohol gelöst und durch Ätherzusatz ausgefällt wurde. Das so erhaltene Oxalat stellt ein weißes, hygroskopisches Pulver dar. Die Analyse ergab:

0·1879 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 21·6  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 18° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{18}N_2O + C_2O_4H_2$
N . . . . .	13·24	13·81