

# Beitrag zur Kenntnis des Oxy- $\beta$ -Isohexyl- amins

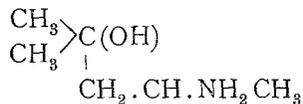
von

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.)

Vor mehr als drei Jahren habe ich in Gemeinschaft mit  
Lindauer<sup>1)</sup> das Oxy- $\beta$ -Isohexylamin



[2-Methyl-4-Aminopentanol(2)], ausgehend vom Diacetonalkohol,  
durch Überführung in das Oxim und Reduktion des letzteren  
dargestellt und beschrieben. Ich habe nun auch das Verhalten  
dieses Aminoalkohols bei der Oxydation untersucht.

## Oxydation des Oxy- $\beta$ -Isohexylamins.

10 g der Base wurden mit einem Gemisch von 25 g Chrom-  
trioxyd (d. i. etwa die für 30 berechnete Menge), 37 g konzen-  
trierter Schwefelsäure und 250 *cm*<sup>3</sup> Wasser am Rückflußkühler  
gekocht, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen  
hatte.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie (1902); 754 u. f.

Das war nach etwa zehnstündigem Kochen der Fall. Das Gemisch wurde dann unter Ersatz des übergehenden Wassers abdestilliert, bis die saure Reaktion der überdestillierenden Anteile verschwunden war.

Aus dem Destillationsrückstand wurde durch überschüssiges Baryumkarbonat das Chromoxyd und die Schwefelsäure ausgefällt, hierauf wurde filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingengt. Durch Digestion dieser Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd<sup>1</sup> auf dem Wasserbade und darauffolgendes Kochen wurde nach der Filtration eine tief blaue Lösung erhalten. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade nahezu vollständig eingedampft, der das Kupfersalz enthaltende Abdampfrückstand mit überschüssigem Alkohol angerührt und das kristallinisch abgeschiedene Kupfersalz abgesaugt. Es wurde durch Lösen in möglichst wenig Wasser und neuerliches Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab:

0·4166 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1938 g Wasser, 0·4581 g Kohlensäure und 0·1374 g Kupferoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4N_2Cu$
C . . . . .	29·99	30·02
H . . . . .	5·17	5·05
Cu . . . . .	26·35	26·52

Die erhaltenen Zahlen stimmen für das Kupfersalz einer Amidopropionsäure. Seine Eigenschaften, vor allem die Unlöslichkeit in Alkohol, beweisen, daß das Kupfersalz des gewöhnlichen Alanins vorliegt.

Das die bei der Oxydation entstandene flüchtige Säure enthaltende Destillat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederum abdestilliert. In den übergehenden Anteilen

<sup>1</sup> Das Kupferhydroxyd wurde nach der Angabe Heintz (Ann. 198; 49) aus Kupfersulfat und Barythydrat dargestellt.

konnte durch die Jodoformprobe, sowie mittels Nitroprussidnatrium Aceton sehr deutlich nachgewiesen werden. Die zurückgebliebene Lösung des Natriumsalzes wurde auf dem Wasserbade eingengt, dann mit Schwefelsäure stark angesäuert und die flüchtige Säure neuerlich abdestilliert. Sie lieferte ein in schönen Nadeln kristallisierendes Silbersalz, das vakuumtrocken der Analyse unterworfen wurde.

I. 0·2863 g ließen beim Glühen 0·1833 g Silber zurück.

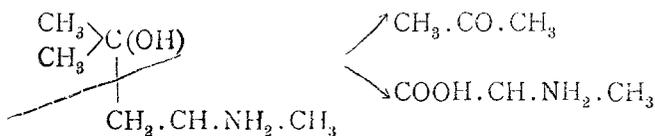
II. 0·1840 g ließen beim Glühen 0·1178 g Silber zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_2H_3O_2Ag$
Ag . . . . .	64·02	64·02	64·64

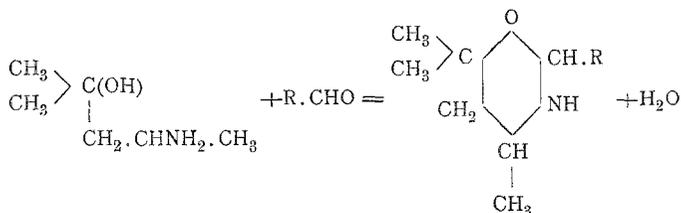
Die bei der Oxydation entstandene flüchtige Säure ist somit fast reine Essigsäure.

Die von mir aufgefundenen Produkte der Oxydation des Oxy- $\beta$ -Isohexylamins (Aceton, Alanin und Essigsäure) stehen in guter Übereinstimmung mit der auf Grund der Bildungsweise sich ergebenden Struktur des genannten Aminoalkohols:



Die bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Diacetonalkamin gemachten Beobachtungen<sup>1</sup> haben mich voraussehen lassen, daß das Oxy- $\beta$ -Isohexylamin als ein Stellungsisomeres des Diacetonalkamins gleichfalls mit Aldehyden unter Bildung von Tetrahydrometaoxazinderivaten in Reaktion treten könnte:

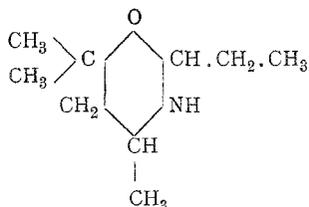
<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie (1904); 817 u. f., 850 u. f.



Wie meine Versuche ergeben haben, wirkt das Oxy- $\beta$ -Isohexylamin tatsächlich leicht auf Aldehyde ein, indem unter Wasseraustritt einsäurige sekundäre Basen entstehen, die wiederum vor allem ihrer niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind. In dieser Mitteilung werden die Kondensationsprodukte des Oxy- $\beta$ -Isohexylamins mit Propionaldehyd sowie mit Benzaldehyd beschrieben.

#### Einwirkung von Propionaldehyd auf das Oxy- $\beta$ -Isohexylamin.

Die Kondensation des Propionaldehyds mit dem Oxy- $\beta$ -Isohexylamin zur Base



vollzieht sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen wurden unter Kühlung zusammengebracht. Das Gemisch, welches sich momentan erwärmt und durch ausgeschiedene Wassertropfchen getrübt hatte, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, hierauf mit Äther verdünnt und durch Eintragen von geglühter Pottasche vom Wasser befreit. Die filtrierte ätherische Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Äthers einen Rückstand, der bei der Destillation unter Atmosphärendruck (750 mm) fast vollständig von 165—170° und zum allergrößten Teil von 165—168° (unkorrigiert) überging.

0·2088 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt,  $16\cdot1\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $13^\circ\text{C}$ . und  $751\text{ mm}$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$
N . . . . .	9·00	8·93

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0253 g bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von  $148\text{ mm}$  Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$
$m$ : . . . . .	155·5
	157·23

Diese Base stellt ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von ammoniakalischem und gleichzeitig gewürzartigem Geruch dar. Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure lieferte mit Platinchloridlösung keine Fällung. Erst beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich spießige, glänzende Kristalle ab, die zu büscheligen Aggregaten vereinigt waren. Das Doppelsalz wurde mit Wasser gewaschen und hierauf im Vakuum getrocknet.

0·5177 g ließen beim Glühen 0·1390 g Platin zurück.

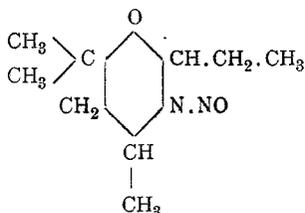
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON} \cdot \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$
Pt . . . . .	26·85	26·90

### Nitrosoverbindung der Base aus Propionaldehyd und Oxy- $\beta$ -Isohexylamin.

Die Base wurde in Wasser suspendiert und verdünnte Schwefelsäure bis zum Vorwalten der sauren Reaktion hinzugefügt. In diese Lösung wird eine konzentrierte wässrige

Lösung der doppelten der berechneten Menge Kaliumnitrit (d. i. 2 Moleküle) einfließen gelassen. Das Gemisch wurde etwa zwei Stunden sich selbst überlassen und sodann bis auf etwa 50° erwärmt. Das in der Flüssigkeit als gelbes, moschusartig riechendes Öl abgeschiedene Nitrosoderivat



wurde mit Äther gesammelt, die ätherische Lösung mit einer Pottaschelösung gewaschen, hierauf mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und schließlich durch Abdestillieren vom Äther befreit. Das zurückgebliebene Öl wurde nach mehrstündiger Aufbewahrung im Vakuum über Schwefelsäure analysiert.

- I. 0·1778 g Substanz lieferten nach Dumas verbrannt, 23·2  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 19° C. und 748  $mm$  Barometerstand.  
 II. 0·2335 g lieferten 30·2  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 19° C. und 752  $mm$  Barometerstand.

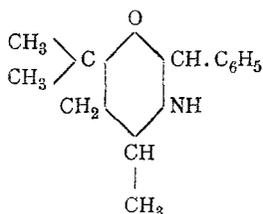
In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für
I.            II.	$C_9H_{18}O_2N_2$
N . . . . . 14·76    14·71	15·08

### Einwirkung von Benzaldehyd auf das Oxy- $\beta$ -Isohexylamin.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen dieser beiden Körper wurde im Einschmelzrohr vier Stunden auf 120° erhitzt. Der dickliche, schwach gelb gefärbte und durch suspendierte Wassertropfchen getrübe Röhreninhalt wurde mit Äther verdünnt, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der

nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand im Vakuum destilliert. Die Base



ging unter einem Druck von 13 *mm* von 145—146° als farbloses, dickliches, der Base aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin ähnlich riechendes Öl über.

0·2477 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 14·6 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 15·5° C. und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ON
N.....	6·72	6·84

Zur Darstellung des Chloroplatinates wurde die salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Hiebei waren warzenförmige Kristalle ausgefallen, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0·3408 g Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0806 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 2(C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ON·HCl)+PtCl <sub>4</sub>
Pt.....	23·65	23·75

Die Nitrosoverbindung stellt ein zähflüssiges Öl von schwachem angenehmen Geruch dar, das bisher nicht in fester Form erhalten wurde.

### Spaltung der Base aus Benzaldehyd und Oxy- $\beta$ -Isohexylamin durch Erhitzen mit Salzsäure.

4 g der Base wurden mit 40  $cm^3$  verdünnter Salzsäure (1:12) in eine Röhre eingeschmolzen und zwei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei hatte sich aus dem Röhreninhalt eine reichliche Menge von Öltröpfchen abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und das darin suspendierte Öl, welches ausgesprochenen Benzaldehydgeruch besaß, mit Wasserdampf abgeblasen. Es konnte durch Überführung in das bei 92—94° schmelzende Benzalazin als Benzaldehyd identifiziert werden.

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Ein Teil dieses Sirups wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Beim Einengen dieser Lösung im Vakuum über Schwefelsäure schossen gut ausgebildete, orangefarbene Kristalle an, die mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

I. 0·2581 g Substanz ließen beim Glühen 0·0781 g metallisches Platin zurück.

II. 0·3122 g ließen beim Glühen 0·0944 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$2 (C_6H_{15}ON \cdot HCl) + PtCl_4$
Pt. . . . .	30·26	30·24	30·27

Diese Zahlen beweisen, daß das Chloroplatinat des Oxy- $\beta$ -Isohexylamins<sup>1</sup> vorliegt.

<sup>1</sup> Das Doppelsalz findet sich bereits in der Abhandlung von M. K o h n und G. L i n d a u e r (Monatshefte für Chemie 1902, 759) beschrieben.