

Über das 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan

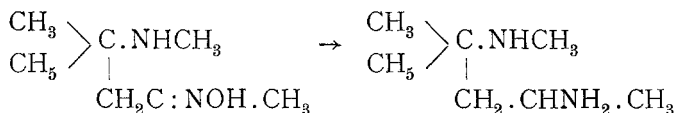
von

Moritz Kohn und Otto Morgenstern.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

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

Die Reduktion des Oxims des Diacetonamins hat zum 2,4-Diamino-2-Methylpentan¹ geführt. Da durch die Beobachtung des einen von uns, daß das Mesityloxyd sich glatt mit Methylamin zu Methyl-diacetonamin vereinigt, das Methyl-diacetonamin und somit auch sein Oxim leicht zugänglich geworden sind, erschien es schon der Vollständigkeit wegen wünschenswert, auch die Reduktion des Oxims des Methyl-diacetonamins auszuführen, die zum 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan führen mußte:



Wie im folgenden mitgeteilt wird, läßt sich dieses Diamin durch Reduktion des Oxims in sehr guter Ausbeute gewinnen. Da dieses Diamin, so weit uns bekannt, das erste Diamin ist, das gleichzeitig primären und sekundären Charakter hat, dürfte sich seine genauere Untersuchung vielleicht noch in mancher Hinsicht interessant gestalten.

Es erscheint ferner bemerkenswert, daß, während das niedere Homologe unseres Diamins, das 2,4-Diamino-2-Methylpentan, wie von Harries und Adamiantz² beobachtet wurde

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1902, 14 u. f.

² Berl. Ber., 34, 301.

und später der eine von uns bestätigen¹ konnte, sich nur in Form einer innerhalb eines beträchtlichen Siedepunktsintervalls übergelenden Fraktion gewinnen ließ, das 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentan schon bei der Destillation unter Atmosphärendruck einen völlig scharfen Siedepunkt zeigt.

Darstellung und Eigenschaften des 2-Methylamino-4-Amino-2-Methylpentans.

Das erforderliche Oxim des Methylodiacetonamins wurde nach den Angaben des einen von uns² dargestellt. 63 g dieses Oxims wurden in der ungefähr zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst. In die siedende Lösung wurde die dreifache der berechneten Menge metallischen Natriums eingetragen. Um alles Natrium in Lösung zu bringen, muß noch etwa die gleiche Gewichtsmenge absoluten Alkohols zugefügt werden. Nach beendeter Reduktion wurde Wasser hinzugegeben, um das Natriumäthylat zu zerlegen und sodann im Wasserdampfstrom destilliert. Zuerst ging nur schwach alkalisch reagierender Alkohol über und erst nachdem die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert war, begann das Diamin überzugehen. Die Destillation wurde unterbrochen, als die übergelenden Anteile nur mehr schwach alkalische Reaktion zeigten. Die vereinigten wässerigen und alkoholischen Destillate wurden mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft.

Durch Verrühren mit starker Kalilauge (1:1) wurde das Diamin in Freiheit gesetzt, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über Stangenkali scharf getrocknet.

Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Rohprodukt ging bei der Destillation unter Atmosphärendruck bis auf einen Vorlauf von etwa 2 g vollständig innerhalb weniger Grade um 166° über (37 g). Das reine Diamin destilliert konstant bei 166 bis 167° (unkorr.) unter Atmosphärendruck. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äußerst intensivem

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1902, p. 16.

² A. a. O.

Amingeruch; mit Wasser mischt es sich unter Erwärmung. Es ist in Alkohol leicht löslich und raucht an feuchter Luft.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0279 g Substanz bewirkten, im Toluoldampf vergast, eine Druckerhöhung von 197 mm Paraffinöl (Konstante für Toluol = 910).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$m \dots\dots\dots 128\cdot8 \qquad \underbrace{\text{Berechnet für } C_7H_{18}N_2}_{130\cdot26}$$

Das Golddoppelsalz fällt aus mäßig konzentrierter Lösung sofort kristallinisch aus. Da es sich beim Umkristallisieren aus heißem Wasser leicht zersetzt, wurde das gefällte Salz, nachdem es mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, analysiert.

0·2744 g vakuumtrockenes Golddoppelsalz ließen beim Glühen 0·1327 g Gold zurück.

In 100 Teilen:

$$\begin{array}{rcc} & \text{Gefunden} & \text{Berechnet für} \\ & \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{C_7H_{18}N_2 \cdot 2 HCl + 2 AuCl_3} \\ Au \dots\dots\dots & 48\cdot36 & 48\cdot67 \end{array}$$

Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 215°.

Das Chloroplatinat des Diamins ist in Wasser ziemlich leicht löslich und mußte daher durch Eindunsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt werden. Es kristallisiert in kurzen Säulen. Es zersetzt sich um 220° herum.

0·4189 g bei 130° getrocknetes Doppelsalz ließen beim Glühen 0·1514 g metallisches Platin zurück.

In 100 Teilen:

$$\begin{array}{rcc} & \text{Gefunden} & \text{Berechnet für} \\ & \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{C_7H_{18}N_2 \cdot 2 HCl + PtCl_4} \\ Pt \dots\dots\dots & 36\cdot14 & 36\cdot09 \end{array}$$

Das Pikrat des Diamins wurde in warmer wässriger Lösung unter Anwendung eines geringen Überschusses an Base bereitet. In heißem Wasser schmilzt es zu einem Öl. Beim Erkalten fällt es in Schuppen aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0·2354 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3302 g Kohlensäure und 0·0797 g Wasser.

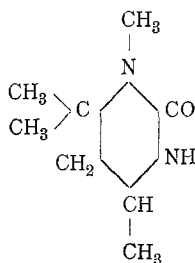
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_{14}N_8$
C	38·26	38·74
H	3·77	4·11

Beim Erhitzen der Kapillare tritt bei 199 bis 200° Zersetzung ein.

Einwirkung von Diäthylcarbonat auf das Diamin.

Das Diamin liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Diäthylcarbonat¹ unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol den zyklischen Harnstoff:



Die Darstellung dieses Harnstoffs wurde in der folgenden Weise vorgenommen: Das Diamin wurde mit der äquimolekularen Menge Diäthylcarbonat im geschlossenen Rohre 30 Stunden auf 200° erhitzt. Nach beendeter Erhitzung stellte der Röhreninhalt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die zunächst einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Zuerst ging hierbei Alkohol, dann unverändertes Äthyl-

¹ E. Fischer und Koch, Annalen, 232, 224 und 227.

carbonat, schließlich unverändertes Diamin über. Bald nachdem die Siedetemperatur des Diamins erreicht war, zeigten sich Krystalle im Kühlrohr. Die Destillation wurde jetzt unterbrochen und beim Erkalten war der Rückstand im Destillierkolben zu einem schwach gelb gefärbten Krystallkuchen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Äther wurde der Harnstoff in rein weißen, körnigen Krystallen erhalten, die den Schmelzpunkt 132 bis 133° zeigten.

0·2226 g Substanz gaben 0·4983 g Kohlensäure und 0·2058 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}ON_2$
C	61·05	61·45
H	10·28	10·34

Die Substanz läßt sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren; sie siedet bei 292 bis 293° (unkorr.) bei 741 mm Druck.