

Über Derivate des Diacetonalkamins

(II. Mitteilung)

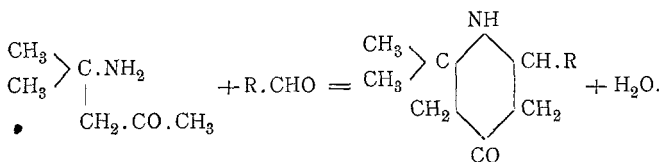
von

Moritz Kohn.

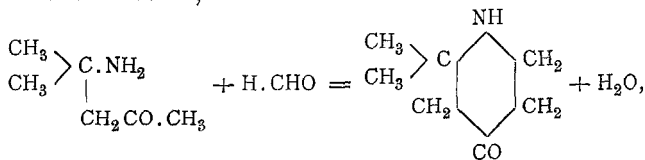
Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1904.)

Bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonamin entstehen, wie die Untersuchungen von Heintz,¹ E. Fischer² und Antrick³ gelehrt haben, Abkömmlinge des Keto-hexahydropyridins, die sogenannten »zyklischen Acetonbasen«:



Diese Ringschließung wurde bei Anwendung verschiedener aliphatischer wie auch aromatischer Aldehyde beobachtet. Indes ist das erste Glied in der Reihe der zyklischen Acetonbasen, das bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonamin entstehen sollte,



¹ Annalen, 189, 214; 191, 122; 193, 62.

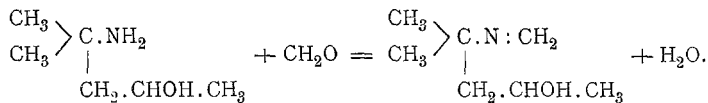
² Berl. Ber., 16, 2236 und 17, 1793.

³ Annalen, 227, 370.

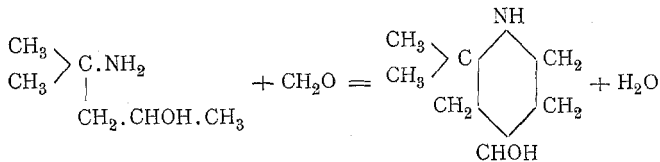
bisher unbekannt geblieben. Es scheint dies wohl an dem im Vergleiche mit den andern Aldehyden häufig anomalen Verhalten des Formaldehyds zu liegen.

In der folgenden Abhandlung soll über die Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin, das von mir vor einiger Zeit beschriebene Methyl-diacetonalkamin¹ und das Äthyl-diacetonalkamin² berichtet werden, während die Einwirkung anderer Aldehyde auf diese Aminoalkohole späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Was das Diacetonalkamin betrifft, so war zu erwarten, daß dasselbe auf Formaldehyd in dem folgenden Sinne einwirken würde:



Es konnte aber auch nicht unmöglich erscheinen, daß bei der Einwirkung des Formaldehyds ein analoger Ringschluß erfolgen dürfte wie bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonamin:



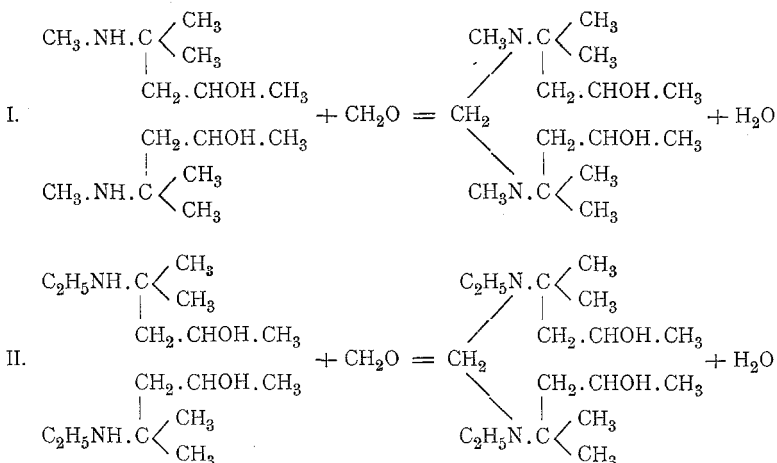
Ein solches Kondensationsprodukt wäre der der erwähnten bisher unbekanntem zyklischen Acetonbase zugehörige sekundäre Alkohol.

Bezüglich der Einwirkung des Formaldehyds auf das Methyl-diacetonalkamin sowie auf das Äthyl-diacetonalkamin war einerseits zu erwarten, daß sie in der gleichen Weise verlaufen würde wie die Einwirkung des Formaldehyds auf andere sekundäre Amine, wobei nach den Beobachtungen von

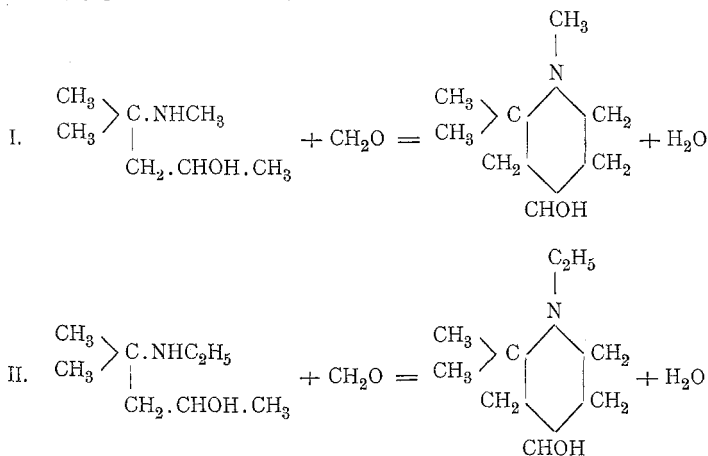
¹ Monatshefte für Chemie, 1904, p. 137 bis 139.

² Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers werden im experimentellen Teile beschrieben.

Kolotow,¹ Ehrenberg² und Henry³ Methylendiaminderivate entstehen:



Andererseits konnte auch hier möglicherweise die Bildung von Oxyperidinen erfolgen:



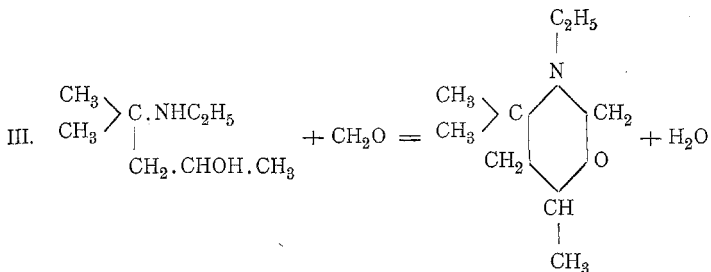
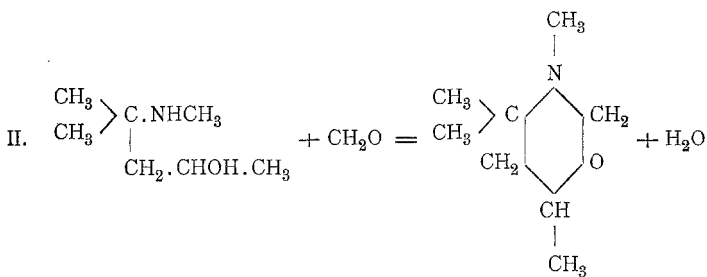
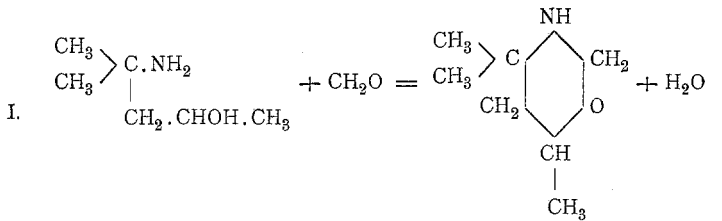
Aus meinen in den folgenden Blättern dargelegten Versuchen geht jedoch hervor, daß sich keine dieser Erwartungen

¹ Beilstein's Handbuch, I, p. 1151.

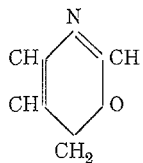
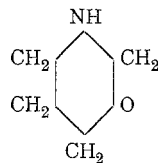
² Journal für prakt. Chemie, (2), 36, 119.

³ Berl. Ber., 26; Ref. 934.

bestätigt hat, sondern die Einwirkung des Formaldehyds auf die drei Aminoalkohole folgendermaßen verläuft:



Demgemäß stellen die so erhaltenen Produkte Abkömmlinge des bisher unbekanntten Tetrahydrometaoxazins dar:

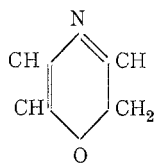
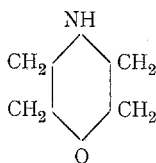
*m*-Oxazin

Tetrahydrometaoxazin

Derivate, die sich vom völlig hydrierten Metaoxazinring ableiten, sind meines Wissens bisher noch nicht beschrieben

worden und die in dieser Abhandlung beschriebenen drei Körper sind die ersten Repräsentanten dieser Reihe.

Wohl sind eine Anzahl von Abkömmlingen des nicht völlig hydrierten Metaoxazinringes bereits dargestellt worden. Hierzu sind namentlich die Pentoxazoline zu rechnen, deren Kenntnis wir den Arbeiten von Gabriel und Efeldt,¹ Luchmann² und Kahan³ verdanken. Auch das Stellungsisomere des Tetrahydrometaoxazins, das Tetrahydroparaoxazin,

*p*-Oxazin

Tetrahydroparaoxazin

ist von Knorr⁴ als Muttersubstanz des Morphins erkannt und später synthetisch dargestellt worden. Knorr hat diese dem Piperidin in ihrem chemischen wie auch physikalischen Verhalten außerordentlich ähnliche Base Morpholin genannt und eingehend untersucht.⁵ Alkylderivate des Morpholins sind desgleichen von Knorr⁶ auf synthetischem Weg erhalten und genau beschrieben worden.

Unter den Gründen, welche mich veranlassen, die aus den erwähnten drei Aminoalkoholen bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Basen als Tetrahydrometaoxazinderivate anzusprechen, sind vor allem ihre niederen Siedepunkte zu erwähnen.

Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt von 149 bis 152° (unkorr.), die Base aus Formaldehyd und Methyldiacetonalkamin von 166 bis 168° (unkorr.) und die Base aus Äthyldiacetonalkamin

¹ Berl. Ber., 24, 3213.

² Berl. Ber., 29, 1428.

³ Berl. Ber., 30, 1319.

⁴ Berl. Ber., 22, 1113 und 2081.

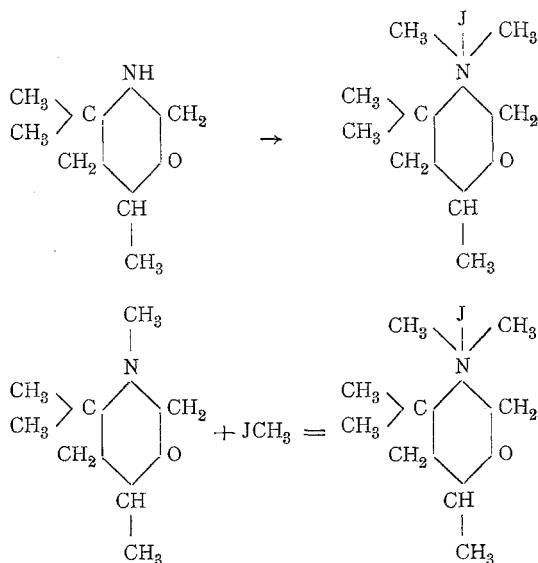
⁵ Annalen, 301, 1 u. f.

⁶ Annalen, 301, 10 u. f.

und Formaldehyd von 176 bis 180° (unkorr.). Sämtliche eingangs erwähnten Substanzen, die möglicherweise hätten entstehen können, müßten bedeutend höhere Siedetemperaturen aufweisen.

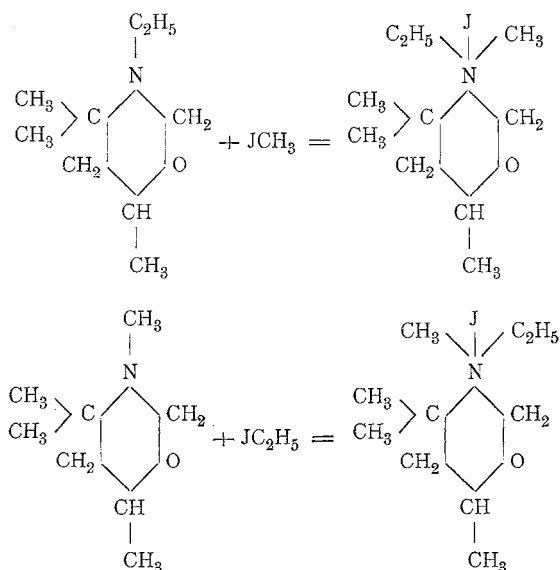
Alle drei Basen sind einsäurig, wie die Untersuchung ihrer Salze — es wurden ihre Chloroplatinate, Aurichlorate und Pikrate dargestellt — erwies.

Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin ist sekundär. Denn sie ließ sich quantitativ in ein Nitrosamin überführen, das im Vakuum unzersetzt destilliert werden konnte. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die genannte Base wurde ein Monoacetylderivat erhalten, das auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar ist und ausgesprochen basischen Charakter zeigt; denn es löste sich in verdünnten Säuren unter Erwärmung und lieferte ein Aurichlorat, das jedoch anomal zusammengesetzt ist. Die Base aus Formaldehyd und Diacetonalkamin ist ferner als sekundäre Base durch ihr Verhalten bei der Alkylierung charakterisiert. Hierbei wurde ein Jodmethylat erhalten, dessen Identität mit dem durch Addition von Jodmethyl an die Base aus Formaldehyd und Methyl-diacetonalkamin entstehenden Produkte festgestellt wurde:



Auch hier wurde auf die Analyse der Jodmethylate wegen der Schwierigkeit, diese Substanzen völlig rein¹ darzustellen, verzichtet. Sie wurden in die Chlormethylate übergeführt und aus den letzteren die Chloroplatinate und Aurichlorate dargestellt. Beide Doppelsalze, die ausgehend von jedem der beiden Jodmethylate erhalten wurden, stimmten in Schmelzpunkt, Kristallform und allen andern Eigenschaften überein.

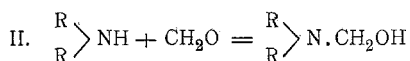
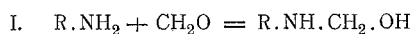
Die aus dem Methyl-diacetonalkamin sowie aus dem Äthyl-diacetonalkamin bei der Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Basen sind tertiäre Basen, die keine Hydroxylgruppe mehr enthalten. Die Base aus Methyl-diacetonalkamin und Formaldehyd addiert Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig. Hingegen verbindet sie sich mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, rascher jedoch in der Wärme. Die Base aus Äthyl-diacetonalkamin und Formaldehyd verbindet sich desgleichen leicht mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Das Jodäthylat der methylierten Base muß identisch sein mit dem Jodmethylat der äthylierten Base:



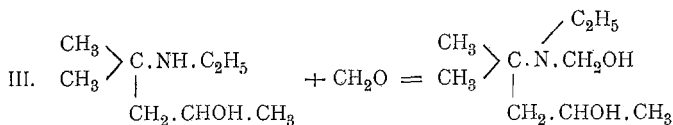
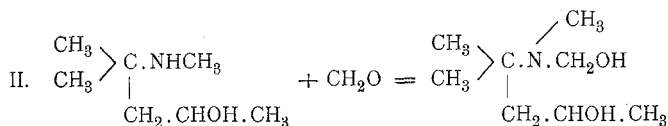
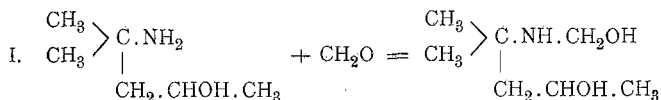
¹ Monatshefte für Chemie, 1904, p. 137.

Die Identität des Jodäthylates der methylierten Base und des Jodmethylates der äthylierten Base wurde ebenfalls in der Weise nachgewiesen, daß in beiden Additionsprodukten das Jod durch Chlor ersetzt wurde und aus jeder der beiden Chlorverbindungen das Aurichlorat und Chloroplatinat dargestellt wurde. Die Vergleichung dieser beiden Doppelsalze ergab ihre vollständige Übereinstimmung in allen Eigenschaften.

Die hier beobachtete Bildung von Abkömmlingen des Tetrahydrometaoxazins erscheint leicht verständlich auf Grund der Angaben Henry's¹ über die Einwirkung des Formaldehyds auf Amine. Der genannte Forscher gibt nämlich an, daß primäre wie auch sekundäre Amine in der ersten Phase mit Formaldehyd unter Bildung von Derivaten des Aminomethanols reagieren:



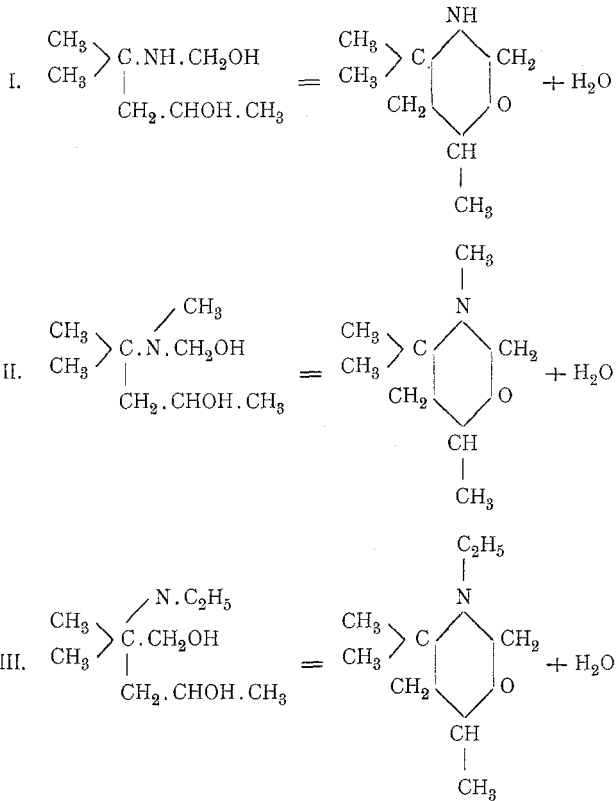
Allerdings sind dies meist unbeständige Körper, die dann weitergehende Zersetzungen erleiden. Im vorliegenden Falle müßte also die Einwirkung des Formaldehyds im Sinne der Auffassung Henry's zunächst in der folgenden Weise verlaufen:



Die so entstehenden Körper sind, wie unmittelbar ersichtlich, hinsichtlich ihrer Konstitution den δ -Glykolen sehr ähnlich

¹ Bull. Soc. Chim. [3], 13, 157.

welch letztere bekanntlich leicht und glatt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre inneren Anhydride¹ übergehen. Der Umstand, daß diese in der ersten Reaktionsphase gebildeten zweiwertigen Alkohole nicht isoliert worden sind, spricht dafür, daß hier schon bei der Versuchstemperatur und ohne Einwirkung einer verdünnten Säure Anhydrisierung unter Bildung der entsprechenden δ -Oxyde erfolgt:

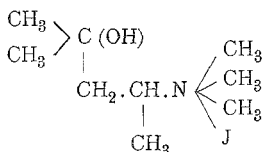


Spätere Versuche werden zeigen, ob auch andere Aldehyde mit dem Diacetonalkamin, seinem Methyl- und Äthyl-derivat gleichfalls unter Bildung von Abkömmlingen des Tetra-

¹ Lipp, Berl. Ber., 18, 3283 und 3286; Demjanov, Beilstein's Handbuch, I, 309. Zur Erklärung der Anhydridbildung siehe Lieben, Monatshefte für Chemie, 1902, p. 65 und 66.

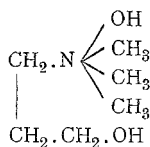
hydrometaoxazins reagieren. Auch soll die Einwirkung von Aldehyden auf das mit dem Diacetonalkamin stellungsisomere β -Oxyisohexylamin¹ untersucht werden. Hingegen wird die Ausdehnung der Untersuchung auf andere dem Diacetonalkamin und dem β -Oxyisohexylamin analog konstituierte Oxyamine sich voraussichtlich schwer durchführen lassen; denn Aminoalkohole, welche die Hydroxyl- und die Amidogruppe in 1, 3-Stellung zueinander enthalten, sind, soweit aus der Literatur hervorgeht, nur in geringer Anzahl bekannt und außerdem schwer zugänglich.

Schließlich wird in dieser Mitteilung auch über die Einwirkung von Jodmethyl auf das β -Oxyisohexylamin berichtet. Es ist aus demselben ebenso wie aus dem Diacetonalkamin² bei vollständiger Methylierung das Jodmethylat

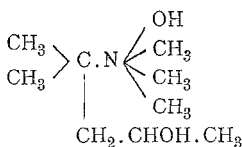
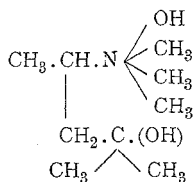


erhalten worden, das nach Überführung in das zugehörige Chlormethylat durch Darstellung des Chloroplatinates und des Aurichlorates charakterisiert wurde.

Die diesem Jodmethylat entsprechende Ammoniumbase kann ebenso wie die dem Jodmethylat aus dem Diacetonalkamin entsprechende Ammoniumbase³ als ein Homologes des Homocholins von Partheil⁴ betrachtet werden:



Homocholin

Ammoniumbase aus
dem DiacetonalkaminAmmoniumbase aus
dem β -Oxyisohexylamin

¹ Monatshefte für Chemie, 1902, p. 756 bis 758.

² M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 142 bis 144.

³ Monatshefte, 1904, p. 148.

⁴ Annalen, 268, 175.

Die genaue Untersuchung dieser beiden isomeren Ammoniumbasen steht noch aus und soll demnächst in Angriff genommen werden.

Experimentelles.

Darstellung der Base $C_7H_{15}NO$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Diacetonalkamin.

In frisch destilliertes Diacetonalkamin¹ wurde die äquimolekulare² Menge Formaldehyd in Form der ungefähr 38prozentigen wässerigen Lösung langsam und unter häufigem Umschütteln eingetropft. Hierbei erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark. Dann wurde ungefähr 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nun war der Formaldehydgeruch völlig verschwunden. In das Reaktionsgemisch wurde jetzt festes Kali solange eingetragen, als dasselbe noch in Lösung ging. Die abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen und die alkalische Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von den noch gelösten Anteilen der Base befreit.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit festem Kali getrocknet und sodann durch Abdestillieren vom Äther befreit. Die zurückgebliebene Rohbase ging bei der Destillation unter Atmosphärendruck von 148 bis 155° über. Nach neuerlichem Trocknen über metallischem Natrium destillierte die Hauptmenge von 149 bis 152° (unkorr.) als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensiv aminartigem, aber nebenbei gewürzigem und betäubendem Geruche. Die Analysen ergaben:

- I. 0·2301 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2367 g Wasser und 0·5443 g Kohlensäure.
- II. 0·2239 g lieferten, nach Dumas verbrannt, 21·4 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 756 *mm* Barometerstand.

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 141 und 142.

² Bei Anwendung eines Überschusses an Formaldehyd entstehen hoch siedende Produkte.

III. 0·2090 g lieferten, nach Dumas verbrannt, 20·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 745 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{15}NO$
	I	II	III	
C	64·51	—	—	65·02
H	11·43	—	—	11·73
N	—	10·88	11·04	10·87

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0200 g bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 136 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

m	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NO$
	133·7	129·19

Die Base zieht begierig Wasser und Kohlensäure an; beim Vermischen mit Wasser erfolgt Erwärmung. Aus 13 g Diacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyd wurden 10 g vom Siedepunkte 149 bis 152° gewonnen.

Das Chlorhydrat bleibt nach dem Abdampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässrigen Lösung der Base als zähflüssiger Sirup zurück, der keinerlei Neigung zur Kristallisation zu besitzen scheint.

Die mit verdünnter Salzsäure neutralisierte wässrige Lösung der Base liefert, mit Goldchloridlösung versetzt, eine gelblichweiße Fällung, die sich beim Schütteln als gelbbraunes Öl absetzt. Die ölige Ausscheidung erstarrt nach einiger Zeit und gleichzeitig erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer gelben kristallinen Fällung. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und, nachdem es im Vakuum getrocknet war, analysiert.

- I. 0·4005 g ließen nach dem Glühen 0·1681 g metallisches Gold zurück.
 II. 0·4031 g ließen nach dem Glühen 0·1691 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		$C_7H_{15}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au	41·97	41·95		42·03

In heißem Wasser ist das Aurat bedeutend leichter löslich als in kaltem; die heiß gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten und beginnt das Doppelsalz zunächst ölig abzuscheiden. Es schmilzt zwischen 140 und 143°.

Eine mäßig konzentrierte salzsaure Lösung der Base gibt auf Zusatz von Platinchloridlösung keine Fällung. Erst beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure scheidet sich das Chloroplatinat allmählich ab. Es bildet farnkraut- und kammartig angeordnete Aggregate glänzender Nadelchen. Das abgeseugte und mit Wasser nachgewaschene Salz wurde für die Analyse verwendet.

- I. 0·4230 g vakuumtrockenes Chloroplatinat hinterließen beim Glühen 0·1227 g metallisches Platin.
 II. 0·3624 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen 0·1050 g metallisches Platin nach dem Glühen zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		$2C_7H_{15}NO \cdot HCl + PtCl_4$
Pt	29·00	28·97		29·16

Die Pikrinsäureverbindung wurde bereitet durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Base mit in Wasser verteilter Pikrinsäure. Das Pikrat schied sich hierbei zum Teil als dickes, braunes Öl ab. Die heiß gesättigte wässrige Lösung trübte sich beim Erkalten zunächst und bald darauf schieden sich stäbchenförmige Kriställchen in großer Menge ab. Das Salz wurde durch

Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0·1718 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $24\cdot6\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 732 mm Barometerstand und $21\cdot5^\circ\text{ C}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$
N	15·66	15·67

Der Schmelzpunkt dieses Salzes scheint von der Art des Erhitzens abhängig zu sein; so wurde beobachtet, daß manchmal schon bei 118° die Substanz geschmolzen war, während bei andern Schmelzpunktsbestimmungen erst bei 131° Verflüssigung eintrat, nachdem schon bei 124° ein Erweichen bemerkt worden war.

Nitrosoverbindung der Base $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.

5 g der Base wurden in ungefähr 40 cm^3 Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Zu dieser Lösung wurde die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich fast augenblicklich und in kurzer Zeit hatte sich ein gelbes Öl über der wässrigen Lösung abgeschieden. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch bis auf etwa 80° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Öl abgehoben und die wässrige Lösung ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und schließlich mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Als der nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rückstand im Vakuum destilliert wurde, ging alles von 129 bis 131° bei einem Drucke von 22 bis 24 mm als gelbe, nicht gerade sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, angenehm aromatischem Geruch über. Die Ausbeute betrug über 4 g. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

- I. 0·2328 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1894 g Wasser und 0·4570 g Kohlensäure.
- II. 0·2868 g lieferten, nach Dumas verbrannt, 44·7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19·5° C. und 745 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$
	I	II	
C.....	53·54	—	53·09
H.....	9·04	—	8·94
N.....	—	17·51	17·75

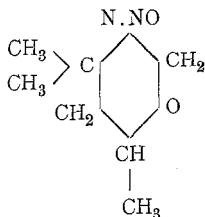
Die Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn ergaben:

- I. 0·0201 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 131·5 mm Paraffinöl.
- II. 0·0199 g Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 132·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

<i>m</i>	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$
	I	II	
	162	159·2	158·22

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel obwalten, daß die Nitroverbindung



vorliegt.

Acetylierung der Base $C_7H_{15}NO$.

5 g der bei 149 bis 152° siedenden Base wurden mit 30 g frisch destillierten Essigsäureanhydrids zusammengebracht, wobei schwache Erwärmung erfolgte. Das Gemisch wurde

dann am Rückflußkühler bis auf die Siedetemperatur erwärmt. Nach wenigen Minuten hatte sich jetzt die Flüssigkeit rotbraun verfärbt. Nach zweistündigem Kochen wurde erkalten gelassen und mit verdünnter Kalilauge solange versetzt, bis die Hauptmenge des überschüssigen Essigsäureanhydrids zersetzt war; hierauf wurde Pottasche bis zur Sättigung eingetragen. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Rohprodukt im Vakuum destilliert. Es ging schon bei der ersten Destillation unter einem Drucke von etwa 19 *mm* vollständig von 123 bis 125° über; bei nochmaliger Rektifikation destillierte fast alles bei 125° bei einem Drucke von 19 *mm*. Das Acetat ließ sich auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren; es zeigte hiebei den Siedepunkt 235 bis 237° (unkorr.). Die Analysen der bei gewöhnlichem Drucke destillierten Substanz ergaben:

- I. 0·2641 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2386 *g* Wasser und 0·6144 *g* Kohlensäure.
 II. 0·2175 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_{14}NO(CH_3 \cdot CO)$
C	63·44	—	63·07
H	10·04	—	10·03
N	—	7·95	8·20

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0284 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 180·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$
m	166·8	171·21

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß ein Monoacetylderivat der Base $C_7H_{15}NO$ vorliegt. Dasselbe stellt eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Estergeruche dar, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Auch in verdünnten Säuren ist die Substanz, und zwar unter Erwärmung löslich. Ihre salzsaure Lösung liefert mit Goldchlorid eine lichtgelbe Fällung, die sich bald zu gelbbraunen Öltröpfchen vereinigt. Die ölige Ausscheidung erstarrt in kurzer Zeit kristallinisch. Das feste Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0·3690 g vakuumtrockenes Doppelsalz hinterließen beim Glühen 0·1065 g metallisches Gold.
- II. 0·3778 g vakuumtrockener Substanz ließen geglüht 0·1089 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}NO_2HCl + AuCl_3$
	I	II	
Au	28·86	28·82	38·57

Der Goldgehalt dieses Doppelsalzes weicht, wie aus diesen Zahlen ersichtlich, sehr erheblich von dem von der Theorie geforderten Wert ab; es liegt demnach hier jedenfalls eine anomal zusammengesetzte Verbindung vor.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base $C_7H_{15}NO$.

3 g der Base wurden mit 10 g Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammengebracht. Das Gemisch wurde zunächst 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Um die Reaktion zu beenden, wurde dann noch ungefähr 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf

das unveränderte Jodmethyl und der überschüssige Methylalkohol abdestilliert. Hierbei blieb ein braunroter, beim Erkalten kristallinisch erstarrender Sirup zurück, der zunächst mit starker Kalilauge (50prozentig) verrührt wurde. Dieses Gemisch wurde mit Äther geschüttelt, um die in Freiheit gesetzten Basen aufzunehmen, die ätherische Lösung sodann abgegossen, das Jodmethylat auf Glaswolle abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die abgegossene ätherische Lösung wurde mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen. Der in der Flüssigkeit entstandene gelbbraune Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, dann mit 50prozentiger Kalilauge verrieben, neuerlich über Glaswolle abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und mit dem ersten Anteile vereinigt. Die gesamte Menge dieses rohen Jodmethylates wurde in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und hierauf mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber bis etwa auf die Siedetemperatur erwärmt. Die durch Filtration vom entstandenen Jodsilber und vom überschüssigen Chlorsilber befreite Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der zurückgebliebene sirupöse Rückstand mit Methylalkohol ausgezogen und das ungelöst bleibende Chlorkalium abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols blieb das Chlor-methylat als Sirup zurück, der nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu kristallisieren begann, aber erst nach Wochen vollständig erstarrt war. Die wässrige Lösung dieses Chlor-methylates gibt mit Goldchloridlösung eine lichtgelbe, pulverige Fällung. In ziemlich viel heißem Wasser war dieselbe löslich und schoß beim Erkalten in wolligen, glänzenden Nadelchen an. Die Analyse ergab:

0·2882 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1142 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au.....	39·62	39·65

In kaltem Wasser ist das Doppelsalz sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 241° unter starker Zersetzung, nachdem es vorher eine orangegelbe Farbe angenommen hat.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlormethylates mit Platinchloridlösung entsteht eine allmählich sich vermehrende gelbrote, kristallinische Fällung. In heißem Wasser löst sich der Niederschlag und fällt beim Erkalten in körnigen Kriställchen aus.

0·3182 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0857 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2 \text{C}_9\text{H}_{20}\text{NOCl} + \text{PtCl}_4$
Pt.....	26·93	26·90

Darstellung der Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Methyl-diacetonalkamin.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf das Methyl-diacetonalkamin wurde in derselben Weise vorgenommen wie die Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin. Die Rohbase ging bei der ersten Destillation vollständig von 164 bis 169° über. Nach neuerlichem, mehrstündigem Trocknen über metallischem Natrium wurde der Siedepunkt 166 bis 168° (unkorr.) beobachtet. Die Analysen ergaben:

- I. 0·2092 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2241 g Wasser und 0·5102 g Kohlensäure.
- II. 0·1422 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $12\cdot8 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 746 mm Barometerstand.
- III. 0·2206 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $18\cdot9 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 749 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{17}NO$
	I	II	III	
C	66·51	—	—	67·03
H	11·90	—	—	11·99
N	—	10·00	9·51	9·81

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0247 g Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 150·5 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

<i>m</i>	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NO$
	149·35	143·21

Die Substanz riecht der aus Diacetonalkamin und Formaldehyd gewonnenen Verbindung ähnlich, jedoch weniger stark; mit Wasser mischt sie sich unter Erwärmung. Aus 13 g Methyl-diacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyd wurden 12 g der destillierten reinen Base gewonnen.

Ihr Chlorhydrat bleibt beim Eindampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässrigen Lösung als dicker, farbloser Sirup zurück, der bisher nicht in fester Form erhalten wurde.

Die mit Salzsäure angesäuerte, nicht allzu verdünnte wässrige Lösung der Base gibt mit Platinchloridlösung eine pulverige Fällung von lichtorangelber Farbe. In heißem Wasser löst sich der Niederschlag und fällt beim Erkalten als sandiges, glänzendes Kristallpulver aus.

0·2913 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0817 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4$
Pt	28·04	27·99

Bei Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Base erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag. Derselbe löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, der ungelöst bleibende Rest schmilzt hiebei zu einem dunklen Öl; beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung schießt das Doppelsalz in lebhaft glänzenden Blättchen an.

0·3033 g vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1230 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3$
Au	40·55	40·81

Dieses Aurichlorat erweicht bei etwa 80°, ein großer Teil schmilzt gegen 120°, die letzten Anteile erst bei 130° und darüber, bei 136° ist es völlig geschmolzen.

Die Pikrinsäureverbindung wurde durch Versetzen der wässrigen Lösung der Base mit einer heiß gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung als zähflüssiger, braungelber Sirup erhalten. In ziemlich viel heißem Wasser löste sich das Salz und fiel beim Erkalten in feinen Nadelchen aus.

0·1699 g vakuumtrockenes Pikrat lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 741 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$
N	14·86	15·08

Es schmilzt zwischen 171 und 173°.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_9H_{17}NO$.

3 g der Base wurden mit Jodmethyl im Überschusse versetzt. Sofort schied sich unter Erwärmung ein weißer Körper ab. Dann wurde mit Methylalkohol verdünnt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Die Lösung zeigte nunmehr neutrale Reaktion.

Sie wurde zunächst mit Äther versetzt, um das noch in Lösung befindliche Jodmethylat auszufällen. Der Niederschlag wurde durch Absaugen von der gelben ätherischen Mutterlauge getrennt und auf dem Saugfilter mit Äther nachgewaschen, wobei die Substanz fast rein weiß wurde.

Die wässrige Lösung dieses Jodmethylates wurde mit überschüssigem Chlorsilber auf die Siedetemperatur erwärmt. Nachdem das gebildete Jodsilber und das überschüssige Chlorsilber abfiltriert worden war, wurde ein Teil der wässrigen Lösung des Chlormethylates mit Goldchloridlösung versetzt. Die entstandene pulverige Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·3617 g des Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1438 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au.....	39·76	39·65

Durch Umkristallisieren aus ziemlich viel heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser wurde das Doppelsalz in dünnen, glänzenden Nadelchen erhalten.

0·3003 g des umkristallisierten vakuumtrockenen Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1188 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NOCl + AuCl_3$
Au.....	39·56	39·65

Dieses Aurichlorat schmolz bei 240° unter starker Zersetzung.

Der andere Teil der wässrigen Lösung des Chlormethylnates wurde mit Platinchloridlösung versetzt und hierauf bis zur Lösung des entstandenen kristallinen Niederschlages erwärmt. Nach der Filtration fiel beim Erkalten das Doppelsalz in körnigen Kriställchen aus. Die Analysen ergaben:

- I. 0.3989 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0.1070 g metallisches Platin zurück.
- II. 0.3767 g ließen beim Glühen 0.1013 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		$2\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NOCl} + \text{PtCl}_4$
Pt	26.82	26.89		26.90

Dieses Chloroplatinat zeigte auch beim Erhitzen im Kapillarröhrchen genau das gleiche Verhalten wie das Chloroplatinat, das aus dem bei der Methylierung der Base $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$ entstehenden Jodmethylat bereitet worden war. In beiden Fällen begannen sich die Doppelsalze bei etwa 245° zu schwärzen und bei 255° schmolzen sie unter lebhaftem Aufschäumen und vollständiger Schwärzung (gleichzeitig an demselben Thermometer beobachtet).

Der Vergleich der Aurichlorate und der Chloroplatinate beweist somit die Identität des Jodmethyladditionsproduktes von $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ mit dem bei der Methylierung von $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$ erhaltenen Jodmethylat.

Addition von Jodäthyl an die Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$.

Die mit Äther verdünnte Base wurde mit überschüssigem Jodäthyl versetzt. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des Jodäthylates in Form eines weißen Niederschlages. Da aber die Einwirkung des Jodäthyls auf die Base bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich geht, wurde, bevor noch die gesamte Menge der Base sich umgesetzt hatte, das gebildete Jodäthylat abgesaugt. Die mit Äther gewaschene und nachher

getrocknete Substanz wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber entjodet und das das Chloräthylat enthaltende Filtrat mit Goldchloridlösung versetzt. Der entstandene lichtgelbe, voluminöse, in kaltem Wasser fast unlösliche Niederschlag wurde aus ziemlich viel heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser umkristallisiert. Es wurde so ein in feinen Nadelchen kristallisierendes Doppelsalz erhalten.

0·3721 g vakuumtrockenes Aurichlorat ließen beim Glühen
0·1436 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·59	38·57

Es beginnt sich bei 175° unter Erweichen orangegelb zu färben und ist bei 204° zu einer braunroten Flüssigkeit geschmolzen.

In der Wärme verbindet sich die Base C_3H_7NO viel rascher mit Jodäthyl. 3 g der Base wurden mit Jodäthyl im Überschuß in äthylalkoholischer Lösung 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte nach dem Erhitzen eine braunrote Farbe angenommen und zeigte keine alkalische Reaktion mehr. Bei Zugabe von Äther schied sich das Jodäthylat als rotbraune, sirupöse Masse ab. Dieselbe wurde durch Abgießen von der ätherischen Mutterlauge getrennt, mit Wasser aufgenommen und mit Chlorsilber entjodet. Die so erhaltene wässrige Lösung des Chloräthylates war durch freies Jod gelbbraun gefärbt. Beim Einengen auf dem Wasserbade verflüchtigte sich das gelöste Jod. Die nunmehr farblose, mit Wasser verdünnte Lösung wurde zur Darstellung des Chloroplatinates verwendet. Dasselbe wurde durch Zusatz von Platinchloridlösung als lichtorange gelber kristallinischer Niederschlag erhalten, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser als Kristallmehl ausfiel.

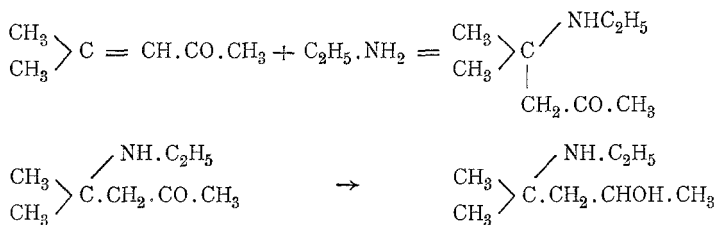
0·2146 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen
0·0557 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2 C_{10}H_{22}NOCl + PtCl_4$
Pt	25·95	25·90

Darstellung des Äthyldiacetonalkamins.

Dieser Aminoalkohol wurde durch Reduktion des zugehörigen Aminoketons, des Äthyldiacetonamins, erhalten, das bei der Einwirkung von Äthylamin auf Mesityloxyd entsteht:



25 g Mesityloxyd wurden mit 40 g einer 33prozentigen Äthylaminlösung (d. i. etwas mehr als die berechnete Menge) bis zur vollständigen Klärung durchgeschüttelt. Die bei der Bildung der Ketonbase auftretende Erwärmung wurde durch zeitweises Kühlen gemäßigt. Zur Vollendung der Einwirkung wurde ungefähr eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hierauf durch langsames Zusetzen von verdünnter Salzsäure zu der mit Eisstücken versetzten Flüssigkeit angesäuert. Es trat jetzt deutlicher Mesityloxydgeruch auf. Die Reduktion wurde in der Weise vorgenommen, daß in diese Lösung langsam und unter häufigem Umrühren die doppelte der berechneten Menge $4\frac{1}{2}$ prozentigen Natriumamalgams eingetragen und gleichzeitig durch fortwährenden Zusatz von verdünnter Salzsäure die Reduktionsflüssigkeit stets bei saurer Reaktion erhalten wurde. Nachdem das Amalgam aufgebraucht war, wurde auf dem Wasserbad eingeeengt. Hierbei hatte sich ein braunes Harz abgeschieden, von dem abgegossen wurde. Durch starke Kalilauge wurde die Base freigemacht und durch Einleiten von auf etwa 190° überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Als die alkalische Reaktion der übergehenden Anteile verschwunden

war, wurde das durch darin suspendierte Öltröpfchen getrübe Destillat mit Salzsäure neutralisiert und hierauf auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb hiebei ein rotbrauner Sirup zurück, der durch Versetzen mit konzentrierter Kalilauge zerlegt wurde. Die rohe Base wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet und durch Abdestillieren vom Äther befreit.

Der Rückstand ging, unter Atmosphärendruck destilliert, innerhalb weniger Grade um 190° über, im Destillierkölbchen blieb ein braunes Harz zurück. Nach mehrmaliger Fraktionierung wurde eine ammoniakalisch riechende farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 189 bis 191° (unkorr.) erhalten. Die Analysen ergaben:

- I. 0.2197 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.2536 g Wasser und 0.5331 g Kohlensäure.
 II. 0.1783 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 15.8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 746 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{19}NO$
	I	II	
C	66.18	—	66.11
H	12.84	—	13.22
N	—	9.99	9.67

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0.0199 g Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 126.5 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

<i>m</i>	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{19}NO$
		143.1

Aus 25 g Mesityloxyd wurden 15 g Äthyldiacetonalkamin erhalten.

Das Chloroplatinat ist in Wasser nicht gerade sehr schwer löslich. Denn es fällt nur dann sofort aus, wenn man eine nicht allzu verdünnte wässrige Lösung der Base mit Salzsäure ansäuert und hierauf mit Platinchloridlösung versetzt. Die so erhaltene orangerote Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

0·3582 g Substanz ließen beim Glühen 0·0993 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}\cdot\text{HCl} + \text{PtCl}_4$
Pt	27·72	27·86

Das Salz läßt sich auch aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisieren. Die Analyse des umkristallisierten Salzes ergab:

0 3639 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1007 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}\cdot\text{HCl} + \text{PtCl}_4$
Pt	27·67	27·86

Darstellung der Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$ durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Äthyldiacetonalkamin.

Auch hier wurde der Formaldehyd in der Weise auf den Aminoalkohol zur Einwirkung gebracht wie auf das Diacetonalkamin und auf das Methyldiacetonalkamin. Nur scheidet sich in diesem Falle die gebildete Base, da sie mit Wasser nicht in allen Verhältnissen mischbar ist wie ihre niederen Homologen $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$ und $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$, zum größten Teil als Öl über ihrer wässrigen Lösung ab. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen worden war, wurden

die beiden Schichten voneinander getrennt, die wässrige mit konzentrierter Kalilauge versetzt und hierauf mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit festem Kali getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging alles von 176 bis 182° unter Atmosphärendruck über. Die nochmals über metallischem Natrium getrocknete Base destillierte der Hauptmenge nach von 176 bis 180° (unkorr.). Ihr Geruch ähnelt sehr der Base aus Formaldehyd und Methyl-diacetonalkamin.

Ich lasse die Zahlen der Analysen folgen:

- I. 0·2271 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2452 g Wasser und 0·5695 g Kohlensäure.
- II. 0·1598 g lieferten, nach Dumas verbrannt, 13 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 733 mm Barometerstand.
- III. 0·2476 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 746 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_9H_{19}NO$
C	68·39	—	—	68·69
H	11·99	—	—	12·21
N	—	8·83	8·88	8·93

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0213 g Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 122 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_9H_{19}NO$
m	158·87	157·23

Aus 10 g Äthyldiacetonalkamin und der entsprechenden Menge Formaldehyds wurden 7·5 g vom Siedepunkte 176 bis 180° gewonnen.

Das Chlorhydrat der Base blieb beim Abdampfen der mit verdünnter Salzsäure neutralisierten wässrigen Lösung auf dem Wasserbad als farbloser, dicker Sirup zurück.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt beim Versetzen einer mit verdünnter Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Base mit Goldchloridlösung als gelber Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem das Doppelsalz leicht löslich ist, erhält man es in prächtigen, langen Nadeln. Beim Erhitzen in der Kapillare färbt es sich zunächst etwas dunkler und schmilzt sodann von 180 bis 182°.

0·4030 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1597 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}NOHCl + AuCl_3$
Au	39·62	39·65

Das Chloroplatinat fällt nur aus nicht zu verdünnten Lösungen sofort als kristallinischer Niederschlag aus. In heißem Wasser ist es leicht löslich und schießt bei langsamem Erkalten in glasglänzenden, säulenförmigen, beiderseits an den Enden zugespitzten Kristallen an.

0·3868 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1034 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2C_9H_{19}NO \cdot HCl + PtCl_4$
Pt	26·73	26·90

Die Pikrinsäureverbindung wurde durch Zusammenbringen von heiß gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung mit der Base in Form einer rotbraunen, harzigen Ausscheidung erhalten, die

nach einiger Zeit erstarrte. Die heiß gesättigte, wässrige Lösung schied beim Erkalten das Salz wiederum zunächst als Harz ab, das beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe fest wurde. Beim Einengen dieser Lösung im Vakuum über Schwefelsäure kristallisierte noch eine beträchtliche Menge des Salzes aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und zeigte, im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt 112 bis 115°.

0·1861 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $24\cdot2\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 752 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$
N	14·50	14·53

Addition von Jodmethyl an die Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$.

3 g der Base wurden mit Jodmethyl im Überschusse versetzt und das Gemisch mit Methylalkohol verdünnt. Nach einigen Stunden begannen sich feine, büschelförmig angeordnete Nadeln abzuscheiden. Nach zwei Tagen war die Einwirkung des Jodmethyls beendet; denn die Flüssigkeit hatte jetzt neutrale Reaktion angenommen. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls und des Methylalkohols blieb das Jodmethylat zurück. Es wurde in Wasser gelöst und die wässrige Lösung durch Behandlung mit Chlorsilber in der bekannten Weise entjodet.

Aus der wässrigen Lösung des Chlormethylates wurde durch Goldchloridlösung das Aurat als gelblichweißer Niederschlag gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2987 g dieses Aurichlorates ließen beim Glühen 0·1154 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NOCl} + \text{AuCl}_3$
Au	38·63	38·57

Durch Umkristallisieren aus viel heißem, salzsäurehaltigem Wasser wurde das Aurichlorat in feinen, wolligen Nadelchen erhalten.

0·4560 g der vakuumtrockenen Substanz ließen beim Glühen
0·1756 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	38·50	38·57

Beim Erhitzen in der Kapillare verhielt sich dieses Doppelsalz ebenso wie das aus dem Jodäthylat der Base $C_8H_{17}NO$ dargestellte Aurichlorat. Es färbte sich zunächst orangegelb und schmolz dann bei 204° zu einer braunroten Flüssigkeit.

Mit Platinchloridlösung lieferte die Lösung des Chloromethylates eine pulverige Fällung, die in heißem Wasser löslich war und beim Erkalten sich in Form eines kristallinischen Niederschlages abschied.

0·3000 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen
0·0780 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2 C_{10}H_{22}NOCl + PtCl_4$
Pt	26·00	25·90

Die Identität dieses Chloroplatinates mit dem Chloroplatinat des Chloräthylates der Base $C_8H_{17}NO$ geht auch aus dem übereinstimmenden Verhalten beider Doppelsalze beim Erhitzen hervor. Beide Chloroplatinate schwärzten sich gegen 226° ; das Chloroplatinat aus dem Jodmethylat der Base $C_9H_{19}NO$ schmolz bei 231° unter Aufschäumen, während das Platindoppelsalz aus dem Jodäthylat von $C_8H_{17}NO$ bei 230° sich unter Aufschäumen verflüssigte (gleichzeitig an demselben Thermometer beobachtet).

Einwirkung von Jodmethyl auf das β -Oxyisohexylamin.

Die Darstellung des Jodmethylates durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Amin geschah in derselben Weise, wie dies beim Diacetonalkamin von mir seinerzeit¹ beschrieben wurde. Aus 12 g β -Oxyisohexylamin wurden 12·5 g des Jodmethylates gewonnen, das allerdings noch etwas kaliumhaltig war. Von dem aus dem Diacetonalkamin bei der Einwirkung von Jodmethyl entstehenden Jodmethylat unterscheidet sich das hier erhaltene Jodmethylat durch seine geringere Zersetzlichkeit; indes wurde auch beim Jodmethylat aus dem β -Oxyisohexylamin auf die Überführung in eine analysenreine Form verzichtet. Durch Schütteln der wässrigen Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber wurde nach der Filtration eine wässrige Lösung des Chlormethylates erhalten, die zur Darstellung des Aurichlorates und des Chloroplatinates verwendet wurde.

Mit Goldchloridlösung lieferte die Lösung des Chlormethylates einen gelben, pulverigen Niederschlag. Aus heißem Wasser schießt das Doppelsalz in fächerförmig angeordneten, glänzenden Nadeln an, die vakuumtrocken von 106 bis 108° schmelzen.

- I. 0·3951 g Aurichlorat ließen beim Glühen 0·1558 g metallisches Gold zurück.
 II. 0·2514 g ließen beim Glühen 0·0993 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{22}NOCl + AuCl_3$
Au	39·42	39·49	39·50

Bei Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Chlormethylates erfolgte keine Fällung. Beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich körnige, glasglänzende Kristalle des mit Kaliumplatinchlorid verunreinigten Chloroplati-

¹ Monatshefte für Chemie, 1904, p. 142 bis 144.

nates ab. Der noch in Lösung befindliche Rest des Chloroplatinates konnte durch Zusatz von Alkohol ausgefällt werden. Das Chloroplatinat wurde abgesaugt und aus einem Gemenge von drei Volumteilen Alkohol und einem Volumteile verdünnter Salzsäure, in dem das Doppelsalz in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert. Es fiel beim Erkalten in blätterigen Kristallen aus, die für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

- I. $0\cdot4335$ g ließen beim Glühen $0\cdot1167$ g metallisches Platin zurück.
 II. $0\cdot2734$ g ließen beim Glühen $0\cdot0738$ g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$2\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NOCl} + \text{PtCl}_4$
Pt	26·92	26·99	26·75