Ueber Derivate des Diacetonalkamins;

von *Moritz Kohn*.

[V. Mittheilung.]¹⁾

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift
am 22. Mai 1906.)

Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Diacetonalkamin hat Kahan²⁾ das Bromhydrat eines gebromten Hexylamins (des 4-Brom-2-amino-2-methylpentans) erhalten. Es war demnach vorauszusehen, dass auch das Methyl-*diacetonalkamin*, das sich, wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe³⁾, leicht durch Reduction der bei der Einwirkung des Mesityloxyds auf das Methylamin entstehenden Ketonbase, des Methyl-*diacetonamins*, darstellen lässt, durch Behandlung mit Bromwasserstoff in das Bromhydrat des 4-Brom-2-methylamino-2-methylpentans überführen lassen werde:

Meine Versuche haben ergeben, dass die Einwirkung des Bromwasserstoffes auf den Aminoalkohol $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$ nur ein syrupöses, harziges Product liefert, das aber thatsächlich das er-

¹⁾ Die ersten vier Mittheilungen befinden sich in den Monatsheften f. Chem. 1904 und 1905.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1318.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 1904, **137**.

wartete Bromhydrat, wenn auch in etwas verunreinigter Form, darstellt. Denn es lässt sich aus diesem Syrup durch Behandlung mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine flüchtige, bromfreie, einsäurige Base $C_7H_{15}N$ gewinnen, ohne dass Nebenproducte in nennenswerther Menge entstehen. Ich konnte ferner zeigen, dass auch das bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-amino-2-methylpentan unter den gleichen Versuchsbedingungen glatt in eine flüchtige, bromfreie, einsäurige Base $C_6H_{13}N$ übergeht.

Was nun die Constitution der beiden Körper $C_6H_{13}N$ und $C_7H_{15}N$ betrifft, so konnte die Abspaltung des Bromwasserstoffes unter dem Einfluss des Alkalis zu einer der folgenden Basen führen, und zwar beim Bromhydrat des 4-Brom-2-amino-2-methylpentans:

Beim Bromhydrat des 4-Brom-2-methylamino-2-methylpentans:

Die genaue Untersuchung der Basen hat gezeigt, dass sie als Trimethyleniminderivate aufzufassen sind, dass also der

Base $C_6H_{13}N$ die Structur Ic, d. i. eines α,γ,γ -Trimethyltrimethylenimins, der Base $C_7H_{15}N$ die Structur IIc, d. i. eines $N-\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyltrimethylenimins zukommt. Denn es wurde festgestellt, dass die Base $C_6H_{13}N$ einen Nitrosokörper liefert und sich mit Schwefelkohlenstoff zu einem Dithiocarbaminat verbindet, sowie dass sie bei der Einwirkung von Jodmethyl in ein Ammoniumjodid übergeht, das sich identisch erwies mit dem Jodmethyladditionsproduct der Base $C_7H_{15}N$:

Der tertiäre Charakter der Base $C_7H_{15}N$ geht aus ihrem Verhalten gegen Halogenalkyle hervor. Sie addirt sehr heftig Jodmethyl, langsamer Jodäthyl.

Das Trimethylenimin selbst ist bekanntlich von Howard und Marckwald⁴⁾ durch Reduction des p-Toluolsulfotrimethylenimids mittelst Natrium in amylalkoholischer Lösung rein dargestellt worden, nachdem es schon früher Gabriel und Weiner⁵⁾ sowie Ladenburg und Sieber⁶⁾ in sehr kleiner Menge und in unreiner Form nach andern Methoden erhalten hatten. Hingegen sind Alkylderivate des Trimethylenimins bisher unbekannt und das α,γ,γ -Trimethyl- sowie das $N-\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyltrimethylenimin sind die ersten leicht zugänglichen und genau beschriebenen Homologen dieser Base. Es erscheint ferner bemerkenswerth, dass, wie im Vorangehenden bereits erwähnt wurde, die Alkylierung der Basen $C_6H_{13}N$ und $C_7H_{15}N$ in normaler Weise, also ohne Aufspaltung des viergliedrigen Ringes, verläuft, während beim Äthylenimin, wie Gabriel und

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2032.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2672.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2727.

Stelzner⁷⁾ fanden, und beim N-Methyläthylenimin, wie Marckwald und Frobenius⁸⁾ beobachteten, die Einwirkung des Jodmethyls in methylalkoholischer Lösung zum 2-Jodäthyltrimethyliumjodid führt.

Die aus dem Jodmethylat des N- α,γ,γ -Tetramethyltrimethylenimins durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd entstehende Ammoniumbase spaltet beim Destilliren Wasser ab, wobei eine ungesättigte tertiäre Base $C_8H_{17}N$ entsteht. Das Jodmethyladditionsproduct von $C_8H_{17}N$ liefert bei neuerlicher Behandlung mit feuchtem Silberoxyd eine wässrige Lösung der entsprechenden Ammoniumbase; letztere zerfällt bei der trocknen Destillation in Trimethylamin, Wasser und den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} :

Ueber die Constitution der ungesättigten Base $C_8H_{17}N$ sowie des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} fehlen bisher jegliche Anhaltspunkte; doch dürfte es möglich sein, durch eine spätere Untersuchung diese Fragen aufzuklären.

Darstellung und Eigenschaften des α,γ,γ -Trimethyltrimethylenimins.

Rohes bromwasserstoffsaurer 4-Brom-2-amino-2-methylpentan⁹⁾ wird unter Abkühlung mit überschüssiger 33-procentiger Kalilauge übergossen; hierbei scheidet sich über der Lauge ein braunes Oel (vielleicht das 4-Brom-2-amino-2-methylpentan) ab. Von dem Gemisch wird rasch ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Volums abdestillirt. Das Destillat wird mit festem Kali bis zur Sättigung versetzt, wobei die Base $C_8H_{18}N$ noch wasserhaltig zur Abscheidung kommt. Sie wird abgehoben, mit festem Kali, dann mit metallischem Natrium getrocknet und schliesslich sorgfältig rectificirt. Sie geht schon bei der ersten Destillation

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2931.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 3553.

⁹⁾ Dargestellt nach Kahan, a. a. O.

fast vollständig zwischen 86—91° über und zeigt nach dem Ausfractioniren den constanten Siedepunkt 86—88°. Im Destillirkölbchen bleibt nur eine geringe Menge eines braunen, hochsiedenden, harzigen Rückstandes. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Trimethyltrimethylenimins habe ich auf eine Elementaranalyse der freien Base verzichtet. Indes ist die Formel $C_6H_{18}N$ durch Molekulargewichtsbestimmungen sowie durch Analysen ihrer Salze einwandfrei festgestellt.

0,2802 g verbrauchten zur Neutralisation 13,7 ccm $\frac{1}{6}$ n-Salzsäure (Methylorange).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{18}N$	
Molgew.	99,17	102,2

0,0718 g verdrängten bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer 18,5 ccm Luft, bei 22° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{18}N$	
Molgew.	99,17	97,61

Das α,γ,γ -Trimethyltrimethylenimin bildet eine farblose, mit Wasser unter Erwärmung mischbare Flüssigkeit von grosser Flüchtigkeit und intensivem Amingeruch.

Das Golddoppelsalz scheidet sich beim Versetzen von nicht allzu verdünnten Lösungen der Base mit Goldchloridlösung in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln aus. Bei rascher Abscheidung erhält man es in Form einer voluminösen aus Nadelchen bestehenden Fällung. Verdünnte Lösungen der Base werden durch Goldchlorid nicht gefällt. Der Schmelzpunkt des vacuumtrocknen Salzes liegt zwischen 124—126°.

- I. 0,1877 g hinterliessen beim Glühen 0,1287 Au
 II. 0,2871 g " " " 0,0845 Au.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_{18}N.HCl + AuCl_3$	I.	II.
Au	44,90	45,03	44,83

Das *Pikrat* ist in Wasser nicht besonders schwer löslich. Es wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Base mit fester Pikrinsäure bereitet. Aus der heissen, concentrirten Lösung fiel es beim Erkalten in Nadeln und Plättchen aus, die beim Schütteln zu einem Krystallpulver zerfielen. Es schmilzt von 140—143°.

0,1600 g gaben 0,2546 CO₂ und 0,0703 H₂O.

0,1659 g „ 25,2 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₆ O ₇ N ₄	
C	43,86	43,40
H	4,92	4,88
N	17,11	17,08

Nitrosoverbindung des α,γ,γ-Trimethyltrimethylenimins.

Die Base wurde in ungefähr der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst, mit Essigsäure (50 pC.) bis zur schwach sauren Reaction versetzt, festes Kaliumnitrit (das Doppelte der berechneten Menge) zugefügt und dann von neuem Essigsäure zugegeben, bis die Reaction des Gemisches eben sauer geworden war. Die Flüssigkeit wurde 1½ Stunden unter Rückfluss gekocht und hierauf aus dem Oelbade vollständig abdestillirt. In das Destillat wurde Pottasche bis zur Sättigung eingetragen, das ölige Rohproduct abgehoben, mit geglühter Pottasche getrocknet und schliesslich im Vacuum destillirt. Unter einem Drucke von 20—21 mm ging von 94—95° ein gelbes, aromatisch und gewürzartig riechendes Oel über.

I. 0,1094 g gaben 21,7 ccm feuchtes Stickgas bei 22,5° und 757 mm Druck.

II. 0,1610 g gaben 30,4 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 767 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₆ H ₁₂ ON ₂	I.	II.
N	21,91	22,32	21,70

Bei der Destillation unter Atmosphärendruck (751 mm) ging der Nitrosokörper von 198—201° (uncorrigirt) über. Die Analyse des Destillates ergab:

0,1505 g gaben 28,8 ccm feuchtes Stickgas bei 15° und 752 mm Druck.

In 100 Theilen:		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{12}ON_2$	
N	21,91	22,18

α, γ, γ -Trimethyltrimethyldithiocarbaminsaures α, γ, γ -Trimethyltrimethylenimin.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Base in Aether gelöst und die ätherische Lösung unter Abkühlung mit einer ätherischen Lösung von Schwefelkohlenstoff versetzt. Man lässt den Aether und den überschüssigen Schwefelkohlenstoff abdunsten, wobei das Dithiocarbaminat in einer zähen Schmiere eingebettet zurückbleibt. Man verreibt dieses Rohproduct mit einer kleinen Menge Ligröin, in dem die Hauptmenge der Verunreinigung sich leicht löst, und krystallisirt es schliesslich aus siedendem Ligröin um. Beim Erkalten schiesst die Verbindung in weissen Kryställchen an. Schmelzpunkt 130—133°.

0,2156 g, vacuumtrocken, gaben 20,2 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

In 100 Theilen:		
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{26}N_2S_2$	
N	10,23	10,58

Einwirkung von Jodmethyl auf das α, γ, γ -Trimethyltrimethylenimin.

Die Base wurde in dem mehrfachen Volum Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl im Ueberschuss unter Abkühlung versetzt. Das Gemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen und dann ohne Rücksicht auf den darin abgeschiedenen, weissen, krystallinischen Niederschlag Aether hinzugefügt, so

lange noch eine Fällung erfolgte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen, hierauf mit 50-procentiger Kalilauge verrieben, von neuem abgesaugt¹⁰⁾ und mit Aether gewaschen, schliesslich im Vacuum getrocknet und hierauf mit Kohlendioxyd gesättigt. Durch Lösen in warmem Methylalkohol wurde das gebildete Kaliumcarbonat entfernt und aus dem methylalkoholischen Filtrat das quaternäre Jodid durch Aetherzusatz ausgefällt. Der abgesaugte Niederschlag wurde in Wasser gelöst, die wässrige Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber entjodet, filtrirt und sodann mit Goldchloridlösung gefällt. Es wurde hierbei eine in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser lösliche Fällung erhalten. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte, vacuum-trockne Golddoppelsalz zersetzte sich bei 176°; ein fein verriebenes Gemenge dieses Doppelsalzes und des aus dem Jodmethyladditionsproducte der Base $C_7H_{15}N$ dargestellten Golddoppelsalzes zeigte einen bei 174° liegenden Zersetzungspunkt.

0,1874 g hinterliessen 0,0786 Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{13}NCl + AuCl_3$	
Au	42,20	41,95

Darstellung und Eigenschaften des N- α,γ,γ -Tetramethyltrimethylenimins.

Frisch destillirtes Methyldiacetonalkamin wurde in dem vierfachen Volum bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter guter Kühlung gelöst. Das Gemisch wurde in Einschmelzröhren vier Stunden auf 110° erhitzt, der rothbraune Röhreninhalt auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und hierauf einige Tage ins Vacuum über Schwefelsäure und gebrannten Kalk gestellt. Das rohe Bromhydrat des 4-Brom-2-methylamino-2-methylpentans wurde mit 33-procentiger Kali-

¹⁰⁾ Ueber Glaswolle.

lange übergossen und in derselben Weise weiter verarbeitet, wie dies gelegentlich der Darstellung der Base $C_8H_{18}N$ beschrieben wurde. Das N,α,γ,γ -Tetramethyltrimethylenimin geht bei der ersten Destillation von $93-99^\circ$ über und zeigt nach dem Ausfractioniren den Siedep. $93-97^\circ$. Es ist dem α,γ,γ -Trimethyltrimethylenimin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

0,5045 g verbrauchten zur Neutralisation 21,83 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{15}N$	
Molgew.	113,19	115,5

Die Dampfdichtebestimmungen ergaben:

I. 0,0782 g verdrängten nach V. Meyer 16,6 ccm Luft bei 23° und 749 mm Druck.

II. 0,0746 g verdrängten 15,8 ccm Luft bei 23° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_7H_{15}N$	I.	II.
Molgew.	113,19	119,1	119,7

Das *Golddoppelsalz* fällt beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit Goldchloridlösung als dichter, gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

I.	0,3461 g	vacuumtrocken, hinterliessen	0,1503 Au.
II.	0,3325 g	"	" 0,1444 Au.
III.	0,3956 g	"	" 0,1716 Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_7H_{15}NHCl + AuCl_3$	I.	II.	III.
Au	43,51	43,43	43,43	43,38

Aus heiss gesättigten Lösungen fällt das Doppelsalz in Form eines voluminösen Krystallbreies aus.

Die Goldbestimmung im umkrystallisirten Salz ergab:

0,1316 g, vacuumtrocken, hinterliessen 0,0567 Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{15}NHCl + AuCl_3$	
Au	43,51	43,09

Der Schmelzpunkt des gefällten Salzes ist unscharf; er liegt zwischen 148° und 152° .

Das *Pikrat* bildet eine krystallinische Fällung, die aus heissem Wasser beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln anschießt. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt das Salz von 190° an sich dunkler zu färben und ist bei 196° unter Zersetzung geschmolzen.

0,1860 g gaben 0,3115 CO_2 und 0,0902 H_2O .

0,1902 g „ 27,1 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 765 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4$	Gefunden
C	45,56	45,68
H	5,30	5,39
N	16,40	16,16

Das *Chloroplatinat* ist in Wasser nicht besonders schwer löslich. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde daher die mit Platinchlorid versetzte, salzsaure Lösung der Base im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, sodann mit Alkohol versetzt und durch Aetherzusatz ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Aether gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

I. 0,2052 g hinterliessen beim Glühen 0,0635 Platin.

II. 0,1933 g „ „ „ 0,0596 Platin.

	Berechnet für	Gefunden	
	$2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}.\text{HCl}) + \text{PtCl}_4$	I.	II.
Pt	30,63	30,94	30,83

Addition von Jodmethyl an das N- α,γ,γ -Trimethyltrimethylenimin.

Die Base reagirt mit Jodmethyl unter explosionsartigem Aufkochen. Sie wurde daher mit Aether verdünnt und sodann mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Nachdem das Gemisch zwölf Stunden sich selbst überlassen war, wurde das Jodmethylat abgesaugt, mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung

wurde durch Digestion mit überschüssigem Chlorsilber entjodet, filtrirt und die Lösung des Chlormethylates mit Goldchlorid gefällt. Die entstandene dichte, gelbe Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1858 g hinterliessen beim Glühen 0,0783 Au.

II. 0,1460 g " " " 0,0615 Au.

In 100 Theilen:

Berechnet für		Gefunden	
$C_8H_{18}NCl + AuCl_3$		I.	II.
Au	42,20	42,14	42,13

Aus ziemlich viel heissem Wasser konnte das Salz umkrystallisirt werden; beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung fiel es als krystallinisches, ziemlich schwer lösliches Pulver aus.

0,1701 g des umkrystallisirten Aurichlorates hinterliessen 0,0718 Au.

In 100 Theilen:

Berechnet für		Gefunden
$C_8H_{18}NCl + AuCl_3$		
Au	42,20	42,21

Das umkrystallisirte *Aurichlorat* zersetzte sich bei 176° unter Gasentwicklung, nachdem schon vorher Braunfärbung und Sinterung eingetreten war.

Um das *Chloroplatinat* des Chlormethylates zu erhalten, wurde die wässrige Lösung des Chlormethylates mit Platinchlorid versetzt und dann im Vacuum über Schwefelsäure eingengt. Ein Theil des Doppelsalzes hatte sich hierbei in undeutlich ausgebildeten Kryställchen ausgeschieden. Der grösste Theil blieb jedoch in Lösung und konnte durch Zusatz von Aether-Alkohol ausgefällt werden. Der gelbrothe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

I. 0,3419 g hinterliessen 0,1005 Platin.

II. 0,3484 g " " 0,1023 Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_{13}NCl)_2 + PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	29,34	29,39	29,36

*Addition von Jodäthyl**an das N- α,γ,γ -Tetramethyltrimethylenimin.*

Da die Base mit Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur träge reagirt, wurde sie mit überschüssigem Jodäthyl in eine Röhre eingeschmolzen und eine Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten mit Aether verrührt, abgesaugt, das Jodäthylat mit Aether nachgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die wässrige Lösung des Jodäthylates wurde durch Schütteln mit überschüssigem Chlorsilber entjodet. Das das Chloräthylat enthaltende Filtrat wurde mit Goldchloridlösung gefällt und die flockige Fällung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten fiel das *Golddoppelsalz* als Krystallmehl aus.

0,2690 g, vacuumtrocken, hinterliessen 0,1103 Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_{20}NCl + AuCl_3$	Gefunden
Au	40,97	41,01

Dieses Aurichlorat schmilzt bei 161—163° unter Aufschäumen.

Das *Chloroplatinat* des Chloräthylates krystallisirte beim Einengen der mit Platinchlorid versetzten wässrigen Lösung des Chloräthylates im Vacuum über Schwefelsäure in körnigen, glänzenden Krystallen aus.

I. 0,3806 g vacuumtrocken, hinterliessen 0,1072 Platin.

II. 0,2538 g „ „ 0,0715 Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_9H_{20}NCl)_2 + PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28,15	28,16	28,17

Darstellung und Eigenschaften der Base C₈H₁₇N.

Das Jodmethyladditionsproduct des N- α,γ,γ -Tetramethylmethylenimins wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die wässrige Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd entjodet und das gebildete Jodsilber, sowie das überschüssige Silberoxyd durch Absaugen entfernt. Das das Ammoniumhydrat enthaltende Filtrat wurde mit dem mehrfachen Volum 50-procentiger Kalilauge versetzt und das Gemisch hierauf rasch so lange abdestillirt, als noch Oeltröpfchen übergingen. Das Destillat wurde mit festem Kali gesättigt, die Rohbase abgehoben, mit festem Kali getrocknet und schliesslich fractionirt. Es resultirte hierbei ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von intensivem Amingeruch, welches bei 136—139° (uncorrigirt) unter einem Drucke von 750 mm destillirte und in Wasser ziemlich schwer löslich war. Die Bestimmung des Molekulargewichtes ergab:

0,2068 g verbrauchten zur Neutralisation 7,96 ccm $\frac{1}{6}$ n-Salzsäure.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₇ N	
Molgew.	127,21	129,9

Das *Aurichlorat* stellt eine voluminöse, in kaltem Wasser schwer lösliche Fällung dar, die beim Versuche, sie aus heissem Wasser umzukrystallisiren, sich unter Goldabscheidung zersetzte.

0,2598 g hinterliessen 0,1095 Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₇ NHCl + AuCl ₃	
Au	42,20	42,15

Das *Chloroplatinat* scheidet sich beim Versetzen einer mit Salzsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Base mit Platinchloridlösung nach einiger Zeit in wolligen, licht gelbrothen, krümeligen, undeutlich ausgebildeten Kryställchen aus, deren Menge beim Einengen der Lösung im Vacuum über Schwefel-

säure sich noch vermehrte. Beim Erhitzen bläht es sich ausserordentlich stark auf.

I. 0,2179 g vacuumtrocken, hinterliessen 0,0640 Platin.

II. 0,2348 g " " 0,0693 Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $2C_8H_{17}NHCl + PtCl_4$	Gefunden	
		I.	II.
Pt	29,34	29,37	29,51

Das *Pikrat* wurde durch Kochen der wässrigen Suspension der Base mit fester Pikrinsäure bereitet. Es schmilzt in heissem Wasser zu einem dicken Oele. Aus der heiss gesättigten Lösung fiel es beim Erkalten in dünnen Nadeln aus, die beim Rühren zu einem Krystallpulver zerfielen. Das Salz schmilzt bei langsamem Erhitzen von 121—124°.

0,1682 g, vacuumtrocken, gaben 0,2901 CO₂ und 0,0881 H₂O.

0,1815 g gaben 25,4 ccm feuchtes Stickgas bei 17,5° und 738 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_7N_4$	Gefunden
C	47,14	47,04
H	5,66	5,82
N	15,76	15,72

Addition von Jodmethyl an die Base C₈H₁₇N.

Eine ätherische, mit überschüssigem Jodmethyl versetzte Lösung der Base wurde mehrere Stunden stehen gelassen. Das entstandene Additionsproduct wurde abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die wässrige Lösung dieses Jodmethyلاتes wurde durch Digestion mit Chlorsilber entjodet. Durch Fällung der Chlormethylatlösung mit Goldchloridlösung wurde das *Aurichlorat* des Chlormethyلاتes in Form eines gelben Niederschlages erhalten, der abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,2500 g hinterliessen 0,1024 Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{20}NCl + AuCl_3$	
Au	40,97	40,96

Das *Chloroplatinat* des Chlormethylates schied sich aus der mit Platinchlorid versetzten wässrigen Lösung des Chlormethylates nach einiger Zeit in Säulen und Nadeln aus, die sich beim Concentriren der Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure noch vermehrten.

0,2009 g, vacuumtrocken, hinterliessen 0,0566 Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$2 C_9H_{20}NCl + PtCl_4$	
Pt	28,15	28,17

Addition von Jodäthyl an die Base $C_8H_{17}N$.

Ein Gemenge der Base mit überschüssigem Jodäthyl wurde im geschlossenen Rohre im siedenden Wasserbade ungefähr eine Stunde erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt wurde in Aether aufgenommen, das Jodäthylat abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum in Wasser gelöst; die wässrige Lösung wurde durch Behandlung mit überschüssigem Chlorsilber in eine Lösung des Chloräthylates übergeführt.

Chloraurat. Goldchlorid fällte aus dieser Lösung einen dichten, gelben Niederschlag, der vacuumtrocken zur Analyse gelangte.

I. 0,2028 g hinterliessen 0,0803 Au.

II. 0,1339 g „ 0,0532 Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{22}NCl + AuCl_3$	I.	II.
Au	39,81	39,60	39,74

Chloroplatinat. Die mit Platinchlorid versetzte Lösung des Chloräthylates schied beim Einengen im Vacuum über

Schwefelsäure verästelte, haarförmige Nadeln sowie stechapfel- und farnenartige Gebilde ab.

0,3357 g hinterliessen 0,0909 Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{10}H_{22}NCl)_2 + PtCl_4$	
Pt	27,05	27,08

Ueberführung des Jodmethyladditionsproductes von $C_8H_{17}N$ in den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} .

Das Jodmethylat von $C_8H_{17}N$ wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die wässrige Lösung durch Eintragen von überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd von Jod befreit. Das gebildete Jodsilber und das überschüssige Silberoxyd wurde durch Absaugen entfernt und das die wässrige Lösung der Ammoniumbase enthaltende Filtrat abdestillirt. Zuerst ging nur Wasser über, später ein stark alkalisch reagirendes Destillat. Als die übergehenden Antheile alkalische Reaction anzunehmen begannen, wurde die Vorlage gewechselt. Auch der nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Wassers verbleibende Rückstand wurde trocken destillirt. Es trat hierbei unter lebhaftem Schäumen Zersetzung ein und gleichzeitig begannen sich im Destillate Oeltröpfchen zu zeigen. Das Oel wurde mit der Capillarpipette abgehoben und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Es ging bei der ersten Fractionirung vollständig von $72-76^\circ$ über. Nach erneutem Trocknen destillirte es constant bei $74-75^\circ$ als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ligroinartigem Geruch.

0,1319 g gaben 0,4191 CO_2 und 0,1395 H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_{10}	
C	87,69	86,66
H	12,30	11,84

Trotz dieser nur annähernd stimmenden Zahlen kann es

kaum zweifelhaft erscheinen, dass der Kohlenwasserstoff C_8H_{10} vorliegt.

Die Formel C_8H_{10} ist auch bestätigt durch eine Bestimmung des Molekulargewichtes.

0,0944 g verdrängten nach V. Meyer 26,8 ccm Luft bei 19° und 756,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_{10}	
Molgew.	82,10	86,46

Das alkalisch reagirende wässrige Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade concentrirt. Aus der erhaltenen Lösung des Chlorhydrates der Base fällte Goldchloridlösung einen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in säulenförmigen Kryställchen anschoss.

0,1949 g, vacuumtrocken, hinterliessen 0,0962 Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_3H_9NHCl + AuCl_3$	
Au	49,41	49,36

Die Base ist somit *Trimethylamin*.