

Die Darstellung von Aminoalkoholen aus ungesättigten Methylketonen

(II. Mitteilung)

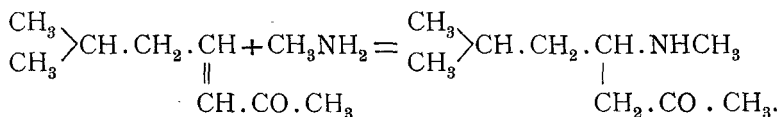
von

Moritz Kohn und Jakov Giaconi.

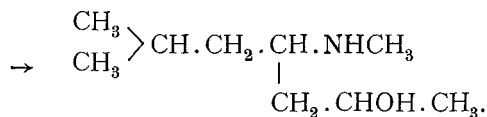
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

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

Die in der ersten Mitteilung¹ veröffentlichten Beobachtungen haben uns voraussehen lassen, daß auch das α -Isomethylheptenon, das bekanntlich durch Kondensation von Isovaleraldehyd und Aceton in alkalischer Lösung entsteht, sich mit Methylamin unter Bildung einer Ketonbase verbinden könnte. Wir haben tatsächlich festgestellt, daß Addition von Methylamin an das α -Isomethylheptenon erfolgt. Die Annahme, daß bei der Addition der Methylaminrest in β -Stellung zum Carbonyl tritt, ist gerechtfertigt durch das Verhalten der Derivate des durch Reduktion aus dem entstandenen Aminoketon gewinnbaren Aminoalkohols, des 2-Methyl-4-Methylamino-Heptanol (6), das völlig dem Verhalten der Abkömmlinge des Methyl-diacetonalkamins gleicht:

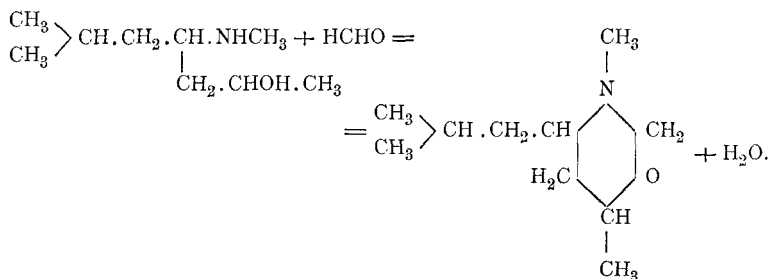


¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 24, 614 (1903).



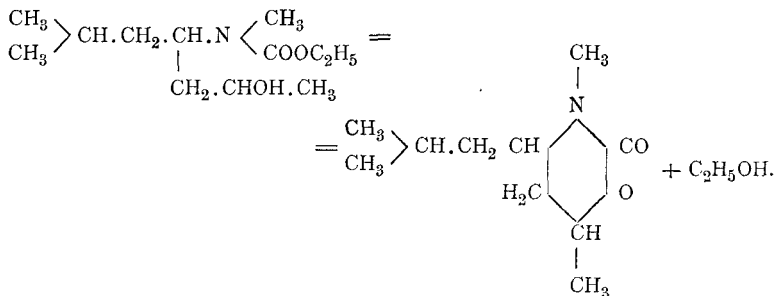
Die sekundäre Natur des Aminoalkohols wurde durch Methylierung und durch die Darstellung des Nitrosamins bewiesen. Von dem Aminoalkohol $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}$ wurden noch folgende Derivate hergestellt:

Eine wässrige Lösung von Formaldehyd reagiert mit dem Aminoalkohol $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}$ unter Bildung eines Tetrahydrometaxazinderivates:¹



Die entstandene Verbindung ist eine tertiäre Base, die keine freie Hydroxylgruppe mehr enthält. Sie addiert Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur.

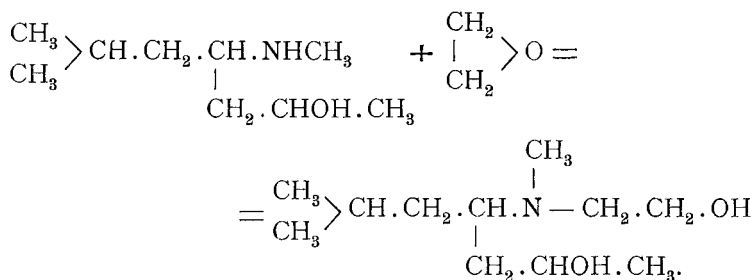
Chlorkohlensäureester² reagiert mit dem Aminoalkohol $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}$ unter Bildung eines Carbaminsäureesters, der durch innere Kondensation unter Abspaltung von Alkohol in das Lacton der betreffenden Carbaminsäure übergeht:²



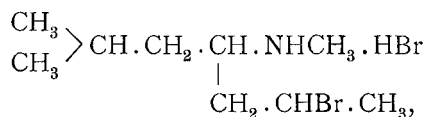
¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 25, 819 u. f. (1904).

² M. Kohn, ebenda, 26, 939 u. f. (1905).

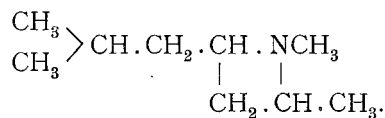
Äthylenoxyd¹ reagiert mit einer wässrigen Suspension des Aminoalkohols $C_9H_{21}NO$ unter Bildung eines basischen Glykols:



$C_9H_{21}NO$ liefert, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, das Bromhydrat des 6-Brom-4-Methylamino-2-Methylheptans:



das allerdings nur in Form eines braunen Sirups vorlag, der aber dennoch das erwartete Produkt darstellte, da sich aus ihm durch Behandlung mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine flüssige, einsäurige, tertiäre Base $C_9H_{19}N$ gewinnen ließ, die als *N*- α -Dimethyl- γ -Isobutyltrimethylenimin erkannt wurde; denn die tertiäre Natur ging aus dem Verhalten gegen Jodmethyl und aus dem Fehlen der für sekundäre Amine charakteristischen Reaktionen hervor:²

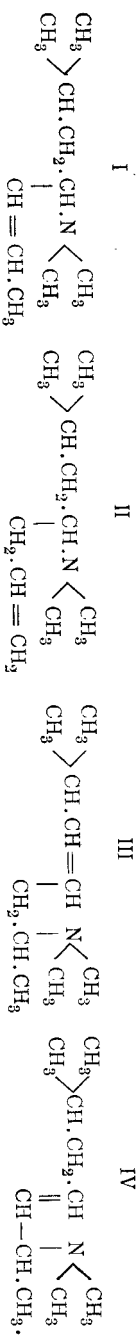
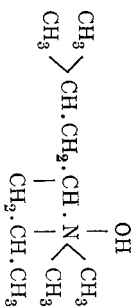


Dieses Imin addiert sehr heftig Jodmethyl und das Additionsprodukt gibt, mit feuchtem Silberoxyd digeriert, ein

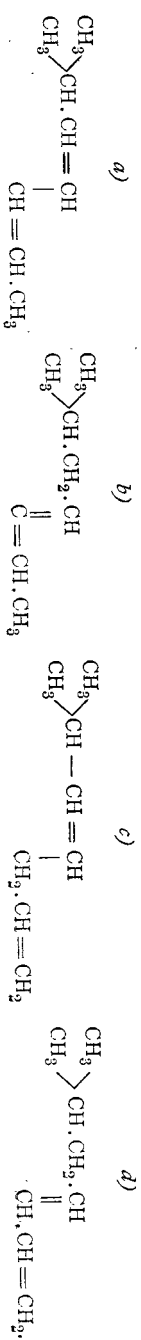
¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 26, 939 u. f. (1905).

² M. Kohn, Annalen, Bd. 351.

Ammoniumhydroxyd, das bei der Behandlung mit 50prozentiger Kalilauge unter Wasserabspaltung eine tertiäre Base $C_{10}H_{21}N$ von ungesättigtem Charakter liefert, für die folgende vier Formeln in Betracht kommen:



Die aus dem Jodmethyladditionsprodukt dieser ungesättigten Base durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd entstehende Ammoniumbase spaltet sich bei der trockenen Destillation in Wasser, Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , für den sich folgende vier Formeln aufstellen lassen:



Doch wird es erst einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, die Struktur des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} und damit auch die der ungesättigten Base aufzuklären.

Einwirkung von Methylamin auf α -Isomethylheptonen.

Das α -Isomethylheptonen wurde nach den Angaben von Tiemann und Tigges¹

110 g α -Isomethylheptonen wurden mit 100 g einer 33-prozentigen wässrigen Lösung von Methylamin (die äquivalente Menge ist 82 g) in einer Stöpselflasche zusammengebracht. Nach kurzem Schütteln war Mischung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit erfolgt, die dann 5 Stunden bei -10 bis $-20^\circ C$. stehen gelassen wurde. Schließlich wurde sie mit stark verdünnter Salzsäure bei guter Kühlung neutralisiert und bei -4 bis -6° mit 1.5 kg vierprozentigen Natriumamalgams reduziert, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure stets sauer gehalten wurde. Sie wurde durch Filtrieren von den harzigen Verunreinigungen befreit und auf dem Wasserbade eingengt, die Base mit festem Kali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und eingedampft, die neuerlich mit Ätzkali in Freiheit gesetzte Base in Äther aufgenommen und über festem Kali getrocknet. Da bei einer Destillation unter Atmosphärendruck ein konstanter Siedepunkt nicht beobachtet werden konnte — wahrscheinlich infolge teilweiser Zersetzung — wurde eine Fraktionierung unter vermindertem Drucke vorgenommen.

Hiebei ging der Aminoalkohol bei 106 bis 107° unter einem Drucke von 16 mm als farbloses Liquidum über, das sich an der Luft gelblich färbt, gewürzartigen, an α -Isomethylheptonen erinnernden Geruch zeigt, schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Äther ist. Die Ausbeute betrug 83 g.

0.2098 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.5214 g Kohlensäure und 0.2477 g Wasser.

¹ Berl. Ber., 33, 561.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{21}NO$
C	67·78	67·82
H	13·12	13·32

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0538 g Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 362 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{21}NO$
<i>M</i>	157·5	159·25

Das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz sind harzig.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$.

6 g Aminoalkohol wurden in Methylalkohol gelöst, mit einer 3 Molekülen entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Methylalkohol und das nicht in Reaktion getretene Jodmethyl wurden abdestilliert.

Der Destillationsrückstand, ein bräunlicher Sirup, wurde mit starker Kalilauge zerlegt. Hierbei fiel eine weiße, feste Substanz aus, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Sie wurde dann in Wasser gelöst, mit Chlorsilber entjodet und mit Goldchloridlösung versetzt, wobei sich das Aurichlorat voluminös ausschied. Die Fällung wurde in heißem Wasser gelöst und es schied sich das Golddoppelsalz beim Abkühlen in glänzenden gelben Schüppchen aus.

0·3456 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1290 g metallisches Gold zurück.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{20}NO \cdot CH_3 \cdot CH_3Cl)AuCl_3$
Au	37·33	37·39

Das Aurichlorat schmilzt bei 120° zu einem rötlichem Öle.

Nitrosoverbindung des Aminoalkohols $C_9H_{21}NO$.

2 g Aminoalkohol wurden bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die schwach getrübe Lösung wurde durch Ausäthern von der geringen harzigen Verunreinigung befreit, hierauf mit einem Überschusse von Natriumnitritlösung versetzt und auf lebhaft siedendem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit milchig und es schieden sich dunkelgelbe Öltropfen an der Oberfläche aus, die in gereinigtem Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verjagen des Äthers blieb das Nitrosamin einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen.

0·2011 g Substanz lieferten 26 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 744 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}N_2O_2$
N	14·61	14·91

Überführung des Aminoalkohols $C_9H_{21}NO$ in ein Tetrahydro- metaoxazinderivat.

Zum frisch destillierten Aminoalkohol wurde die äquivalente Menge Formaldehyd in Form der ungefähr 38prozentigen wässerigen Lösung tropfenweise hinzugefügt. Hierbei trat schwache Erwärmung auf. Das Gemisch blieb über Nacht stehen.

Die Flüssigkeit wurde mit Pottasche gesättigt, die abgeschiedene Base in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers einer Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen.

Die Base ging unter einem Drucke von 13 mm bei 83·5 bis 84° über.

Sie ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von aminartigem Geruche, reagiert alkalisch, ist löslich in Alkohol und Äther.

0·2280 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5853 g Kohlensäure und 0·2522 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
C	70·01	70·07
H	12·29	12·39

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0483 g Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 256 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	171·7	171 25

Die salzsaure Lösung der Base lieferte, mit Goldchlorid-lösung versetzt, einen lichtgelben, voluminösen Niederschlag.

0·3182 g vakuumtrockener Substanz ließen beim Glühen 0·1225 g metallisches Gold.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO \cdot HCl) \cdot AuCl_3$
Au	38·50	38·57

Das Golddoppelsalz verfärbt sich bei 130° und schmilzt bei 134° unter Aufschäumen. Das Chloroplatinat schied sich sogleich nach dem Zusatze von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base in orangeroten Nadeln aus.

0·5564 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1437 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO \cdot NCl)_2PtCl_4$
Pt	25·83	25·90

Das Pikrat schied sich beim Zusatze einer wässrigen Pikrinsäurelösung zur wässrigen Suspension der Base ölig aus.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_{10}H_{21}NO$.

2 g Base wurden mit einem Überschusse von Jodmethyl versetzt. Es trat sofort die Reaktion unter Bildung einer weißen festen Masse und lebhafter Erwärmung ein, doch wurde noch über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Waschen mit Äther vom unangegriffenen Jodmethyl befreit, dann in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem Wasserbade entjodet und die vom gebildeten Jodsilber und überschüssigen Chlorsilber abfiltrierte wässrige Lösung des Chlormethylates eingengt.

Ein Teil der Lösung wurde mit Goldchloridlösung im Überschusse versetzt, worauf sich das Golddoppelsalz in Form eines Kleisters ausschied, der aber nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte.

0·5295 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1990 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO \cdot CH_3Cl) \cdot AuCl_3$
Au	37·58	37·55

Das Aurichlorat schmilzt bei 123 bis 124° unter Zersetzung.

Der andere Teil der Lösung des Chlormethylates wurde mit Platinchloridlösung im Überschusse versetzt. Das Chloroplatinat schied sich nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure in Form großstrahliger Drusen von rötlicher Farbe aus.

0·3485 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0869 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{21}NO \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	24·94	24·97

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 134 bis 135°.

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf den Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$.

Zu einer ätherischen Lösung frisch destillierten Aminoalkohols (1 Molekül) wurde unter Kühlung $\frac{1}{2}$ Molekül Chlorkohlensäureester, ebenfalls in Äther gelöst, langsam hinzugefügt. Das ausgeschiedene Chlorhydrat wurde mit Wasser in Lösung gebracht und die berechnete Menge Soda ($\frac{1}{2}$ Molekül), die mit Wasser zu einem Brei verrührt war, in die Flüssigkeit eingetragen; schließlich wurde noch $\frac{1}{2}$ Molekül mit Äther verdünnten Chlorkohlensäureesters hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen.

Die ätherische Schichte wurde abgehoben und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand wurde unter Atmosphärendruck abdestilliert; die Hauptmenge ging hiebei von 310 bis 315° (unkorr.) über. Hierauf wurde eine Fraktionierung unter vermindertem Drucke vorgenommen.

Bei 170.5° ging unter einem Drucke von 11 *mm* ein schwach gelb gefärbtes Öl über.

0.2863 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.6782 *g* Kohlensäure und 0.2646 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}NO_2$
C	64.61	64.57
H	10.27	10.36

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0.0335 *g* Substanz bewirkten, im Naphthalindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 203 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin = 1147).

	Gefunden	Berechnet
<i>M</i>	189.3	185.23

Einwirkung von Äthylenoxyd auf den Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$.

Aminoalkohol, in dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser suspendiert, wurde mit der äquivalenten Menge Äthylenoxyd

zusammengebracht und zunächst 1 Stunde in einer Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Nach kurzem Schütteln hatten sich Aminoalkohol und Äthylenoxyd gemischt.

Die obere Schichte wurde abgehoben, über geglühter Pottasche getrocknet und unter vermindertem Drucke fraktioniert.

Nach kleinem Vorlaufe ging bei 161 bis 162° unter einem Drucke von 13 *mm* eine wasserhelle, zähflüssige Substanz über, die alkalische Reaktion zeigte, fast geruchlos war und sich in Alkohol und Äther löste.

0·2620 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6242 *g* Kohlensäure und 0·2910 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{25}NO_2$
C	64·98	64·94
H	12·34	12·42

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0453 *g* Substanz bewirkten, im Naphthalindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 256 *mm* Paraffinöl (Konstante für Naphthalin = 1147).

	Gefunden	Berechnet
<i>M</i>	203·0	203·29

Das Golddoppelsalz fiel beim Versetzen der salzsauren Lösung der Substanz mit Goldchloridlösung als lichtgelber, voluminöser Niederschlag, der aber bald in ein Öl überging. Das Platindoppelsalz schied sich beim Einengen der mit Platinchloridlösung versetzten salzsauren Lösung der Base als rötliches Harz aus, das auch beim Verreiben mit Ätheralkohol nicht kristallinisch erstarrte.

Darstellung und Eigenschaften des *N*- α -Dimethyl- γ -Isobutyl-trimethylenimins.

40 *g* Aminoalkohol $C_9H_{21}NO$ wurden mit dem vierfachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter guter

Kühlung zusammengebracht und das Gemisch 10 Stunden im Einschmelzrohre auf 95 bis 100° erhitzt. Nach dem Verjagen der Bromwasserstoffsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der braune, sirupöse Rückstand erkalten gelassen, wobei er kristallinisch erstarrte, dann mit 50prozentiger Kalilauge zerlegt und aus einem Kupferkolben mit vorgelegtem Kühler rasch abdestilliert. Im Destillate hatte sich über dem Wasser ein Öl abgeschieden, das abgehoben, über festem Kali getrocknet und fraktioniert wurde. Hierbei ging die Hauptmenge bei 152 bis 154° (unkorrigiert) über. Die Ausbeute betrug 28 g. Das Imin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von betäubendem Amingeruche. Sie reagiert alkalisch, ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Äther.

0·1513 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4241 g Kohlensäure und 0·1837 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₉ N
C	76·45	76·48
H	13·50	13·59

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0519 g Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 323 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	146·2	141·23

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung schied sich ein voluminöser Niederschlag aus, der bald in ein Öl überging, und dieses wieder zersetzte sich nach einiger Zeit unter Goldabscheidung. Das Platindoppelsalz schied sich beim Einengen der mit Platinchloridlösung versetzten salzsauren Lösung der Base im Vakuum über Schwefelsäure harzig aus.

Die wässrige Suspension der Base lieferte auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung ein Pikrat, das anfangs

ölig ausfiel, nach einiger Zeit aber fest wurde und beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in langen, lichtgelben Nadeln anschoß. Es schmilzt bei 93 bis 94°.

Addition von Jodmethyl an das N- α -Dimethyl- γ -Isobutyltrimethylenimin.

24 g Imin wurden mit einem Überschusse von Jodmethyl tropfenweise versetzt, und zwar unter guter Kühlung, weil sonst die Reaktion explosionsartig verläuft.

Das Gemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen.

Das harte, weiße Reaktionsprodukt wurde zerkleinert, durch Auswaschen mit Äther vom unangegriffenen Jodmethyl befreit und dann in Wasser aufgenommen, in dem sich das Jodmethylat sehr leicht löste. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet und auf Gold- und Platindoppelsalz verarbeitet. Das Aurichlorat war anfangs ölig, erstarrte aber bald zu einem grobkristallinischen Kuchen von lichtgelber Farbe.

0·3684 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1466 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₁₉ N·CH ₃ Cl) ₂ ·AuCl ₃
Au	39·80	39·82

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 63 bis 64° unter Aufschäumen.

Das Chloroplatinat schied sich nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure in Form kleiner Kristalle von blaßrötlicher Färbung aus.

0·2006 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0542 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₁₉ N·CH ₃ Cl) ₂ ·PtCl ₄
Pt	27·02	27·05

Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 170 bis 171°.

Darstellung und Eigenschaften der Base $C_{10}H_{21}N$.

Das Jodmethylat des *N*- α -Dimethyl- γ -Isobutyltrimethylenimins wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die wässrige Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd entjodet und das gebildete Jodsilber sowie das überschüssige Chlorsilber durch Absaugen entfernt.

Das das Ammoniumhydroxyd enthaltende Filtrat wurde mit dem mehrfachen Volumen 50prozentiger Kalilauge versetzt und das Gemisch hierauf aus einem Kupferkolben rasch abdestilliert, solange noch Öltröpfchen übergingen. Das Destillat wurde mit festem Kali gesättigt, die Rohbase abgehoben, über festem Kali getrocknet und schließlich fraktioniert. Es resultierte hierbei ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von intensivem Amingeruche, das bei 168 bis 171° (unkorrigiert) destillierte, in Wasser so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Äther war.

0·1900 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5379 *g* Kohlensäure und 0·2330 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}N$
C	77·21	77·30
H	13·62	13·66

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0471 *g* Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 273 *mm* Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
<i>M</i>	157·0	155·25

Das Golddoppelsalz fiel beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung ölig aus und wurde nicht fest. Das Platindoppelsalz hingegen schied sich sofort nach dem Zusatze von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base fein kristallinisch aus.

0·3498 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0950 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₁ N·HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	27·16	27·06

Das Chloroplatinat schmilzt bei 135 bis 138°.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Nach längerer Zeit kristallisierte im Vakuum über Schwefelsäure das Pikrat in schönen langen Nadeln von lichtgelber Farbe aus. Es wird schon bei 82° weich und schmilzt bei 84 bis 85°.

Addition von Jodmethyl an die Base C₁₀H₂₁N.

13 g Base wurden mit einem Überschusse von Jodmethyl unter Kühlung zusammengebracht und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Die Reaktion verläuft in diesem Falle nicht so heftig wie beim Imin. Das Jodmethylat, ein weißer, fester Körper, wurde mit Äther, vom überschüssigen Jodmethyl durch Auswaschen befreit, in möglichst wenig Wasser aufgenommen. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet und auf Golddoppelsalz und Platindoppelsalz verarbeitet.

Das Aurichlorat fiel sofort beim Zusatze der Goldchloridlösung als hellgelber wolkiger Niederschlag aus.

0·2161 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0835 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₁ N·CH ₃ Cl)·AuCl ₃
Au	38·64	38·72

Das Golddoppelsalz beginnt bei 75° zu schmelzen und ist bei 80° ganz geschmolzen.

Das Chloroplatinat schied sich bald nach dem Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung in kleinen blaßroten Kristallen aus.

0·2768 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0718 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₁ N·CH ₃ Cl) ₂ PtCl ₄
Pt	25·95	26·04

Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 155 bis 156° unter Aufblähen.

Überführung des Jodmethylates der Base C₁₀H₂₁N in einen Kohlenwasserstoff C₈H₁₄.

Die Lösung des Jodmethylates der Base C₁₀H₂₁N wurde mit feuchtem Silberoxyd digeriert und die vom überschüssigen Silberoxyd und gebildeten Jodsilber abfiltrierte Lösung des Ammoniumhydroxydes der Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen. Kaum war die Hauptmenge des Wassers übergegangen, so begann bereits der Kohlenwasserstoff sich in Form öligler Tropfen über dem Wasser im Destillate abzuschcheiden. Gleichzeitig trat ein starker Amingeruch auf, der vom entstandenen Trimethylamin herrührte.

Das Öl wurde abgehoben, zur Entfernung des anhaftenden Trimethylamins mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, über geglühter Pottasche getrocknet und fraktioniert.

Nach einem sehr kleinen Vorlauf ging der Kohlenwasserstoff bei 120 bis 122° über als ein wasserhelles, leicht bewegliches Liquidum von deutlichem Terpengeruche. Die Ausbeute betrug 5 g.

0·1465 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4690 g Kohlensäure und 0·1698 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_{14}
C	87·31	87·16
H	12·83	12·85

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0411 g Substanz bewirkten, im Toluoldampfe vergast, eine Druckerhöhung von 327 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

	Gefunden	Berechnet
M	114·4	110·14

Die wässrige Schichte im Destillate, die das gebildete Trimethylamin enthielt, wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit Kalilauge erwärmt. Das entwickelte Gas wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen und diese salzsaure Lösung mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Das Aurichlorat schied sich als voluminöse Fällung von lichtgelber Farbe aus.

0·2342 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1156 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_3H_9N
Au	49·36	49·40

Bromierung des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} .

Zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Tetrachlorkohlenstoff wurde eine titrierte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° zufließen gelassen, bis der nächste Tropfen Rötung bewirkte.

478 M. Kohn und J. Giacconi, Darstellung von Aminoalkoholen.

0·5146 g Substanz verbrauchten 16·7 cm³ der Bromlösung, die in 1 cm³ 0·0451 g Brom enthielt.

Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₄ Br ₂
0·7532 g Br	0·7476 g Br

Bei 0° addiert somit der Kohlenwasserstoff nur 2 Atome Brom.
