

Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen

(I. Mitteilung)

von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

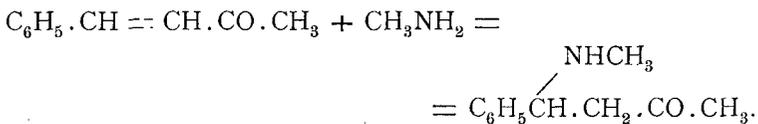
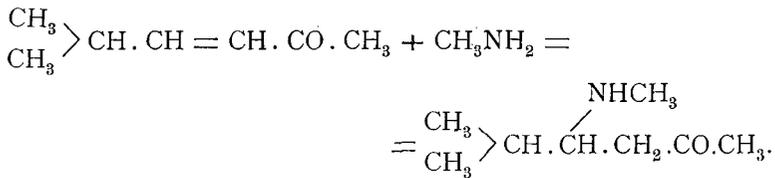
Die Addition von Methylamin, Äthylamin sowie von Dimethylamin an das Mesityloxyd hat die Gewinnung der bis dahin kaum zugänglichen Ketonbasen, des Methyl-diacetonamins, des Äthyl-diacetonamins sowie des Dimethyl-diacetonamins ermöglicht.¹

Es erschien nicht unwichtig, anschließend an diese Beobachtungen, zu untersuchen, ob nicht auch andere Methylketone, die dem Mesityloxyd analog konstituiert sind, also die Doppelbindung in α -Stellung zum Carbonyl enthalten, unter Addition von Aminen Ketonbasen liefern könnten. Ich habe zunächst die Versuche mit dem Isobutylidenaceton und dem Benzylidenaceton einerseits, Methylamin andererseits ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Ketone sich in wässrigem Methylamin allmählich auflösen, indem Addition des Methylamins an die Doppelbindung erfolgt.

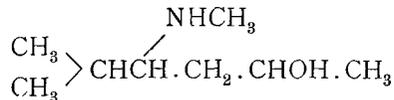
Auf die Isolierung der so entstehenden Ketonbasen habe ich vorläufig verzichtet, da ja erwartet werden mußte, daß diese Basen ebenso wie das Diacetonamin und namentlich dessen Alkylderivate leicht wieder in die Bestandteile, durch deren

¹ Hochstetter und Kohn, Monatshefte für Chemie, 1903, p. 773 u. f.
— M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 841.

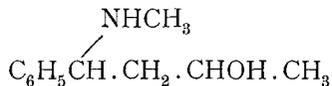
Vereinigung sie entstanden sind, zerfallen dürften. Es wurden daher die Ketonbasen mittels Natriumamalgam in salzsaurer Lösung bei einer Temperatur um 0° zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduziert. Es mußte natürlich in hohem Grade wahrscheinlich erscheinen, daß die Vereinigung des Methylamins mit diesen Methylketonen analog der Addition von Methylamin an das Mesityloxyd erfolgt:



Der bei der Reduktion des Additionsproduktes aus Methylamin und Isobutylidenaceton gewinnbare Aminoalkohol wäre hienach als 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5)



der in der gleichen Weise aus Benzylidenaceton gewinnbare Aminoalkohol als 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3)

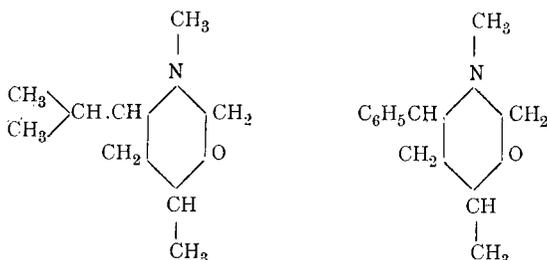


aufzufassen.

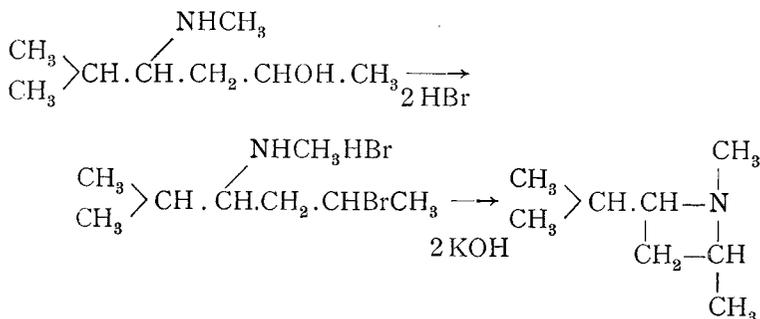
Für diese Auffassung spricht die völlige Übereinstimmung des Verhaltens dieser Aminoalkohole mit dem des Methyl-diacetonalkamins. Sie wurden als sekundäre Basen durch die Alkylierung erkannt. Der Aminoalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$ liefert außerdem auch eine Nitroverbindung.

Beide Aminoalkohole reagieren mit Formaldehyd unter Bildung tertiärer einsäuriger Basen, die vor allem ihrer

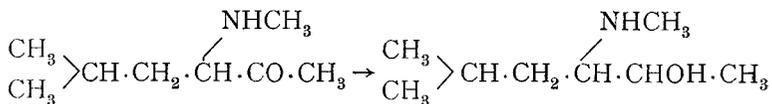
niederen Siedepunkte wegen als Tetrahydrometaoxazinderivate aufzufassen sind:



Das 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5) konnte durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Behandlung des hierbei jedenfalls entstehenden 2-Methyl-3-Methylamino-5-Bromhexanhydrobromides mit Ätzkali in das N- α -Dimethyl- γ -Isopropyltrimethylenimin übergeführt werden:

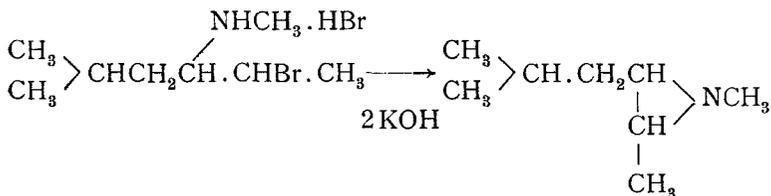


Daß ein Trimethyleniminderivat vorliegt, geht aus dem Verhalten der Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ gegen Jodmethyl und Jodäthyl hervor. Sie vermag bloß ein Molekül Halogenalkyl zu fixieren. Wäre die Addition des Methylamins an das Isobutylidenaceton so erfolgt, daß der Rest des Methylamins die α -Stellung zum Carbonyl einnimmt, also der entsprechende Aminoalkohol als 2-Methyl-4-Methylaminohexanol (5) zu betrachten



so müßte bei der Einwirkung von Bromwasserstoff das 2-Methyl-4-Methylamino-5-Bromhexanhydrobromid entstehen, aus dem

durch Einwirkung von Kali nur eine tertiäre Base hervorgehen könnte, die als N- α -Dimethyl- β -Isobutyläthylenimin anzusehen wäre:



Da aber die Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ nur ein Molekül Halogenalkyl addiert, während Äthyleniminabkömmlinge mit Halogenalkylen nach den Untersuchungen von Gabriel und Stelzner¹ sowie von Marckwald und Frobenius² gleichzeitig unter Aufspaltung des Dreiringes reagieren, so ist wohl die Addition des Methylamins derart erfolgt, daß der Methylaminrest in die β -Stellung zum Carbonyl eingetreten ist.

Darstellung und Eigenschaften des 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5).

Frisch destilliertes Isobutylidenaceton wird mit der gleichen Gewichtsmenge 33prozentiger Methylaminlösung (d. i. etwas mehr als die äquimolekulare Menge) zusammengebracht. Beim Schütteln geht das Isobutylidenaceton allmählich unter Erwärmung in Lösung. Sobald vollständige Vermischung der beiden Schichten erfolgt ist, wird die klare gelbe Lösung ungefähr eine Stunde bei 0° stehen gelassen. Man trägt sie sodann langsam in eine gut abgekühlte und stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Umrühren ein. Man verwendet etwas mehr als die zur Bildung des Chlorhydrates nötige Menge Chlorwasserstoff. In die so resultierende, nur schwach saure Lösung des Chlorhydrates bringt man in kleinen Anteilen die doppelte der berechneten Menge 4prozentigen Natriumamalgams, indem man gleichzeitig Sorge trägt, daß die Temperatur

¹ Berl. Ber. 28, 2931.

² Berl. Ber., 34, 3553.

nicht wesentlich über 0° steigt und durch fortwährenden vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure das Gemisch stets sauer hält. Nach beendeter Reduktion dampft man auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein, entfernt die abgeschiedenen Harze durch Filtration und übersättigt mit starker Kalilauge. Der Aminoalkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade konzentriert. Man zerlegt die sirupöse Lösung des Chlorhydrates mit konzentrierter Kalilauge, extrahiert die Base mit Äther und trocknet deren ätherischen Auszug mit festem Kali. Nach dem Verjagen des Äthers geht der Aminoalkohol unter Atmosphärendruck von 199 bis 202° (unkorrigiert) als farblose Flüssigkeit von schwachem aminartigem Geruch und öligem Konsistenz über.

Die Analyse ergab:

- I. 0·1354 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1623 g Wasser und 0·3292 g Kohlensäure.
 II. 0·1551 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 13·8 cm³ feuchten Stickstoff bei 25° C. und 747 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für C ₈ H ₁₉ ON |
|--------|----------|------|--|
| | I | II | |
| C..... | 66·32 | — | 66·11 |
| H..... | 13·32 | — | 13·22 |
| N..... | — | 9·74 | 9·67 |

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0174 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 122 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

| | | |
|--------|-----|--|
| M..... | 151 | Berechnet für C ₈ H ₁₉ ON |
| | | 145·23 |

Aus 18 g Isobutylidenaceton wurden 15 g der destillierten reinen Oxybase erhalten. Ihre Salze zeigen geringe Neigung zur Kristallisation.

Einwirkung von Jodmethyl auf das 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5).

Eine methylalkoholische Lösung des Alkamins wurde mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Gemisch durch Abdestillieren vom überschüssigen Jodmethyl sowie vom Methylalkohol befreit. Der Rückstand wurde mit 50prozentiger Kalilauge verührt, dabei schied sich das Jodmethylat neben den anderen bei der Alkylierung entstandenen Basen ab; dieselben wurden durch Ausziehen mit Äther entfernt, das ölige Jodmethylat in Wasser aufgenommen, mittels Chlorsilber entjodet und die Lösung des Chlormethylates mit Goldchloridlösung gefällt. Durch Umkristallisieren der pulverigen Fällung aus heißem Wasser wird ein blätteriges voluminöses Golddoppelsalz erhalten, das nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure unscharf von 105 bis 114° schmilzt.

- I. 0·2047 g Substanz ließen beim Glühen 0·0783 g Gold zurück.
 II. 0·2459 g Substanz ließen beim Glühen 0·0936 g Gold zurück.
 III. 0·1880 g Substanz ließen 0·0717 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|---------|----------|-------|-------|-----------------------------|
| | I | II | III | $C_{10}H_{24}NOCl + AuCl_3$ |
| Au..... | 38·25 | 38·06 | 38·14 | 38·42 |

Einwirkung von Formaldehyd auf den Aminoalkohol $C_8H_{19}NO$.

Bei der Vermischung des Aminoalkohols mit wässriger Formaldehydlösung (äquimolekulare Menge) tritt heftige Erwärmung ein. Das Reaktionsprodukt bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem basischen Geruche. Man läßt zur Vervollständigung der Reaktion bis zum nächsten Tage stehen, trägt dann Pottasche bis zur Sättigung ein, hebt die obere Schichte ab, trocknet sie mit frisch ausgeglühter Pottasche und unterwirft sie der Destillation. Der Siedepunkt des Oxazins ist 179 bis 181° (unkorrigiert).

Das Aurichlorat erhält man beim Versetzen einer Lösung des Oxazins in sehr verdünnter Salzsäure mit Goldchloridlösung als eine ölige Fällung, die bald zu einem sandigen Pulver erstarrt.

0·1971 g Substanz ließen beim Glühen 0·0780 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_9H_{19}ONHCl + AuCl_3$ |
|---------|----------|--|
| Au..... | 39·57 | 39·65 |

Das Chloroplatinat des Oxazins fällt nicht sogleich aus der salzsauren Lösung der Base beim Zufügen von Platinchlorid aus. Erst auf Zusatz von Ätheralkohol erhält man einen gelb-roten, kristallinen Niederschlag, der vakuumtrocken zur Analyse gelangte:

0·2206 g Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0593 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_9H_{19}ONHCl)_2 + PtCl_4$ |
|----------|----------|--|
| Pt | 26·88 | 26·90 |

Addition von Jodmethyl an die Base $C_9H_{19}ON$.

Das Jodmethyladditionsprodukt der Base aus Formaldehyd und dem Aminoalkohol $C_8H_{19}ON$ fällt beim Stehen einer mit Jodmethyl versetzten ätherischen Lösung der Base allmählich in glänzenden Nadeln aus. Es wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen, in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Chlorsilber entjodet. Auf Zusatz von Goldchloridlösung zur Lösung des Chlormethylates fällt ein in kaltem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in kurzen, dünnen, wolligen Nadeln anschießt. Das vakuumtrockene Salz schmilzt zwischen 136 und 139°.

0·1771 g Substanz ließen beim Glühen 0·0682 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{22}ONCl + AuCl_3$ |
|---------|----------|--|
| Au..... | 38·50 | 38·57 |

Darstellung des N- α -Dimethyl- γ -Isopropyltrimethylenimins aus dem 2-Methyl-3-Methylaminohexanol (5).

Der Aminoalkohol $C_8H_{19}ON$ wurde mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei guter Kühlung neutralisiert und dem Gemenge noch drei Volumteile rauchender Bromwasserstoffsäure zugefügt. Dieses Gemisch wurde im Einschmelzrohr vier Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt lieferte beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen braunen Sirup, der beim Erkalten zu einer von Kristallen durchsetzten Schmiere erstarrte. (Es lag jedenfalls das Bromhydrat des 2-Methyl-3-Methylamino-5-Bromhexans in verunreinigter Form vor.) Dieser Abdampfrückstand wurde mit 33prozentiger Kalilauge im Überschusse versetzt und das Gemisch aus einem Kupferkolben rasch abdestilliert, solange noch Öltropfen übergingen. Das Destillat wurde mit Ätzkali gesättigt, die flüchtige Base abgehoben, mit festem Kali getrocknet und schließlich rektifiziert. Schon bei der ersten Destillation ging alles von 123 bis 133° über. Durch Fraktionierung wurde das Imin vom Siedepunkte 125 bis 129° leicht rein erhalten. Aus 9 g Aminoalkohol wurden 4 g des reinen N- α -Dimethyl- γ -Isopropyltrimethylenimins gewonnen. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von intensivem Amingeruch, die mit Schwefelkohlenstoff nicht reagiert. Das Aurichlorat des Imins ist eine ölige Fällung. Ein charakteristisches Salz ist das Pikrat. Man erhält es aus wässriger Lösung in Form einer kristallinischen Fällung, die in heißem Wasser zu einem Öl schmilzt. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser schießt es in dünnen seidenglänzenden Nadeln an. Es schmilzt zwischen 128 und 131° .

I. 0.1706 g Substanz lieferten bei Verbrennung 0.0839 g Wasser und 0.2928 g Kohlensäure.

II. 0.1784 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 24.4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 757 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---------|----------|-------|---------------------------------|
| | I | II | $C_8H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ |
| C | 46.86 | — | 47.14 |
| H | 5.46 | — | 5.66 |
| N | — | 15.67 | 15.76 |

Addition von Jodmethyl an das *N*- α -Dimethyl- γ -Isopropyl-trimethylenimin.

Das Imin verbindet sich sehr heftig mit Jodmethyl; es wurde deshalb mit Äther versetzt und der ätherischen Lösung Jodmethyl zugefügt. Das nach mehreren Stunden kristallinisch abgeschiedene Jodmethylat wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und mit Wasser aufgenommen. Die nach dem Entjoden mittels Chlorsilber gewonnene wässrige Lösung des Chlormethylates lieferte mit Goldchloridlösung einen pulverigen Niederschlag, der sich beim Schütteln zu klebrigen Klumpen vereinigte.

Das Chloroplatinat des Chlormethylates ist in Wasser ziemlich beträchtlich löslich. Es kristallisierte erst beim starken Einengen der mit Platinchlorid versetzten Chlormethylatlösung im Vakuum über Schwefelsäure in körnigen, glänzenden Kriställchen aus. Das vakuumtrockene Salz wurde analysiert.

I. 0·3160 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0890 *g* Platin zurück.

II. 0·2419 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·0683 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|----------|----------|-------|-----------------------------|
| | I. | II. | $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$ |
| Pt | 28·16 | 28·23 | 28·15 |

Addition von Jodäthyl an *N*- α -Dimethyl- γ -Isopropyl-trimethylenimin.

Die Vereinigung des Imins mit Jodäthyl erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Gemenge der Base mit überschüssigem Jodmethyl wurde ungefähr zwei Tage stehen gelassen, dann das feste Jodäthylat abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die wässrige Lösung desselben wurde mit Chlorsilber entjodet. Die so erhaltene wässrige Lösung des Chloräthylates lieferte beim Versetzen mit Goldchloridlösung einen käsigen Niederschlag, der aus heißem Wasser beim Erkalten in wolligen Kriställchen ausfiel.

0·1834 g vakuumtrockenes Aurichlorat lieferte beim Glühen 0·0727 g Gold.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$ |
|----------|----------|---|
| Au | 39·64 | 39·81 |

Das Salz schmolz sehr unscharf um 110° herum. Das Chloroplatinat schied sich beim Einengen der mit Platinchloridlösung versetzten wässrigen Lösung des Chloräthylates im Vakuum über Schwefelsäure zum Teil in undeutlich ausgebildeten Kriställchen aus. Aber erst auf Zusatz von Ätheralkohol fiel die Hauptmenge in Form eines licht gelbroten Niederschlages aus.

0·2515 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0686 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{10}H_{22}NCl)_2 PtCl_4$ |
|----------|----------|---|
| Pt | 27·26 | 27·06 |

Darstellung und Eigenschaften des 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Reines Benzylidenaceton¹ wird mit der gleichen Gewichtsmenge einer wässrigen 33prozentigen Methylaminlösung (d. i. das 1½ fache der berechneten Menge) zusammengebracht. Beim Schütteln des Gemisches beginnt das Benzylidenaceton allmählich zu verschwinden, indem gleichzeitig eine Emulsion entsteht. Sobald das Benzylidenaceton vollständig verschwunden ist, erfolgt Klärung der trüben Flüssigkeit. Man kühlt hierauf rasch auf 0° ab und läßt das Gemisch bei 0° etwa zwei Stunden stehen. Es stellt jetzt einen klaren, dicken, braungelben Sirup dar. Derselbe wird langsam und unter häufigem Umrühren in etwas mehr als die (für die Bildung des Chlorhydrates) berechnete Menge stark verdünnter (1 : 20), auf etwa 0° abgekühlter

¹ Bereits längere Zeit aufbewahrtes Benzalaceton muß frisch destilliert und nachher abgepreßt werden.

Salzsäure eingetragen. Die so erhaltene schwach saure Lösung des Chlorhydrates der Ketonbase wird mit der doppelten der berechneten Menge 4prozentigen Natriumamalgam reduziert. Man setzt das Amalgam in kleinen Anteilen zu und sorgt dafür, daß die Flüssigkeit stets sauer bleibt und die Temperatur nicht erheblich über 0° steigt. Nach beendeter Reduktion wird von den braunen harzigen Substanzen durch Ausäthern getrennt, auf dem Wasserbade eingeengt und das hiebei neuerlich abgeschiedene Harz durch Ausziehen mit Äther entfernt. Durch Übersättigen mit konzentrierter Kalilauge werden die Basen freigemacht, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit festem Kali scharf getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers resultierende braune Rückstand erstarrt zu einem von färbenden, harzigen Verunreinigungen durchsetzten Kristallbrei. Derselbe wird zunächst einer Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Man fängt bei etwa 20 *mm* Druck die folgenden Fraktionen auf:

- I. von 132 bis 142° ,
- II. von 142 bis 146° ,
- III. alles, was über 146° übergeht.

Im Destillierkolben bleibt ein brauner harziger Rückstand. Die Fraktion II erstarrt beim Erkalten zum größten Teil, Fraktion III nahezu vollständig. Fraktion III wird mit dem festen, auf der Tonplatte abgepreßten Anteil von II vereinigt und neuerlich destilliert. Es destilliert jetzt alles bei 153 bis 154° unter einem Drucke von 17 bis 18 *mm* als kaum gelb gefärbte Flüssigkeit von ganz schwachem fadem Geruch, die beim Abkühlen zu einem kompakten Kristallkuchen erstarrt. Beim Aufbewahren verfärbt sich die Substanz allmählich, namentlich an der Oberfläche, gelbbraun. In fein gepulvertem Zustande ist die rohe Substanz noch zersetzlicher. Durch Umkristallisieren aus Ligroin wird der Aminoalkohol in Form eines rein weißen, lockeren Haufwerkes faseriger Nadelchen erhalten, die bei 56 bis 57° schmelzen.

Der umkristallisierte Aminoalkohol verändert sich beim Aufbewahren nicht. Er ist in Wasser ziemlich löslich, seine kalt bereitete wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen.

- I. 0·1601 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1365 *g* Wasser und 0·4330 *g* Kohlensäure.
- II. 0·2092 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 14 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19·5° C. und 757·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---------|----------|------|------------------|
| | I | II | $C_{11}H_{17}ON$ |
| C | 73·76 | — | 73·66 |
| H | 9·48 | — | 9·58 |
| N | — | 7·65 | 7·84 |

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0183 *g* Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 104 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

| | Berechnet für |
|----------------|------------------|
| <i>M</i> | $C_{11}H_{17}ON$ |
| 186·5 | 179·21 |

Das Chloroplatinat des Aminoalkohols ist eine harzige, in Alkohol lösliche Ausscheidung, die beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung im Vakuum über Schwefelsäure resultiert. Auch die Pikrinsäureverbindung, welche durch Vermischen einer heiß gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung mit dem Aminoalkohol sich erhalten läßt, fällt zuerst harzig aus; erstarrt schließlich aber doch kristallinisch und kann durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in körnigen Kriställchen erhalten werden, die bei 114° zu erweichen beginnen und erst bei 140° völlig geschmolzen sind.

0·1677 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für |
|---------|----------|------------------------------|
| | | $C_{11}H_{17}ONC_6H_3O_7N_3$ |
| N | 13·52 | 13·75 |

Einwirkungen von Jodmethyl auf das 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Der Aminoalkohol löst sich in Jodmethyl zu einer klaren Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit erfolgt jedoch lebhaftes Aufsieden des Gemisches. Nach dem Erkalten stellt das Reaktionsprodukt eine gelbe, glasige Masse dar. Es wird mit Wasser aufgenommen, mit starker Kalilauge übersättigt, wobei sich ein zähflüssiges Öl abscheidet. Man fügt Äther hinzu, um die bei der Methylierung entstandenen Basen zu entfernen, gießt die ätherische Lösung von dem öligen Jodmethylat ab, trennt dasselbe von der alkalischen Flüssigkeit, löst es in Wasser und digeriert die wässrige Lösung mit Chlorsilber. Die nach der Filtration resultierende Lösung des Chlormethylates gibt auf Zusatz von Goldchloridlösung einen Niederschlag. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in dem das Doppelsalz zu einem Öl schmilzt, erhält man es in lichtgelben, glitzernden, blätterigen Kriställchen, die bei 131 bis 134° nach vorangehenden Sintern schmelzen.

0·1862 g vakuumtrockenes Golddoppelsalz ließen beim Glühen 0·0675 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{13}H_{22}ONCl + AuCl_3$ |
|----------|----------|--|
| Au | 36·25 | 36·03 |

Nitrosoverbindung des 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Der durch Umkristallisieren gereinigte Aminoalkohol wurde in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Kaliumnitritlösung im Überschuß versetzt und gelinde erwärmt. Es entsteht hiebei zunächst eine milchige Trübung, die sich beim Schütteln allmählich zu einem gelben Öl vereinigt. Dasselbe wird mit Äther gesammelt und die ätherische Lösung durch Abdestillieren vom Äther befreit. Man erhält so ein gelbes, schwer bewegliches Öl von schwachem, aromatischem Geruch, das für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet wurde.

0·1277 *g* Substanz lieferten, nach *Dumas* verbrannt, 15·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 21° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_2$ |
|---------|----------|---------------------------------------|
| N | 13·46 | 13·49 |

Bei Anwendung des bloß im Vakuum destillierten, also noch nicht völlig reinen Aminoalkohols ließ sich nur ein braungelbes Nitrosoderivat erhalten.

Einwirkung von Formaldehyd auf das 1-Phenyl-1-Methylaminobutanol (3).

Der Aminoalkohol reagiert mit der äquimolekularen Menge wässriger Formaldehydlösung unter Erwärmung. Das Gemisch wurde 2 Stunden stehen gelassen, dann Pottasche bis zur Sättigung eingetragen und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und hierauf der nach dem Verjagen des Äthers resultierende Rückstand im Vakuum destilliert. Es ging alles unter einem Drucke von 15 *mm* bei 134° als farblose, nicht gerade schwer bewegliche Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch der Oxazine über.

I. 0·1784 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1467 *g* Wasser und 0·4976 *g* Kohlensäure.

II. 0·1227 *g* Substanz lieferten 0·0974 *g* Wasser und 0·3423 *g* Kohlensäure.

III. 0·2761 *g* Substanz lieferten 18·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 751 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$ |
|---------|----------|-------|------|-----------------------------------|
| | I | II | III | |
| C | 76·07 | 76·09 | — | 75·31 |
| H | 9·14 | 8·83 | — | 8·98 |
| N | — | — | 7·49 | 7·34 |

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0206 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 110 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060). Daraus berechnetes Molekulargewicht:

In 100 Teilen:

| | |
|--------|---------------------------------------|
| | Berechnet für |
| | $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}$ |
| | ————— |
| M..... | 191·21 |
| | 198·5 |

Das Aurat ist eine ölige, harzige Fällung, die erst nach längerer Zeit zu erstarren beginnt. Es wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

I. 0·3220 g ließen beim Glühen 0·1188 g Gold zurück.

II. 0·3705 g ließen beim Glühen 0·1371 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

| | | | |
|----------|----------|-------|--|
| | Gefunden | | Berechnet für |
| | I | II | $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON HCl} + \text{Au Cl}_3$ |
| | ————— | ————— | ————— |
| Au | 36·83 | 37·00 | 37·12 |

Das Salz schmilzt von 153 bis 157°.