

# Über Derivate des Diacetonalkamins

(IV. Mitteilung)

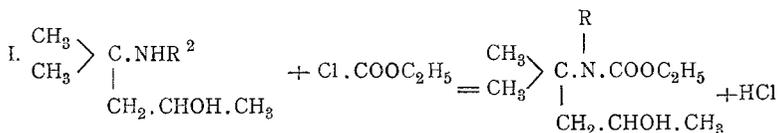
von

**Moritz Kohn.**

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

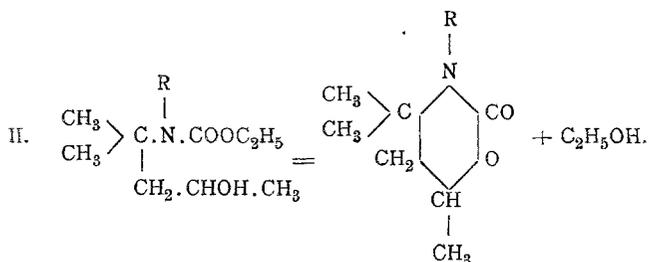
(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1905.)

In der zweiten und dritten Mitteilung<sup>1</sup> habe ich über die Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonalkamin, das Methyl-diacetonalkamin und das Äthyl-diacetonalkamin berichtet und gezeigt, daß die hierbei entstehenden Basen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. Zu einem analogen Ringschluß müßte nun auch die Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Diacetonalkamin und seine Monoalkyl-derivate führen, falls die zuerst gebildeten Carbaminsäureester durch innere Kondensation unter Abspaltung von Alkohol in Laktone der betreffenden Carbaminsäuren übergehen könnten:

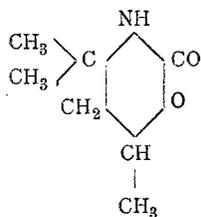


<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1904), 817 und 850.

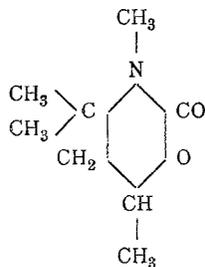
<sup>2</sup> R soll Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.



Die Bildung dieser Laktone aus den Carbaminsäureestern würde an den von Neugebauer<sup>1</sup> beobachteten Zerfall des  $\gamma$ -Oxyvaleriansäureäthylesters bei der Destillation in Äthylalkohol und  $\gamma$ -Oxyvaleriansäureanhydrid erinnern. Meine Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Durch Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Diacetonalkamin wurde das Lakton



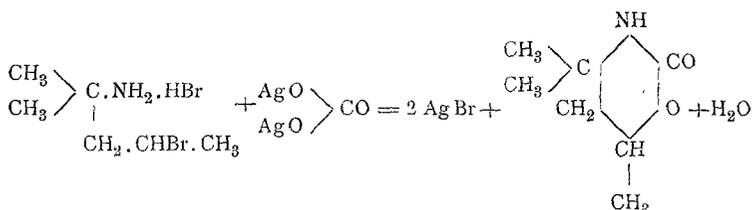
durch Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Methyl-diacetonalkamin das Lakton



erhalten.

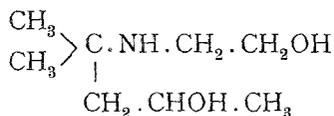
<sup>1</sup> Annalen 227, 101—103.

Daß dem aus dem Diacetonalkamin erhaltenen Produkt die obige Struktur zuzuschreiben ist, ergibt sich auch aus einer anderen Bildungsweise dieses Körpers. Er läßt sich nämlich auch durch Einwirkung von Silbercarbonat auf eine wässrige Lösung des von Kahan<sup>1</sup> beschriebenen, aus dem Diacetonalkamin durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure hervorgehenden bromwasserstoffsauren 2-Methyl-2-Amino-4-Brompentans darstellen:

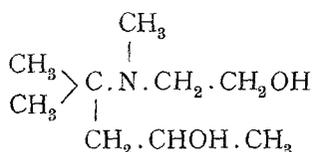


Nach dem gleichen Verfahren hat Gabriel<sup>2</sup> vor einer Reihe von Jahren aus dem Bromhydrat des Bromäthylamins das Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure dargestellt.

Es wird ferner in dieser Abhandlung über die Einwirkung des Äthylenoxyds auf das Diacetonalkamin sowie auf das Methyl-diacetonalkamin Mitteilung gemacht. Das Äthylenoxyd reagiert mit wässrigen Lösungen dieser Aminoalkohole unter Bildung basischer Glykole. Aus Äthylenoxyd und Diacetonalkamin wurde das Äthanoldiacetonalkamin



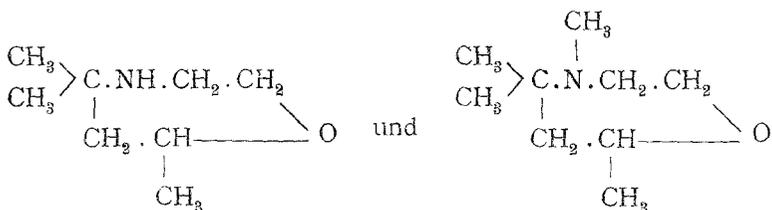
aus Äthylenoxyd und Methyl-diacetonalkamin das Äthanol-methyl-diacetonalkamin



<sup>1</sup> Berl. Ber., 30, 1318.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 21, 568.

erhalten. Das Äthanoldiacetonalkamin sowie das Äthanolmethylidiacetonalkamin sind, was die Stellung der Hydroxyle betrifft, dem biprimären Hexamethylenglykol (Hexan-1, 6-diol), das erst jüngst Hamonet<sup>1</sup> beschrieben hat, an die Seite zu stellen. Eine spätere Untersuchung wird lehren, ob diese basischen Glykole sich in ihre inneren, siebengliedrigen Anhydride



überführen lassen. Auch das dem Hexamethylenglykol entsprechende innere Anhydrid, das Hexamethylenoxyd, ist bisher nicht bekannt.

#### Darstellung des Laktons $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ aus Chlorkohlensäureester und Diacetonalkamin.

Frisch destilliertes Diacetonalkamin (1 Molekül) wurde in dem ungefähr zwanzigfachen Volum Äther gelöst und unter guter Kühlung  $\frac{1}{2}$  Molekül Chlorkohlensäureester, der mit dem fünffachen Volum Äther verdünnt war, in kleinen Anteilen hinzugefügt. Sodann wurde Wasser zugegeben, um das ausgeschiedene Diacetonalkaminchlorhydrat zu lösen und mit der berechneten Menge Soda ( $\frac{1}{2}$  Molekül), die mit Wasser zu einem Brei verrührt war, allmählich versetzt; schließlich wurde noch  $\frac{1}{2}$  Molekül mit Äther verdünnten Chlorkohlensäureesters eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der Geruch des Chlorkohlensäureesters war jetzt nahezu verschwunden. Die ätherische Schichte wurde von der darunter angesammelten Chlornatriumlösung getrennt, die letztere noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge durch Abdestillieren

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. (1905), 538.

vom Äther befreit. Der Rückstand wurde aus einem Fraktionierkolben mit kurzem, weitem Kühlrohr rasch überdestilliert. Nach einem geringen, aus Wasser, Alkohol und unverändertem Chlorkohlensäureester bestehenden Vorlauf stieg die Temperatur bald gegen  $300^{\circ}$  und bei etwa  $301^{\circ}$  (unkorrigiert) destillierte unzersetzt eine schwach gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die fast augenblicklich in der Vorlage und zum Teil auch bereits im Kühlrohr erstarrte. Das Rohprodukt wurde zunächst durch Aufstreichen auf Tonplatten von der geringen Menge der färbenden Verunreinigung befreit, hierauf in Benzol, wovon die Substanz leicht aufgenommen wird, unter gelindem Erwärmen gelöst und aus der filtrierten Benzollösung durch Ligroinzusatz gefällt. So wurden rein weiße, blättrige Kriställchen erhalten, die von  $128$  bis  $131^{\circ}$  schmolzen. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

- I.  $0.1792\text{ g}$  Substanz lieferten bei der Verbrennung  $0.1437\text{ g}$  Wasser und  $0.3848\text{ g}$  Kohlensäure.
- II.  $0.2130\text{ g}$  lieferten, nach Dumas verbrannt,  $18\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $19^{\circ}\text{ C.}$  und  $756\text{ mm}$  Barometerstand.
- III.  $0.2389\text{ g}$  lieferten, nach Dumas verbrannt,  $20.2\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $18^{\circ}\text{ C.}$  und  $748\text{ mm}$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
	I	II	III	
C . . . . .	58.56	—	—	58.67
H . . . . .	8.91	—	—	9.18
N . . . . .	—	9.66	9.61	9.81

Bei der Verarbeitung von  $8\text{ g}$  Diacetonalkamin wurden über  $6\text{ g}$  des umkristallisierten, analysenreinen Laktons  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  gewonnen.

#### Darstellung des Laktons $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ aus Chlorkohlensäureester und Methyl-diacetonalkamin.

Die Darstellung dieses Laktons wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie die Darstellung des Laktons  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$

aus Chlorkohlensäureester und Diacetonalkamin. Das Rohprodukt ging bei der Destillation bei  $286^{\circ}$  (unkorrigiert) unter Atmosphärendruck über und erstarrte sogleich in der Vorlage zu einer faserigen Kristallmasse, die zunächst durch Abpressen auf der Tonplatte von einer geringen Menge einer färbenden Verunreinigung befreit wurde. Das Produkt wurde sodann durch Lösen in Benzol und nachheriges Versetzen der Benzollösung mit Ligroin in Form weißer Kriställchen gefällt, die abgesaugt und mit reinem Ligroin nachgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen  $84$  und  $87^{\circ}$ . Die Analysen ergaben:

- I.  $0.1852$  g vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung  $0.1556$  g Wasser und  $0.4136$  g Kohlensäure.
- II.  $0.2253$  g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt,  $17.6$   $cm^3$  feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  C. und  $757$  mm Barometerstand.
- III.  $0.2665$  g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt,  $20.6$   $cm^3$  feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  C. und  $758$  mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_8H_{15}O_2N$
C . . . . .	60.91	—	—	61.08
H . . . . .	9.34	—	—	9.64
N . . . . .	—	8.90	8.93	8.94

Die Ausbeute an analysenreiner Substanz ist etwa die gleiche wie bei der Darstellung des Laktone  $C_7H_{13}O_2N$ .

#### Darstellung des Laktone $C_7H_{13}O_2N$ durch Einwirkung von Silbercarbonat auf eine wässrige Lösung des Bromhydrates des 2-Methyl-2-Amino-4-Brompentans.

$6$  g Diacetonalkamin wurden mit dem fünffachen Volum rauchender Bromwasserstoffsäure fünf Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und der Abdampfrückstand ins Vakuum über Ätzkalk und Schwefelsäure gestellt, wobei er

zu einer kristallinischen Masse erstarrte, die das bromwasserstoffsäure 2-Methyl-2-Amino-4-Brompentan<sup>1</sup> darstellt. Dieses Bromhydrat wurde in Wasser gelöst und mit der gleichen Gewichtsmenge frisch bereiteten, in Wasser aufgeschlammten Silbercarbonats versetzt. Das Volum der gesamten Flüssigkeit betrug ungefähr  $250 \text{ cm}^3$ . Das Gemisch wurde am Rückflußkühler so lange gekocht, bis in einer abfiltrierten Probe Silber nachgewiesen werden konnte. Die Flüssigkeit hatte nach dem Kochen einen intensiven, unangenehmen, an Carbylamine erinnernden Geruch angenommen. Sie wurde filtriert, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und, nachdem das Schwefelsilber durch neuerliche Filtration entfernt war, auf dem Wasserbade eingedampft. Der beim Erkalten kristallinisch erstarrte Abdampfrückstand wurde durch wiederholtes Lösen in Benzol und darauffolgende Fällung mit Ligroin gereinigt. So wurde ein nahezu rein weißer Körper erhalten, der bei  $125$  bis  $129^\circ$  schmolz. Die Analyse ergab:

$0.2477 \text{ g}$  vakuumtrockene Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt,  $21 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $17^\circ \text{ C.}$  und  $744 \text{ mm}$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
N . . . . .	9.63	9.81

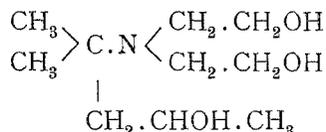
Ein Gemisch dieses Körpers und des aus dem Diacetonalkamin durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester gewonnenen Produktes schmolz von  $127$  bis  $130^\circ$ , so daß die Identität beider Substanzen sichergestellt erscheint.

### Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Diacetonalkamin.

Eine unter  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von frisch destilliertem Diacetonalkamin in der  $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichtsmenge Wasser wurde mit der äquimolekularen Menge Äthylenoxyd versetzt

<sup>1</sup> Kahan, Berl. Ber., 30, 1318.

und in Eiskühlung drei Stunden stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch aus der Kältemischung entfernt und bis zum nächsten Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Durch Abdestillieren unter gewöhnlichem Druck wurde die Hauptmenge des Wassers und eine geringe Menge unveränderten Diacetonalkamins entfernt. Der dickflüssige Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Es ging alles zwischen 147 und 153° bei einem Drucke von ungefähr 13 *mm* über. Im Destillierkolben blieb ein hochsiedender, außerordentlich zähflüssiger Rückstand, der vermutlich das Diäthanoldiacetonalkamin



darstellt. Das Destillat zeigte bei nochmaliger Fraktionierung den konstanten Siedepunkt 154 bis 155° bei 13 bis 14 *mm* Druck. Die Analyse ergab:

- I. 0·1951 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2070 g Wasser und 0·4251 g Kohlensäure.
- II. 0·2096 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 16·2 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 18° C. und 754 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$
C . . . . .	59·42	—	59·54
H . . . . .	11·79	—	11·90
N . . . . .	—	8·85	8·70

Das Äthanoldiacetonalkamin ist eine farblose, nahezu völlig geruchlose Flüssigkeit von der Konsistenz des Glycerins. In Wasser löst es sich unter Erwärmung. Aus der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung kristallisierten auf Zusatz von Platinchloridlösung glänzende Nadeln des Chloroplatinates aus. Bei rascher Ausscheidung wurde das Chloro-

platinat in Form eines sandigen, kristallinischen Pulvers erhalten. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; es wurde mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet.

- I. 0·3299 g Substanz ließen beim Glühen 0·0875 g metallisches Platin zurück.  
 II. 0·2797 g Substanz ließen beim Glühen 0·0746 g metallisches Platin zurück.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$2 (C_8H_{19}O_2N \cdot HCl) + PtCl_4$
Pt . . . . .	26·52	26·67	26·61

### Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Methyldiacetonalkamin.

Die Einwirkung des Äthylenoxyds auf das Methyldiacetonalkamin wurde unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt wie die Einwirkung des Äthylenoxyds auf das Diacetonalkamin. Das durch Abdestillieren unter gewöhnlichem Druck vom Wasser befreite Rohprodukt ging schon bei der ersten Destillation völlig konstant bei 146° unter einem Drucke von 11 *mm*<sup>1</sup> als farblose, dicke, geruchlose Flüssigkeit über. Im Destillierkolben blieb fast nichts zurück und die Ausbeute an Glykol war nahezu quantitativ. In Wasser löst sich das Äthanolmethyldiacetonalkamin unter Erwärmung. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

- I. 0·2009 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2142 g Wasser und 0·4503 g Kohlensäure.  
 II. 0·2001 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 13·8 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 23° C. und 752 *mm* Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_{21}O_2N$
C . . . . .	61·13	—	61·63
H . . . . .	11·85	—	12·10
N . . . . .	—	7·69	8·01

<sup>1</sup> Bei 14 *mm* wurde der Siedepunkt zu 150° gefunden.

Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung des Glykols schied nach dem Versetzen mit Platinchloridlösung auch beim Einengen im Vakuum keine Kristalle ab. Erst beim Verrühren mit Ätheralkohol wurde ein ockerfarbiger Niederschlag erhalten, der abgesaugt und mit Ätheralkohol nachgewaschen wurde. Die Analyse des vakuumtrockenen Chloroplatinates ergab:

- I. 0·4499 g Substanz lieferten beim Glühen 0·1143 g Platin.  
 II. 0·3793 g Substanz lieferten beim Glühen 0·0964 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$2 (C_9H_{21}O_2N \cdot HCl) + PtCl_4$
Pt . . . . .	25·41	25·42		25·63

Zur Ergänzung meiner über das Methyldiacetonalkamin sowie über das Dimethyldiacetonalkamin in der ersten Mitteilung<sup>1</sup> vorliegenden Angaben habe ich nun auch die Golddoppelsalze dieser Aminoalkohole dargestellt.

#### Aurichlorat des Methyldiacetonalkamins.

Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung des Methyldiacetonalkamins lieferte auf Zusatz von Goldchloridlösung eine ölige Fällung, die erst nach einigen Stunden erstarrte. Gleichzeitig hatten sich in der Flüssigkeit glänzende, feine Kriställchen abgeschieden. Wird die ölige Fällung mit einer Spur des festen Aurates geimpft, so erstarrt das Öl augenblicklich und gleichzeitig erfüllt sich die darüber stehende Flüssigkeit mit Kriställchen des Doppelsalzes. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und vakuumtrocken analysiert.

- I. 0·3992 g ließen beim Glühen 0·1667 g metallisches Gold zurück.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1904), 135 u. f.

II. 0·3290 g ließen beim Glühen 0·1375 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_7H_{17}ON \cdot HCl + AuCl_3$
Au . . . . .	41·76	41·79		41·84

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes liegt zwischen 101 und 103°.

### Aurichlorat des Dimethyldiacetonalkamins.

Durch Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung des Dimethyldiacetonalkamins wurde eine gelbe, flockige, in kaltem Wasser schwer lösliche Fällung erhalten. Das Golddoppelsalz schmilzt in heißem Wasser zu einem rotbraunen Öl. Aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung fiel es beim Erkalten in wolligen Kriställchen aus.

I. 0·3062 g des vakuumtrockenen, gefällten Aurates ließen beim Glühen 0·1239 g metallisches Gold zurück.

II. 0·2263 g des vakuumtrockenen, aus heißem Wasser umkristallisierten Aurates ließen beim Glühen 0·0919 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_8H_{19}NO \cdot HCl + AuCl_3$
Au . . . . .	40·46	40·61		40·64

Das umkristallisierte Doppelsalz schmilzt um 185° herum unscharf und nach vorangegangener Dunkelfärbung.