

Über Derivate des Diacetonalkamins

(III. Mitteilung)

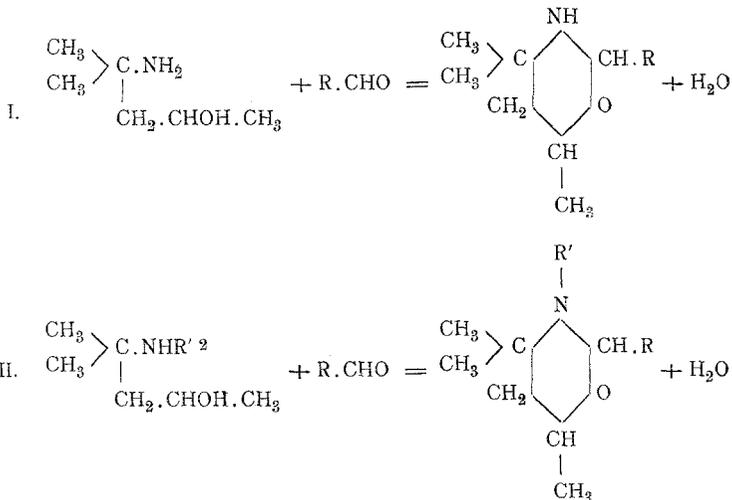
von

Moritz Kohn.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

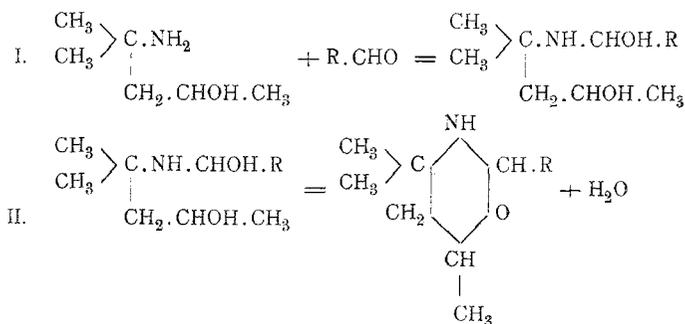
Bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Diacetonalkamin, das Methyl-diacetonalkamin sowie auf das Äthyl-diacetonalkamin entstehen, wie ich vor kurzem gezeigt habe,¹ Abkömmlinge des Tetrahydrometaoxazins. Anschließend an diese Beobachtung erschien es mir nicht unwahrscheinlich, daß auch andere Aldehyde in der gleichen Weise mit diesen Aminoalkoholen reagieren könnten:



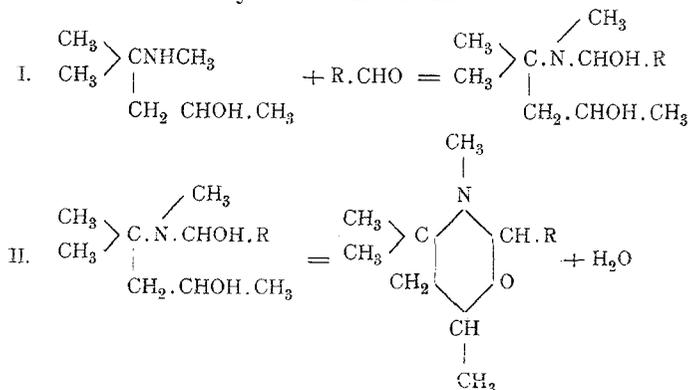
¹ Über Derivate des Diacetonalkamins (II. Mitteilung).

² R' soll CH₃ oder C₂H₅ bezeichnen.

Versuche, die ich mit dem Diacetonalkamin und seinem Monomethylderivat einerseits, mit Isobutyraldehyd und Benzaldehyd andererseits ausgeführt habe, haben meine Erwartung bestätigt. Es wurden hiebei vier einsäurige Basen erhalten, die wiederum vor allem ihrer verhältnismäßig niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. Die Basen aus Diacetonalkamin und Isobutyraldehyd sowie aus Diacetonalkamin und Benzaldehyd sind sekundär, wie durch die Darstellung der Nitrosoverbindungen nachgewiesen wurde. Die Basen aus Isobutyraldehyd und Methyl-diacetonalkamin sowie aus Benzaldehyd und Methyl-diacetonalkamin sind tertiär. Man kann annehmen, daß die Umsetzung der Aminoalkohole mit den Aldehyden in zwei Phasen verläuft, wie dies bereits für die Einwirkung des Formaldehyds in der zweiten Mitteilung ausführlich dargelegt worden ist. Für das Diacetonalkamin würde demgemäß das folgende Schema gelten:



Und für das Methyl-diacetonalkamin:



Einwirkung von Isobutyraldehyd auf das Diacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Diacetonalkamins und acetonfreien Isobutyraldehyds (der Aldehyd in ganz geringem Überschusse) wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Nach wenigen Minuten erwärmte¹ sich das Gemisch ziemlich lebhaft und trübte sich durch ausgeschiedene Wassertröpfchen; es wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Durch Eintragen von geglühter Pottasche wurde der gebildeten Base die Hauptmenge des Wassers entzogen. Hierauf wurde mit Äther verdünnt, filtriert und die ätherische Lösung neuerlich mehrere Stunden über geglühter Pottasche getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hierbei ging fast alles von 169 bis 174° über. Nach mehrfacher Fraktionierung destillierte das Produkt von 171 bis 173° (unkorr.) bei 744 *mm* als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von aminartigem und gleichzeitig an Isobutyraldehyd erinnerndem Geruch.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1621 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1746 *g* Wasser und 0·4147 *g* Kohlensäure.
- II. 0·2598 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 755 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{21}NO$
C	69·77	—	70·07
H	11·97	—	12·39
N	—	8·44	8·20

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

¹ Um Verluste an Aldehyd zu vermeiden, ist es zweckmäßig, zu kühlen.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{21}NO \cdot HCl + AuCl_3$
C	23·11	—	23·47
H	4·20	—	4·34
Au	—	38·53	38·57

Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Doppelsalz in moosartigen Nadelchen.

0·1680 g des umkristallisierten Aurates ließen beim Glühen 0·0652 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{10}H_{21}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au	38·81	38·57

Es schmilzt bei etwa 144° unscharf und unter Zersetzung. Versetzt man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung, so erhält man keine Fällung. Erst beim starken Einengen im Vakuum über Schwefelsäure kristallisiert das Chloroplatinat aus. Es wurde, nachdem es von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser nachgewaschen worden war, für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2839 g Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0735 g metallisches Platin zurück.

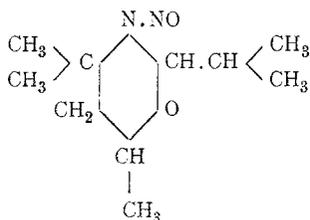
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$2 C_{10}H_{21}NO \cdot HCl + PtCl_4$
Pt	25·89	25·90

Nitroverbindung der Base aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.

Die Base wurde in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser suspendiert und solange mit verdünnter Schwefelsäure

versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich saure Reaktion angenommen hatte. In diese Lösung wurde eine konzentrierte wässrige Lösung der doppelten der berechneten Menge Kaliumnitrit einfließen gelassen. In wenigen Augenblicken trübte sich das Gemisch und bald hatten sich auch Tröpfchen eines gelben, angenehm gewürzartig riechenden Öles an der Oberfläche angesammelt. Um die Reaktion zu vollenden, wurde bis auf etwa 60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl wurde ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Nach dem Ergebnisse der Stickstoffbestimmung liegt der Nitrosokörper



vor.

0.1639 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 20.7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 747 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$
N	13.99	14.02

Beim Aufbewahren scheint sich die Substanz zu zersetzen; denn das gelbe Öl erfüllt sich allmählich mit einer weißlichen, flockigen Ausscheidung. Auch bei der Destillation im Vakuum sowie bei der Wasserdampfdestillation zersetzt sich die Nitrosoverbindung allem Anscheine nach teilweise. Doch kann diese Angabe nur mit Vorbehalt gemacht werden, bevor die diesbezüglichen Versuche nicht mit größeren Substanzmengen wiederholt worden sind.

Einwirkung von Isobutyraldehyd auf das Methylacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Methylacetonalkamins und acetonfreien Isobutyraldehyds (der Aldehyd in ganz geringem Überschusse) wurden zusammengebracht; die beiden Flüssigkeiten mischten sich unter Erwärmung. Nachdem das Gemisch mehrere Tage sich selbst überlassen worden war, wurde durch Eintragen von geglühter Pottasche der größte Teil des entstandenen Wassers entfernt. Sodann wurde Äther hinzugefügt, filtriert und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Die nach dem Verjagen des Äthers zurückgebliebene Rohbase ging bei der Destillation vollständig von 190 bis 194° (unkorr.) unter einem Drucke von 750 *mm* über. Ihr Geruch erinnert an ihr niederes Homologes aus Isobutyraldehyd und Diacetonalkamin.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·2054 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2286 *g* Wasser und 0·5369 *g* Kohlensäure.
- II. 0·2745 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 18·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₁ H ₂₃ NO
	I.	II.	
C	71·29	—	71·25
H	12·36	—	12·54
N	—	7·35	7·58

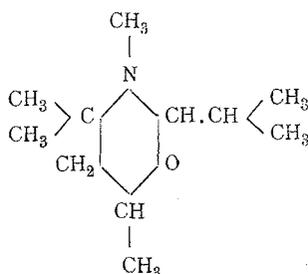
Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0233 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 113 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für
	$C_{11}H_{23}NO$
$m \dots \dots \dots 187 \cdot 8$	$185 \cdot 27$

Diese Zahlen stimmen sehr befriedigend mit den für die Formel $C_{11}H_{23}NO$ berechneten überein. Auf Grund ihrer Bildungsweise ist dieser Base die Struktur:



zuzuschreiben.

Das Aurat erhält man, wenn man zu der in stark verdünnter Salzsäure gelösten Base Goldchloridlösung hinzugibt, als lichtgelbe Fällung, die sich bald in kompakte Klumpen und feine Nadeln verwandelt. Die heiß gesättigte, wässrige Lösung des Doppelsalzes trübt sich zunächst beim Erkalten und sodann schießen lange, dünne Nadeln an.

0·1860 g des umkristallisierten, vakuumtrockenen Aurates ließen beim Glühen 0·0699 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Berechnet für
	$C_{11}H_{23}NO \cdot HCl + AuCl_3$
$Au \dots \dots \dots 37 \cdot 58$	$37 \cdot 54$

Es schmilzt bei ungefähr 140° unter Zersetzung.

Das Chloroplatinat der Base kristallisiert beim Einengen ihrer mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in glasglänzenden, blätterigen und plattenförmigen, zu drusigen Aggregaten vereinigten Gebilden. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·5643 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen
0·1409 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO} \cdot \text{HCl} + \text{PtCl}_4$
Pt.	24·97	24·97

Addition von Jodmethyl an die Base aus Isobutyraldehyd und Methylacetonalkamin.

Die mit überschüssigem Jodmethyl versetzte ätherische Lösung der Base setzt nach einiger Zeit das Jodmethylat als weißen, sich langsam vermehrenden Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen wurde derselbe abgesaugt, durch Waschen mit Äther von der unveränderten Base und dem überschüssigen Jodmethyl befreit, hierauf in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Chlorsilber entjodet. Das das Chlormethylat enthaltende Filtrat lieferte bei Zusatz von Goldchloridlösung eine hellgelbe, flockige Fällung, die beim Aufkochen sich löste. Nach der Filtration fielen beim Erkalten schimmernde Kriställchen des Aurichlorates aus. Die Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes ergaben:

- I. 0·1398 g Substanz ließen beim Glühen 0·0511 g metallisches Gold zurück.
- II. 0·1954 g Substanz ließen beim Glühen 0·0720 g metallisches Gold zurück.
- III. 0·2785 g ließen 0·1019 g metallisches Gold zurück.

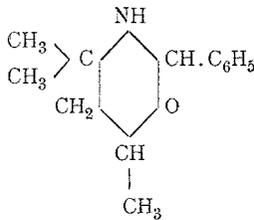
In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + \text{AuCl}_3$
	I.	II.	III.	
Au.	36·55	36·85	36·55	36·56

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 123 bis 126°.

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Diacetonalkamin.

Um durch Kondensation von Benzaldehyd mit dem Diacetonalkamin die Base



darzustellen, wurde das Gemenge der beiden Komponenten im Einschmelzrohre etwa vier Stunden auf ungefähr 140° erhitzt. Der dunkelgelbe, durch darin verteilte Wassertropfchen getrübe, dickliche Röhreninhalt wurde mit Äther verdünnt und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers ging die Base innerhalb weniger Grade um 270° über. Dabei war jedoch geringe Zersetzung eingetreten und im Destillierkolben blieb ein hochsiedender, harziger Rückstand. Das gelbe Destillat wurde nunmehr im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging alles bei 131° unter einem Drucke von 10 *mm* als farbloses, dickliches Öl über.

0·1970 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 11·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₉ NO
N	6·56	6·84

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0237 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 124 *mm* Paraffinöl. (Konstante für Anilin = 1060.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₉ NO
<i>m</i>	202·5 205·23

Setzt man zu der in verdünnter Salzsäure gelösten Base Goldchloridlösung, so erhält man eine gelbliche Fällung, die sich beim Schütteln als gelbbraunes Öl absetzt, das allmählich kristallinisch erstarrt; gleichzeitig entsteht in der darüber stehenden Lösung ein gelber, flockiger Niederschlag.

- I. 0·2671 g des vakuumtrockenen Aurichlorates ließen beim Glühen 0·0714 g metallisches Gold zurück.
 II. 0·1611 g ließen beim Glühen 0·0428 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_{13}H_{19}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au	26·73	26·56		36·16

Der Goldgehalt dieses Doppelsalzes weicht demnach sehr bedeutend von der für das normale Aurat berechneten Zahl ab. Wurde hingegen zu überschüssiger Goldchloridlösung die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zugesetzt, so wurde ebenfalls zuerst eine gelblichweiße, sich allmählich zu einem Öl vereinigende Fällung erhalten. Nachdem das Öl erstarrt war, wurde der gelbe Kuchen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2844 g Substanz ließen beim Glühen 0·0963 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

		Gefunden		Berechnet für
				$C_{13}H_{19}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au		33·86		36·16

Auch der Goldgehalt des in dieser Weise dargestellten Aurichlorates stimmt nicht genau mit dem für das normale Salz berechneten Wert überein. Die heiß gesättigte Lösung dieses unter Anwendung von überschüssiger Goldchloridlösung gefällten Aurates trübt sich beim Erkalten und scheidet schließlich

Öltröpfchen ab, die nach einiger Zeit erstarren. Die Goldbestimmung dieses umkristallisierten Doppelsalzes ergab:

0·1553 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen
0·0420 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au	27·04	36·16

Das normal zusammengesetzte Golddoppelsalz der Base $C_{13}H_{19}NO$ konnte somit nicht erhalten werden. Das Chloroplatinat der Base kristallisiert aus, wenn man ihre mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung vorsichtig im Vakuum eindunsten läßt. Es bildet derbe, häufig übereinander geschichtete Tafeln von lebhaftem Glasglanze. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure zerfällt das Salz zu einem ockerfarbigen Pulver.

- I. 0·2849 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0675 g metallisches Platin zurück.
II. 0·3260 g ließen beim Glühen 0·0773 g metallisches Platin zurück.

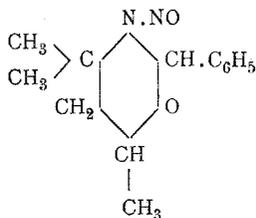
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $2 \cdot C_{13}H_{19}NO \cdot HCl + PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	23·69	23·71	23·75

Nitrosoverbindung der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin.

Ein Teil der durch Destillation im Vakuum gereinigten Base wurde in Wasser verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierauf wurde die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, zugefügt.

Der Nitrosokörper



scheidet sich dabei kristallinisch ab. Nachdem das Gemisch etwa eine Stunde stehen gelassen worden war, wurde das Rohprodukt abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und sodann in Äther gelöst.

Die ätherische Lösung wurde zunächst mit sehr verdünnter Kalilauge, nachher mit Wasser gewaschen. Beim Verjagen des Äthers schießt die Nitrosoverbindung in weißen, lamellenartigen Kristallen an; beim langsamen Abdunsten des Äthers erhält man auch gut ausgebildete rechteckige Tafeln und würfelähnliche Gebilde. Die Substanz schmilzt zwischen 108 und 111° und besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch.

Die Analysen ergaben:

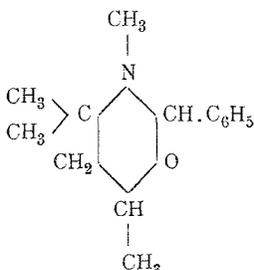
- I. 0·2150 g vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1435 g Wasser und 0·5223 g Kohlensäure.
- II. 0·2186 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 23·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 749 mm Barometerstand.
- III. 0·1473 g Substanz lieferten 15·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 24° C. und 746 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	66·25	—	—	66·59
H	7·41	—	—	7·76
N	—	11·85	11·80	11·98

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Die Vereinigung des Benzaldehyds mit dem Methyldiacetonalkamin zur Base



vollzieht sich schwieriger als die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Diacetonalkamin.

Äquimolekulare Mengen frisch destillierten Methyldiacetonalkamins und frisch destillierten Benzaldehyds wurden im Einschmelzrohre vier Stunden auf 130° und hierauf etwa drei Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt hatte eine gelbbraune Farbe angenommen und war durch Wassertröpfchen getrübt. Er wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet, filtriert und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Bei der Destillation des Rückstandes unter Atmosphärendruck ging zuerst ein Gemenge von unverändertem Benzaldehyd und unverändertem Methyldiacetonalkamin über, hierauf von 267 bis 271° (unkorr.) ein schwach gelb gefärbtes, nicht besonders leicht bewegliches Öl von eigentümlichem Geruche. Nach mehrfacher Fraktionierung zeigte es den Siedepunkt 267 bis 270° (unkorr.) bei 747 mm.

$0\cdot2068$ g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, $12\cdot1$ cm³ feuchten Stickstoff bei 23° C. und 750 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₁ NO
N	6·50	6·40

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0284 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 134 mm Paraffinöl. (Konstante für Anilin = 1060.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

		Berechnet für
		$C_{14}H_{21}NO$
<i>m</i>	224·6	219·25

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Goldchloridlösung eine anfangs ölige, bald erstarrende Fällung. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das Aurichlorat in dünnen Nadelchen, die sich zu bäumchenförmigen Gebilden vereinigen; es schmilzt unter Zersetzung von 164 bis 167°.

0·2490 g vakuumtrockenes Aurat ließen beim Glühen 0·0878 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

		Berechnet für
	Gefunden	$C_{14}H_{21}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au	35·26	35·26

Bei Zusatz von Platinchloridlösung zu der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wurde keine Fällung erhalten. Erst nach einiger Zeit, rascher beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure, schießen glänzende, anscheinend säulenförmige Kristalle des Chloroplatinates an.

0·2904 g Substanz ließen beim Glühen 0·0664 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

		Berechnet für
	Gefunden	$2 C_{14}H_{21}NO \cdot HCl + PtCl_4$
Pt.	22·86	22·97