

# Über einige aus dem Diacetonalkohol gewinnbare Aminolaktone

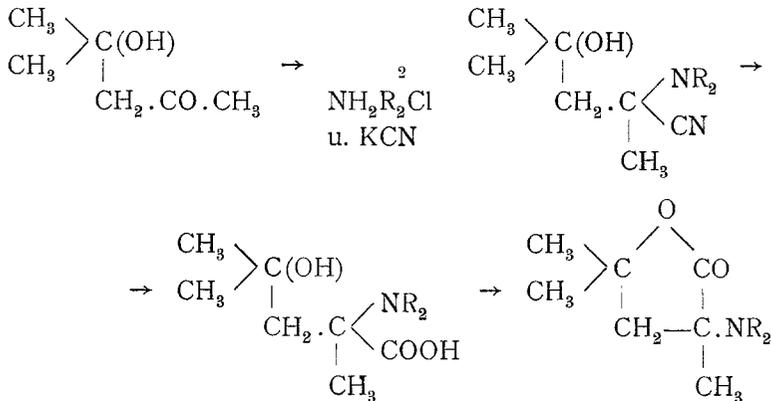
von

**Moritz Kohn.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

In der vorangehenden Abhandlung<sup>1</sup> ist berichtet worden, daß die Anwendung der Bucherer-Zelinsky'schen Methode auf das Methyl-diacetonamin zu Abkömmlingen des Aminopyrrolidons führt. Dieses Ergebnis mußte es wahrscheinlich machen, daß die Anwendung der gleichen Methode auf den Diacetonalkohol die Gewinnung von Aminolaktonen ermöglichen werde:

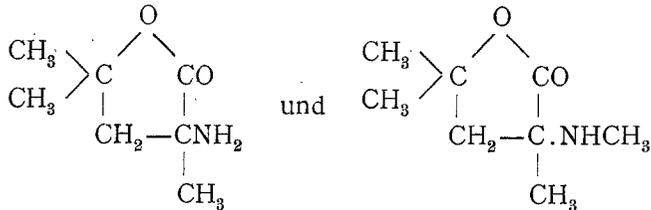


Es wurden ebenso wie beim Methyl-diacetonamin Chlorammon, Methylaminchlorhydrat sowie Dimethylaminchlorhydrat

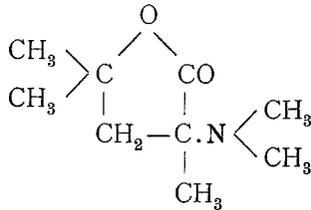
<sup>1</sup> M. Kohn, Über einige aus dem Mesityloxyd und aus dem Benzyliden-aceton gewinnbare Aminopyrrolidonderivate.

<sup>2</sup> R kann Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

in Gegenwart von Cyankalium auf den Diacetonalkohol zur Einwirkung gebracht und die entstandenen Oxyaminonitrile verseift. In den beiden ersten Fällen ließen sich die Aminolaktone



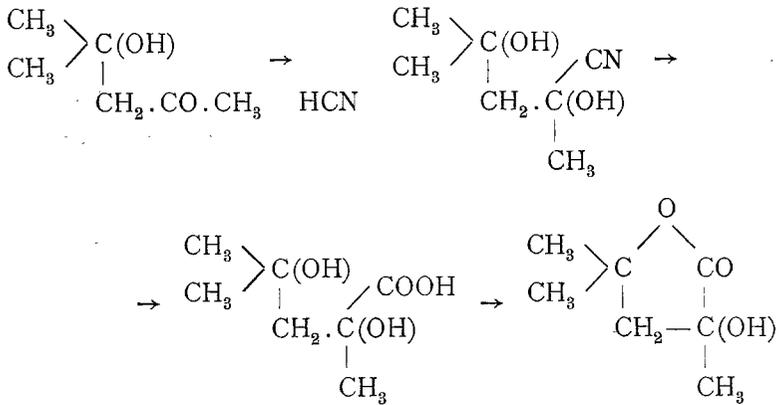
in sehr guter Ausbeute und reiner Form gewinnen. Bei Anwendung von Dimethylamin resultierte vorläufig kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch, in dem das erwartete Aminolakton



durch das Platindoppelsalz sowie durch das Verhalten gegen Jodmethyl, mit dem es als tertiäre Base ein Additionsprodukt liefert, mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Es ließ sich aber außerdem aus dem Reaktionsprodukt eine neutrale, krystallisierte Substanz isolieren, die in allen ihren Eigenschaften übereinstimmte mit dem Lakton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure ( $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ -Dioxybuttersäure), das seinerzeit Franke und Kohn<sup>1</sup> durch Oxydation des 2,4-Dimethylpenten-4-ol-(2) erhalten hatten.

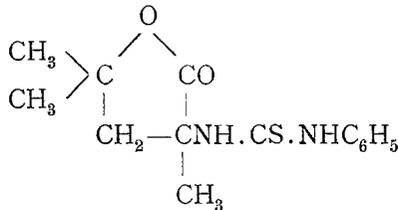
Die Entstehung dieses Oxylaktons im vorliegenden Falle erklärt sich wohl in der Weise, daß das primär gebildete Cyanhydrin zum Teil nicht mit Dimethylamin das Oxyaminonitril lieferte, sondern unverändert blieb, so daß bei der Verseifung des Reaktionsgemisches neben dem Aminolakton auch das Oxylakton entstehen mußte:

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1907, 998 und 999; 1004 und 1005.

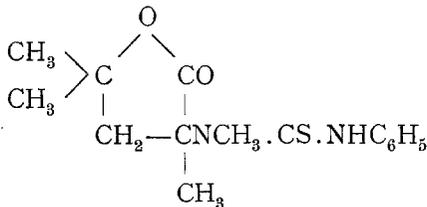


Gleichzeitig geht auch aus dieser Beobachtung hervor, daß die Erklärung, welche für die Entstehung dieses Oxy-laktons in dem in Gemeinschaft mit Franke beobachteten Falle gegeben wurde, eine vollkommen richtige ist.

Alle drei in dieser Mitteilung beschriebenen Aminolaktone sind basische Körper, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Das Aminolakton  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$  und das Aminolakton  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$  verbinden sich mit Phenylsenföl zu krystallisierten Phenylthioharnstoffen:

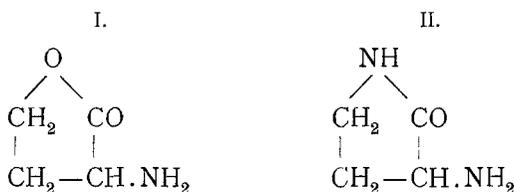


und



Während die in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Aminopyrrolidonderivate die ersten Vertreter einer neuen Körperklasse sind, fanden sich in der Literatur bereits

zwei Aminolaktone beschrieben. Vor mehr als Jahresfrist ist E. Fischer in Gemeinschaft mit Blumenthal<sup>1</sup> die Synthese des Laktons der  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -Oxybuttersäure (I) des sauerstoffhaltigen Analogons des bisher unbekanntes Aminopyrrolidons (II) geglückt,



nachdem er und Leuchs<sup>2</sup> schon früher das Laktone der  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -oxyvaleriansäure erhalten hatten.

Diese beiden von E. Fischer beschriebenen Aminolaktone sind außerordentlich unbeständige Verbindungen; binnen kurzem polymerisieren sie sich zu Dioxydiketopiperazinen. Bei den aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolaktonen kann man auch bei langem Aufbewahren keine Polymerisation beobachten.

### Laktone der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure ( $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -Oxybuttersäure).

Frisch destillierter Diacetonalkohol wird der Einwirkung von Cyankalium und Chlorammon in der in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Weise unterworfen. Nur empfiehlt es sich, hier das Reaktionsgemisch während der Erhitzung im Wasserbade häufig umzuschütteln, um den Diacetonalkohol in innige Berührung mit der wässrigen Lösung zu bringen. Man erhitzt so lange, bis die Diacetonalkoholschicht völlig verschwunden ist. Auch die Verseifung des entstandenen Nitrils wird in der früher beschriebenen Weise vorgenommen. Um das Aminolaktone frei zu machen, verwendet man eine konzentrierte Pottaschelösung.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 40, 106 (1907).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 35, 3787 (1902).

Die ätherische Lösung des Aminolaktons wird mittels geschmolzener Pottasche getrocknet.

Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Rohprodukt geht bei der Destillation im Vakuum unter einem Drucke von 14 bis 16 *mm* von 122 bis 124° als dickliches, farbloses, geruchloses, basisches Öl über, das in der Vorlage zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt.

Die Substanz schmilzt bei 30 bis 34°.

0·1272 *g* Substanz gaben 0·1000 *g* Wasser und 0·2739 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$
C .....	58·74	58·67
H .....	8·74	9·18

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0128 *g* Substanz bewirkten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 97 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$
<i>m</i> .....	139·7
	143·17

Die Ausbeute an reiner, destillierter Substanz beträgt etwa 50% des verwendeten Diacetonalkohols; der Rest des Diacetonalkohols entpolymerisiert sich vermutlich zu Aceton.

### Phenylthioharnstoff des Aminolaktons $C_7H_{13}O_2N$ .

In Phenylsenföl (1 Molekül) löst sich das Aminolaktone (1 Molekül) zunächst zu einer homogenen Flüssigkeit, die sich allmählich gelinde erwärmt; gleichzeitig färbt sich das Gemisch schwach gelb und erstarrt schließlich zu einem Krystallbrei. Derselbe wird mit Äther verrührt, abgesaugt und hierauf aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schießen glasglänzende, wetzstein- und rhomboederähnliche Gebilde an.

0·1484 g Substanz lieferten 13 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 750·5 mm Barometerstand und 22° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S
N .....	10·01	10·09

Der Schmelzpunkt liegt bei 195 bis 198°.

### Lakton der 2-Methylamino-2,4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure ( $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -Methylamino- $\gamma$ -Oxybuttersäure).

Man verfährt zum Zwecke der Darstellung dieses Laktons ebenso wie bei der Darstellung des Laktons C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N; nur kommt hier Methylaminchlorhydrat an Stelle des Chlorammons zur Anwendung. Der Diacetonalkohol verschwindet hier nach viel kürzerer Zeit als bei der Darstellung des Laktons C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Das Lakton C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N geht unter einem Drucke von 12 mm von 108 bis 111° als farblose, fast geruchlose, ölige Flüssigkeit über.

0·1543 g Substanz lieferten 0·1310 g Wasser und 0·3431 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N
C .....	60·65	61·07
H .....	9·44	9·64

Die Ausbeute ist eine bessere als bei der Darstellung von C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N.

### Phenylthioharnstoff des Laktons C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N.

Mit Phenylsenfö (1 Molekül) reagiert das Lakton unter lebhafter Erwärmung. Das Reaktionsprodukt erstarrt rasch krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man blätterige Kryställchen, die bei 152 bis 154° schmelzen.

0·1878 g Substanz lieferten 15·6  $cm^3$  trockenen Stickstoff bei 18° C. und 750  $mm$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_2N_2S$
N .....	9·61	9·60

### Lakton der 2-Dimethylamino-2,4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure ( $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -Dimethylamino- $\gamma$ -Oxybuttersäure).

Zur Darstellung dieses Laktons verfährt man ebenso wie bei der Darstellung der Laktone  $C_7H_{13}O_2N$  und  $C_8H_{15}O_2N$ . Das salzsaure Dimethylamin kam in Form einer alkoholischen Lösung zur Anwendung.

Aus 30 g Diacetonalkohol wurden 22 g vom Siedepunkte 113° bei 12  $mm$  erhalten. Trotz dieses einheitlichen Siedepunktes war die Substanz jedenfalls nicht rein, wie die Analyse lehrte.

0·2478 g Substanz lieferten 12  $cm^3$  trockenen Stickstoff bei 21° C. und einem Barometerstande von 744  $mm$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
N .....	5·50	8·20

Molekulargewichtsbestimmungen nach Bleier-Kohn:

- I. 0·02585 g Substanz lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 180  $mm$  Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).
- II. 0·0191 g eine Druckerhöhung von 134  $mm$  Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I.	II.	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
$m$ .....	152·2	151·1	171·21

Diese Zahlen zeigen, daß das erwartete Aminolakton erheblich verunreinigt ist. Es ließ sich nachweisen, daß dem Aminolakton das korrespondierende Oxylakton beigemischt ist. Denn aus dem Vorlaufe hatten sich innerhalb mehrerer Tage tafelförmige Krystalle in beträchtlicher Menge ausgeschieden. Dieselben wurden auf der Tonplatte abgepreßt, mit Ligroin und sodann mit Äther nachgewaschen. Die Analyse ergab:

0·1868 g Substanz lieferten 0·1361 g Wasser und 0·3969 g Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
C .....	57·95	58·28
H .....	8·09	8·41

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

0·0188 g lieferten, im Anilindampfe vergast, eine Druckerhöhung von 132·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
<i>m</i> .....	144·12
	150·4

Beim Erhitzen in der Kapillare wird die Substanz um 60° herum trübe und schmilzt zwischen 63 und 66°.

Franke und Kohn<sup>1</sup> geben für das Oxylakton  $C_7H_{12}O_3$  den Schmelzpunkt 64° an.

Das Chloroplatinat des Aminolaktone wird beim Einengen der salzsauren, mit Platinchlorid versetzten Lösung der Base im Vakuum über Schwefelsäure in Form schöner, durchsichtiger, rotgelber, schmaler Tafeln erhalten, die in einem

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1907, p. 1004.

Sirup eingebettet sind. Man verrührt mit Alkohol, in dem das Doppelsalz sehr schwer löslich ist, saugt ab und wäscht mit Ätheralkohol nach. In Wasser ist das Platindoppelsalz leicht löslich.

0·3894 g Substanz ließen beim Glühen 0·1013 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N·HCl) <sub>2</sub> + PtCl <sub>4</sub>
Pt .....	26·01	25·90

Jodmethyl addiert das Aminolaktone bereits bei Zimmertemperatur. Es entsteht im Verlauf einiger Stunden ein sirupöses Jodmethylat, dessen wässrige Lösung mit Chlorsilber entjodet wurde.

Die wässrige Lösung des Chlormethylates lieferte auf Zusatz von Goldchloridlösung eine dichte, gelbe Fällung, die vakuumtrocken analysiert wurde.

I. 0·2891 g Substanz ließen beim Glühen 0·1084 g Gold zurück.

II. 0·1710 g Substanz ließen beim Glühen 0·0644 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N·CH <sub>3</sub> Cl·AuCl <sub>3</sub>
	I	II	
Au .....	37·49	37·66	37·54

Aus der mit Platinchlorid versetzten wässrigen Lösung des Chlormethylates schieden sich allmählich Nadeln und Spieße ab, die sich beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure noch vermehrten.

0·3060 g vakuumtrockenes Chloroplatinat ließen beim Glühen 0·0762 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{17}O_2N \cdot CH_3Cl)_2 + PtCl_4$
Pt.....	24·90	24·97

---

Die Untersuchung soll nach verschiedener Richtung fortgesetzt werden.

---