

Über Derivate des Diacetonalkamins

(VII. Mitteilung)

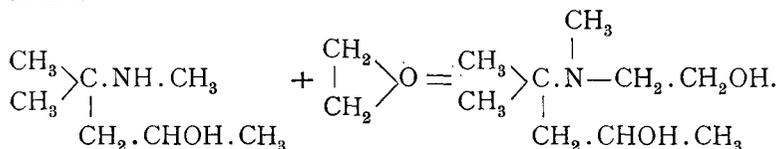
von

Moritz Kohn und **Karl Schlegl**.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

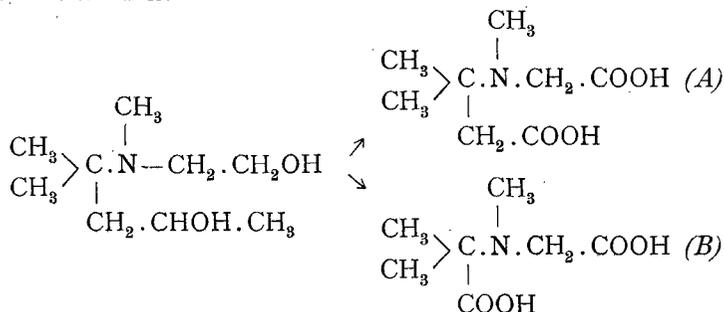
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Der eine von uns berichtete in den Monatsheften für Chemie,¹ daß das Methyl-diacetonalkamin mit Äthylenoxyd ein basisches ε -Glykol, das Äthanolmethyl-diacetonalkamin liefert:



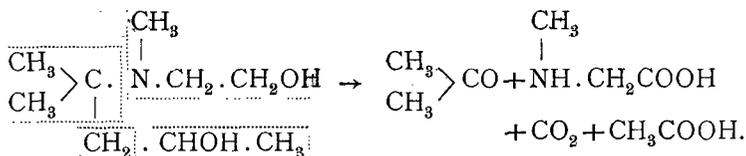
Wir haben zunächst die Richtigkeit dieser Auffassung durch Darstellung eines Diacetates dargetan.

Ferner haben wir die Oxydation des Glykols durchgeführt; hiebei konnte die Bildung einer N-haltigen Dicarbonsäure erwartet werden:



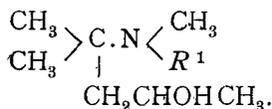
¹ 1905, p. 473.

Unsere Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß unter Sprengung des Moleküls Sarcosin, Aceton, Essigsäure und Kohlensäure entstehen:



Es werden ferner in dieser Abhandlung eine Anzahl tertiärer, aus dem Methylacetonalkamin bei der Alkylierung entstehender Aminoalkohole beschrieben.

Bei der Einwirkung von Allyljodid wurde das Methylallyldiacetonalkamin, bei der Einwirkung von Propyljodid das Methylpropyldiacetonalkamin, bei der Einwirkung von Benzylchlorid das Methylbenzyldiacetonalkamin erhalten:



Der tertiäre Charakter dieser Aminoalkohole wurde durch ihr Verhalten gegen Jodmethyl nachgewiesen.

Es wird auch eine verbesserte Methode zur Darstellung des Dimethyldiacetonalkamins beschrieben, das der eine von uns durch Reduktion der bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Mesityloxyd entstehenden Ketonbase, des Dimethyldiacetonamins, in schlechter Ausbeute erhalten hatte.²

Es erschien uns nämlich wahrscheinlich, daß diese schlechte Ausbeute durch den Zerfall des Dimethyldiacetonamins in Dimethylamin und Mesityloxyd begründet sei. Wir haben daher, von der Erwägung ausgehend, daß durch Arbeiten bei tiefer Temperatur diese Dissoziation der Ketonbase bedeutend verringert werden könne, bei niedriger Temperatur

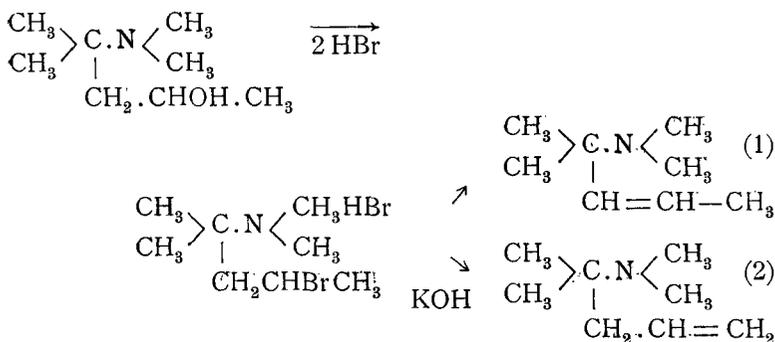
¹ R = Allyl, Propyl oder Benzyl.

² M. Kohn, Monatshefte für Chemie 25, 139 bis 141 (1904).

operiert. In der Tat ist es uns gelungen, auf diese Weise eine bedeutende Verbesserung der Darstellungsmethode dieses Aminoalkohols zu erzielen.

Das Dimethyldiacetonalkamin lieferte, mit Jodäthyl im Einschmelzrohre erhitzt, ein Jodäthylat, das sich identisch erwies mit dem von Kohn und Morgenstern dargestellten Jodmethylat des Methyläthyldiacetonalkamins.¹

Unter dem Einflusse von Bromwasserstoff entstand aus dem Aminoalkohol $C_8H_{19}NO$ das Bromhydrat des 4-Brom-2-dimethylamino-2-methylpentans, das allerdings in verunreinigter Form vorlag, aber tatsächlich das erwartete Produkt darstellte, da sich hieraus durch Behandlung mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine bromfreie, einsäurige, tertiäre Base von ungesättigtem Charakter $C_8H_{17}N$, ein Isomeres einer von M. Kohn² auf anderem Wege erhaltenen ungesättigten Base, gewinnen ließ:



Aus dieser ungesättigten Base wurde durch Addition von Jodmethyl und trockene Destillation des entsprechenden Ammoniumhydroxyds neben Trimethylamin ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhalten, identisch mit dem von M. Kohn³ bei der erschöpfenden Methylierung des *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethyliminis, sowie von Kohn und Morgenstern⁴ bei der

¹ Kohn und Morgenstern, VI. Mitteilung.

² Annalen, 351, 146.

³ Annalen, 351, 146 u. f.

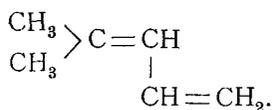
⁴ VI. Mitteilung und VIII. Mitteilung.

erschöpfenden Methylierung des *N*-Äthyl- α , γ , γ -Trimethyltrimethylenimins und schließlich aus dem Methyläthyldiacetonalkamin erhaltenen Produkte.

Es geht dies nicht nur aus seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch aus dem Verhalten gegen Brom wie auch bei der Oxydation deutlich hervor.

Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganats wurden, ebenso wie in den erwähnten Fällen, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton sowie geringe Mengen von Oxalsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure erheblichere Mengen von Oxalsäure erhalten.

Die Bildung dieser Oxydationsprodukte läßt sich wohl am einfachsten erklären, wenn man das erwähnte Hexin als 4-Methyl-1, 3-Pentadien auffaßt:



Unter Zugrundelegung dieser Annahme für den Kohlenwasserstoff läßt sich für die ungesättigte Base, aus der er gewonnen werden kann, wohl nur die Formel (2) in Betracht ziehen.

Acetylierung des Äthanolmethyldiacetonalkamins.

5 g Substanz wurden mit dem zweifachen Überschuß an frisch destilliertem Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben am Rückflußkühler zusammengebracht. Das Gemisch erwärmte sich selbst bis zum Sieden. Unter vermindertem Drucke wurde sodann das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert, das reine Diacetat ging bei 159° unter einem Drucke von 15 mm, bei 160° unter einem Drucke von 17 mm über. Es ist geruchlos, farblos, schwerer als Wasser, schwach basisch, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Salzsäure. Um nachzuweisen, daß wirklich das Diacetat vorliegt, haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn für ausreichend erachtet und es ergab dieselbe folgendes Resultat:

0·0382 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 157 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{19}N(OCOCH_3)_2$
M	257·9	259·29

Oxydation des Äthanolmethyldiacetonalkamins.

15 g Substanz und ein Gemisch von 21 g Chromtrioxyd (d. i. etwa die für 40 berechnete Menge), 22 g konzentrierter Schwefelsäure und 88 cm^3 Wasser wurden zusammengegossen. Sofort trat kräftige Erwärmung auf, die sich immer mehr steigerte und schließlich den Kolbeninhalt zum Sieden erhitzte. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hatte, was nach einer Stunde der Fall war. Bei der Oxydation entweicht Kohlendioxyd.

Die gebildeten flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf abgeblasen.

Aus dem Destillationsrückstande wurde durch überschüssiges Baryumhydroxyd das Chromoxyd und die Schwefelsäure ausgefällt, hierauf filtriert und im Filtrat das überschüssige Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat niedergeschlagen. Das Filtrat enthielt nun das Baryumsalz der entstandenen Aminosäure. Es wurde auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingengt und die Aminosäure durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus ihrem Baryumsalz in Freiheit gesetzt. Durch Digestion dieser Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, das nach den Angaben von Heintz¹ aus Kupfersulfat und Barythydrat dargestellt worden war, auf dem Wasserbad und darauffolgendes Kochen wurde nach der Filtration eine tiefblaue Lösung erhalten. Aus der eingengten Flüssigkeit schieden sich im Vakuum über Schwefelsäure rhombische Prismen von dunkelblauer Farbe und deutlich ausgeprägter Form aus. Die Kristalle, durch Lösen in Wasser und neuerliche Abscheidung gereinigt, wurden gepulvert und bei 135° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹ Annalen, 198, 49.

Die Analyse ergab:

0·4123 g Substanz lieferten 0·1331 g CuO, d. i. 0·1063 g Cu.
 0·2312 g Substanz lieferten 0·0744 g CuO, d. i. 0·0594 g Cu.
 0·2764 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3068 g Kohlensäure und
 0·1212 g Wasser.

In 100 Teilen:		Berechnet für		
	Gefunden	Sarcosin, C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Cu	Säure B, C ₇ H ₁₁ NO ₄ Cu	Säure A ¹ C ₈ H ₁₃ NO ₄ Cu
C	30·27	30·03	35·48	38·28
H	4·88	5·05	4·69	5·24
Cu	25·78 und 25·71	26·52	26·87	25·36

Die erhaltenen Zahlen stimmen annähernd für das Kupfersalz des Sarcosins.

Das Kupfersalz einer anderen Darstellung gab:

0·2821 g Substanz lieferten 0·0925 g CuO.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ Cu
Cu	26·20	26·52

Das Destillat, welches die flüchtige Säure enthielt, wurde mit Baryumcarbonat versetzt, eingengt, die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure abdestilliert und durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz überführt.

0·2483 g vakuumtrockene Substanz lieferten beim Glühen 0·1602 g Ag.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für CH ₃ COOAg
Ag	64·52	64·64

Methylallyldiacetonalkamin.

10 g frisch destillierten Methylldiacetonalkamins wurden mit 12·5 g (d. i. der äquivalenten Menge) frisch destillierten Allyljodids in einem Rundkolben am Rückflußkühler zusammengebracht. Beim Schütteln trat Mischung unter lebhafter

¹ Siehe Einleitung.

Erwärmung ein. Schließlich wurde zur Vollendung der Reaktion noch eine Stunde im Ölbad zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer weißen Masse, die in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und zur Entfernung des unangegriffenen Allyljodids ausgeäthert wurde. Das beim Eintragen von festem Ätzkali abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und über festem Kali getrocknet. Die Fraktionierung lieferte ein bei 212 bis 215° (unkorr.) siedendes Öl, das jenen charakteristischen lauchartigen Geruch besitzt, den die Allylgruppe als Substituent chemischer Verbindungen verleiht.

Das Methylallyldiacetonalkamin reagiert alkalisch, ist farblos, in Wasser unlöslich, löslich aber in Alkohol und Äther.

I. 0·2085 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5322 g Kohlensäure und 0·2294 g Wasser.

II. 0·1995 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5086 g Kohlensäure und 0·2188 g Wasser.

In 100. Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{21}NO$
C	69·61	69·53	70·07
H	12·23	12·19	12·38

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0519 g Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 331·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

<i>M</i>	Gefunden	Berechnet für
	$C_{10}H_{21}NO$	$C_{10}H_{21}NO$
	165·9	171·25

Beim Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Substanz fiel das Aurichlorat als gelber wolkiger Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit in ein Öl verwandelte.

Nach dem Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung schieden sich gleich körnige, orangefarbene Kriställchen aus.

0·3653 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0952 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₁ NO·HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	26·06	25·90

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 191·5° unter Schwarzfärbung und Aufblähen.

Addition von Jodmethyl an die Base C₁₀H₂₁NO.

2 g Base wurden mit einem Überschuß von Jodmethyl über Nacht stehen gelassen. Hierbei war das Reaktionsgemisch zu einer weißen Masse erstarrt, die zur Entfernung des unverändert gebliebenen Jodmethyls mit Äther ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlormethylat übergeführt wurde. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde mit Goldchloridlösung versetzt, worauf eine lichtgelbe, voluminöse Fällung entstand, die aber bald in ein Öl überging.

Der andere Teil schied nach dem Zusatz von Platinchloridlösung erst beim Einengen im Vakuum über Schwefelsäure kleine Kristalle aus.

0·4321 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·1083 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₁ NO·CH ₃ Cl) ₂ PtCl ₄
Pt	25·06	24·97

Methylpropyldiacetonalkamin.

21 g frisch destilliertes Methylproyldiacetonalkamin wurden mit 25 g (d. i. der äquivalenten Menge) frisch destillierten Propyljodids im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Temperatur des Bades war 110°. Nach etwa 5 Minuten trat Trübung ein und das entstandene Produkt sott erst, als die Temperatur des Bades 160° war. Nach einstündigem Kochen

war das Gemisch vollständig homogen und nahm beim Abkühlen sirupöse Konsistenz an. Es wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und vom unangegriffenen Propyljodid durch Extraktion mit Äther befreit. Das beim Eintragen von festem Kali abgeschiedene braune Öl wurde in ätherischer Lösung über Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Destillation unterworfen. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 212 bis 215° (unkorr.) über und die folgende Fraktionierung lieferte eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 213 bis 215° (unkorr.), die basischen Charakter und deutlichen Amingeruch zeigte, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Äther war.

I. 0·2195 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5583 g Kohlensäure und 0·2693 g Wasser.

II. 0·1781 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4534 g Kohlensäure und 0·2184 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{23}NO$
C	69·37	69·43	69·26
H	13·63	13·63	13·40

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0465 g Substanz lieferten, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 289·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

<i>M</i>	Gefunden	Berechnet für
	$C_{10}H_{23}NO$	
	170·3	173·27

Zu der salzsauren Lösung der Base wurde Goldchloridlösung im Überschuß zugefügt, worauf sofort eine lichtgelbe, voluminöse Fällung entstand, die mit kleinen Öltröpfchen durchsetzt war. Nach kurzer Zeit erstarrte alles beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem grobkristallinen Pulver, welches sich aber beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, unter Braunfärbung zersetzte.

Das Chloroplatinat schied sich bald nach dem Versetzen der salzsauren Lösung des Aminoalkohols mit Platinchlorid-

lösung in Form körniger kleiner Kristalle von rötlichgelber Farbe aus.

0·1890 g vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·2209 g CO₂ und 0·1108 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₃ NO·HCl) ₂ PtCl ₄
C	31·88	31·74
H	6·51	6·41

0·3616 g Substanz ließen beim Glühen 0·0933 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₃ NO·HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	25·80	25·77

Das Platindoppelsalz wird bei 192° dunkel und zersetzt sich bei 195° unter starkem Aufblähen.

Addition von Jodmethyl an die Base C₁₀H₂₃NO.

2 g Base wurden mit einem Überschuß an Jodmethyl über Nacht stehen gelassen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des unverändert gebliebenen Jodmethyls mit Äther ausgewaschen, hierauf in Wasser gelöst und durch Digestion mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet.

Beim Zusatz von Goldchloridlösung zu einem Teile der wässrigen Lösung des Chlormethylats fiel das Golddoppelsalz in Form eines lichtgelben, wolkigen Niederschlages aus, zersetzte sich aber beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, unter Braunfärbung.

Das Chloroplatinat schied sich erst beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Chlormethylats in Form krümeliger Kriställchen von rötlicher Farbe aus.

0·3897 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·0969 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₂₃ NO·CH ₃ Cl) ₂ PtCl ₄
Pt	24·87	24·85

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 150° unter Dunkel-
färbung.

Methylbenzyldiacetonalkamin.

18 g frisch destilliertes Methylacetonalkamin wurden mit 18 g (d. i. der äquivalenten Menge) frisch destilliertem Benzylchlorid in einem Rundkolben am Rückflußkühler zusammengebracht. Das Gemisch wurde im Ölbad 2 Stunden auf 130° erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Abkühlen zu einer weißlichen Masse. Durch Ausschütteln mit Äther wurde aus der mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung das unangegriffene Benzylchlorid extrahiert. In die wässrige Lösung wurde Stangenkali bis zur Sättigung eingetragen, wobei sich ein bräunliches Öl abschied, das in ätherischer Lösung über Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers einer Vakuumdestillation unterworfen wurde. Nach einem kleinen Vorlauf ging bei 169 bis 171° unter einem Drucke von 18 mm ein farbloses Öl über, welches das Methylbenzyldiacetonalkamin darstellte.

Dieses ist ein stark lichtbrechendes Liquidum, leichter als Wasser, in diesem unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Äther. Es reagiert alkalisch und ist fast geruchlos.

0·2580 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7154 g Kohlensäure und 0·2425 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}NO$
C	75·62	75·93
H	10·44	10·50

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn
ergab:

0·0512 g Substanz bewirkten, im Naphthalindampf vergast, eine Druckerhöhung von 257 mm Paraffinöl (Konstante für Naphthalin = 1147).

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}NO$
M	228·5	221·27

Das Golddoppelsalz des Aminoalkohols ist ölig.

Das Platindoppelsalz fiel gleich beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung als ziegelrotes Kristallmehl aus, das auch in heißem Wasser schwer löslich war und dessen Analyse folgendes ergab:

0·2118 g vakuumtrockenen Chloroplatinates gaben bei der Verbrennung 0·3076 g Kohlensäure und 0·1040 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₄ H ₂₃ NO·HCl) ₂ PtCl ₄
C	39·62	39·43
H	5·46	5·69

0·4017 g Substanz ließen beim Glühen 0·0913 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	22·73	22·86

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 197 bis 198°.

Addition von Jodmethyl an die Base C₁₄H₂₃NO.

Die Operationen waren dieselben wie bei der Darstellung der Jodmethylate des Methylallyl- und des Methylpropyldiacetonalkamins. Das Reaktionsprodukt war eine feste weiße Masse.

Das Golddoppelsalz des Chlormethylats des Methylbenzyl-diacetonalkamins stellte einen gelben wolkigen Niederschlag dar, der mit vielen Öltröpfchen durchsetzt war. Doch erstarrte schließlich alles zu einem kristallinischen Pulver.

0·2849 g Substanz ließen beim Glühen 0·0976 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₂₆ NO·AuCl ₄
Au	34·26	34·28

Das Platindoppelsalz fiel, ähnlich wie beim tertiären Amin selbst, gleich beim Versetzen der wässrigen Lösung des

Chlormethylats mit Platinchloridlösung als ziegelrotes Kristallmehl aus.

0·3256 g Substanz ließen beim Glühen 0·0722 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₄ H ₂₃ NO·CH ₃ Cl) ₂ PtCl ₄
Pt	22·18	22·13

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 82 bis 84°.

Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 167 bis 168°.

Verbesserung der Darstellung des Dimethyldiacetonalkamins.

100 g einer 33prozentigen wässrigen Lösung von Dimethylamin und 72 g Mesityloxyd wurden in einer Stöpselflasche zusammengebracht und so lange geschüttelt, bis Mischung zu einer lichtgelben Flüssigkeit eingetreten war, die dann in einer Eis-Kochsalzmischung 8 Stunden bei —10 bis —15° stehen gelassen wurde. Dann wurde unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die doppelte der berechneten Menge vierprozentigen Natriumamalgams in kleinen Partien unter häufigem Umrühren eingetragen, wobei durch Zufügung von Salzsäure das Reduktionsgemisch stets sauer gehalten wurde. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde zwischen 0 und —5° gehalten. Im übrigen wurde nach den Angaben verfahren, die bei der Darstellung des Methyldiacetonalkamins der eine von uns¹ gemacht hat. Die Ausbeute betrug 37 g Rohprodukt. Die reine Base siedet bei 188 bis 190°, doch geht das meiste bei 188 bis 189° über.

Addition von Jodäthyl an das Dimethyldiacetonalkamin.

3·5 g Dimethyldiacetonalkamin und 10 g Äthyljodid (d. i. die doppelte der berechneten Menge) wurden im Einschmelzrohr 2 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine weiße Masse, die zur Entfernung des unverändert gebliebenen Äthyljodids mit Benzol extrahiert

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 25, 139 bis 141 (1904).

wurde. Der weiße Rückstand wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbad eingengt.

Mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde dann das Jodäthylat entjodet und die vom überschüssigen Chlorsilber und gebildeten Jodsilber abfiltrierte wässrige Lösung einerseits mit Platinchloridlösung, andererseits mit Goldchloridlösung versetzt.

Das Platindoppelsalz des Chloräthylats des Dimethyldiacetonalkamins schied sich nach einiger Zeit in kleinen, orangegelben, rundlichen Kristallen aus.

0·3468 g vakuumtrockenen Chloroplatinats ließen beim Glühen 0·0893 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{24}NOCl)_2PtCl_4$
Pt	25·75	25·77

Das Chloroplatinat zersetzt sich bei 156 bis 158° unter Verfärbung und starkem Aufblähen.

Das Golddoppelsalz fiel beim Zusatz der ersten Tropfen Goldchlorids ölig aus, erstarrte aber bald zu einem lichtgelben Kristallmehl. Es wurde, weil die frische Fällung keine guten Analysenresultate lieferte, aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei es sich in gelben Schüppchen ausschied.

0·3573 g vakuumtrockenen Aurichlorats ließen beim Glühen 0·1375 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{24}NOCl)AuCl_3$
Au	38·49	38·42

Das Golddoppelsalz sintert bei 86° und schmilzt bei 88 bis 90°.

Darstellung und Eigenschaften der Base $C_8H_{17}N$.

50 g Dimethyldiacetonalkamin wurden unter sehr guter Kühlung zu dem vierfachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugefügt. Das Gemisch wurde im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 95 bis 100° erhitzt. Danach zeigte der

Rohrinhalt dunkelbraune Färbung. Er wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Bromwasserstoff befreit und konzentriert, der sirupöse Rückstand mit 50prozentiger Kalilauge vermischt und aus einem Kupferkolben mit vorgelegtem Kühler rasch abdestilliert, so lange Öltröpfchen übergangen. Im Destillat hatte sich eine ölige Schichte abgeschieden, die abgehoben, über festem Kali getrocknet und der Destillation unterworfen wurde.

Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 137 bis 140° über.

Die nachfolgende Fraktionierung ergab als Siedepunkt der reinen Base 138 bis 140°. Die Ausbeute betrug 31 g Rohprodukt. Die Base $C_8H_{17}N$ hat einen durchdringenden Amingeruch, ist farblos und leicht beweglich, in Wasser schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Äther.

0·1826 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5060 g Kohlensäure und 0·2253 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
C	75·58	75·47
H	13·71	13·50

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer ergab:

0·0700 g Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, ein Volumen von 14·3 cm^3 , abgelesen bei 19·5° und 737·9 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N$
M	124·8	127·2

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung fiel das Aurichlorat als voluminöser Niederschlag, der aber sehr bald in ein rötliches Öl überging, das sich wieder nach einiger Zeit unter Goldabscheidung zersetzte.

Das Chloroplatinat schied sich einige Sekunden nach Zusatz der Platinchloridlösung in körnigen, orangeroten Kriställchen aus.

0·3393 g vakuumtrockenen Platindoppelsalzes ließen beim Glühen 0·0986 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt.....	29·06	29·34

Es zersetzt sich bei 176° unter Dunkelwerden und sehr starkem Aufblähen.

Das Pikrat fiel beim Versetzen der wässrigen Suspension der Base mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung (wobei darauf geachtet wurde, daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagierte) als flockiger lichtgelber Niederschlag, der sich beim Kochen, ohne zu schmelzen, in der Flüssigkeit löste und sich beim Erkalten in Form langer, dünner, gelber Nadeln wieder ausschied.

0·2064 g vakuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3539 g Kohlensäure und 0·0971 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$
C.....	46·77	47·15
H.....	5·23	5·67

Das Pikrat beginnt bei 174° dunkel zu werden und schmilzt bei 175° unter Aufschäumen.

Die von dem einen von uns durch Addition von Jodmethyl an das *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimin und Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Ammoniumhydroxyd dargestellte Base $C_8H_{17}N$,¹ die ebenfalls bei 138 bis 140° siedet, zeigt folgende Unterschiede:

Das Aurichlorat ist eine voluminöse Fällung, die sich beim Versuch, sie aus heißem Wasser umzukristallisieren, unter Goldabscheidung zersetzte.

Das Pikrat wurde durch Kochen der wässrigen Suspension der Base mit fester Pikrinsäure hergestellt und schmolz beim

¹ Annalen, 351, 146.

Erhitzen unter Wasser zu einem dicken Öle. Das trockene Pikrat zeigte den Schmelzpunkt 121 bis 124°.

In Anbetracht dieser Umstände ist eine Isomerie zwischen den beiden Basen anzunehmen.

Addition von Jodmethyl an die Base $C_8H_{17}N$.

Die ungesättigte Base wurde tropfenweise mit einem Überschuß von Jodmethyl versetzt. Um die sonst heftige Reaktion zu mildern, wurde zeitweise mit Eis gekühlt. Schließlich blieb das Gemisch fast 50 Stunden stehen. Das sehr harte, weiße Reaktionsprodukt wurde schnell gepulvert und mit Äther so lange gewaschen, bis der Jodmethylgeruch verschwunden war. Nach dem Verjagen des Äthers wurde das Jodmethylat in möglichst wenig Wasser gelöst und ein Teil zur Darstellung des Gold- und des Platindoppelsalzes mit frisch gefälltem Chlorsilber entjodet.

Das Aurichlorat fiel als gelber wolkiger Niederschlag, zersetzte sich aber beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren.

Das Chloroplatinat kristallisierte erst nach einiger Zeit im Vakuum über Schwefelsäure in Form strahlenförmig angeordneter Nadelchen von rötlichgelber Farbe.

0·3572 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·1005 g metallisches Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2 Pt Cl_4$
Pt.....	28·14	28·15

Es rötet und zersetzt sich unter starkem Aufblähen bei 177°.

Überführung des Jodmethylats der Base $C_8H_{17}N$ in einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10} .

Das in möglichst wenig Wasser gelöste Jodmethylat wurde durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd auf dem Wasserbad in das Ammoniumhydroxyd übergeführt, das nach

dem Abdestillieren der Hauptmenge des Wassers unter vermindertem Drucke der trockenen Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen wurde, die unter bedeutender Schaumbildung vor sich ging.

Der nach dem Wasser übergehende Anteil bildete eine weißliche, auf dem Wasser schwimmende Schichte. Das Öl wurde abgehoben, mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des anhaftenden Trimethylamins durchgeschüttelt und schließlich über geglühter Pottasche getrocknet. Bei der Fraktionierung zeigte der Kohlenwasserstoff den Siedepunkt 74 bis 75°. Er hat ligroinartigen Geruch, ist farblos und zeigt schwache, blaue Fluoreszenz; an der Luft nimmt er eine gelbliche Farbe an. Er ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Äther. Die Ausbeute betrug 8·5 g aus 25 g ungesättigter Base.

0·1341 g Kohlenwasserstoff lieferten bei der Verbrennung 0·4300 g Kohlensäure und 0·1459 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{10}
C	87·46	87·70
H	12·09	12·30

Eine nach Viktor Meyer vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung ergab:

0·0453 g Kohlenwasserstoff lieferten, im Toluoldampf vergast, ein Volumen von 12·4 cm^3 , abgelesen bei 13° C. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet
M	90·3	82·1

Die wässrige Schichte des Destillates wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, das Chlorhydrat mit Kalilauge erwärmt und das entwickelte Gas in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung wurde mit Platinchloridlösung versetzt und nach einiger Zeit schieden sich im Vakuum über Schwefelsäure prächtige rötliche Kristalle aus.

0·3336 g Substanz (vakuumtrocken) ließen beim Glühen 0·1226 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_9N
Pt.....	36·75	36·91

Bromierung des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} .

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

0·3670 g Substanz verbrauchten 15·8 cm³ der Bromlösung, d. i. 0·7119 g Brom, da 1 cm³ der Lösung 0·0451 g Brom enthält.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br.....	0·7119 g	0·7152 g

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} .

2 g Kohlenwasserstoff wurden mit einer Lösung von 12 g Soda in 1½ l Wasser vermischt und mit etwa 120 cm³ einer 1/5 normalen Kaliumpermanganatlösung (d. i. einer ungenügenden Menge) versetzt.

Mit Wasserdampf wurde ein kleiner Teil abgeblasen und darin durch die Jodformreaktion und mit Nitroprussidnatrium Aceton nachgewiesen.

Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingeeengt, mit Schwefelsäure erhitzt, angesäuert, abdestilliert und im Destillate, das also die flüchtigen Säuren enthielt, mit Sublimat Ameisensäure nachgewiesen. Der Rest des Destillates wurde mit Silberoxyd erhitzt, um die etwa entstandene Essigsäure in das Silbersalz überzuführen. Dieses kristallisierte beim Einengen der wässrigen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure aus.

0·4278 g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen 0·2765 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für CH ₃ COO Ag
Ag.....	64·63	64·64.

Es war somit in der Tat Essigsäure entstanden. Ein Teil der rückständigen Lösung von der ersten Wasserdampfdestillation lieferte, mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchloridlösung versetzt, eine geringe Menge eines weißen, feinkristallinischen Niederschlages, der sich unter dem Mikroskop als Calciumoxalat erwies.

Oxalsäure entsteht auch bei der Oxydation mit Salpetersäure.

2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 25 cm³ rauchender Salpetersäure und 75 cm³ Wasser in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler drei Stunden im lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich eine gelbe, harzige Verunreinigung ab. Von dieser wurde die Flüssigkeit abfiltriert, eingeeengt und, nachdem die freie Säure mit Ammoniak neutralisiert worden war, mit Calciumchlorid versetzt. Es fiel ein weißer, fein kristallinischer, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop als Calciumoxalat erkannt wurde.