

SONDERABDRUCK.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXX. HEFT 14.

380. Oscar Piloty und Otto Ruff: Ueber einige Amino-
alkohole der Fettreihe.

BERLIN 1897.

A. W. SCHADE'S BUCHDRUCKEREI (L. SCHADE)

STALLSCHREIBER-STRASSE 45/46.

380. Oscar Piloty und Otto Ruff: Ueber einige Aminoalkohole der Fettreihe.

[Aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August.)

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt ¹⁾, dass aus dem Isobutylglyceryl- β -hydroxylamin, $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, durch Oxydation mit Quecksilberoxyd unter Abspaltung einer $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe das Oxim des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Ketons $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ entsteht. Bei analogen Verbindungen scheint allgemein mittels der beschriebenen Reaction die Gruppe $:\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ in die Gruppe $:\text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ umgewandelt zu werden. Wir haben z. B. das durch Reduction des von Henry ²⁾ entdeckten Nitroisobutylglycols gewonnene

Hydroxylaminderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ der Einwirkung von Queck-

silberoxyd unterworfen und fanden, dass dasselbe in analoger Weise, wie früher geschildert, verändert wird. Wir erhielten das Oxim des Monoxyacetons $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und dieses erwies sich als identisch mit dem Oxim, das wir durch Synthese aus dem Acetylcarbinol gewannen. Ebenso konnten wir die Identität des aus der wässrigen Lösung unseres Ketons abgeschiedenen Osazons mit demjenigen constatiren, das v. Pechmann ³⁾ aus Isonitrosoaceton und später Laubmann ⁴⁾ aus Acetylcarbinol (Monoxyaceton) gewonnen hatten.

¹⁾ Piloty u. Ruff, diese Berichte **30**, 1656.

²⁾ L. Henry, Comp. rend. **121**, 210.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte **20**, 2523.

⁴⁾ Laubmann, Ann. d. Chem. **243**, 248.

I. Tertiäres Isobutylglycol- β -hydroxylamin,
(Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3),
 $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

10 g Nitroisobutylglycol und 34.4 g käufliches krystallisirtes Aluminiumsulfat wurden in 300 ccm Wasser gelöst und allmählig unter tüchtigem Umschütteln bei 0° mit 285 g 2.5procentigem Natriumamalgam versetzt.

Im Uebrigen arbeiteten wir hier nach demselben Verfahren, wie wir es früher (l. c.) beschrieben haben.

Wir erhielten auch hier einen farblosen Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen fast völlig erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle mit wenig kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt.

So erhält man das Alkylhydroxylamin in flachen, an den Enden zugeschärften Prismen, die zu Drusen oder harten Krystallkrusten vereint sind.

Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus solch concentrirten Lösungen nur sehr langsam; schwierig löst es sich in Aether und Benzol, garnicht in Ligroin.

Es schmilzt, sorgfältig getrocknet, bei 122—123° (corr.) und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Die Verbindung bräunt Curcuma-, bläut rothes Lakmus-Papier, röthet Phenolphthalein und besitzt einen süßen Geschmack.

Krystallisirte Salze mit Mineralsäuren haben wir nicht erhalten. Charakteristisch ist das leicht krystallisirende Pikrat, weniger das schwer krystallisirende, hygroskopische Oxalat.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 (\text{CH}_3) \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

Procente: C 39.67, H 9.09, N 11.58.

Gef. > > 39.96, » 9.10, » 11.59.

Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf dieses Hydroxylaminderivat führt zu ähnlichen Resultaten, wie bei dem früher beschriebenen Isobutylglycerylhydroxylamin. Es erfolgt Abspaltung von Ammoniak als Ammoniumchlorid und Bildung von Benzolsulfosäure. Andere fassbare Reactionsproducte haben wir nicht erhalten.

Das Pikrat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C}(\text{CH}_3) \text{NH} \cdot \text{OH}] \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, erhält man durch Vereinigung der berechneten Mengen Alkylhydroxylamin und Pikrinsäure in absolut alkoholischer Lösung und vorsichtigen Zusatz von Ligroin zu derselben, bis zur eben beginnenden Trübung; beim Erkalten scheidet sich dann das Pikrat in gelben prismatischen Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigester ziemlich leicht, in Aether und Benzol nur wenig und in Ligroin garnicht löslich sind.

Das Salz schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_{10}N_4$.

Procente: N 16.00.

Gef. » » 15.82.

Das Oxalat, $[(CH_2.OH)_2C(CH_3).NH.OH]_2C_2O_4H_2$, erhält man durch Eindampfen seiner absolut alkoholischen Lösung zunächst als Syrup; derselbe erstarrt im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen vollständig und lässt sich dann aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisiren. Man erhält es so in derben, quadratischen, sehr hygroskopischen Säulen von oft beträchtlicher Grösse.

Es schmilzt bei 95—96° und zersetzt sich dann oberhalb 100°.

Das Oxalat ist sehr leicht löslich in Wasser, nicht schwierig in Alkohol, wenig in Essigester und gar nicht in Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für $(C_4H_{11}O_3N)_2C_2O_4H_2$.

Procente: $C_2O_4H_2$ 27.11.

Gef. » » 27.29.

Oxydation des Methylhydroxylaminopropandiols mit Quecksilberoxyd.

Zum Studium dieser Reaction wurde genau so verfahren, wie wir es früher beim Derivat des Isobutylglycerins beschrieben haben. Wir erhielten hier einen Syrup, der auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle abschied. Derselbe wurde deshalb in Wasser gelöst, mit drei Theilen Phenylhydrazin und der nöthigen Menge Essigsäure versetzt und 10 Minuten im Wasserbade erhitzt. Dabei bildete sich ein schwer lösliches Osazon, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt wurde.

Seine Menge betrug 80 pCt. der Theorie; es verläuft die Oxydation mit Quecksilberoxyd also auch hier nahezu quantitativ.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir das Osazon in Form ziemlich deutlich erkennbarer, compacter Büschel feiner Nadeln, die bei 144—145° schmolzen. Es löste sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe, die mit der Zeit durch schieferblau in violett übergeht und ist hierdurch und durch den Schmelzpunkt als das von v. Pechmann zuerst aus Nitrosoaceton¹⁾, später von Laubmann aus Acetylcarbinol²⁾ erhaltene Methylglyoxalosazon charakterisirt, was die Analyse noch weiter bestätigte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_4$.

Procente: C 71.43, H 6.35, N 22.22.

Gef. » » 71.35, » 6.65, » 21.95.

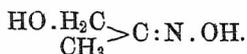
Um das bei der beschriebenen Oxydation gebildete Acetylcarbinoloxim als solches nachzuweisen, haben wir dasselbe zunächst aus

¹⁾ Pechmann, diese Berichte 20, 2543.

²⁾ Laubmann, Anp. d. Chem. 243, 248.

Acetylcarbinol dargestellt und dann durch Eintragen eines Krystalls desselben in den oben erhaltenen Syrup auch diesen zum Krystallisiren gebracht. Die durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Chloroform erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen bei 71° und erwiesen sich somit sowohl ihrer Form und ihrer Löslichkeit, als ihrem Schmelzpunkt nach als identisch mit dem

Acetylcarbinoloxim aus Acetylcarbinol,



Wir haben das zuerst von Henry¹⁾ erhaltene Acetylcarbinol nach der Vorschrift von Perkin jun.²⁾ dargestellt. Der Gehalt der wässrigen Lösung an Carbinol wurde durch Titration ermittelt und die darauf berechnete Menge Hydroxylamin in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum bei $40-60^{\circ}$ eingedampft, der syrupartige Rückstand mit Aether aufgenommen, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und die ätherische Lösung im Vacuum verdunstet. Die dabei zurückbleibende dicke Flüssigkeit erstarrte in einer Kältemischung rasch fast vollständig. Durch Aufstreichen auf Thon wurden die Krystalle von dem anhaftenden Syrup befreit und durch Umkrystallisiren aus Chloroform völlig rein erhalten.

Das Oxim löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol und ziemlich leicht in heissem Chloroform. Aus letzterem krystallisirt es in Prismen, die zum Theil flach zuge- schärft ganz flache Endpyramiden, zum Theil eine quadratische Basis zeigen und häufig unregelmässig concentrisch gruppirt sind.

Es schmilzt bei 71° (corr.).

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_3.\text{C:N.OH.}$

Procente: N 15.73.

Gef. » 15.64.

II. Aminoalkohole.

Bei Gelegenheit unserer Untersuchung haben wir einige Aminoalkohole erhalten durch Reduction, theils der entsprechenden Nitroverbindungen, theils der Oxime; dieselben scheinen uns besonderes Interesse dadurch zu verdienen, dass sie Vertreter einer Körperklasse sind, von welcher bisher nur wenige Glieder existiren.

Das Aminoisobutylglycerin $(\text{CH}_2.\text{OH})_2.\text{C.NH}_2$ und das Aminoisobutylglycol $(\text{CH}_2.\text{OH})_2(\text{CH}_3).\text{C.NH}_2$ haben wir im freien Zustand isolirt. Das Aminoglycerin $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{OH}$ haben wir

¹⁾ Henry, diese Berichte 5, 966.

²⁾ W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 63, 175.

bisher nur in wässriger Lösung und in Form seiner Salze gewonnen. Wir hoffen aber in kurzer Zeit eine solche Menge Material zu besitzen, dass wir auch die freie Base abzuscheiden im Stande sind.

Diese Aminoalkohole sind sehr beständige Verbindungen; ihre Salze sind durchweg in Wasser ausserordentlich leicht löslich und zum grossen Theile hygroskopisch. Die Salze der Schwefelsäure und Oxalsäure sind in absolutem Alkohol schwer löslich und eignen sich deshalb zur Isolirung dieser Aminoalkohole am besten; die Oxalate sind durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit und ihre wenig hygroskopischen Eigenschaften zur Charakterisirung geeignet, zumal die Verbindungen mit Platin- und Gold-Chlorid, mit Jodwismuthjodkalium, mit Pikrinsäure und anderen zur Charakterisirung anderer Amine oft benutzter Säuren wegen ihrer leichten Löslichkeit selbst in absolutem Alkohol zu diesem Zwecke nicht verwendbar sind.

Aminoglycerin,

(Amino-2-propandiol-1-3), $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{CH} \cdot \text{NH}_2$.

Die freie Base haben wir aus Mangel an Material nicht wasserfrei erhalten.

Sie ist in Spuren mit den Wasserdämpfen flüchtig; ihre Lösung reagirt stark alkalisch auf Lakmus- und Curcuma-Papier, löst Bleihydroxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht.

Ihre Salze sind in Wasser sämmtlich leicht löslich. Charakteristisch ist nur das Oxalat; das Chlorid und Sulfat sind sehr hygroskopisch. Das Pikrat, Chloroplatinat und Goldaurat sind auch in absolutem Alkohol leicht löslich; Jodwismuth-Jodkali bewirkt in wässrig-alkoholischer Lösung keine Fällung.

Das Chlorid, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{CH} \cdot \text{NH}_2] \text{HCl}$, erhält man aus dem früher beschriebenen Dioxyacetonoxim (l. c.), wenn man, wie folgt, verfährt:

5 g Dioxyacetonoxim und 83.6 g krystallisiertes Aluminiumsulfat wurden in 600 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und allmählich mit 650 g 2.5-procentigem Natriumamalgam versetzt. Von dem Aluminiumhydroxydschlamm wurde abfiltrirt, das Filtrat zunächst bis auf ein geringes Volumen und dann nach Zusatz einer Lösung von 3.3 g Kaliumcarbonat im Vacuum bei $50-60^\circ$ völlig eingedampft. Im Destillat befanden sich nur Ammoniak und Isopropylamin, im Rückstand die gesuchte Base neben viel Natriumsulfat und etwas Kaliumcarbonat.

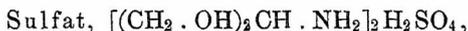
Das Destillat wurde deshalb mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Es hinterblieb Isopropylaminchlorhydrat, welches sich durch absoluten Alkohol von dem Ammoniumchlorid trennen und durch seinen Schmelzpunkt und sein charakteristisches, aus Alkohol

in zarten Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat leicht identificiren liess.

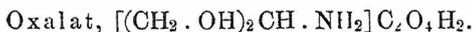
Das Salzgemenge, welches das gesuchte Aminoglycerin enthielt, wurde mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug mit alkoholischer Schwefelsäure neutralisirt und heiss von dem dabei ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich dann ein farbloser Syrup ab, dessen Menge sich durch Eindampfen des Alkohols und schliesslich nach Zusatz von absolutem Aether noch beträchtlich vermehren liess. Der Syrup wurde in Wasser gelöst, mit Baryhydrat von Schwefelsäure befreit, mit Salzsäure schwach angesäuert und eingedampft. Es blieb wieder ein Syrup, der aber nach kurzer Zeit in langen Nadeln krystallinisch erstarrte. Dieselben liessen sich aus absolutem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiren. Ausbeute ca. 15 pCt. des angewandten Oxims.

Das gesuchte Chlorhydrat des Aminoglycerins, welches wir so erhielten, haben wir schon früher beschrieben.

Das



ist so ausserordentlich hygroskopisch, dass es nur bei Anwendung völlig absoluten Alkohols gelingt, dasselbe, anstatt syrupös wie oben, in derben Blättchen krystallisirt zu erhalten. Es zu isoliren, gelang uns mit der geringen verfügbaren Substanzmenge nicht, da dasselbe schon während des Abfiltrirens zerfloss. Charakteristisch ist das



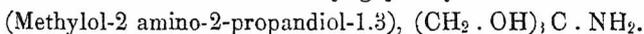
Man erhält dasselbe durch Neutralisation der in absolutem Alkohol gelösten Base mit einer absolut alkoholischen Oxalsäurelösung als weissen krystallinischen Niederschlag. Es lässt sich aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiren und erscheint daraus wieder in Form zarter schillernder Blättchen. Sie schmelzen rasch erhitzt bei ca. 200° unter lebhafter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $[(CH_2 \cdot OH)_2 CH \cdot NH_2]_2 C_2 O_4 H_2$.

Procente: C 35.30, H 7.35.

Gef. » » 35.36, » 7.56.

Tertiäres Isobutylglycerylamin



Das freie Amin, $(CH_2 \cdot OH)_3 C \cdot NH_2$, erhält man am besten durch Digeriren einer wässrigen Lösung des Jodhydrats mit Bleihydroxyd. Durch Zusatz des dreifachen Volumens absoluten Alkohols wird die Fällung des Jodbleis vervollständigt, dieses dann abfiltrirt, das gelöste Bleihydroxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Es bleibt eine wässrige Lösung desamins, aus

der sich dasselbe im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure in ausserordentlich langen, derben Spiessen abscheidet.

Die Base ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht schwierig, sehr schwer in Aceton, kaum in Aether löslich. Sie krystallisirt aus Aceton in sehr feinen, aus Alkohol in derberen Nadeln (anscheinend tetragonale, durch Pyramidenflächen abgegrenzte Prismen) und schmilzt, aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt und bei 105° getrocknet, bei 167—168°. (Aceton scheint nicht ohne Einwirkung auf das Amin zu sein.) Das Amin lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren, löst Bleihydroxyd, Silberoxyd und Kupferhydroxyd, letzteres mit tiefblauer Farbe, aber nicht Aluminiumhydroxyd; es reagirt auf Lakmus stark alkalisch und wenig auf Phenolphthalein, macht die Haut etwas schlüpfrig und ist nicht hygroskopisch.

Fehling'sche Lösung reducirt es auch beim Kochen nicht.

Seine Salze sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, meist durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet und alle sehr beständig.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$

Procente: C 39.67, H 9.20, N 11.57.

Gef. » » 39.51, » 9.21, » 11.33.

Das Jodhydrat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]\text{HJ} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, erhält man durch Reduction des Nitroisobutylglycerins mit rauchender Jodwasserstoffsäure:

10 g Nitroproduct werden mit 50 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure unter zeitweiligem Zusatz von gelbem Phosphor oder Jodphosphonium so lange auf dem Wasserbade erhitzt, als noch Reduction stattfindet (4—6 Std.); dann lässt man erkalten, worauf sich das jodwasserstoffsäure Salz in derben farblosen Krystallen abscheidet; dieselben filtrirt man ab und dampft das Filtrat möglichst ein; durch Ausziehen des Rückstandes mit heissem absolutem Alkohol gewinnt man eine weitere Quantität des Salzes. (Ausbeute ca. 60 pCt. der Theorie.) Der Rückstand selbst bildet einen schwach gelben, phosphorsäurehaltigen Syrup, den zum Krystallisiren zu bringen uns bis jetzt nicht gelang. Das Salz lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und erscheint daraus in stark lichtbrechenden Krystallen, die mit regelmässig sechseckiger Basis aufsitzen und zum Theil oktaëderartigen Habitus zeigen. Sie verwittern an der Luft ziemlich schnell und schmelzen bei 105°, getrocknet bei 188—189°.

Analyse der lufttrockenen Substanz: Ber. f. $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]\text{HJ} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Procente: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 8.46.

Gef. » » 8.30.

Analyse der bei 125⁰ getrockneten Substanz: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]\text{HJ}$.
 Procente: C 19.28, H 4.83, N 5.63, S 50.92.
 Gef. » » 19.24, 19.10, » 4.92, 5.10, » 5.69, » 50.73.

Das Chlorhydrat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]\text{HCl}$,

erhält man aus dem Jodhydrat vermittelt Chlorsilber oder besser aus dem Nitroisobutylglycerin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Die Nitroverbindung, zusammen mit etwas mehr als der theoretischen Menge Zinn, wird mit concentrirter Salzsäure übergossen; sie löst sich sofort auf, und die Lösung erwärmt sich ziemlich stark. Zuletzt unterstützt man die Reaction durch Erwärmen; sie ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit, vermittelt Schwefelwasserstoff von Zinn und dann durch Kochen wieder von Schwefelwasserstoff befreit, Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt.

Die Flüssigkeit wird nun mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit, und im Vacuum völlig zur Trockne gebracht. Der Salzrückstand wird aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

So erhält man das Chlorhydrat in farblosen, stark lichtbrechenden, sechsseitig ausgebildeten Blättchen, die meist sternartig vereint sind. Sie schmelzen, bei 105⁰ getrocknet, nicht klar bei 149⁰ und zersetzen sich bei ca. 230⁰.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Durch Eindunsten der wässrigen Lösung erhält man es in grossen, dicken, durchsichtigen Tafeln, die meist treppenartig geschichtet sind und bitter-salzigen, an Glaubersalz erinnernden Geschmack besitzen. In absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]\text{HCl}$.

Procente: Cl 22.54.
 Gef. » » 22.38.

Das Sulfat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]_2\text{H}_2\text{SO}_4$,

erhält man durch Neutralisation der freien Base mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung als syrupartige, rasch krystallinisch werdende Fällung.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser, kaum in absolutem und 96-procentigem Alkohol, leichter in verdünntem Alkohol. Aus letzterem umkrystallisirt, erhält man es in dünnen sechsseitigen Blättchen, die bei 105⁰ getrocknet, bei 167⁰ schmelzen und sich bei ca. 230⁰ zersetzen.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Procente: H_2SO_4 28.83.
 Gef. » » 28.91.

Das Oxalat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, erhält man durch Neutralisation der alkoholischen Aminlösung mit alkoholischer Oxal- säure als feinpulvrigen weissen Niederschlag, der sich aus mässig verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren lässt. Man erhält es dann in Form mehr oder weniger langer, anscheinend monokliner Nadeln, die, rasch erhitzt, bei circa 185° sich lebhaft zersetzen.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Procente: N 8.43.

Gef. » » 8.43.

Mit Platinchlorid, Goldchlorid, Jodwismuth-Jodkali und Pikrin- säure giebt die Base auch in Alkohol leicht lösliche Verbindungen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin.

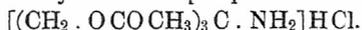
Als Ausgangsmaterial verwendeten wir stets das Chlorhydrat.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Salzes mit der berech- neten Menge Natriumnitrit in der Kälte, so tritt fast keine Gasent- wicklung ein, und die Flüssigkeit lässt sich über Schwefelsäure im Exsiccator eindunsten, ohne dass erhebliche Zersetzung eintritt. Es bleibt dann ein Salzgemenge, aus dem sich mit absolutem Alkohol das Nitrit desamins ausziehen lässt, was daraus hervorgeht, dass das durch vorsichtiges Verdunsten des Alkohols erhaltene Salz, in Wasser gelöst und erwärmt, sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Kocht man die Lösung von Aminchlorhydrat und Natriumnitrit, so tritt allerdings lebhaftere Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit färbt sich dunkel; doch wird die Reaction erst nach Zusatz von Salz- oder Essig-Säure vollständig. Durch Eindampfen des Reactionspro- ductes und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol er- hielten wir einen Syrup, aus dem es uns nicht gelang, den erwarteten Alkohol zu isoliren.

Wir hofften, dass sich das Amin leichter diazotiren lassen möchte, wenn die Hydroxylgruppen acetylirt sind, und behandelten das Amin in der unten beschriebenen Weise mit Essigsäureanhydrid. So er- hielten wir, neben einem Tetraacetylderivat, das gesuchte Triacetyl- derivat, und dieses liess sich auch recht leicht diazotiren; jedoch der triacetylirte Alkohol ist eine Flüssigkeit, die selbst bei niedrigem Druck nicht unzersetzt destillirt; er spaltet hierbei Essigsäure ab und es destillirt ein diacetylirter innerer Aether des Alkohols über.

Triacetylmethylaminopropandiolchlorhydrat,



5 g Chlorhydrat wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 20 g Eisessig circa 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei ging das Chlorhydrat allmählich in Lösung, und wir erhielten eine schwach

gelb gefärbte Flüssigkeit, die, durch Eindampfen im Vacuum und Auswaschen mit Aether von Lösungsmitteln möglichst befreit, im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Wenn der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden ist, werden die Krystalle durch Aufstreichen auf Thon von dem noch anhaftenden Syrup möglichst befreit und dann aus Benzol-Aether oder Alkohol-Aether umkrystallisirt.

Die so erhaltene Acetylverbindung löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in Essigester und Aceton, schwieriger in Benzol und kaum in Aether und Ligroin. Sie krystallisirt in dünnen biegsamen Nadeln oder in compacten Prismen von rhombischem Habitus, die sorgfältig getrocknet bei 132—133° schmelzen und über 190° sich zersetzen.

Die Ausbeute ist etwa gleich der angewandten Menge Chlorhydrat.
Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NH}_2]\text{HCl}$.

Procente: C 42.16, H 6.35, N 4.94, Cl 12.53.

Gef. » » 42.16, » 4.54, » 4.86, 4.96, » 12.45.

Die Einwirkung von Natriumnitrit auf das triacetylirte Aminchlorhydrat geht beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung ziemlich glatt vor sich, und es resultirt bei dieser Reaction ein fast farbloses, in Wasser schwerlösliches Oel, das wir nicht anstehen als das triacetylirte Isobutylglycerin zu betrachten. Die Reinigung dieses Oeles ist jedoch so schwierig, dass es uns nicht gelang, genügende analytische Resultate zu erhalten.

Beim Destilliren im Vacuum geht unter Abspaltung von Essigsäure ein Oel über, welches, wie die Analyse ergab, ein diacetylirter innerer Aether des Isobutylglycerins zu sein scheint.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$.

Procente: C 51.06, H 6.38,

Gef. » » 50.80, 50.78, » 6.23, 6.09.

Dasselbe destillirt bei 20 mm Druck bei 174—176°, ist von brennendem Geschmack und stellt eine dicke farblose Flüssigkeit vor.

Es sind Versuche im Gauge, die das obengenannte triacetylirte Isobutylglycerin in den freien vierwerthigen Alkohol überzuführen bezwecken. Wir hoffen, bald darüber Mittheilung machen zu können.

Die Tetraacetylverbindung, $(\text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3)_4\text{C} \cdot \text{NH}(\text{COCH}_3)$, bildet sich neben der Triacetylverbindung bei der oben beschriebenen Reaction, und zwar findet sie sich in erster Linie in dem zum Auswaschen des Reactionsproductes benutzten Aether neben etwas Essigsäure und Salzsäure, dann aber auch in der beim Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether bleibenden Mutterlauge. Aus beiden lässt sie sich nach dem Verjagen des Lösungsmittels und der Essigsäure leicht isoliren, da sie im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Triacetyl-

derivat aus concentrirten wässrigen Lösungen zum grösseren Theil mit Kochsalz ausgesalzen werden kann. Der letzte Rest kann diesen mit Kochsalz gesättigten Lösungen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Ausbeute bei obigen Mengenverhältnissen 15—25 pCt. der Triacetylverbindung.

Die Tetraacetylverbindung bildet mit Salzsäure kein Salz mehr. Sie löst sich in Wasser etwas schwieriger, als die Triacetylverbindung und lässt sich daraus selbst umkrystallisiren. Man erhält sie dann in derben breiten Nadeln, die zu harten Krusten verwachsen sind. In Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether und Benzol ziemlich, in Ligroin sehr schwer löslich. Aus Aether erhält man sie in langen, äusserst feinen Nadeln, die einer Schleimmasse gleich den Aether erfüllen.

Sie schmilzt über Schwefelsäure getrocknet bei 114—115°.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Procente: C 49.83, H 6.57, N 4.84.

Gef. » » 49.91, » 6.66, » 4.81.

Tertiäres Isobutylglycolamin (Methyl-2-amino-2-propandiol-1.3)
 $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.

Die freie Base erhält man am Besten aus dem Chlorhydrat, welches man mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ zerlegt; das noch gelöst bleibende Chlorblei wird mit Silberoxyd entfernt, wobei man zweckmässig auf 100 ccm Flüssigkeit 1 g Silberoxyd verwendet. Das überschüssige Silberoxyd sowie Spuren von Chlorsilber lösen sich in der Base und werden aus der Lösung möglichst rasch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Eindampfen im Vacuum erhält man einen Syrup, der nach tagelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht all sein Wasser verliert und deshalb nicht krystallisirt, der sich aber im Vacuum destilliren lässt, wobei freilich ein grosser Theil der Base zersetzt wird. Diese geht unter 16.5 mm Druck bei 154° über und erstarrt sofort im Rohr des Fractionskolbens zu einer krystallinischen Masse. Wir schmolzen deshalb zur Aufnahme der Base einige Kugeln an das Ansatzrohr des Kolbens, die nach der Destillation abgeschmolzen wurden und eine leichtere Handhabung dieser hygroskopischen Substanz gestatteten. Gleichwohl gelang es uns auch so nicht, die Base völlig wasserfrei zu erhalten, da bei der Selbstersetzung der destillirenden Base auch etwas Wasser gebildet wird. Die Substanz schmolz nämlich von 60° ab und war erst bei circa 95° ganz geschmolzen.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 12.68.

Die Lösung der freien Base reagirt stark alkalisch, bläut Lakmus, röthet aber nicht Phenolphthalein und löst $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit intensiv blauer Farbe, Silberoxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich durch Ab-

scheidung vom Silber rasch dunkel färbt; in geringer Menge löst sie auch Chlorsilber. Fehling'sche Lösung reducirt sie auch beim Kochen nicht.

Charakteristisch für die Base ist das Oxalat. Die Platin-, Gold- und Jodwismuthjodkali-Doppelsalze sind selbst in absolutem Alkohol leicht löslich, desgleichen das Pikrat und das Chlorid.

Das Oxalat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2]_2 (\text{COOH})_2$, erhält man bei der Darstellung des oben beschriebenen Hydroxylanilins leicht als Nebenproduct, wenn man die Mutterlauge des letzteren mit Oxalsäure in alkoholischer Lösung neutralisirt. Hier, wie auch bei der Neutralisation der alkoholischen Aminlösung mit Oxalsäure, fällt es als feines, weisses, in absolutem Alkohol schwerlösliches Krystallpulver nieder. In Wasser ist dasselbe leicht löslich. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen, flachen, rhombischen Nadeln, die rasch erhitzt bei circa 215° sich zersetzen und nicht hygroskopisch sind.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2]_2 (\text{COOH})_2$.

Procente: $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 30.00, C 40.00, H 8.00, N 9.33.

Gef. » » 30.18, » 39.72, » 8.02, » 9.37.

Das Sulfat, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2]_2 \text{H}_2\text{SO}_4$, erhält man zunächst als Syrup, der aber rasch erstarrt. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, scharf zugespitzten Nadeln, die rasch erhitzt bei circa 225° sich zersetzen. Sehr hygroskopisch, ist es fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Analyse: Ber. für H_2SO_4 .

Procente: 31.82.

Gef. » » 32.25.

Das Chlorid, $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2] \cdot \text{HCl}$, wurde durch Reduction des Nitroisobutylglycols mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Der zunächst erhaltene farblose Syrup erstarrt vollständig im Vacuum über Schwefelsäure. Aus Alkohol-Aether krystallisirt es in langen, gut ausgebildeten, prismatischen Nadeln.

Das Salz ist sehr hygroskopisch, leicht in Alkohol und nicht in Aether löslich.

Es schmilzt, sorgfältig getrocknet, bei $91-92^\circ$.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2] \text{HCl}$.

Procente: Cl 25.45.

Gef. » » 25.22.

