Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

6. Mitteilung von Carl Thomae, Gießen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-p-tolylketon.

Bearbeitet in Gemeinschaft mit Herm. Lehr.

(Eingegangen den 17. XI. 1906.)

A. Die bei gewöhnlicher Temperatur erzielte Reaktion.

Eine Lösung von Methyl-p-tolylketon in der doppelten Menge absoluten Alkohols wurde unter Abkühlen in Eiswasser mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Hierbei schied sich das Keton oberhalb der Lösung in schönen Nadeln ab, die von dieser beim Umschütteln wieder aufgenommen wurden. Die Mischung setzten wir unter öfterem Nachsättigen mit Ammoniak drei bis vier Wochen lang beiseite. Dann wurde sie in eine flache Schale gegossen und an der Luft verdunstet. Der Rückstand, der flüssige Konsistenz besaß, wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge Aether aufgenommen. Nachdem die Lösung in einen Scheidetrichter gegossen und mit Eisstückchen versetzt worden war, wurde sie mit einer eiskalten Mischung aus 1 Teil rauchender Salzsäure und 9 Teilen Wasser bis zur sauren Reaktion versetzt und durchgeschüttelt.

Methyl-p-tolylketonammoniak.

Die ätherische Schicht wurde von der wässrigen getrennt und in ein starkwandiges Glas gegossen. Darnach wurden dessen Wandungen mit einem Glasstab gerieben. Schieden sich hierbei wässrige Tropfen ab, so wurde nochmals in ein trockenes Gefäß umgegossen und das Reiben des Glases hier fortgesetzt. Nach etwa einer Viertelstunde krystallisierten an den geriebenen Stellen die ersten Spuren des Chlorides vom Methyl-p-tolylketonammoniak an. Nun wurde das Gefäß unter zeitweiligem Abstreichen der Krystalle von den Wandungen beiseite gesetzt. Am nächsten Tag filtrierten wir das ausgeschiedene chlorwasserstoffsäure Methyl-p-tolylketonammoniak ab und gossen das ätherische Filtrat in ein Sammelglas für die später beschriebene Aufarbeitung. Das Salz wurde mit Aether gewaschen und sofort auf Ton gestrichen. Nach dem Trocknen lagerten wir es auf einem Porzellanteller unter öfterem Umschauen so lange an der Luft, bis es geruchlos geworden war, sich also die letzten Reste von anhaftendem Keton verflüchtigt hatten. Das Chlorid stellte dann ein schneeweißes Pulver

dar und wurde nunmehr in viel absolutem Alkohol suspendiert. Die Aufschwemmung schüttelten wir mit Stückchen Aetzkali bis zur alkalischen Reaktion. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde die Flüssigkeit von dem Aetzkali abgegossen und filtriert, worauf die Lösung in flachen Schalen dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt wurde.

Die zurückbleibende halbweiche Base, die durch Anreiben mit wenig absolutem Alkohol krystallinisch wurde und durch Waschen mit Wasser von anhaftendem Alkali befreit werden mußte, krystallisierten wir aus vier Teilen absolutem Alkohol um. Die hierbei erhaltenen, etwas derben Krystalle, die ungefärbt waren, begannen bei 107° sich zu verflüssigen und waren bei 111° klar geschmolzen. Die schon unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes anfangende Verflüssigung rührte daher, daß die Substanz zum Oeligwerden neigte.

Die Bildung der Verbindung war dadurch vor sich gegangen, daß sich drei Moleküle Methyl-p-tolyketon mit zwei Ammoniakkomplexen unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser vereinigt hatten.

Methyl-p-tolyketonammoniak war als freie Base verhältnismäßig beständig und ließ sich mit kaltem Wasser unbeschadet waschen. Wenn man es jedoch im gepulverten Zustand in Wasser suspendierte und nur einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugab, so machte sich binnen weniger Minuten Ketongeruch bemerkbar, und allmählich färbte sich die Flüssigkeit hellgelb.

Die Analyse der Base lieferte Resultate, die für die Formel: $(\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3\text{N}_2$ stimmten.

0,1787 g Substanz:	0,5576 g CO_2 ,	0,1352 g H_2O
0,2295 " "	0,7160 " "	0,1689 " "
0,2583 " "	0,8012 " "	0,1871 " "
0,1177 " "	7,8 ccm N bei 22° und 757 mm	
0,1038 " "	7,0 " " " 23° " 755 "	

Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2$:

Gefunden:

C	84,75	85,11	85,10	84,59
H	7,91	8,39	8,19	8,05
N	7,34	7,48	7,51	—

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode:

0,4084 g Substanz:	20,3526 g Benzol, $\Delta = 0,14$
0,5076 " "	20,6607 " " $\Delta = 0,17$

m = Berechnet: 382

Gefunden: 373

" 376

Die Ausbente war, selbst bei Versuchen, die über die angegebene Zeit gestanden hatten, gering:

Ein Ansatz von 378 g Keton, die bei erschöpfender Ammoniak-kondensation 359,28 g Ketonammoniak entsprochen hätten, lieferte

nach dreivierteljährigem Stehen 21 g salzsaures Methyl-p-tolylketonammoniak, in denen 19,96 g Base enthalten waren. Die erzielte Ausbeute betrug in diesem Fall 4,72% der theoretischen. Ein anderer Ansatz von 272 g Keton, 258,53 g Ketonammoniak entsprechend, ergab nach einem Vierteljahr 10 g Chlorid, enthaltend 8,08 g Base. Hier wurden nur 3,13% der theoretischen Ausbeute erreicht.

Da der eine von uns die Erfahrung gemacht hatte, daß in gewissen Fällen Jodmethyl oder eine Mischung hieraus und aus überschüssigem Methylalkohol ein vorzügliches Lösungsmittel zur Erzeugung größerer, gut entwickelter Krystalle sein kann, so nahmen wir ohne Erwärmung etwas Methyl-p-tolylketonammoniak mit wenig farblosem Jodmethyl, worin es sich leicht löste, auf und gaben das dreifache Volumen frisch destillierten Methylalkohol zu. Nach ein- oder mehrtägigem Stehen im Dunkeln bildeten sich kleine derbe Säulen, die oft sternförmig miteinander verbunden waren. Die Krystalle, die den Schmelzpunkt des Methyl-p-tolylketonammoniaks zeigten, waren größer entwickelt als bei der Krystallisation aus Alkohol. Eine Anlagerung von Jodmethyl erfolgte hierbei nicht, denn die Substanz blieb jodfrei.

Bei der Behandlung mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge erwies sich die Base als tertiär.

Chlorid des Methyl-p-tolylketonammoniaks.

Das bei der Darstellung von Methyl-p-tolylketonammoniak erhaltene salzsaure Salz wurde in der Regel als weißes Pulver gewonnen, das unter dem Mikroskop als dünne, quadratisch geformte Krystallblättchen erschien. In einem Falle, wobei die Gefäßwandung nicht mit dem Glasstab gerieben worden war, erhielten wir es auch als derb entwickelte Krystalle von würfelförmigem Aussehen. In kaltem Alkohol war das Chlorid unlöslich.

Platinsalz des Methyl-p-tolylketonammoniaks.

Wegen der leichten Spaltbarkeit des salzsauren Methyl-p-tolylketonammoniaks wurde nicht dieses, sondern die verhältnismäßig beständige Base zur Platinatgewinnung verwandt. Es wurden also 0,5 g Ketonammoniak kalt in 30 g absolutem Alkohol aufgenommen und das Filtrat mit einer Lösung von 0,8 g Platinchlorid in 5 g absolutem Alkohol vermischt; die im sogenannten Platinchlorid enthaltene Menge Chlorwasserstoff mußte zur Bildung des Doppelsalzes hinreichen. Bei der Zugabe der ersten Anteile Platinlösung entstand ein Niederschlag, der jedoch beim Zufügen der gesamten Platinlösung wieder verschwand. Nach wenigen Minuten fiel dann das Platinsalz als sandiges, gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop als erstarrte Oeltröpfchen erschien,

aus. Es wurde bald abfiltriert, mit absolutem Alkohol gut gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

In Wasser löste sich das Produkt nicht. Da es sich auch aus anderen Solventien nicht umkrystallisieren ließ, so wurde es ohne weiteres zur Platinbestimmung verwandt.

0,2572 g Substanz: 0,0639 g Pt

0,2279 „ „ 0,0568 „ „

Berechnet für $C_{27}H_{30}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 24,60	24,46 24,92

Der Schmelzpunkt des exsikkatortrockenen Platinsalzes lag bei 203—204°.

Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak $C_{27}H_{27}N$.

Während Methyl-p-tolylketonammoniak mit wässriger Salzsäure eine Spaltung in seine Komponenten, Methyl-p-tolylketon und Ammoniak, erlitt, wurde es von alkoholischer Pikrinsäure in anderer Weise verändert; nach dem Analysenbefund des resultierenden Produktes verlor die Base hierbei ein Molekül Ammoniak. Dieselben Vorgänge waren bereits bei Acetophenonammoniak beobachtet worden¹⁾. Auch hier trat mit wässriger Salzsäure Hydrolyse, dagegen mit alkoholischer Pikrinsäure Verlust eines Ammoniakkomplexes ein.

Zur Gewinnung von Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak schüttelten wir das gepulverte Ketonammoniak mit etwas absolutem Alkohol an und gaben kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung bis zur Bläuung von trockenem Kongopapier, die einen Ueberschuß der Säure anzeigte, hinzu. Das Ausgangsprodukt ging hierbei leicht in Lösung und nach mehrstündigem Stehen krystallisierte ein gelbes Pikrat in kleinen, derben Krystallen aus. Dieses wurde aus absolutem Alkohol, worin es schwer löslich war, umkrystallisiert und schmolz dann bei 211° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die nicht krystallinisch erstarrte.

Pikrinsaures Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak dissoziierte bei gewöhnlicher Temperatur, selbst im gepulverten Zustand, nicht oder höchstens spurenweise beim Stehenlassen mit Wasser.

0,2615 g Substanz: 0,6351 g CO_2 , 0,1204 g H_2O

0,2578 „ „ 0,6287 „ „ 0,1175 „ „

0,1685 „ „ 14,2 ccm N bei 15° und 738 mm

0,1824 „ „ 15,2 „ „ „ 14° „ 748 „

Berechnet für $C_{27}H_{27}N \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$:	Gefunden:
C 66,62	66,23 66,52
H 5,09	5,12 5,08
N 9,45	9,55 9,81

¹⁾ S. 647.

Die freie Base des Monazo-methyl-p-tolylketonammoniaks erhielten wir durch Schütteln des gepulverten Pikrats mit einer Mischung aus wässerigem Ammoniak und Aether. Die ätherische Schicht wurde von der gelb gefärbten ammoniakalisch-wässerigen getrennt, mit Wasser, das ihr die gelbe Färbung entzog, mehrmals ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten der Aetherlösung hinterblieb das Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak als eine in absolutem Alkohol leicht lösliche, nicht ganz fest werdende weißliche Masse, deren Umkrystallisation uns noch nicht gelungen ist.

Die Entstehung der Verbindung ist dadurch zu erklären, daß Methyl-p-tolylketonammoniak bei dem beschriebenen Versuch ein Molekül Ammoniak verloren hat.

Aufarbeitung der ätherischen Mutterlange vom salzsauren Methyl-p-tolylketonammoniak.

Die vom salzsauren Methyl-p-tolylketonammoniak abfiltrierte Aetherlösung enthielt viel unverändertes Keton. Zu dessen Wiedergewinnung wurde zunächst der Aether abgetrieben; dann erhitzen wir die Flüssigkeit höher und fingen das bei 220–240° übergehende Destillat besonders auf, um es darnach in der erforderlichen Weise nochmals zu fraktionieren.

Der Rückstand vom Rohketon wurde aus dem Fraktionskolben ohne vorgelegtes Kühlrohr weiter destilliert. Zunächst gingen noch Ketonreste über, dann aber trennte sich plötzlich das Liquidum in zwei Schichten, eine kleinere obere von heller Farbe, die im wesentlichen noch aus Keton bestand, und eine größere untere von dunkelbraunem Aussehen und der Beschaffenheit eines sich beim Erkalten verdickenden Teeres. Nach völligem Abdestillieren der Ketonschicht und hohem Erhitzen trat zunächst eine lebhafte Wasserabspaltung und Entwicklung brennbarer Dämpfe ein. Dann ging ein bräunliches Oel über, das sehr bald zu einem Brei dünnblättriger Krystalle erstarrte. Zum Schlusse destillierte eine hochsiedende, zähe Schmiere. Sobald diese erschien, wurde der Prozeß abgebrochen.

Die Krystalle waren stickstofffrei und bildeten nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol silberglänzende Blättchen. Im reinen Zustand färbten sie sich am Lichte grünlich und gaben beim Uebergießen mit konzentrierter Schwefelsäure eine prächtige grünblaue Fluoreszenz. Aus Gründen, die bei dem entsprechenden Acetophenonprodukt angegeben sind und auch im vorliegenden Falle gelten, soll eine nähere Besprechung der Substanz einer besonderen Mitteilung vorbehalten bleiben.

Untersuchung der wässerigen Salzsäureschicht.

Der im Scheidetrichter gewonnene Salzsäureauszug des mit Aether aufgenommenen Verdunstungsrückstandes, der nach dreiwöchiger Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Methyl-p-tolyketon erhalten worden war, besaß eine hellgelbe Farbe. Um hieraus das aufgenommene Keton möglichst zu entfernen, wurde die Flüssigkeit noch dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde unter Abkühlung überschüssiges Ammoniak zugegeben und wiederum dreimal ausgeäthert. Die drei letzten ätherischen Ausschüttelungen vereinigten wir, trockneten sie mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdunsteten sie an der Luft.

Hierbei wurden aus 378 g Methyl-p-tolyketon nur 0,5 g dickflüssiger Rückstand erhalten, der nach Keton roch und wohl hauptsächlich hieraus bestand. Methyl-p-tolyketon war nämlich, wie von uns angestellte Versuche ergeben hatten, in Salzsäure leichter löslich als in Wasser und wurde durch einfaches Ausäthern einer derartigen Lösung nicht entzogen, wohl aber, wie im vorliegenden Fall, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak.

Wegen seiner geringen Menge konnte der ätherische Auszug der ammoniakalisierten Salzsäureschicht nicht näher untersucht werden.

B. Die durch Druckerhitzung bewirkte Keton-Ammoniakreaktion.

Eine unter Eiswasserkühlung mit trockenem Ammoniakgas gesättigte Lösung von 40 g Methyl-p-tolyketon in 80 g absolutem Alkohol wurde in 12 Schießröhren aus Verbrennungsglas, die dadurch nur zu etwa ein Fünftel gefüllt waren, eingeschmolzen. Diese wurden dann dreimal je neun Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Spitzen der Röhren, die sich ohne Druck öffneten, abgebrochen und der nunmehr braungelb gefärbte Inhalt in ein flaches Gefäß zum freiwilligen Verdunsten gegossen. Der Rückstand wurde mit 150 ccm Aether aufgenommen und die Flüssigkeit mit ebensoviel Kubikzentimetern einer Mischung aus einem Teil rauchender Salzsäure und neun Teilen Wasser durchgeschüttelt. Anfänglich kühlten wir die Aetherlösung und die Salzsäure vor dem Zusammenbringen durch hineingeworfene Eisstückchen ab, doch erwies sich diese Maßnahme späterhin als überflüssig. Sobald sich die beiden Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter getrennt hatten, schwamm in den meisten Fällen auf der Salzsäure ein dickes, gelbes Oel, das sehr bald zu einer krystallinischen, nicht ganz festen Masse erstarrte und chlorwasserstoffhaltig war. Die saure Ausschüttelung der ätherischen Schicht wurde noch zweimal wiederholt, worauf sämtliche Salzsäurewässer vereinigt wurden.

Selten fehlte das erwähnte ölige Produkt, das nicht mit dem Chlorid des Methyl-p-tolylketonammoniaks identisch war. Auch aus den Aetherlösungen konnte das genannte Salz, das unter denselben Bedingungen bei der kalt verlaufenen Reaktion hier erhalten worden war, trotz Reibens der Gefäßwandung und Stehenlassens der Flüssigkeit nicht gewonnen werden. Vielleicht war jedoch vorübergehend das Ketonammoniak gebildet worden, hatte sich aber durch die Druckerhitzung sofort in das zugehörige Monazo-Produkt und dann zur Hauptsache in das später beschriebene Methylditolylpyridin umgewandelt. An kalten Tagen erfolgte allerdings auch eine Krystallisation aus der Aetherlösung, doch stellte die hierbei abgeschiedene Substanz im Gegensatz zum salzsauren Methyl-p-tolylketonammoniak Büschel langer Nadeln dar und bestand aus salzsaurem Methylditolylpyridin, das in geringer Menge von der ätherischen Schicht aufgenommen worden war.

Die Aetherlösung, die sich beim Stehen am Licht allmählich schwarzbraun färbte, wurde in derselben Weise, wie bei der kalt verlaufenen Keton-Ammoniakreaktion angegeben ist, fraktioniert. Dadurch wurde das vom Ammoniak nicht angegriffene Keton zum größten Teil wiedergewonnen. Hatten sich aus der ätherischen Flüssigkeit Krystalle von salzsaurem Methylditolylpyridin abgeschieden, so wurde vor der Destillation filtriert.

Nach dem Abdestillieren des Rohketons aus der Aetherschicht blieb auch hier eine teerige Masse zurück, und zwar in erheblich größerer Menge als bei der in der Kälte erzielten Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-p-tolylketon. Dieser Teer, der beim Abkühlen dickflüssig wurde, lieferte bei der Destillation ebenfalls die Krystalle, die in konzentrierter Schwefelsäure eine grünblaue Fluoreszenz hervorriefen.

Methylditolylpyridin.

Die saure wässrige Schicht, die gelb gefärbt war, wurde sofort nach ihrer Gewinnung in den Scheidetrichter zurückgegeben und durch kräftiges Schütteln von dem aufschwimmenden Oel, das bei der Untersuchung der ätherischen Scheidetrichterschicht erwähnt worden war, befreit. Da dieses an den Wandungen hängen blieb, so konnte das Salzsäurewasser klar abgegossen werden, das dann in einem anderen Scheidetrichter durch dreimaliges Ausäthern möglichst ketonfrei gemacht wurde. Hierauf krystallisierte in der Regel, namentlich an kalten Tagen, das Chlorid der in dem wässrigen Salzsäureauszug enthaltenen Base sofort aus, und zwar in Form seideglänzender Nadeln. Die Krystallabscheidung ließen wir, wenn sie eintrat, unbeachtet in Suspension und gaben zu der mit Eis versetzten Flüssigkeit eiskalte Ammoniaklösung im Ueberschuß. Wie spätere Versuche ergaben,

konnte die Zerlegung des Chlorids auch ohne Kühlung vorgenommen werden. Die Krystalle verschwanden nach dem Eintreten der ammoniakalischen Reaktion und es bildete sich eine ölige Abscheidung, die den Scheidetrichterinhalt milchig trübte. Wenn kein Chlorid auskrystallisiert war, wurde das Salzsäurewasser genau so behandelt, wie oben beschrieben worden ist.

Die durch das Ammoniak in Freiheit gesetzte ölige Base wurde dreimal ausgeäthert, worauf die vereinigten Aetherschichten mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und an der Luft in einer tiefen Schale verdunstet wurden. Hierbei blieb eine mit Schmiere durchsetzte, krystallinische Masse zurück, die von oben herunter an den Wandungen der Schale erstarrte. Verdunsteten wir die Aetherlösung in einem flachen Gefäße, so wurde zuweilen nur ein zähes Oel ohne Krystalle erhalten. Eine tiefe Form der Schale förderte das Festwerden der Base jedenfalls deshalb, weil hierbei an den Wandungen ein langsames Abfließen der flüssigen Teile stattfand. Die Krystalle wurden, um sie von der — möglicherweise Monazo-Produkt enthaltenden — Schmiere zu befreien, mit 96-prozentigem Alkohol abgespritzt, mit einem Glasstab von dem Gefäß losgestoßen und danach auf ein Filter gebracht. Waren sie noch gelb gefärbt, so wurden sie nochmals mit dem genannten Alkohol abgespült und dann auf Ton gestrichen. Das Filtrat von den Krystallen lieferte durch Behandlung seines wiederum zum Teil erstarrenden Rückstandes mit 96-prozentigem Alkohol noch eine beträchtliche Menge Substanz.

Das feste, fast weiße Rohprodukt wurde, um etwa vorhandene Spuren Natriumsulfat zu entfernen, mit Wasser verrieben und gewaschen, worauf wir es aus 75-prozentigem Alkohol krystallisierten. Hierbei mußte darauf geachtet werden, daß die Substanz durch Schütteln in Bewegung gehalten wurde, da sie sonst zu einem Oel zusammenschmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte sie den konstanten Schmelzpunkt $97,5^{\circ}$. In großen, derben Krystallpolstern von strahligem Gefüge konnte die Base aus Ligroin, das bis zirka 40° siedete, erhalten werden. Zu dieser Krystallisation mußte sie bereits aus 75-prozentigem Alkohol krystallisiert und schneeweiß sein, denn ein gelbliches Material wurde hierbei zwar in schöner Form, aber mit der Farbe des verwandten Produktes abgeschieden.

Methylditolylpyridin ließ sich unbeschadet destillieren und ging hierbei als dickes gelbliches Oel über, daß sehr bald zu einer festen Masse erstarrte, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt $97,5^{\circ}$ zeigte. Im dampfförmigen Zustand bläute die Verbindung rotes Lackmuspapier. Ihre Salze krystallisierten sehr gut. Ebenso wie Methyl-p-tolyketonammoniak erwies sich auch Methylditolylpyridin

bei der Behandlung mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge als tertiäre Base.

Die Analyse der zuerst aus 75-prozentigem Alkohol und dann aus leichtsiedendem Ligroin krystallisierten Substanz, die im Vakuum getrocknet wurde, lieferte Daten, die für die Zusammensetzung eines Methylditolylpyridins sprachen.

0,2227 g Substanz:	0,7164 g CO ₂ ,	0,1389 g H ₂ O	
0,2400 " "	0,7769 " "	0,1528 " "	
0,2557 " "	0,8226 " "	—	
0,1932 " "	8,8 ccm N bei 10°	und 742 mm	
0,1648 " "	7,6 " " "	17,5° " 738 "	
Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ N:		Gefunden:	
C 87,85		87,72	87,72
H 7,01		6,91	7,08
N 5,14		5,33	5,15

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode:

0,7350 g Substanz:	22,3093 g Benzol, Δ = 0,32
0,9621 " "	21,6400 " " Δ = 0,435
	m = Berechnet: 273
	Gefunden: 275
	" 266

Ueber die Stellung der Radikale im Molekül können heute noch keine Angaben gemacht werden.

Die Ausbeute war gering: Aus 67 g Methyl-p-tolylketon erhielten wir im ganzen 2,5 g Methylditolylpyridin. Da die angewandte Menge Keton bei erschöpfender Umwandlung 45,50 g Methylditolylpyridin liefern mußte, aber bloß die erwähnten 2,5 g zu gewinnen waren, so wurden nur 5,49 % der theoretischen Ausbeute erreicht.

Die Entstehung von Methylditolylpyridin erklärten wir uns in der Weise, daß sich bei der Druckerhitzung aus drei Molekülen Methyl-p-tolylketon und zwei Molekülen Ammoniak zunächst Methyl-p-tolylketonammoniak (C₂₇H₃₀N₂) vorübergehend gebildet hatte. Dieses verwandelte sich unter Verlust eines Ammoniakkomplexes in Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak (C₂₇H₂₇N), und letztere Base lieferte unter Abgabe eines Moleküls Toluol durch Ringschluß das Pyridinderivat (C₂₀H₁₉N).

Chlorid des Methylditolylpyridins.

Das bei der Darstellung von Methylditolylpyridin erhaltene salzsaure Salz dieser Verbindung krystallisierte, wie bereits erwähnt, in Form seideglänzender Nadeln aus dem nach der Druckerhitzung gewonnenen Salzsäurewasser aus. Auch durch Auflösen der reinen Base in heißer verdünnter Salzsäure und Abkühlen der Flüssigkeit konnte das Chlorid gewonnen werden. In kaltem Alkohol war salzsaures Methylditolyl-

pyridin leicht löslich im Gegensatz zum salzsauren Methyl-p-tolylketonammoniak.

Uebergieß man es mit viel Wasser, so ging es in Lösung, bald aber trat Dissoziation ein, und die freie Base schied sich zuerst als weiße Trübung, dann als Niederschlag ab.

Platinsalz des Methyl-ditolylpyridins.

Reines Methyl-ditolylpyridin wurde in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat in der Wärme mit wässriger Platinchloridlösung bis zur Gelbfärbung versetzt. Sofort entstand ein weißlichgelber Niederschlag, der aus absolutem Alkohol, dem einige Tropfen rauchender Salzsäure zugesetzt waren, umkrystallisiert wurde. Das auf diese Weise erhaltene Produkt stellte ein hellorangelgelbes, sandigkrystallinisches Pulver dar, das unter dem Mikroskop als kleine derbe, meistens sternförmig mit einander verbundene Säulen erschien. Beim Glühen des Salzes hinterblieb metallisches Platin.

Goldsalz des Methyl-ditolylpyridins.

Auf die nämliche Weise wie das Platinsalz erhielten wir auch das Goldsalz des Methyl-ditolylpyridins. Es wurde also eine heiße Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Goldchlorid, das in wenig Wasser gelöst war, gefällt. Der sofort entstehende Niederschlag wurde aus absolutem Alkohol, der mit wenig konzentrierter Salzsäure angesäuert war, umkrystallisiert. Das Salz stellte schöne, goldgelbe Nadeln dar, die sich beim Glühen als goldhaltig erwiesen.

Pikrat des Methyl-ditolylpyridins.

Dieses Salz wurde dadurch erhalten, daß die Base bei gewöhnlicher Temperatur in absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung bis zur Bläuung von Kongopapier versetzt wurde. Das Pikrat fiel sofort aus und wurde aus absolutem Alkohol, worin es schwer löslich war, krystallisiert. Hierbei bildete es Strahlenbüschel goldgelber, länger und feiner Nadeln, die bei 211° mit hellbrauner Farbe schmolzen. Das verflüssigte Produkt erstarrte wieder beim Abkühlen, und zwar sehr bald und schön krystallinisch. Das Salz färbte sich unter dem Einfluß des Lichtes braun und wurde deshalb im Dunkeln aufbewahrt.

0,1683 g Substanz: 16,1 ccm N bei 9° und 747 mm

0,1762 " " 16,8 " " " 9° " 745 "

Berechnet für $C_{20}H_{19}N \cdot C_6H_5OH(NO_2)_3$: Gefunden:
N 11,18 11,30 11,23

Ebenso wie das Chlorid dissoziierte auch das Pikrat des Methyl-ditolylpyridins mit Wasser: Beim Stehenlassen der gepulverten, gut

benetzten Substanz hiermit und öfterem Umrühren konnte man bereits nach einem Tag beobachten, daß die Flüssigkeit sich gelb gefärbt hatte und das Salz blasser geworden war. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser schüttelten wir das noch feuchte, zum Teil veränderte Produkt mit Aether; die ätherische Lösung hoben wir ab und verdunsteten sie auf einem Uhrglas. Hierbei blieb die infolge der Dissoziation frei gewordene Base als weißes, krystallinisches Pulver zurück.

Durch die Empfindlichkeit gegen Wasser und die Krystallform, sowie seine mit hellbrauner Farbe erfolgende Verflüssigung und das krystallinische Erstarren der erkaltenden Schmelze unterschied sich das Pikrat des Methylditolylpyridins von dem gleichhoch schmelzenden pikrinsauren Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak.

Das auf dem Salzsäurewasser schwimmende Oel.

Wie schon berichtet wurde, war in der Salzsäureschicht, in der das Pyridinderivat gelöst war, ein gelbes Oel suspendiert, das sehr bald — in einigen Fällen zu verschmierten Krystallnadeln — erstarrte und von der Flüssigkeit getrennt werden mußte. Zu diesem Zweck schleuderten wir, wie bereits erwähnt, die weiche Masse durch kräftiges Schütteln an die Wandungen des Scheidetrichters, wo sie hängen blieb. Nun entfernten wir das Salzsäurewasser und spülten das erstarrende, nicht ganz fest werdende Produkt mit Aether ab. Wurde eine Probe hiervon mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so trat eine starke Salzsäureentwicklung ein. Die Masse schüttelten wir mit einer Mischung aus eiskaltem Ammoniak und Aether, worauf die ätherische Schicht mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und an der Luft verdunstet wurde. Danach hinterblieb ein braungelbes, sich verdickendes Oel, das nach längerem Stehen krystallinische, aus Methylditolylpyridin bestehende Abscheidungen zeigte und vielleicht auch Monazo-methyl-p-tolylketonammoniak enthielt.

Wenn man dieses basische Produkt in einem Fraktionskolben ohne Thermometer und Luftkühlrohr mit freier Flamme erhitze, so ging zuerst eine geringe Menge eines Krystallbreies über; später folgten als Hauptbestandteil hochsiedende, teerige Fraktionen, die nicht zur Untersuchung einluden. Die erhaltene Krystallmasse wurde auf Ton gestrichen, mit absolutem Alkohol gewaschen und nochmals auf Ton gebracht. Danach zeigte das an der Luft getrocknete Produkt, das glänzende Kryställchen darstellte, den Schmp. 176°. Es war in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich und gab, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, keine Fluoreszenzerscheinung. Die Stellen des Tonstückes, in welche sich der Waschkalkohol beim Reinigen des Produktes eingesogen hatte, färbten sich an der Luft und am Licht violett.

Diese Tatsache erinnerten uns an das Acetophenonin (Triphenylpyridin). Die bei dessen Reinigung im Ton aufgesogenen alkoholischen Mutterlaugen waren nämlich ebenfalls stark lichtempfindlich; allerdings trat dort Rotfärbung ein. Möglicherweise stellte daher der — leider nur in sehr geringer Menge gewonnene — Körper die dem Acetophenonin entsprechende Verbindung dar. Deren Entstehung wäre denkbar, wenn das im Salzsäurewasser schwimmende Oel tatsächlich (chlorwasserstoffsäures) Monazo-Produkt enthalten hätte, denn es ist nicht ausgeschlossen, daß Monazo-methyl-p-tolyketonammoniak beim Destillieren geradeso wie Monazo-acetophenonammoniak Methan verlieren und dann Tritolylypyridin bilden könnte.

Nichtsdestoweniger sind wir der Ansicht, daß bei ihm die Neigung, Toluol abzuspalten und in Methylditolylypyridin überzugehen, weitaus größer ist.

Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

7. Mitteilung von Carl Thomae, Gießen.

Methylpropylketonammoniak.

Bearbeitet in Gemeinschaft mit Herm. Lehr.

(Eingegangen den 17. XI. 1906)

Eine mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von Methylpropylketon in der doppelten Menge Alkohol, die unter öfterem Nachsättigen mit Ammoniak vier Wochen im Dunklen gestanden hatte, lieferte beim Verdunsten an der Luft ein basisches Oel, das sich am Licht gelb färbte und aus Methylpropylketonammoniak $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}_2$ bestand.

Die Analyse der einige Zeit in braungefärbtem Exsikkator aufbewahrten Substanz lieferte die Daten:

0,1388 g Substanz:	0,3830 g CO_2 ,	0,1636 g H_2O	
0,1089 " "	0,3002 " "	0,1256 " "	
0,1334 " "	13,7 ccm N bei 16° und 750 mm		
0,1113 " "	11,5 " " 14° " 750 "		
Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$:		Gefunden:	
C	75,53	75,29	75,21
H	12,69	13,11	12,86
N	11,78	11,84	12,04

46 g Reaktionsflüssigkeit, die ursprünglich ungefähr 15 g Keton enthielten, lieferten 3,0 g Ketonammoniak, was 21,7% der theoretischen Ausbeute entspricht.