

0.1490 g Sbst.: 0.1066 g AgCl.

$C_{11}H_{15}N.HCl$. Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 17.69.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von 10-prozentiger Platinchloridlösung als gelbliche, bald zu derben, krystallinischen Platten erstarrende Emulsion aus. Die Krystalle schäumen unter vorheriger Sinterung bei ca. 197° mit brauner Farbe auf.

0.3497 g Sbst.: 0.0937 g Pt.

$(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.79.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{15}N.HAuCl_4$, scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Goldchlorid in gelben, länglichen Stäbchen ab, die unter vorheriger Sinterung bei $159-160^\circ$ zu einer gelbroten Flüssigkeit schmelzen.

0.3625 g Sbst.: 0.1414 g Au.

$C_{11}H_{15}N.HAuCl_4$. Ber. Au 39.32. Gef. Au 39.00.

Das Pikrat erhält man durch Übergießen der Base mit wäßriger Pikrinsäure als eine nur sehr allmählich zu derben, kugeligen Krystallen erstarrende Emulsion. Es löst sich beim Erwärmen in Wasser und krystallisiert beim Erkalten sehr langsam und schwierig wieder aus. Die bei 100° getrocknete Substanz sintert bei 114° und schmilzt bei $115-116^\circ$ zu einer trüben, gelben Flüssigkeit, die bei $116-117^\circ$ klar wird.

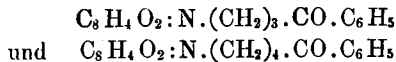
Hrn. Dr. Albert Lieck bin ich wiederum für sachkundige Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

349. S. Gabriel und J. Colman: Über ein ϵ -Amino-keton.

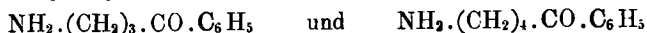
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. Juni 1908.)

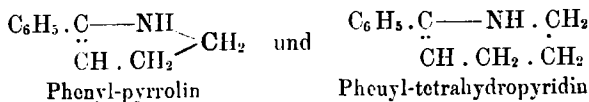
Die vorangehende Arbeit und frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß aus den Phthalylverbindungen sowohl der γ - wie der δ -Aminoketone:



bei der Hydrolyse nicht die entsprechenden Aminoketone

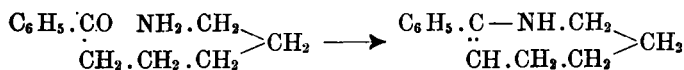


hervorgehen, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmeren cyclischen Basen

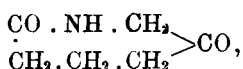


sich bilden.

Wir haben nunmehr Versuche angestellt, um zu erfahren, ob ein ε -Aminoketon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in dem die Gruppen NH_2 und CO also durch fünf Methylengruppen von einander getrennt sind, entweder gleich den β -Aminoketonen beständig ist, oder gleich den γ - und δ -Aminoketonen unter Wasseraustritt zu einem cyclischen Gebilde:



wird; denselben heptacyclischen Komplex weist bekanntlich das von Gabriel und Maass dargestellte Lactam der ε -Amino-capronsäure¹⁾,



d. i. das Cyclohexanon-isoxim von O. Wallach²⁾ auf. Sehr wahrscheinlich war diese Ringschließung allerdings nicht, denn sie verläuft auch bei der ε -Aminocapronsäure sehr wenig glatt, während δ -Aminovaleriansäure und γ -Aminobuttersäure fast quantitativ in Piperidin und Pyrrolidon übergehen.

Unsere Versuche haben denn auch ergeben, daß das fragliche ε -Aminoketon beständig ist, wenigstens unter den Bedingungen, welche aus dem γ - resp. δ -Aminoketon das wasserärmere Pyrrol- resp. Pyridinderivat entstehen lassen.

Zur Gewinnung des ε -Aminoketons schlugen wir folgenden Weg ein.

22 g δ -Phthalimidobutyl-malonester³⁾ wurden mit 70 ccm farbloser, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure etwa 20 Minuten lang am Luftkühlrohr gelinde gekocht, wobei Jodäthyl und auch etwas Kohlensäure entwichen. Dann goß man den Kolbeninhalt in 400 ccm Wasser, entfärbte die durch etwas Jod bräunliche Emulsion mit Schwefligsäure und ätherte sie 3—4-mal aus. Die Ätherauszüge hinterließen beim Verdunsten ca. 10 g einer halbfesten Masse, die ein unreines Gemisch von δ -Phthalimidobutyl-malonsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, und ε -Phthalimido-capronsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, darstellte. Es wurde im Cumoldampfbade (ca. 160°) so lange erhitzt, als noch Kohlensäure entwich. Die Schmelze erstarrte nunmehr beim Abkühlen zu einer

¹⁾ S. Gabriel und Th. A. Maass, diese Berichte 32, 1269 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 187.

³⁾ S. Gabriel und Th. Maass, loc. cit.

krystallinischen Masse; sie wurde mit Sodalösung innig verrieben, die Lösung vom Harz abfiltriert und mit Salzsäure versetzt, wobei die

ϵ -Phthalimido-capronsäure, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_5.CO_2H$, als Krystallpulver (2.6 g) ausfiel. Diese schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus $\frac{1}{2}$ l kochendem Wasser bei 107—107.5°. (Nähere Angaben über die Säure siehe in der demnächst erscheinenden Arbeit von Hrn. cand. August Albert.)

Mit der äquimolekularen Menge Pentachlorphosphor im Fraktionierkölbchen vermischt, verflüssigt sich die Säure und liefert, nachdem das entstandene Oxychlorid im Vakuum bei 100° abdestilliert ist, ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Öl. Die Krystalle schmelzen bei etwa 60° und bestehen, wie ihr Verhalten zeigt, aus dem erwarteten

ϵ -Phthalimido-capronylchlorid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_5.CO.Cl$.

1.7 g Chlorid werden in 9 ccm Benzol mit 1.7 g Aluminiumchlorid 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Dann gibt man verdünnte Salzsäure hinzu und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab. Beim Abkühlen erstarrt das ölige Produkt krystallinisch und schießt aus verdünntem Alkohol in schiefl abgeschnittenen, länglichen Stäbchen bezw. Plättchen vom Schmp. 90—91° an. Sie bestehen aus

ϵ -Phthalimido-caprophenon, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_5.CO.C_6H_5$.

0.1647 g Sbst.: 0.4418 g CO_2 , 0.0857 g H_2O .

$C_{26}H_{19}NO_3$. Ber. C 74.76, H 5.92.

Gef. » 74.27, » 5.78.

Zur Hydrolyse wird 1 g der Verbindung mit je 4 ccm rauchender Salzsäure und Eisessig 3 Stunden lang im Xylolbade (138°) erhitzt. Den Rohrinhalt verdünnt man mit Wasser, filtriert von der Phthalsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Die hinterbliebene krystallinische Kruste (0.6 g) schießt aus absolutem Alkohol in zarten Nadelchen vom Schmp. 153—154° an; sie sind den Analysen zufolge

Salzsaures ϵ -Amino-caprophenon, $C_6H_5.CO.(CH_2)_5.NH_2.HCl$.

0.1714 g Sbst.: 0.3964 g CO_2 , 0.1220 g H_2O . — 0.1596 g Sbst.: 0.0989 g AgCl.

$C_{12}H_{17}NO.HCl$. Ber. C 63.30, H 7.92, Cl 15.61.

Gef. » 63.06, » 7.91, » 15.32.

Das zugehörige Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}NO)_2PtCl_6$, krystallisiert in flachen Plättchen und schmilzt bei 213° unter starkem Schäumen und Schwärzung.

0.1890 g Sbst.: 0.0462 g Pt.

$(C_{17}H_{18}NO)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.80. Gef. Pt 24.40.

Denselben Schmelzpunkt zeigte ein Platinsalz, welches aus einer zuvor mit Dampf abgeblasenen Probe der Base hergestellt war.

Aus der Lösung des Chlorhydrats scheidet sich durch Alkali die Base in Öltröpfchen aus, die fettaminartig riechen, mit Wasserdampf flüchtig sind und sich in viel Wasser mit alkalischer Reaktion lösen.

350. Franz Fischer und Oskar Ringe: Die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Mai 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 25. Mai 1908 von Hrn. F. Fischer.)

Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Edelgasen, sogenanntem Rohargon, beträgt 0.937 Vol.-Proz. Die Dichte des Rohargons ist 19.94, wenn man die Dichte des Sauerstoffs gleich 16 setzt. Das Rohargon selbst besteht zu 99.75 Vol.-Proz. aus Argon von der Dichte 19.95, dem Molekulargewicht 39.9, und zu 0.25 Vol.-Proz. aus einem Gemisch von Helium, Neon, Krypton und Xenon. Da dieses Gemisch vorwiegend aus dem leichten Neon von der Dichte 10 und dem Molekulargewicht 20 besteht, ist das Rohargon etwas leichter als das Argon.

In einer vorläufigen Mitteilung hat der eine von uns die Darstellung von Argon aus Luft mit Hilfe von Calciumcarbid in ihren Grundzügen skizziert. Bei jenen in kleinem Maßstabe angestellten Versuchen haben die HHrn. F. Maxted und G. Ilivici ihre Unterstützung geliehen, es sei ihnen an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

Jetzt durften wir daran denken, die Methode so auszuarbeiten, daß größere Mengen Argon rasch und nicht zu kostspielig hergestellt werden konnten. Abgesehen von den speziellen Zwecken, denen das von uns hergestellte Argon dienen soll, besteht ein Bedürfnis nach einer Darstellungsweise für größere Mengen Argon, denn die bisherigen Methoden arbeiten entweder zu langsam oder sind zu kostspielig.

Bisherige Methoden.

Cavendish beobachtete, daß beim Durchfunken der Luft bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffes ein kleiner Rest von $\frac{1}{120}$ des