

# Über Derivate des Diacetonalkamins

(IX. Mitteilung)

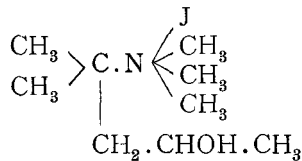
von

**Moritz Kohn.**

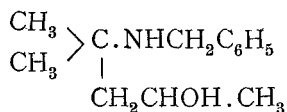
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

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

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Diacetonalkamin in methylalkoholischer Lösung entsteht neben einem Gemenge, das außer unverändertem Diacetonalkamin vermutlich auch das Methyl- und Dimethyldiacetonalkamin enthält, das Jodmethylat des Dimethyldiacetonalkamins:<sup>1</sup>



In dieser Mitteilung soll über die Einwirkung des Benzylchlorids auf das Diacetonalkamin berichtet werden. Es hat sich gezeigt, dass beide Substanzen miteinander bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagieren, hingegen beim Erhitzen eine sehr heftige Umsetzung erleiden. Aus dem Reaktionsprodukte lässt sich leicht das Benzylldiacetonalkamin



<sup>1</sup> M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, p. 135 u. f.

isolieren. Dieser Aminoalkohol liefert eine Nitrosoverbindung. Er wurde auch durch Darstellung seines Gold- und Platindoppelsalzes charakterisiert. Neben dem Benzylacetonalkamin wurde bei der Benzylierung noch ein zweiter schwer flüchtiger Körper erhalten, der durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse als Tribenzylamin erkannt wurde. Die Entstehung des Tribenzylamins ist jedenfalls so zu erklären, daß bei der heftigen Reaktion aus dem Diacetonalkamin zunächst Ammoniak abgespalten wird, welches dann mit dem Benzylchlorid sich zu Tribenzylamin umsetzt. Daß das Diacetonalkamin unter Umständen Ammoniak abspaltet, ist von Kahan<sup>1</sup> betont worden. Er weist darauf hin, daß bei der Bromierung mittels rauchender Bromwasserstoffsäure die Temperatur von 100° eingehalten werden muß, da beim Erhitzen über 100° der Aminoalkohol unter Ammoniakabspaltung zersetzt wird. Ich habe diese Angabe nicht nur beim Diacetonalkamin, sondern auch bei seinen von mir in den vorangehenden Abhandlungen beschriebenen Alkylderivaten bestätigt gefunden.

#### **Einwirkung von Benzylchlorid auf das Diacetonalkamin.**

30 g Diacetonalkamin (1 Molekül) werden mit 33 g Benzylchlorid (d. i. etwas mehr als 1 Molekül) gemischt und in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Drahtnetz erhitzt. Wenn die Flüssigkeit Blasen zu werfen beginnt, wird die Flamme entfernt. Die Reaktion vollzieht sich unter lebhaftem Aufsieden, gleichzeitig verfärbt sich das Gemisch braungelb. Man läßt erkalten, bringt hierauf den glasigen Kolbeninhalt durch Erwärmen mit Wasser zum größten Teil in Lösung, übersättigt mit starker Kalilauge und nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mittels Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Die Fraktion von 150 bis 180° bei 15 mm Druck wird gesondert aufgefangen. Im Destillierkolben bleibt ein brauner, zähflüssiger Rückstand, der beim Erkalten größtenteils kristallinisch erstarrt. Er wird durch Erwärmen mit 90prozentigem Alkohol in Lösung gebracht. Aus der heißen,

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 30, 1318.

filtrierten Lösung fällt die Substanz beim Erkalten in blätterigen Kristallen aus. Durch nochmaliges Umkristallisieren erhält man sie rein weiß; der Schmelzpunkt liegt zwischen  $90$  und  $92\frac{1}{2}^{\circ}$ . Cannizzaro<sup>1</sup> gibt den Schmelzpunkt des Tribenzylamins zu  $91\cdot3^{\circ}$  an. Die Elementaranalyse führte zu den folgenden Zahlen:

$0\cdot1555$  g Substanz lieferten  $0\cdot1038$  g Wasser und  $0\cdot5010$  g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N$
C .....	87·87	87·73
H .....	7·41	7·39

Die Zahlen lassen keinen Zweifel, daß reines Tribenzylamin vorliegt.

Die Hauptfraktion vom Siedepunkte  $150$  bis  $180^{\circ}$  bei  $15$  mm geht bei der Rektifikation fast vollständig von  $164$  bis  $165^{\circ}$  unter einem Drucke von  $15$  mm als farblose, ölige Flüssigkeit von ganz schwachem, aromatischem und kaum basischem Geruch über.

$0\cdot2747$  g Substanz lieferten  $15\cdot1$  cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei  $15^{\circ}$  C. und  $770$  mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{21}ON$
N .....	6·52	6·78

Das Aurichlorat der Base bildet einen dichten, gelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in schuppigen, glänzenden Kristallen ausfällt. Das Salz schmilzt zwischen  $157$  und  $160^{\circ}$ . Die Analysen ergaben:

- I.  $0\cdot2515$  g vakuumtrockene Substanz ließen beim Glühen  $0\cdot0907$  g Gold zurück.
- II.  $0\cdot2387$  g vakuumtrockene Substanz ließen  $0\cdot0862$  g Gold zurück.

<sup>1</sup> Jahresbericht 1856; 582.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{21}ONHCl + AuCl_3$
Au .....	36·06	36·11	36·03

Das Chloroplatinat ist eine harzige Fällung, die beim Reiben allmählich kristallinisch erstarrt. Es gelangte vakuumtrocken zur Analyse:

- I. 0·2251 g Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0531 g Platin zurück.  
 II. 0·2835 g Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0668 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{13}H_{21}ONHCl)_2PtCl_4$
Pt. ....	23·59	23·56	23·64

### Nitrosoverbindung des Benzylacetonalkamins.

Dieselbe scheidet sich beim gelinden Erwärmen der mit Schwefelsäure angesäuerten und mit überschüssigem Kaliumnitrit versetzten wässrigen Lösung des Benzylacetonalkamins als gelbes, dickes Öl ab. Anfangs erscheint es in Form einer Emulsion, die sich aber rasch zu Öltropfen vereinigt. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zunächst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Nitrosokörper wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2118 g Substanz lieferten 22·5  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 19° C. und 765 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{13}H_{20}O_2N_2$
N .....	12·29		11·88

Der Nitrosokörper kann auch in fester Form erhalten werden. Er pflegt unter Umständen rasch, manchmal erst bei längerem Aufbewahren vollständig zu erstarren. Die Bedingungen, unter

denen er erstarrt, konnten bisher noch nicht genau festgestellt werden. Er läßt sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol, oder noch zweckmäßiger aus Ligroin, in dünnen, glänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz ist ein unscharfer; sie erweicht zwischen 43 und 44°, ist aber erst bei 48° geschmolzen. Die Analysen ergaben:

I. 0·2436 *g* lieferten 24·8 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 18° C. und 749 *mm* Barometerstand.

II. 0·1746 *g* lieferten 17·4 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 14° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{20}O_2N_2$
N .....	11·59	11·54	11·88

---