

Über Derivate des Diacetonalkamins

(VIII. Mitteilung)

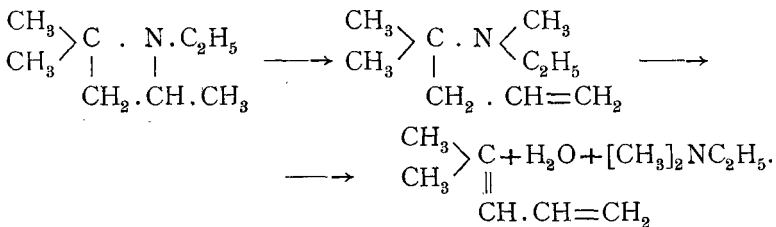
von

Moritz Kohn und Otto Morgenstern.

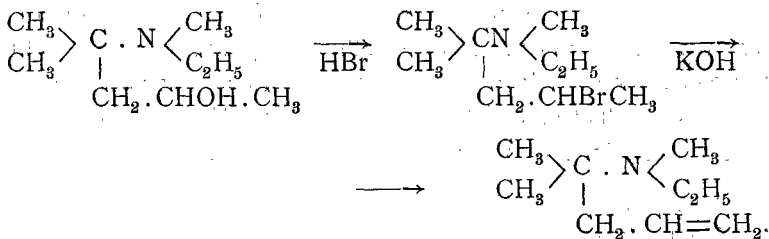
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

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

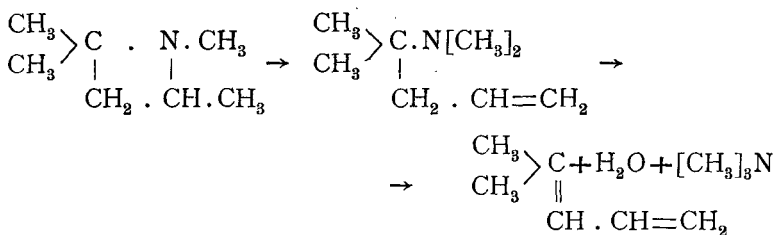
In der sechsten Mitteilung haben wir gezeigt, daß die erschöpfende Methylierung des *N*-Äthyl- α , γ , γ -trimethyltrimethylenimins zu einer ungesättigten Base, dem 2-Methyl-2-Methyläthylaminopenten (4), und zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem 4-Methyl-1, 3-pentadien, führt:



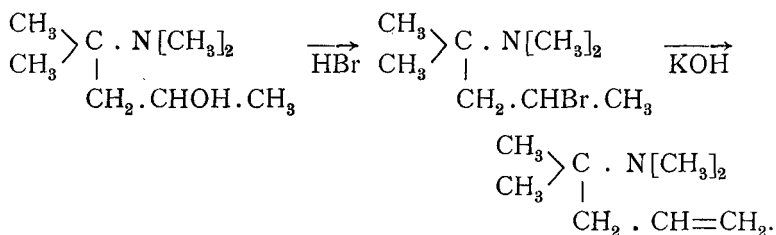
Die ungesättigte Base $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ hatte sich außerdem noch aus dem Methyläthyldiacetonalkamin durch Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Destillation des hierbei entstehenden 2-Methyl-2-methyläthylamino-4-brompentans mit starker Kalilauge erhalten lassen:



Es konnte in Hinblick auf diese Beobachtungen vermutet werden, daß auch die erschöpfende Methylierung des *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimins, über die der eine von uns, ohne sie aufzuklären, berichtet hat,¹ in der analogen Weise



erfolgt sei, und daß die ungesättigte Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ sich auch aus dem Dimethyldiacetonalkamin durch Bromierung und Behandeln des hierbei entstehenden 2-Methyl-2-dimethylamino-4-brompentans mit Kalilauge erhalten lassen werde:



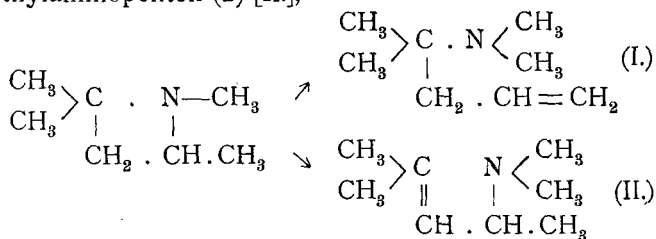
Es haben jedoch Kohn und Schlegel² nachgewiesen, daß die aus dem Dimethyldiacetonalkamin nach dem angegebenen Verfahren gewinnbare Base, das 2-Methyl-2-Dimethylamino-penten (4), verschieden ist von der ungesättigten Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, die aus dem *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimin durch Addition von Jodmethyl und Destillation des entsprechenden Ammoniumoxyhydrates mit Kali hervorgeht.

Wir konnten jedoch zeigen, daß aus beiden ungesättigten Basen $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ derselbe Kohlenwasserstoff C_8H_{16} entsteht, für den wir die Struktur des 4-Methyl-1,3-pentadiëns als sehr wahrscheinlich erwiesen. Von den vier Aufspaltungsprodukten des *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimins, die sich überhaupt voraussehen lassen, können aber nur die beiden Basen, das

¹ Annalen, 351, 134 u. f.

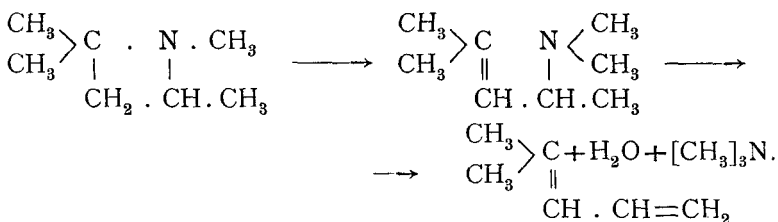
² VII. Mitteilung.

2-Methyl-2-Dimethylaminopenten (4) [I] und das 2-Methyl-4-Dimethylaminopenten (2) [II.],



das 4-Methyl-1,3-pentadien liefern.

Auf Grund der oben angeführten Verschiedenheit muß also für die ungesättigte Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ aus dem N - α, γ, γ -Tetramethyltrimethylenimin die Formel II in Anspruch genommen und das Schema für die erschöpfende Methylierung des N - α, γ, γ -Tetramethyltrimethylenimins folgendermaßen geschrieben werden:



Inwieweit diese Auffassung, die wir mit allem Vorbehalt geben, richtig ist, müssen erst spätere Untersuchungen lehren.

Es erwies sich nötig, den bei der erschöpfenden Methylierung des N - α, γ, γ -Tetramethyltrimethylenimins von M. Kohn¹ schließlich erhaltenen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} neu darzustellen, um sein Verhalten gegen Brom sowie bei der Oxydation feststellen zu können, ebenso wie dies bei dem Kohlenwasserstoff C_6H_{10} aus dem N -Äthyl- α, γ, γ -trimethyltrimethylenimin, aus dem Methyläthyl-diacetonalkamin und schließlich aus dem Dimethyl-diacetonalkamin früher² beschrieben worden ist.

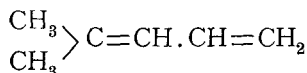
Bei dieser Gelegenheit wurde natürlich auch die ungesättigte Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ neuerlich dargestellt und alle Angaben, die M. Kohn³ über dieselbe gemacht hat, völlig bestätigt gefunden.

¹ Annalen, 351, 149.

² In der VI. und VII. Mitteilung.

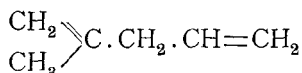
³ Annalen 351, 149.

Einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} , dem in Beilstein's Handbuch die Struktur eines 4-Methyl-1,3-pentadiens



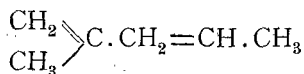
beigelegt wird, haben M. und A. Saytzeff¹ aus dem Allyldimethylcarbinol erhalten. Sie beschreiben ihren Kohlenwasserstoff als eine gegen 80° siedende Flüssigkeit, die zum Unterschiede von dem isomeren Diallyl ein öliges Tetrabromid liefert. Eine Begründung für diese Struktur ist aus der Abhandlung der genannten Forscher nicht zu entnehmen.

Später hat Ljubarski² in der gleichen Weise das Hexin von M. und A. Saytzeff³ nach ihren Angaben neuerlich dargestellt. Er erhielt zunächst ein zwischen 60 und 80° siedendes Reaktionsprodukt, aus dem er nach umständlichem Fraktionieren einen von 73 bis 76° siedenden Anteil isolierte. Ljubarski ist der Ansicht, daß der so gewonnene Kohlenwasserstoff das 4-Methyl-1,4-pentadien repräsentiert.



ohne allerdings für diese Auffassung stringente, experimentelle Argumente zu erbringen.

Harries⁴ und Adamianz haben aus dem Diaceton-diaminphosphat (Phosphat des 2,4-Diamino-2-methylpentans) durch trockene Destillation einen zweifach ungesättigten, isoprenartig riechenden Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhalten, den sie als (4-Methyl-2,4-pentadien)



auffassen.

Unser Kohlenwasserstoff erinnert in seinen Eigenschaften, dem ligroinartigen Geruche, seiner Veränderlichkeit bei Zutritt

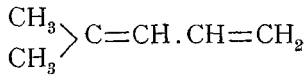
¹ Annalen, 185, 151 (1877).

² Journal für prakt. Chemie, 62, 567.

³ Annalen, 185, 151 (1877).

⁴ Berl. Ber., 34, 301.

von Luft, an das von Ljubarski beschriebene Produkt, doch müssen wir ihn auf Grund unserer Oxydationsversuche, wie schon hervorgehoben wurde, als 4-Methyl-1,3-pentadien



ansprechen.

Darstellung des *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimins.

Frisch destilliertes Methyl-diacetonalkamin wurde unter guter Kühlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure neutralisiert und dann in sein dreifaches Volum bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen. Das Gemenge wurde dann im Einschmelzrohr auf 100° durch 5 Stunden erhitzt und hierauf auf dem Wasserbade zu syrupartiger Konsistenz eingedampft. Zu dem Bromhydrat wurde 33prozentige Kalilauge zugesetzt und das Gemisch in der von M. Kohn¹ beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Das *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimin, das erhalten wurde, zeigte den Siedepunkt von 97 bis 99°.

Darstellung der ungesättigten Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ (2-Methyl-4-Dimethylaminopenten [2]) aus dem *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimin.

An das *N*- α , γ , γ -Tetramethyltrimethylenimin wurde in ätherischer Lösung Jodmethyl addiert. Das Jodmethylat wurde mit Silberoxyd entjodet und die gebildete Ammoniumbase mit Kali aus einem Kupferkolben überdestilliert. Die im Destillat abgeschiedene Base wurde mit Ätzkali getrocknet und aufgefractioniert.

Sie ging bei 136 bis 138° (unkorr.) über.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs C_6H_{10} aus der ungesättigten Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$.

Die ungesättigte Base $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ wurde in Äther gelöst und mit Jodmethyl versetzt. Aus dem abgeschiedenen Jodmethylat

¹ Annalen, 351, 137.

wurde mit Silberoxyd die Ammoniumbase in Freiheit gesetzt und dann die wässrige Lösung derselben unter Atmosphärendruck überdestilliert. Von 100 bis 103° abgelesen, am in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer, ging schwach alkalisch reagierendes Wasser über; bei einer Temperatur von 105° begann Zersetzung unter lebhaftem Schäumen einzutreten. Das Destillat reagierte stark alkalisch, hatte penetranten Amingeruch und teilte sich in zwei Schichten. Während der Zersetzung stieg die Temperatur nicht über 107°.

Die beiden Schichten des Destillats wurden in Scheidetrichter gesondert, der Kohlenwasserstoff mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet.

Er zeigte den Siedepunkt von 73 bis 75°.

Der Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ligroinartigem Geruche. Er fluoresziert bläulich und besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in Alkohol sowie in Äther.

Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} .

0·3760 g Kohlenwasserstoff wurden in ungefähr 50 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit einer gestellten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Nach Zusatz einiger Tropfen der Bromlösung erfolgte gleichzeitig geringe Abspaltung von Bromwasserstoff.

Im Ganzen wurden

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br.....	0·7667 g	0·7319 g

Bei gewöhnlicher Temperatur wurden unter denselben Versuchsbedingungen von 0·4169 g Kohlenwasserstoff

	verbraucht	berechnet für $C_6H_{10}Br_2$
Br..	0·9471 g	0·8115 g

Die Bromwasserstoffabspaltung war in diesem Fall etwas stärker.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} .

In eine gut schließende Stöpselflasche wurden 1 l einer einprozentigen Sodalösung und 3 g Kohlenwasserstoff gebracht. Unter guter Kühlung wurden nun 100 cm^3 einer etwa $\frac{1}{5}$ normalen Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen.

Das Gemenge wurde zunächst einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die ersten übergelassenen Anteile hatten intensiven Acetongeruch. Der Nachweis mit Nitroprussidnatrium und die Lieben'sche Jodoformreaktion bestätigen die Anwesenheit von Aceton.

Der Destillationsrückstand wurde vom Braunstein abgesaugt und auf dem Wasserbad eingedampft. Ein Teil der konzentrierten Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumchlorid versetzt. Es erfolgte Trübung und Ausscheidung einer geringen Menge eines Niederschlages. Unter dem Mikroskope wurde er als oxalsaures Calcium an seiner Kristallform identifiziert, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, entfärbte er Permanganatlösung.

Der Rest der konzentrierten Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert. Aus dem Rückstand ließ sich mit Äther keine fixe Säure extrahieren.

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 erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in feinen weißen Nadeln aus. Es wurde umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2143 g Substanz gaben 0·1385 g metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64·63	64·64

Identifizierung des Trimethylamins.

Das bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs erhaltene alkalisch reagierende Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Das gebildete Chlorhydrat wurde mit Kali zerlegt und das in Freiheit gesetzte Amin in wässrige Salzsäure überdestilliert. Diese schwach salzsaure Lösung wurde mit Goldchloridlösung versetzt, das flockenartig ausfallende Golddoppelsalz wurde abgesaugt, aus warmem Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·2510 g Substanz gaben 0·1240 g metallisches Gold

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für
$\underbrace{\hspace{2cm}}$	$\underbrace{\text{C}_3\text{H}_9\text{NHCl} + \text{AuCl}_3}_{\hspace{2cm}}$
49·40	49·41

Es lag also reines Trimethylamin vor.
