

Beitrag zur Kenntnis des Diacetonamins

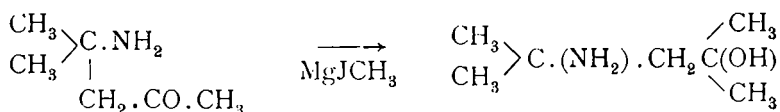
von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1907.)

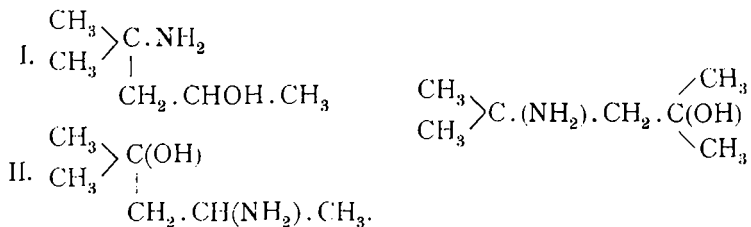
Vor längerer Zeit wurde mitgeteilt,¹ daß der Diacetonalkohol bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid in glatter Reaktion das 2, 4-Dimethyl-Pentan-2, 4-diol liefert. Ich habe seither auch die Einwirkung des Magnesiummethyljodides auf das Diacetonamin untersucht. Es hat sich gezeigt, daß das Diacetonamin, das bekanntlich bei der Erwärmung leicht in Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt, bei der heftigen Reaktion mit Magnesiummethyljodid jedenfalls nur zum kleinen Teil in der genannten Weise gespalten wird, denn es läßt sich aus dem Reaktionsgemisch eine ansehnliche Menge eines neuen Aminoalkohols, des 2, 4-Dimethyl-2-Amino-Pentanol (4), isolieren:



Dieses Alkamin steht, wie unmittelbar ersichtlich, in naher Beziehung zum Heintz'schen Diacetonalkamin (I.) [2-Methyl-2-Amino-Pentanol (4)], sowie zum Oxy- β -Isohexylamin Kohn und Lindauer² (II.) [2-Methyl-4-Amino-Pentanol (2)]:

¹ Berl. Ber., 37, 4731 (1904).

² Monatshefte für Chemie, 1902, 756.



Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf das Diacetonamin.

Diacetonamin, das aus seinem Oxalat mittels Ätzkali in Freiheit gesetzt wird, wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche sorgfältig getrocknet. Man läßt sodann das Aminoketon auf das Magnesiummethyljodid in derselben Weise einwirken, wie dies für den Diacetonalkohol¹ vor kurzem beschrieben wurde. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zersetzung der Magnesiumverbindungen mittels Essigsäure von der ätherischen Schichte getrennt, mit Ätzkali im Überschusse versetzt und, ohne das ausgefallene Magnesiumhydroxyd durch Filtration zu entfernen, mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit festem Kali getrocknet und hierauf durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand destilliert unter einem Druck von 19 bis 20 *mm* konstant bei 82° als eine nicht besonders schwer bewegliche, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft allmählich gelbbraun verfärbt und rasch Kohlensäure anzieht.

Wegen dieser Eigenschaften wurde von einer Elementaranalyse Abstand genommen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0314 g Substanz lieferten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 221 *mm* Paraffinöl (Konstante = 910).

Daher Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₇ ON
M.....	129·2	131·21

¹ Monatshefte für Chemie, 1907; Abhandlung von Franke und Kohn.

Das Chloroplatinat erhält man aus wässriger Lösung sofort als kristallinischen Niederschlag. Es ist auch in heißem Wasser nicht besonders leicht löslich; beim Erkalten fällt es als sandiges, kristallinisches Pulver von ziegelroter Farbe aus. Bei langsamer Ausscheidung kommen auch glasglänzende, körnige Kriställchen heraus; unter dem Mikroskop sieht man rhomboedrische Tafeln.

- I. 0·3017 g, vakuumtrocken, lieferten 0·0873 g Platin.
 II. 0·3095 g lieferten 0·0894 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_7H_{17}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	28·94	28·89	28·99

Das Pikrat kristallisiert aus heiß gesättigter alkoholischer Lösung beim Erkalten aus. Es ist auch in kaltem Alkohol ziemlich beträchtlich löslich; die Ausscheidung des Salzes erfolgt daher in reichlicherer Menge, wenn man die alkoholische Lösung im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Die Kristalle werden durch Absaugen von der bräunlichen Mutterlauge getrennt und durch Umlösen in Alkohol gereinigt. Beim langsamen Abdunsten des Alkohols erhält man prächtige, glänzende Kristalle.

Herr J. Bruckmoser, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institute der Wiener Universität, hatte die Güte, mir diesbezüglich folgendes mitzuteilen:

»Die Kristalle, scheinbar Rhomboeder, gehören dem triklinen System an. Es treten bei den kleineren Individuen drei Flächenpaare auf, bei den größeren kommt noch eines dazu. Die Kristalle besitzen nach einer Fläche eine ausgezeichnete Spaltbarkeit. Auf dieser fast senkrecht steht die erste negative Mittellinie. Der Achsenwinkel ist ziemlich klein. Die Achsen zeigen eine außerordentlich starke Dispersion. Die eine Achse gewährt ein Bild ähnlich einer gekreuzten Dispersion, die andere ähnlich einer geneigten Dispersion ($\rho > \nu$) bei monoklinen Kristallen.«

- I. 0·1910 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·0960 g H₂O und 0·3042 g CO₂.
 II. 0·1700 g lieferten 24 cm³ feuchten Stickstoff bei 15·5° und 738 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{20}O_8N_4$
C	43·43	—	43·29
H	5·58	—	5·60
N	—	16·01	15·58

Der Schmelzpunkt liegt bei 153 bis 155·5°.

Das Oxalat erhält man durch Vermischen einer heißen alkoholischen Oxalsäurelösung mit dem Aminoalkohol. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner nadel-förmiger Kriställchen, der von der Mutterlauge durch Absaugen befreit und hierauf aus heißem Alkohol umkristallisiert wird. Durch Zusatz von Äther gelingt es, das Salz fast vollständig auszufällen. Nach dem Trocknen im Vakuum stellt es ein weißes, lockeres Pulver dar, das von etwa 212° an unter Aufschäumen schmilzt.

0·1762 g lieferten 12·7 cm³ feuchten Stickstoff bei 17° C. und 748 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$(C_7H_{17}ON)_2 \cdot C_2O_4H_2$
N	8·23	7·97

Einwirkung von Jodmethyl auf das 2, 4-Dimethyl-2-Amino-Pentanol (4).

Eine mit überschüssigem Jodmethyl versetzte methyl-alkoholische Lösung der Base wurde einige Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde durch Abdestillieren das unverbrauchte Jodmethyl sowie der Methylalkohol verjagt, der Rückstand mit 50prozentiger Kalilauge übergossen und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther die bei der Methylierung entstandenen Basen entfernt. Das ölige Jodmethylat wurde von der Lauge getrennt, mit Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung mit Chlorsilber entjodet und aus dem das Chlormethylat enthaltenden Filtrat durch Goldchloridlösung ein voluminöser Niederschlag gefällt, der durch Umkristallisieren aus heißem

Wasser in Form blätteriger, goldgelber Kriställchen vom Schmelzpunkte 142 bis 143° erhalten wurde.

0·1673 g vakuumtrocken, lieferten 0·0639 g Au.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{24}ONClAuCl_3$
Au	38·20	38·42

Phenylthioharnstoff des 2, 4-Dimethyl-2-Amino-Pentanol (4).

Beim Mischen des Aminoalkohols mit Phenylsenföl (1 Mol) erfolgt starke Erwärmung und es resultiert ein zäher brauner Sirup, der allmählich erstarrt. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Benzol zweimal umkristallisiert, aus dem sie in rein weißen, blätterigen Kriställchen anschießt, die bei 115 bis 117° schmelzen.

0·2234 g vakuumtrocken, lieferten 20·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14·5° C. und 741 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}N_2OS$
N	10·44	10·54

In Alkohol ist der Thioharnstoff, namentlich in der Wärme, leicht löslich, hingegen sehr schwer löslich in Ligroin.