

Über Derivate des Diacetonalkamins

(VI. Mitteilung)¹

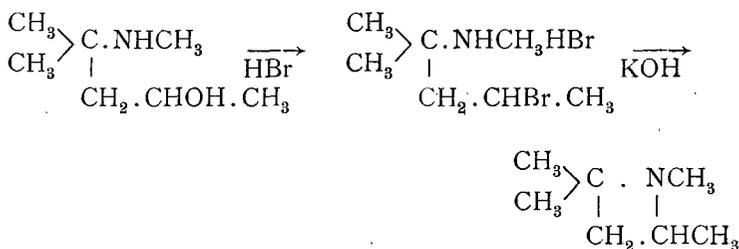
von

Moritz Kohn und Otto Morgenstern.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

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

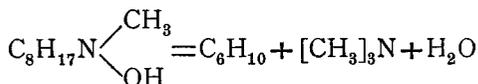
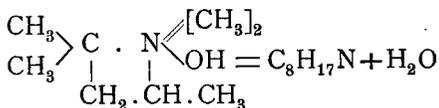
Der eine von uns berichtete vor kurzem,² daß aus dem Methyldiacetonalkamin durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure das 4-Brom-2-methylamino-2-methylpentanhydrobromid und aus letzterem durch Behandlung mit Kali das *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimin entsteht:



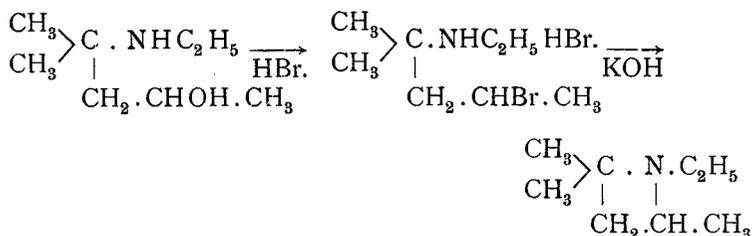
Bei der erschöpfenden Methylierung des *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimins erhielt er eine ungesättigte tertiäre Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ und aus dieser schließlich einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} neben Trimethylamin und Wasser:

¹ Die ersten vier Mitteilungen befinden sich in den Monatsheften für Chemie 1904 und 1905, die fünfte Mitteilung in den Annalen, 351, 134.

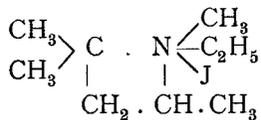
² Annalen 351, 134 u. f.



Es war nun zu erwarten, daß das dem Methyldiacetonalkamin homologe Äthyldiacetonalkamin ebenfalls ein Trimethyleniminderivat liefern werde, und zwar das *N*-Äthyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimin:



Unsere Versuche haben diese Mutmaßung bestätigt. Daß die aus dem Äthyldiacetonalkamin gewonnene Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ tatsächlich als Trimethyleniminderivat aufzufassen ist, geht vor allem aus ihrem tertiären Charakter hervor. Es konnte außerdem noch gezeigt werden, daß das Jodmethylat des *N*-Äthyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimins mit dem seinerzeit von M. Kohn¹ dargestellten Jodäthylate des *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimins

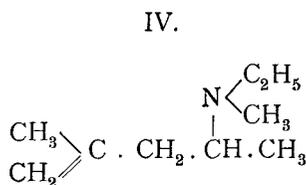
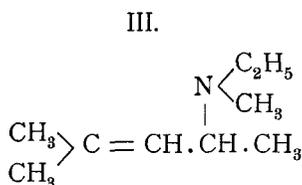
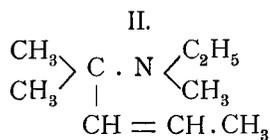
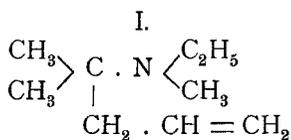
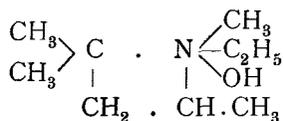


identisch ist.

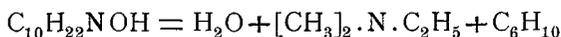
Das Jodmethylat des *N*-Äthyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimins liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd eine Ammoniumbase, aus der beim Destillieren mit Kali unter Wasserabspaltung eine ungesättigte tertiäre Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ ent-

¹ Annalen, 351.

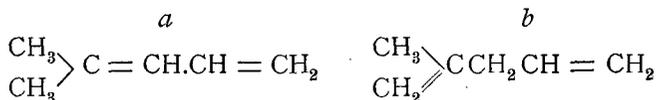
steht. Für dieselbe sind die folgenden vier Strukturmöglichkeiten in Betracht zu ziehen:



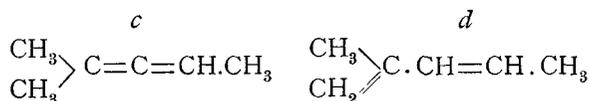
Im Hinblick auf die große Empfindlichkeit ungesättigter Basen gegen oxydierende Agenzien¹ mußte es wenig wahrscheinlich erscheinen, daß die Oxydation der Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ irgend welche Anhaltspunkte zur Entscheidung der Struktur liefern werde. Wir verzichteten daher vorläufig auf die Oxydation und stellten das Jodmethylat der ungesättigten Base und aus diesem die entsprechende Ammoniumbase dar. Bei der trockenen Destillation spaltet dieses Ammoniumoxydhydrat Dimethyläthylamin und Wasser ab und liefert einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} :



Unter Berücksichtigung der vier erwähnten Strukturmöglichkeiten der ungesättigten Base lassen sich für diesen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} folgende Formeln voraussehen:

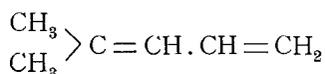


¹ J. v. Braun, Berl. Ber., 39, 4353 (1906).

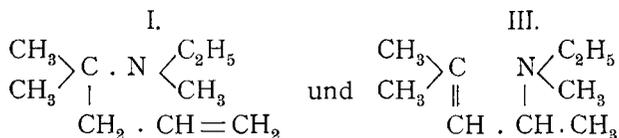


Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat wurde Aceton, Essigsäure, Ameisensäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure erhalten. Diese Oxydationsprodukte sprechen wohl am meisten für die Formel *a*, doch lassen sie sich, wenn auch in etwas gezwungener Weise aus den Formeln *b* und *c* erklären, während die Formel *d* ausgeschlossen erscheint, da sich die Bildung von Aceton mit ihr nicht in Einklang bringen läßt.

Nimmt man demnach für den Kohlenwasserstoff die Struktur (4-Methyl-Pentadien 1, 3)

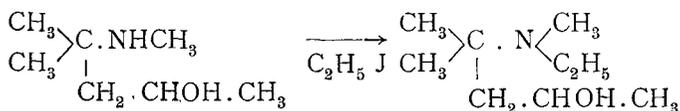


an, so erscheinen dadurch zwar die Formeln II und IV für die ungesättigte Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ ausgeschlossen, aber es bleibt unmöglich, auf diesem Wege eine Entscheidung zwischen den Formeln



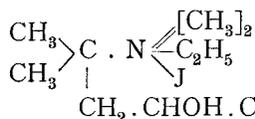
zu treffen.

Es gelang uns jedoch, dieselbe ungesättigte tertiäre Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ auch auf einem andern Wege zu erhalten. Wir haben zunächst gefunden, daß bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Methylacetonalkamin das Methyläthylacetonalkamin in glatter Reaktion sich erhalten läßt:

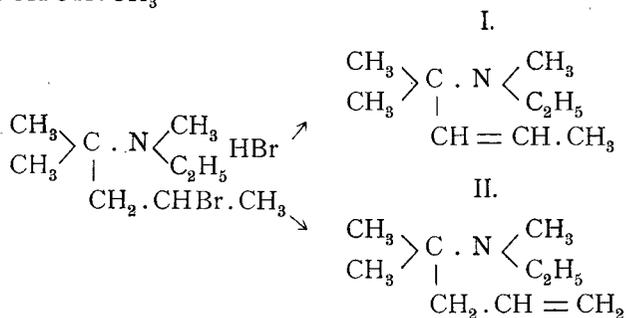
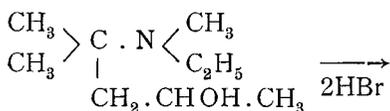


Das Jodmethylat dieses tertiären Aminoalkohols erwies sich identisch mit dem Jodäthylate des Dimethylaceton-

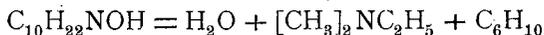
alkamins, das gleichzeitig von Kohn und Schlegl¹ im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist:



Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Methyläthyl-diacetonalkamin erhielten wir das 4-Brom-2-methyl-äthylamino-2-methylpentan und aus diesem bei der Destillation mit Kali eine ungesättigte tertiäre Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$, für die auf Grund ihrer Bildung eine der beiden Formeln I oder II in Betracht kommen können



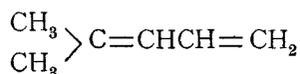
Auch hier wurde vorläufig auf die Oxydation der Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ verzichtet. Die ungesättigte Base wurde mit Jodmethyl behandelt, das entsprechende Ammoniumoxydhydrat dargestellt und trocken destilliert. Dabei spaltet sich Dimethyläthylamin und Wasser ab und es entsteht ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10} :



Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich mit dem aus dem *N*-Äthyl- α , γ , γ -trimethyltrimethylenimin erhaltenen identisch. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte er Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und geringe Mengen Oxalsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure reichlich Oxalsäure. Es er-

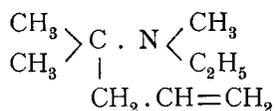
¹ Vergl. VII. Abhandlung.

scheint also auch für den auf diesem Wege gewonnenen Kohlenwasserstoff die Struktur des 4-Methyl-1, 3-pentadiens



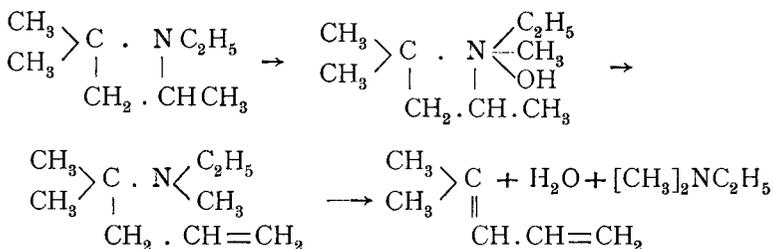
sehr wahrscheinlich.

Unter dieser Voraussetzung für den Kohlenwasserstoff kommt der ungesättigten Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ aus dem Methyläthyl-diacetonalkamin die Struktur



(2-Methyl-2-Methyläthylaminopenten [4]) zu.

Diese Base erwies sich in ihren Eigenschaften sowie in den Eigenschaften ihrer Doppelsalze mit der Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$, die aus dem α, γ, γ -Trimethyl-*N*-äthyltrimethylenimin dargestellt wurde, völlig identisch. Es erfolgt also die Aufspaltung des α, γ, γ -Trimethyl-*N*-äthyltrimethylenimins nach folgendem Schema:



Das Dimethyläthylamin wurde in der letzten Zeit von Henry,¹ und später von Knorr und Pschorr² dargestellt. Wir fanden die Angaben von Knorr über das Golddoppelsalz bestätigt, doch zeigte das von uns erhaltene Platindoppelsalz einen niedrigeren Zersetzungspunkt, als von Knorr angegeben wird.

¹ Henry, Bull. Ac. roy. Belg., 537 bis 582 (1902).

² Berl. Ber., 38, 3179 (1905).

Die Arbeit von Henry¹ war uns im Original nicht zugänglich.

Darstellung des Äthyldiacetonalkamins.

100 g Mesityloxyd wurden mit 150 g einer 34% wässrigen Äthylaminlösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht und so lange geschüttelt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Diese wurde dann in einer Kältemischung bei — 15° durch 4 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit verdünnter, gut gekühlter Salzsäure neutralisiert und mit 1½ kg 5% Natriumamalgams in schwach salzsaure Lösung reduziert; dabei wurde die Temperatur durch Kühlung stets unter 0° gehalten. Nach erfolgter Reduktion wurde in der von M. Kohn¹ beschriebenen Weise weiter gearbeitet. Nach diesem modifizierten Verfahren erhielten wir 74 g Äthyldiacetonalkamin aus 100 g verarbeiteten Mesityloxyds, d. i. eine Ausbeute von 50% der berechneten Menge.

Das Reaktionsprodukt zeigte den scharfen Siedepunkt von 190½ bis 191° (unkorr.)

Darstellung und Eigenschaften des *N*-Äthyl- α , γ , γ -trimethyl-trimethylenimins.

35 g Äthyldiacetonalkamin wurden in ihr vierfaches Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen und durch gute Kühlung dabei die Temperatur stets unter 0° gehalten. Es gelang auch, das Alkamin einzutragen, ohne daß die geringste Verfärbung eingetreten wäre. Das Gemenge, eine lichtgelbe Flüssigkeit, wurde im Einschmelzrohr durch 5 Stunden auf 100° erhitzt, wobei es eine rotbraune Farbe annahm, ohne jedoch zu verharzen. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft und dann im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen. Nach einiger Zeit erstarrte er zu einem Kuchen braun verfärbter, nadelförmiger Kristalle. Die Kristallmasse wurde

¹ Henry, Bull. Ac. roy. Belg, 1902; 537.

² Monatshefte für Chemie, 25, 841 (1904).

zerkleinert und mit 230 g wässriger Kalilösung (1:1) versetzt; dabei schied sich ein lichtgelbes Öl ab. Das gesamte Gemenge wurde aus einem Kupferkolben möglichst schnell abdestilliert, das halogenfreie Destillat mit festem Kali versetzt und dessen beide Schichten im Scheidetrichter getrennt. Das Reaktionsprodukt wurde mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und dann ausfraktioniert.

Es wurden 16 g einer Substanz vom Siedepunkt 117 bis 118° (unkorr.) erhalten; außerdem erhielten wir ungefähr 1½ g stark verfärbten Ausgangsmaterials zurück.

Die bei 117° siedende Base ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Amingeruch; sie ist in Alkohol und auch in Äther leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser.

0·1892 g Substanz gaben 0·5226 g CO₂ und 0·2262g H₂O

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₇ N
C.....	75·36	75·47
H.....	13·28	13·49

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer ergab:

0·0446 g Substanz verdrängten, im Anilindampf vergast, 13·6 cm³ Luft von 20½° bei einem Druck von 734·5 mm.

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₇ N
Molekulargewicht.....	122·2	127·21

Golddoppelsalz: Es wurde eine Lösung des Imins in stark verdünnter Salzsäure hergestellt und in diese eine Goldchloridlösung eingetragen. Das Golddoppelsalz fiel sofort in groben Flocken aus; es wurde abgesaugt, gut gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Da wir beim Erwärmen Zersetzung befürchteten, verzichteten wir auf ein Umkristalli-

sieren. Das gefällte Salz zeigte einen Schmelzpunkt von 115 bis 116°.

0·2849 g Substanz gaben beim Glühen 0·1204 g Au.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NHCl + AuCl_3$
Au.....	42·21	42·21

Das Platindoppelsalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und mußte durch Einengen im Vakuum über Schwefelsäure zum Auskristallisieren gebracht werden. Die schön ausgebildeten Kristalle gehörten dem hexagonalen System an. Beobachtet wurden plattenartige und säulenartige Prismen und säulenartige Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden. Die Kristalle wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Platindoppelsalz sintert bei 163° und zersetzt sich bei 170° unter starkem Aufschäumen.

0·3400 g Substanz gaben beim Glühen 0·0999 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_8H_{17}N.HCl]_2 + PtCl_4$
Pt.....	29·38	29·34

Das Pikrat fiel aus wässriger Lösung in haarfeinen, gelben Kristallnadeln aus, bei denen selbst bei starker Vergrößerung nicht entschieden werden konnte, ob sie dem tetragonalen oder rhombischen System angehörten. Es schmolz zwischen 176 $\frac{1}{2}$ ° und 177 $\frac{1}{2}$ ° unter Zersetzung.

0·2610 g Substanz gaben 0·4509 g CO₂ und 0·1293 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_4O_7$
C.....	47·12	47·15
H.....	5·51	5·67

Addition von Jodmethyl an das *N*-Äthyl- α , γ , γ -trimethyl-trimethylenimin.

Das Imin wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl zusammengebracht und bis zum Beginn der Ausscheidung des Jodmethylates geschüttelt. Dann wurde durch kurze Zeit in Eiswasser gekühlt und schließlich durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das nadelförmig kristallisierte Jodmethylat wurde abgesaugt, mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Chlorsilber entjodet.

Die wässrige Lösung des Chlormethylates wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Dabei schied sich das Golddoppelsalz in Flocken reichlich ab. Beim Versuche, es aus kochendem Wasser umzukristallisieren, zersetzte es sich unter Abscheidung von metallischem Gold. Aus Wasser, dessen Temperatur 80° nicht übersteigt, läßt es sich ohne Zersetzung als feines Kristallmehl erhalten. Das umkristallisierte Golddoppelsalz sintert bei 159° und zersetzt sich plötzlich bei 161° .

0·3190 g Substanz gaben 0·1302 g metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}NCl + AuCl_3$
Au	40·82	40·97

Das Golddoppelsalz ist im Schmelzpunkt und in seinen Eigenschaften identisch mit dem von M. Kohn¹ durch Äthylirung seines *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimins erhaltenen Golddoppelsalz.

Das Platindoppelsalz schied sich erst beim Einengen der wässrigen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure aus. Es bildete hexagonale Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden.

0·4973 g Substanz gaben 0·1405 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_9H_{20}NCl]_2 + PtCl_4$
Pt	28·25	28·15

Das Platindoppelsalz schmilzt bei 151° unter Zersetzung.

¹ A. a. O.

**Darstellung und Eigenschaften der Base $C_9H_{19}N$ aus dem
 N -Äthyl- α , γ , γ -trimethyltrimethylenimin.**

25 g Imin wurden in einem gut schließenden Pulverglase mit 35 g Jodmethyl, d. i. etwas mehr als die theoretische Menge, zusammengebracht. Die anfangs lebhaftere Reaktion wurde durch Kühlung gemäßigt und, als eine merkliche Erwärmung nicht mehr eintrat, ließen wir das Gemenge zur Vollendung der Reaktion bei Zimmertemperatur durch 24 Stunden stehen. Das Jodmethylat wurde dann auf eine Nutsche gebracht und durch Waschen mit absolutem, superoxydfreiem Äther vom unveränderten Jodmethyl befreit, dann in wenig Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit Silberoxyd versetzt, aufgekocht und derart die Ammoniumbase in Freiheit gesetzt. Vom gebildeten Jodsilber und überschüssig zugesetzten Silberoxyd wurde abgesaugt. Das die Base enthaltende Filtrat wurde mit ungefähr der Hälfte seines Gewichtes an festem Kaliumhydroxyd versetzt und so lange abdestilliert, als die übergehenden Anteile noch merklich alkalisch reagierten. In das Destillat wurde dann festes Ätzkali eingetragen, die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt, das Amin mit festem Kali getrocknet und ausfraktioniert. Zunächst erhielten wir nur einen geringen Verlauf und eine zwischen 150 bis 158° siedende Fraktion. Bei nochmaligem Fraktionieren ging diese zwischen 154 bis 156° (unkorr.) über. Die Ausbeute betrug 17 g.

Das Amin ist eine farblose Flüssigkeit von dem charakteristischen unangenehmen Geruche der ungesättigten Basen; es ist im kalten Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol sowie in Äther.

0·2165 g Substanz gaben 0·2581 g H_2O und 0·6047 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N$
C	76·18	76·48
H	13·24	13·59

Das Golddoppelsalz der ungesättigten Base scheidet sich auf Zusatz von Goldchloridlösung zunächst in dichten gelben Wolken aus, bildet aber sehr bald gelblich-rote Öltröpfchen.

Nach einiger Zeit zersetzten sich diese unter Abscheidung von metallischem Gold.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base erfolgté zunächst keine Fällung. Beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure schied sich dann das Doppelsalz in schön ausgebildeten tetragonalen Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden aus.

Das Platinat schmilzt bei 159 bis 160°; bei 163° tritt unter Aufschäumen Zersetzung ein.

0·3609 g Substanz gaben beim Glühen 0·1015 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für [C ₉ H ₁₉ N.HCl] ₂ +PtCl ₄
Pt.....	28·12	28·15

Das Pikrat fällt auf Zusatz von kalt gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung in feinen Nadeln aus. Beim Erhitzen schmilzt es unter Wasser zu einem rotgelben Öl, das beim Erkalten zu Knollen von kristallinischer Struktur erstarrt. Das umkristallisierte Pikrat zeigt den Schmelzpunkt von 85¹/₂ bis 86¹/₂°.

Das Oxalat der Base ist in Wasser sehr löslich. Auch aus sehr konzentrierten Lösungen konnten Fällungen nicht erzielt werden. In der Kältemischung erstarrten die Lösungen zu glasartigen harten Massen. Lösungen in Alkohol, in Äther und in einer Mischung von Alkohol und Äther verhalten sich ebenso und machen es unmöglich, das Oxalat rein zu erhalten.

Das Pikronolat wurde in alkoholischer Lösung bereitet. Eine heiß gesättigte Lösung von Pikrolonsäure wurde der Base tropfenweise bis zur schwach sauern Reaktion zugesetzt. Dann wurde mit einem Tropfen Base die alkalische Reaktion wieder hergestellt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade auf ungefähr die Hälfte eingedampft und erkalten gelassen. Das Pikronolat fiel nunmehr als gelbes Pulver aus; es wurde abgesaugt, mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, auf Tonplatten abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es sintert bei 135° und schmilzt bei 137° zu einer klaren lichtbraunen Flüssigkeit.

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

Etwas Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Das gebildete Jodmethylat wurde abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen, in Wasser gelöst und mit Chlorsilber entjodet.

Der Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase wurde Goldchloridlösung zugesetzt. Das Golddoppelsalz fiel sofort in groben Flocken aus; es wurde abgesaugt, gut gewaschen und getrocknet.

0·3462 g vakuumtrockene Substanz geben 0·1376 g Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$
Au	39·75	39·82

Das Platindoppelsalz mußte durch Abdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure zur Ausscheidung gebracht werden. Es kristallisiert im tetragonalen System. Beobachtet wurden Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden. Das Platinat sintert bei 154° und schmilzt bei 155 bis 156° unter Zersetzung.

0·3348 g Substanz gaben beim Glühen 0·0907 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_{22}NCl]_2 + PtCl_4$
Pt.....	27·09	27·05

Darstellung des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} aus dem Jodmethylate der ungesättigten Base $C_9H_{19}N$.

12 g der ungesättigten Base wurden mit 35 g Jodmethyl versetzt und, nachdem durch Kühlung die erste lebhaftere Einwirkung gemäßigt war, durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Jodmethylat wurde dann abgesaugt, mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen und nach dem

Verjagen des Äthers in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wurde dann mit Silberoxyd entjodet und dann das gebildete Jodsilber und überschüssige Silberoxyd abgesaugt und gut ausgewaschen. Das Filtrat, das die Ammoniumbase gelöst enthielt, wurde überdestilliert. Gleich die ersten übergehenden Anteile reagierten alkalisch, bestanden aber fast ausschließlich aus Wasser. Allmählich nahm die alkalische Reaktion im Destillat an Stärke zu und, als die ersten Öltröpfchen übergingen, wurden die Vorlagen gewechselt. Ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer zeigte 104° . Der Kolbeninhalt wurde vollständig übergetrieben; hierbei trat unter lebhaftem Schäumen Zersetzung ein. Die Temperatur erreichte gegen Ende der Reaktion 107° .

Im Destillat hatten sich zwei Schichten gebildet, die im Scheidetrichter gesondert wurden. Der Kohlenwasserstoff wurde mit einer hinreichenden Menge stark verdünnter Salzsäure geschüttelt, um das gelöste Dimethyläthylamin zu entfernen, dann mit geglühter Pottasche getrocknet und ausfraktioniert. Das gesamte Produkt ging zwischen 74 und 75° über.

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ligroinartigem Geruche. Er ist in Wasser fast unlöslich. In Alkohol sowie in Äther ist er leicht löslich. Er fluoresziert bläulich und verfärbt sich mit der Zeit an der Luft.

$0\cdot1225$ g Substanz lieferten $0\cdot1367$ g H_2O und $0\cdot3931$ CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
C	87·52	87·70
H	12·40	12·30

Addition von Brom an den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} .

$0\cdot3433$ g Kohlenwasserstoff wurden in ungefähr 50 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer gestellten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung titriert.

Nach Zusatz einiger Tropfen Bromlösung erfolgte geringe Abspaltung von Bromwasserstoff.

Im ganzen wurden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{19}Br_2$
Br	0·6630 g	0·6687 g

Eine weitere Bromaddition erfolgt auch bei Zimmertemperatur sehr langsam. 0·3433 g Substanz hatten nach $1\frac{1}{2}$ Stunden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br	0·7308 g	0·6687 g

Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} mittels Kaliumpermanganat.

10 g kristallisierte Soda wurden in ungefähr $1\frac{1}{2}$ l destillierten Wassers gelöst und dieser gut eingekühlten Lösung 2 g Kohlenwasserstoff zugefügt. Unter kräftigem Schütteln wurde dann eine zirka $\frac{1}{5}$ normale Kaliumpermanganatlösung solange zufließen gelassen, als noch rasche Entfärbung eintrat. Das Gemenge wurde dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die ersten übergewandenen Anteile zeigten intensiven Acetongeruch; es konnte darin mit Nitroprussidnatrium und durch die Lieben'sche Jodoformreaktion Aceton deutlich nachgewiesen werden.

Der Destillationsrückstand wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingengt. Ein Teil dieser Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumchlorid versetzt. Eine Fällung von Calciumoxalat trat jedoch nicht ein.

Der Rest der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert.

Das Destillat war eine farblose, sauer reagierende Flüssigkeit von stechendem Geruche der niederen Fettsäuren. Aus

dem Destillationsrückstand konnte durch Extrahieren mit Äther keine fixe Säure isoliert werden.

Ein Teil des sauer reagierenden Destillates wurde mit Quecksilberchloridlösung auf Ameisensäure geprüft. Es erfolgte schon in der Kälte reichliche Kalomelausscheidung, die sich beim Kochen noch vermehrte. Beim Kochen mit Silberoxyd schied sich an den Gefäßwänden ein Spiegel von metallischem Silber ab.

Der Rest des Destillates wurde am Rückflußkühler mit Silberoxyd bis zur Neutralreaktion erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in feinen weißen Nadeln aus.

0·3431 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·2213 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·51	64·64

Es lag also reines essigsäures Silber vor.

Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} .

25 g Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·4 wurden mit 75 g Wasser verdünnt und in diese verdünnte Lösung 1 g Kohlenwasserstoff eingetragen. Dann wurde das Gemisch am Rückflußkühler durch 2 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei löste sich der Kohlenwasserstoff allmählich in der wässrigen Lösung auf. Hierauf wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingengt, dann mit Essigsäure angesäuert und Calciumchloridlösung zugesetzt. Es erfolgte sofort Trübung und Ausscheidung eines Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Unter dem Mikroskope zeigte er die charakteristischen Formen des Calciumoxalates,

in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, entfärbte er Permanganat.

Reindarstellung und Eigenschaften des Dimethyläthylamins.

Die von Kohlenwasserstoff getrennte, alkalisch reagierende Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das sich in weißen langen Nadeln ausscheidende Chlorhydrat war sehr hygroskopisch, nach kurzem Stehen an der Luft war es völlig zerflossen. Seine wässrige Lösung wurde mit Kali zerlegt und abdestilliert. Das Destillat wurde mit festem Kali getrocknet und dann rektifiziert. Der Siedepunkt war $37 \cdot 5^\circ$ (Faden des Thermometers ganz im Dampf).

Das Golddoppelsalz schied sich auf Zusatz von Goldchloridlösung sofort feinkörnig aus. Es wurde aus warmem Wasser umkristallisiert. Beim Erhitzen färbt es sich orangerot, sintert bei 207° und schmilzt zwischen 208 bis 209° ; bei 214° beginnt die Schmelze Blasen zu werfen und sich dunkel zu färben, bei 221° tritt dann Zersetzung ein.

0·2656 g Substanz gaben 0·1267 g metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_4H_{11}NHCl] + AuCl_3$
Au	47·70	47·73

Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; es mußte daher durch Einengen im Vakuum über Schwefelsäure zur Ausscheidung gebracht werden. Es bildeten sich große, plattenförmige Kristalle des hexagonalen Systems. Auf Zusatz von Alkohol erfolgte aus konzentrierter wässriger Lösung eine pulverige Fällung. Unter dem Mikroskope wurden längliche hexagonale Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden beobachtet.

Das aus wässriger Lösung gewonnene Platinat zersetzte sich zwischen 213 und 214° .

Das durch Alkohol gefällte Platinat zersetzte sich bei 215° .

0·2000 g Platinat gaben 0·0697 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NHCl}]_2 + \text{PtCl}_4$
Pt.....	34·85	34·87

Das Pikrat wurde mit kalt gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung hergestellt. Beim Abdunsten scheidet es sich in nadelförmigen Kristallen aus. Es schmilzt bei 193 bis 194°.

Darstellung und Eigenschaften des Methyläthyl-diacetonalkamins.

20 g Methyl-diacetonalkamin wurden mit der äquivalenten Menge Jodäthyl (23·6 g) zusammengebracht und durch 10 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dieser Zeit reagierte das Gemenge nur schwach alkalisch, auch war fast alles Jodäthyl verbraucht. Der Kristallkuchen der jodwasserstoffsäuren Reaktionsprodukte wurde mit wässriger 50%iger Kalilösung übergossen, wodurch sich die Aminoalkohole als ölige, stark braun verfärbte Schicht abschieden. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Aminoalkohole in der ätherischen Lösung mit Kali getrocknet und nach Verjagen des Äthers ausfraktioniert. Erst nach mehrmaligem Ausfraktionieren erhielten wir das Methyläthyl-diacetonalkamin als schwach gelb verfärbte, bei 197 bis 199° (unkorr.) siedende Flüssigkeit.

Bei späteren Versuchen lösten wir zunächst den Kristallkuchen der jodwasserstoffsäuren Reaktionsprodukte in wenig Wasser auf, dem etwas Salzsäure beigelegt war. Dann wurde durch Ausschütten mit Äther vom unveränderten Jodäthyl und den Verharzungsprodukten befreit. Die wässrige Lösung wurde mit überschüssigem Kali versetzt, wodurch sich der Aminoalkohol als schwach rotbraun gefärbte Schicht ausschied. Durch Ausschütteln mit Äther wurde von der wässrigen Lauge gesondert, worauf die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Nach Abdestillieren des Äthers

wurde rektifiziert. Das Produkt war fast ausschließlich Methyläthyldiacetonalkamin. Es zeigte gleich beim ersten Fraktionieren den Siedepunkt 197 bis 198° (unkorr.). Aus 95 g Methyläthyldiacetonalkamin wurden 108 g Methyläthyldiacetonalkamin erhalten, d. i. 89% der berechneten Menge.

Das Methyläthyldiacetonalkamin ist eine farblose Flüssigkeit von aminartigem Geruch; es ist in kaltem Wasser nicht sonderlich löslich, leicht löslich in Alkohol, desgleichen in Äther.

- I. 0·1968 g Substanz gaben 0·4881 g CO₂ und 0·2292 g H₂O.
 II. 0·1931 g Substanz gaben 0·4811 g CO₂ und 0·2314 g H₂O.
 III. 0·2394 g Substanz gaben 0·5925 g CO₂ und 0·2859 g H₂O.
 IV. 0·3100 g Substanz gaben 25 cm³ feuchten Stickstoffs bei 24° und 746·3 mm Druck.
 V. 0·1722 g Substanz gaben 13·8 cm³ feuchten Stickstoffs bei 25° und 750 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₉ H ₂₁ NO
C	67·64	67·95	67·50	67·82
H	12·95	13·32	13·27	13·32
N	8·87	8·80		8·82

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration:

- I. 0·5872 g Substanz verbrauchten 18·15 cm³ 1/5 normale Salzsäure (F = 1·049). (Indikator Methylorange.)
 II. 0·4376 g Substanz verbrauchten 13·2 cm³ 1/5 normale Salzsäure (F = 1·049).

Molekulargewicht	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₉ H ₂₁ NO
	155·6	157·6	159·25

Salzsaures Methyläthyldiacetonalkamin wurde in wässriger Lösung mit Platinchloridlösung versetzt. Das Doppelsalz fiel darauf sofort körnig aus. Es wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, abgesaugt, mit kaltem Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, gewaschen und dann in Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die

Kristalle, die gut ausgebildet waren, gehörten dem tesseralen System an. Unter dem Mikroskope wurden beobachtet: Oktaeder, Oktaeder mit durch Würfelflächen abgestumpften Ecken, Oktaeder mit durch Oktaederflächen abgestumpften Kanten, Oktaeder, bei denen sowohl Kanten als auch Ecken abgestumpft waren, und Rhombendodekaeder; Würfel wurden nicht beobachtet.

I. 0·2486 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·06655 *g* Platin.

II. 0·3017 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·0807 *g* Platin.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$[C_9H_{21}NO \cdot HCl]_2 + PtCl_4$
Pt.....	26·76 26·76	26·76

Das Golddoppelsalz fiel pulverig aus, zersetzte sich aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das Pikrat schied sich aus wässriger Lösung ölig aus.

Addition von Jodmethyl an das Methyläthylodiacetonalkamin.

Etwas Methyläthylodiacetonalkamin wurde mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und durch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei schied sich das Jodmethylat in weißen nadelförmigen Kristallen aus. Der Kristallbrei wurde durch Waschen mit Äther vom überschüssig zugeetzten Jodmethyl befreit.

Das Jodmethylat wurde in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberchlorid entjodet. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats der Ammoniumbase wurde mit Platinchloridlösung versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Ausfallen des Platindoppelsalzes abgedunstet. Die Kristalle wurden zerrieben und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·5423 *g* Substanz gaben 0·1377 *g* metallisches Platin.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
		$[C_{10}H_{24}NOCl]_2 + PtCl_4$
25·77		25·76

Auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase fiel das Golddoppelsalz in hellgelben Flocken aus; es wurde aus heißem Wasser umkristallisiert und fiel daraus als feines Pulver aus, das sich aber bald wieder zu Flocken zusammenballte. Es sintert bei 86° und schmilzt bei 90° .

0·1637 g Substanz gaben 0·0629 g metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{24}NOCl + AuCl_3$
Au	38·42	38·42

Benzoylderivat des Methyläthyldiacetonalkamins.

15 g Methyläthyldiacetonalkamin wurden vorsichtig mit 25 g Benzoylchlorid versetzt. Nach Ablauf der lebhaften Reaktion erstarrte das Gemisch zu langen weißen Kristallnadeln. Dieselben waren vermutlich das Chlorhydrat des Benzoylproduktes. Dazu wurden 200 g 10% wässriger Natriumhydroxyd-lösung zugesetzt und bis zum Verschwinden des Geruches des Benzoylchlorids geschüttelt. Das Reaktionsprodukt schied sich nun als gelbes Öl ab; es wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde unter vermindertem Druck ausfraktioniert. Das Benzoylprodukt zeigte bei einem Druck von 15 mm einen Siedepunkt von 177° .

Es ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Das völlig trockene reine Benzoylprodukt gibt weder alkalische noch saure Reaktion; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bläut es Lackmuspapier augenblicklich. Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol sowie in Äther. Mit verdünnter Salzsäure gibt es ein wasserlösliches Chlorhydrat.

0·1883 g Substanz gaben 0·1576 g H₂O und 0·5068 g CO₂

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₂₄ NO ₂
C	73·41	73·20
H	9·30	9·25

Darstellung der ungesättigten Base C₉H₁₉N aus dem Methyläthyldiacetonalkamin.

20 g Methyläthyldiacetonalkamin wurden in das gleiche Volum gut eingekühlter, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen; die Temperatur wurde dabei stets unter 0° gehalten. Nach erfolgtem Eintragen wurden noch weitere 4 Volumina Bromwasserstoffsäure zugefügt und das Gemenge durch 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die ursprüngliche hellgelbe Mischung hatte dabei eine rotbraune Farbe angenommen. Der Röhreninhalt wurde dann auf dem Wasserbade bis zur sirupartigen Konsistenz eingedampft, hierauf mit 200 g wässriger 33prozentiger Kalilösung unter Eiskühlung versetzt und aus einem Kupferkolben schnell abdestilliert. Das halogenfreie Destillat, das aus zwei Schichten bestand, wurde mit festem Kaliumhydroxyd versetzt, die Schichten im Scheidetrichter gesondert und das Amin mit festem Kali getrocknet. Beim Ausfraktionieren ergab sich ein Vorlauf von 110 bis 150°, die Hauptmenge von 150 bis 160° und ein geringer Nachlauf von 180 bis 200°, bestehend aus Methyläthyldiacetonalkamin. Bei nochmaligem Fraktionieren ging die ungesättigte Base bei 154 bis 156° über (unkorr.).

Sie ist eine farblose Flüssigkeit vom typischen Geruche der ungesättigten Amine. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht löslich in Alkohol sowie in Äther.

0·1732 g Substanz gaben 0·4351 g CO₂ und 0·2104 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₉ N
C	76·40	76·48
H	13·49	13·59

Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer:

0·0697 g Substanz gaben, im Anilindampf vergast, 12·5 cm³ Luft von 20·5° bei einem Druck von 734·5 mm.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₉ N
Molekulargewicht.	144	141·23

Die ungesättigte Base wurde in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid versetzt und dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Ausfallen des Doppelsalzes eingengt. Das Platinat schied sich in schön ausgebildeten Prismen des tetragonalen Systems aus. Die Mehrzahl der Prismen hatte an den Grundflächen Pyramiden aufgesetzt. Der Schmelzpunkt ist 157 bis 158°; bei 163° tritt unter Aufschäumen Zersetzung ein.

0·3234 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·0910 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für [C ₉ H ₁₉ N·HCl] ₂ +PtCl ₄
Pt	28·14	28·15

Das Golddoppelsalz fiel anfangs als feines hellgelbes Pulver aus, vereinigte sich aber dann zu Tröpfchen und bildete schließlich ein rotgelbes sirupöses Öl, das sich allmählich unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzte.

Das pikrinsaure Salz fiel aus wässriger Lösung in Flocken aus. Beim Erhitzen schmolz es unter Wasser und bildete dann beim Erkalten Knollen von kristallinischer Struktur. Aus heißem Wasser umkristallisiert, fällt es in Körnern aus, die aus Konglomeraten mikroskopisch kleiner Kriställchen bestanden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus warmem Wasser zeigte es den Schmelzpunkt 83 bis 85°.

Aus alkoholischer Lösung kristallisierte das Pikrat in langen gelben Nadeln aus. Diese zeigten den Schmelzpunkt 72°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus warmem Wasser schmolzen sie bei 83°.

0·2210 g Substanz gaben 0·3927 g CO₂ und 0·1160 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₇
C	48·45	48·60
H	5·83	6·00

Das Oxalat der Base versuchten wir sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung darzustellen. Das Salz ist jedoch in diesen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß es unmöglich war, auch aus den konzentriertesten Lösungen eine Fällung zu erhalten. In einer Kältemischung erstarren die Lösungen zu glasartigen, harten Massen.

Das Pikrolonat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt. Beim Erkalten fiel es aus seiner heiß gesättigten Lösung als gelbes, feines Pulver aus; es wurde abgesaugt, mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen, auf Tonplatten abgepreßt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es sintert bei 127° und schmilzt bei 132 bis 133°.

Addition von Jodmethyl an die ungesättigte Base C₉H₁₉N.

Die Base C₉H₁₉N wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl versetzt und durch Kühlung die Einwirkung gemäßig. Das Jodmethylat, das sich in weißen Kristallen ausschied, wurde vom überschüssig zugesetzten Jodmethyl abgesaugt und mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das Jodmethylat in Wasser gelöst und mit Silberchlorid entjodet.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Das Golddoppelsalz schied sich sofort in groben gelben Flocken aus. Es wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Beim Umkristallisieren aus kochendem Wasser tritt Zersetzung ein.

0·6350 g vakuumtrockenes, gefälltes Doppelsalz geben 0·2542 g Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₂₂ NCl + AuCl ₃
Au.....	40·03	39·82

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates der Ammoniumbase erfolgte zunächst keine Fällung. Es mußte daher im Vakuum über Schwefelsäure bis zum Ausfallen des Doppelsalzes eingeengt werden. Dieses schied sich in gedrunghenen tetragonalen Prismen aus. Es sintert bei 156° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 157° .

0·5809 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·1572 g Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_{22}NCl]_2 + PtCl_4$
Pt	27·06	27·05

Darstellung des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} aus der ungesättigten Base $C_9H_{19}N$.

15 g ungesättigte Base wurden mit 45 g Jodmethyl (d. i. die dreifache theoretische Menge) vorsichtig in einem gut schließenden Pulverglas versetzt und durch Eiskühlung die ziemlich lebhaftere Reaktion gemäßigt. Es schied sich sofort ein rein weißer Niederschlag des Jodmethylates aus. Nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet und es wurde das Gemenge nun bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 12stündigem Stehen wurde das Additionsprodukt vom überschüssig zugesetzten Jodmethyl abgesaugt und mit absolutem, superoxydfreiem Äther gewaschen. Das Jodmethylat ist sehr hygroskopisch und zerfließt beim Stehen an der Luft. Es wurde nach dem Abdunsten des Äthers in wenig Wasser gelöst und mit Silberoxyd entjodet. Das entstandene Jodsilber und überschüssig zugesetzte Silberoxyd wurden abgesaugt und gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck (14 mm) auf ungefähr 100 cm^3 eingeengt. Das überdestillierende Wasser zeigte dabei eine nur schwache alkalische Reaktion.

Nachdem genügend eingeengt worden war, wurde unter Atmosphärendruck weiter destilliert. Das Destillat reagierte nunmehr stark alkalisch und hatte den charakteristischen

Amingeruch. Es schied sich in zwei Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die spezifisch leichtere wurde nun mit stark verdünnter Salzsäure gut gewaschen, dann mit geblühter Pottasche getrocknet und rektifiziert. Die Gesamtmenge ging sofort zwischen $74\cdot5$ und 75° über.

Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ligroinartigem Geruche; er besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen und fluoresziert bläulich. An der Luft verfärbt er sich mit der Zeit bräunlich und verliert dabei seine leichte Beweglichkeit. In Wasser ist der Kohlenwasserstoff fast unlöslich, in Alkohol sowie in Äther ist er leicht löslich.

Die Ausbeute betrug 54% der berechneten Menge.

$0\cdot1486$ g Substanz gaben $0\cdot4755$ g CO_2 und $0\cdot1634$ g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
C	87·28	87·70
H	12·22	12·30

Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer:

$0\cdot0560$ g Substanz gaben, im Anilindampf vergast, $17\cdot2\text{cm}^3$ Luft von $20\cdot5^\circ$ bei einem Druck von $734\cdot5\text{mm}$.

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
Molekulargewicht	82	82·10

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} .

$0\cdot3134$ g Kohlenwasserstoff wurden in ungefähr 50 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dann unter Eiskühlung mit einer gestellten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Gleich nach Zusatz der ersten Tropfen erfolgte geringe Abspaltung von Bromwasserstoffgas.

Im ganzen wurden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br	0·6512 g	0·6104 g

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} mittels Kaliumpermanganat.

In einer geräumigen, gut schließenden Stöpselflasche wurden 12 g kristallisierte Soda in 1 l destillierten Wassers gelöst. Diese Lösung wurde gut eingekühlt und ihr dann 2 g Kohlenwasserstoff zugefügt. Unter Wasserkühlung wurden dann ungefähr 100 cm^3 einer ungefähr $\frac{1}{5}$ normalen Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen, so daß gerade noch Entfärbung eintrat.

Das Gemenge wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten übergehenden Anteile hatten intensiven Acetongeruch. Es wurde darin Aceton mit Nitroprussidnatrium sowie mittels der Lieben'schen Jodoformreaktion nachgewiesen.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunstein abgessaugt und auf dem Wasserbade eingedampft. Ein Teil der konzentrierten Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumchloridlösung versetzt; eine Calciumoxalatfällung trat jedoch nicht ein.

Der Rest der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert.

Ein Teil des die flüchtigen Säuren enthaltenden Destillates wurde mit Bariumcarbonat am Rückflußkühler erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde auf Ameisensäure geprüft. Beim Kochen dieser Lösung mit Quecksilberchloridlösung erfolgte eine Fällung von Kalomel.

Ein anderer Teil der flüchtigen Säuren wurde mit Silberoxyd bis zur Neutralreaktion gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich Silberacetat in den charakteristischen Kristallnadeln aus. Es wurde umkristallisiert und getrocknet.

0·1862 g vakuumtrockenes Silbersalz gaben 0·1204 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2 Ag$
Ag	64·66	64·64

Aus dem Destillationsrückstand konnte durch Extraktion mit Äther eine fixe Säure nicht isoliert werden.

Bei einer Wiederholung der Oxydation mit geringeren Mengen Permanganats gelang es mir, auch Oxalsäure nachzuweisen. Mit Calciumchlorid wurde eine Fällung erhalten; dieselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und in Schwefelsäure gelöst. Die schwefelsaure Lösung entfärbte Permanganat.

Einwirkung von Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff.

2 g Kohlenwasserstoff wurden mit einer Lösung von 25 g Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1·4 in 75 g Wasser am Rückflußkühler durch mehrere Stunden gekocht; dabei löste sich der Kohlenwasserstoff allmählich in der wässrigen Lösung auf. Nun wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und aus der neutralen Flüssigkeit einige Kubikzentimeter überdestilliert. Im Destillate konnte Aceton nachgewiesen werden.

Die neutralisierte Lösung wurde dann auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum eingengt und mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von Calciumchlorid erfolgte Trübung und Ausscheidung eines Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert und gut gewaschen; unter dem Mikroskope zeigte er die Kristallformen des Calciumoxalates, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, entfärbte er Permanganat.

Identifizierung des Dimethyläthylamins.

Der alkalisch reagierende Bestandteil des Destillates, das bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs erhalten wurde, wurde mit verdünnter Salzsäure eingedampft, das gebildete Chlorhydrat des Dimethyläthylamins mit Kalilösung zerlegt und

das Amin abdestilliert. Nach dem Trocknen mit Kali würde das Amin rektifiziert. Es zeigte den Siedepunkt 37 bis 38°.

Sein Golddoppelsalz wurde aus warmem Wasser umkristallisiert. Beim Erhitzen färbte es sich orangerot, sintert bei 207° und schmolz bei 208°. Bei 214° begann die Schmelze Blasen zu werfen und zersetzte sich bei 222° unter starkem Aufschäumen.

0·2000 g Substanz gaben 0·0955 g metallisches Gold.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_4H_{11}NHCl] + AuCl_3$
Au	47·75	47·73

Das Dimethyläthylamin, das hier erhalten wurde, war also mit dem beim Abbau des *N*-Äthyl- α - γ -trimethyltrimethylenimins gewonnenen identisch.

Identitätsnachweis der Base $C_9H_{19}N$ aus dem *N*-Äthyl- α , γ , γ -trimethyltrimethylenimin und der Base $C_9H_{19}N$ aus dem Methyläthyldiacetonalkamin.

Die aus dem *N*-Äthyl- α , γ , γ -trimethyltrimethylenimin gewonnene Base (*a*) siedet bei 154 bis 156°

Die aus dem Methyläthyldiacetonalkamin gewonnene Base (*b*) siedet bei 154 bis 156°

Das Golddoppelsalz der Base (*a*) ist ölig und zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das Golddoppelsalz der Base (*b*) ist ölig und zersetzt sich unter Abscheidung von metallischem Gold.

Das Platinat der Base (*a*) kristallisiert in tetragonalen Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden.

Das Platinat der Base (*b*) kristallisiert in tetragonalen Prismen mit an den Grundflächen aufgesetzten Pyramiden.

Das Platinat (*a*) schmilzt bei 159° und zersetzt sich bei 163°.

Das Platinat (*b*) schmilzt bei 157 bis 158° und zersetzt sich bei 163°.

Der Mischschmelzpunkt ist 157 bis 159°; Zersetzung erfolgt bei 163°.

Das Pikrat der Base (*a*) schmilzt bei 85 $\frac{1}{2}$ bis 86 $\frac{1}{2}$ °

Das Pikrat der Base (*b*) schmilzt bei 83 bis 84°

Der Mischschmelzpunkt beider ist 82 bis 84°

Das Pikrolonat der Base (*a*) schmilzt bei 137°

Das Pikrolonat der Base (*b*) schmilzt bei 132 bis 133°

Der Mischschmelzpunkt beider ist 132 bis 134°

Das Oxalat der Base (*a*) ist in Wasser, Alkohol und Äther überaus löslich; konzentrierte Lösungen erstarren beim Erkalten zu glasartigen, durchsichtigen Massen.

Das Oxalat der Base (*b*) zeigt genau dasselbe Verhalten.

Das Platindoppelsalz des Jodmethylates der ungesättigten Base (*a*) kristallisiert im tetragonalen System.

Das Platindoppelsalz des Jodmethylates der Base (*b*) kristallisiert im tetragonalen System.

Das Platinat (*a*) zersetzt sich bei 156°

Das Platinat (*b*) zersetzt sich bei 157°

Ein fein verriebenes Gemenge beider Platinate zersetzt sich bei 155°

