

589. S. Gabriel: Über ζ -Amino-ketone.

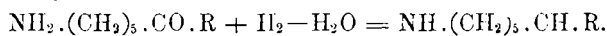
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitzung vom Verfasser.)

Während γ - und δ -Aminoketone $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ resp. $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen bekannt sind, sondern sofort unter Austritt von Wasser in



übergehen, liefern ε -Aminoketone, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}^1$) wohl charakterisierte Salze und sind aus ihnen durch Alkali abscheidbar; aber sie gehen, wenn man sie mit Natrium und Alkohol reduziert, nach Aufnahme von H_2 unter Austritt von Wasser ebenfalls in ringförmige und zwar heptacyclische Imine über:



Bei dieser Sachlage schien es erwünscht, Glieder aus der bisher unbekannteren höheren Reihe der ζ -Aminoketone, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, kennen zu lernen und auf ihr Verhalten zu prüfen.

Im Folgenden beschreibe ich einige der gewünschten Verbindungen, welche nach Maßgabe der mehrfach benutzten Synthesen²⁾ hergestellt worden sind.

I. ζ -Aminoheptyl-methyl-ke-ton, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Zur Gewinnung dieses Ketons wurden die folgenden drei Wege vorgeschlagen, von denen nur die beiden letzten zum Ziel führten, und zwar gibt der dritte die bessere Ausbeute.

1. Benzoyl- ε -jodamylamin und Acetessigester.

Zu einer Auflösung von 0,8 g Kalium in 30 ccm Alkohol gibt man 4 ccm Acetessigester und dann 6 g Benzoyl- ε -jodamylamin³⁾. Darauf kocht man das Gemisch 10 Stunden an: Rückflußkühler, neutralisiert, wenn nötig, mit Salzsäure, bläst den Alkohol und unverbrauchten Ester mit Dampf ab und äthert das hinterbleibende Öl (6,8 g) aus. Nach dem Verdunsten des Äthers wird es mit 15 ccm Bromwasser-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1249 1529 [1909].

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte **40**, 2647 [1907]; **41**, 242, 513, 1127, 2010, 2014 [1908]; **42**, 1238, 1243, 1249, 1259 [1909]; teilweise gemeinsam mit J. Colman.

³⁾ v. Braun und Steindorff, diese Berichte **38**, 174 [1905].

stoffsäure bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung unter Rückfluß gekocht (etwa 15 Minuten); dann gießt man die Lösung in Eiswasser, wobei ein allmählich erstarrendes Öl ausfällt. Das Produkt wird nach dem Trocknen mit ca. 150 ccm Petroläther ausgekocht; die vom Harz abgessene Lösung scheidet, in Eiswasser gestellt, feine, flache Nadelchen (1.4 g) aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther immer noch etwas Halogen enthalten und bei 69° schmelzen. Sie lösen sich nicht in Wasser, sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Die Analysen, deren zweite mit einem häufiger umkrystallisierten Präparat vorgenommen ist, deuten auf das erwartete

Benzamidohexyl-methyl-keton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH_3$, doch sind die Werte für Kohlenstoff wegen des nachweislichen Halogengehaltes zu niedrig.

0.1616 g Subst.: 0.4310 g CO_2 , 0.1244 g H_2O . — 0.1029 g Subst.: 0.2711 g CO_2 , 0.0797 g H_2O .

$C_{15}H_{21}NO_2$. Ber. C 72.88, H 8.50.
Gef. » 71.12, 71.85, » 8.56, 8.60.

Da die Substanz nicht halogenfrei zu gewinnen war und bei den Versuchen, aus ihr das Benzoyl mittels Salzsäure abzuspalten, stark verfärbte Lösungen ergab, aus denen krystallinische Salze nicht erhältlich waren, wurde die folgende zweite Methode probiert.

2. Malonester und ζ -Phthalimino-*önanthy*lchlorid, $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot Cl$.

Zur Darstellung des in der Überschrift genannten Säurechlorids geht man aus von dem Pentamethylenchlorid, welches nach dem vortrefflichen Verfahren J. v. Braun's über das Piperidin leicht zugänglich ist. Zu dem Ende werden

^{des. Sied.} Pentamethylen~~chlorid~~ und Phthalimidkalium

im Mengenverhältnis 126 : 54 g innig vermischt und im Kolben mit Luftkühlrohr etwa 3 Stunden lang im Ölbad auf ca. 180° unter wiederholtem Durchschütteln erhitzt. Aus der homogenen, honigähnlichen Masse treibt man mit Dampf das unverbrauchte Dichlorid (ca. 78 g) ab; im Kolben verbleibt ein dickes Öl, das man nach dem Abgießen der wäßrigen Schicht mit Äther vermischt und in Eis kühlt, wobei 6 g Pentamethylen-diphthalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot (CH_2)_5 \cdot N : C_8H_4O_2$ ¹⁾ zu-

¹⁾ J. v. Braun, diese Berichte **37**, 3584 [1904].

rückbleiben resp. ausfallen. Die filtrierte ätherische Lösung hinterläßt verdunstet 7.8 g

ϵ -Chloramyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.Cl$,

das in der Winterkälte allmählich zu Krystalldrüsen erstarrt und nach dem Absaugen auf Ton schon bei 30—31° wieder schmilzt. Da die Substanz wegen des niedrigen Schmelzpunktes schwer zu reinigen ist, wurde sie in das voraussichtlich höher schmelzende und überdies reaktionsfähigere

ϵ -Jodamyl-phthalimid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.J$

verwandelt, indem man sie (32 g) mit einer Lösung von 50 g Jodnatrium in 250 ccm 96-prozentigen Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß kochte; dann verjagte man den Alkohol durch einen Dampfstrom, wonach das ölige Reaktionsprodukt beim Erkalten zu einer Krystallmasse (37.5 g) erstarrte, die nach dem Trocknen ohne weiteres für die später beschriebenen Umsetzungen benutzt werden konnte. Der für die Analyse bestimmte Anteil des Jodamylphthalimids wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol oder Amylalkohol in beiderseits zugespitzten, derben Krystallen vom Schmp. 75—76° erhalten.

0.2467 g Sbst.: 0.1663 g AgS.

$C_8H_4O_2:NC_5H_{10}J$. Ber. J 37.02. Gef. J 36.45.

Die entsprechende Bromverbindung ist bereits von A. Manasse¹⁾ auf recht mühseligem Wege durch systematischen Aufbau aus dem Trimethylenchlorobromid dargestellt worden.

ϵ -Jodamyl-phthalimid und Malonester.

Man gibt zu einer Lösung von 1.2 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol 10 ccm Malonester und dann 17 g Jodamylphthalimid, kocht das Ganze 7 Stunden lang am Rückflußkühler und bläst dann den Alkohol und überschüssigen Ester mit Dampf ab; das im Kolben verbliebene Öl (20 g), d. i. roher Phthalimido-amylmalonester¹⁾, wird mit 50 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 10 Minuten im Fraktionierkolben gekocht (wobei man das reichlich entweichende Jodäthyl sammelt). Dann wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen; es fällt als bald erstarrende Emulsion rohe

ϵ -Phthalimido-amylmalonsäure, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$, aus (12.6 g); eine Probe derselben stellte nach dem Umkrystallisieren aus etwa 70 Teilen kochendem Wasser rechteckige Tafeln dar, welche bei 153° unter Schäumen schmolzen und bei der Analyse ergaben:

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1368 [1902].

0.1716 g Subst.: 0.3807 g CO₂, 0.0859 g H₂O.

C₁₆H₁₇NO₆. Ber. C 60.19, H 5.33.

Gef. » 60.50, » 5.60.

Die rohe Säure verwandelt man, indem man sie bis zum Aufhören des Schäumens im Ölbad auf 170° erhitzt, in

ζ-Phthalimido-önanthsäure, C₈H₄O₂:N.(CH₂)₆.CO₂H¹⁾,

Das beim Erkalten krystallinisch erstarrte Rohprodukt (8.4 g) wird zur Reinigung fein pulverisiert und mit überschüssiger, kalter Sodalösung verrieben, die Lösung der neuen Säure vom Ungelösten (Pentamethyldiphthalimid) abfiltriert und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Phthalimidoönanthsäure ausfällt. Eine Probe, zur Analyse aus ca. 200 Teilen siedendem Wasser umkrystallisiert, bildete flache, zugespitzte Nadeln vom Schmp. 115—115.5°, löste sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Essigester und gab bei der Analyse:

0.1548 g Subst.: 0.3709 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₁₅H₁₇NO₄. Ber. C 65.46, H 6.19.

Gef. » 65.34, » 6.43.

Zur Überführung in das zugehörige ζ-Phthalimido-önanthylchlorid, C₈H₄O₂:N.(CH₂)₆.CO.Cl, kann man die Säure entweder mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid im Wasserbade erwärmen oder mit überschüssigem Thionylchlorid kochen und nach erfolgter Umsetzung das Phosphoroxychlorid bzw. Thiouylchlorid — zuletzt im Vakuum bei 100° — abdestillieren; das hinterbleibende Chlorid erstarrt — je reiner die angewandte Säure war, um so schneller — zu einer radialfaserigen, niedrig schmelzenden Krystallmasse.

Phthalimido-önanthylchlorid (aus 5 g Säure) wurde in 20 ccm trockenem Benzol gelöst und mit einer benzolischen Aufschlammung²⁾ von Natriummalonsäureester (aus 0.6 g Natrium, 5 ccm Malonester und 30 ccm Benzol) vermischt, 3 Stunden stehen gelassen und dann ebenso lange unter Rückfluß gekocht; das nach dem Übersättigen mit Salzsäure und Abblasen des Benzols und unverbrauchten Esters verbliebene Öl (5 g) wurde mit 20 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure 10 Minuten gekocht, dann in Wasser gegossen; es fiel eine partiell krystallinische Masse aus, welche an Ammoniak regenerierte Phthalimido-önanthsäure abgab; der ammoniakunlösliche, krystallinische Anteil (1.6 g) lieferte, aus siedendem Petroläther umkrystallisiert, Blättchen

¹⁾ Über die ζ-Aminoheptyl(-önanth-)säure siehe Manasse, l. c.

²⁾ Diese Berichte 42, 1243 [1909].

und Nadeln vom Schmp. 51°. Sie sind nach der Analyse das erwartete

ζ -Phthalimidohexyl-methyl-keton, $C_8H_{14}O_2:N.(CH_2)_6.CO.CH_3$, das allerdings geringe Mengen Jod enthält.

0.1515 g Sbst.: 0.3862 g CO_2 , 0.0936 g H_2O . — 0.2276 g Sbst.: 0.0034 g AgJ.

$C_{16}H_{19}NO_3$. Ber. C 70.33, H 6.96.

Gef. » 69.52, » 6.87, J 0.53.

Zu derselben Verbindung gelangt man bequemer auf dem folgenden Wege:

3. ϵ -Jodamyl-phthalimid und Acetessigester.

Eine Lösung von 2 g Kalium in 60 ccm Alkohol wird mit 12 ccm Acetessigester und dann mit 15 g rohem Jodamylphthalimid versetzt, darauf 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nun fügt man Wasser hinzu, stumpft das Alkali mit Salzsäure (etwa 3 ccm Normal-säure) ab und verjagt den Alkohol und unverbrauchten Ester mit Wasserdampf. Es hinterbleibt ein dickes, halogenfreies Öl (14 g). Seine ätherische Lösung scheidet beim starken Abkühlen Krystalle von Pentamethyldiphtalimid ab, das aus dem rohen Jodamylphthalimid herrührt. Die filtrierte Lösung hinterläßt verdunstet ein Öl (A), in welchem offenbar Phthalimidoamyl-acetessigester vorliegt.

Um aus letzterem durch Abspaltung des Carboxäthyls das vorher beschriebene ζ -Phthalimido-hexylmethylketon, $C_8H_{14}O_2:N.(CH_2)_6.CO.CH_3$, zu gewinnen, haben wir 5 g des Öls (A) mit 12.5 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 10 Minuten lang gekocht, wobei Jodäthyl und Kohlensäure entweichen, und aus der anfangs klaren Lösung sich eine Ölschicht abschied. Dann gab man Wasser hinzu, schüttelte mit Äther aus, entzog dem Äther mit Ammoniak die sauren Anteile und verdunstete ihn; es blieb ein halogenhaltiges Öl (3.5 g), das allmählich erstarrte. Nach dem Aufstreichen auf Ton hinterließ es 2.5 g Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus viel Petroläther nur etwa 0.95 g des gewünschten Ketons vom Schmp. 51° ergaben. Aus der Mutterlauge des letzteren ließ sich Jodamylphthalimid isolieren, das anscheinend durch die Wirkung der Jodwasserstoffsäure aus dem rohen Phthalimidoamyl-acetessigester herausgespalten war.

Da die Ausbeute an Phthalimido-hexylmethylketon sowohl nach diesem, wie nach dem vorangehenden Verfahren gering ist, und da sich ferner zeigte, daß die Abspaltung der Phthalsäure aus dieser Ver-

bindung mit Schwierigkeiten verknüpft ist¹⁾, so wurde schließlich von der Isolierung des Phthalimidoketons Abstand genommen und die Überführung des rohen Phthalimidoamyl-acetessigesters (A) in

ζ -Aminohexyl-methyl-ke-ton, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,

in einer Operation versucht. Zu dem Ende kochte ich 6 g des rohen Esters mit einer Mischung von 30 ccm Wasser und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde am Rückflußkühler, filtrierte die dunkle Lösung nach dem Verdünnen und Erkalten ab, machte sie alkalisch und destillierte unter Einleiten von Dampf aus einem Kupferkolben ab; das Destillat brauchte 12.5 ccm *n.*-Salzsäure zur Neutralisation und wurde dann im Vakuum bei 70° eingedampft, worauf ein Sirup hinterblieb, der zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrte. Aus diesem Chlorhydrat wurden folgende Salze hergestellt:

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$, bleibt in hellgelben, sehr leicht in Wasser löslichen Schuppen zurück, wenn man die Lösung der Komponenten in vacuo verdunstet; es krystallisiert aus heißem 80-prozentigem Alkohol und schmilzt bei etwa 167° resp. 171° unter Schäumen.

0.2075 g Sbst.: 0.0583 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 28.00. Gef. Pt 28.09.

Das Chloraurat, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}, \text{HAuCl}_4$, ist etwas schwerer löslich als das Platinsalz, fällt zunächst ölig aus und erstarrt dann allmählich zu langen, flachen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 80° und schäumt bei etwa 108° auf; weitere Mengen werden beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge gewonnen.

0.2208 g Sbst.: 0.1645 g CO_2 , 0.0757 g H_2O , 0.0890 g Au. — 0.2211 g Sbst.: 0.1638 g CO_2 , 0.0772 g H_2O , 0.0891 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NOAuCl}_4$. Ber. C 19.88, H 3.73, Au 40.80.

Gef. » 20.32, 20.20, » 3.81, 3.88, » 40.32, 40.30.

Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Kali das ζ -Aminoketon als stark aminartig riechendes Öl aus; setzt man nun die äquimolare Menge Phenylsenföls zu und schüttelt, so erstarrt die Emulsion krystallinisch und schießt nach dem Aufstreichen auf Ton aus Alkohol in flächenreichen körnigen Krystallen vom Schmp. 77° an, die aus dem *N*-Phenyl-*N'*- ζ -aceto-hexylthioharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bestehen.

0.0859 g Sbst.: 0.0739 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}$. Ber. S 11.51. Gef. S 11.83.

Über das Verhalten dieses ζ -Aminoketons bei der Reduktion soll später berichtet werden.

¹⁾ Die gewünschte Hydrolyse gelang noch am besten, wenn man das Phthalimidoketon durch Erhitzen mit Baryt und Wasser als Phthalaminsäure löste und dann die Lösung mit überschüssiger Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunden lang kochte; dabei wurden nur etwa 60% der Aminsäure gespalten, der Rest (40%) in das Phthalimidoketon zurückverwandelt.

II. ζ -Amino- δ -naphthophenon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

20 g ζ -Phthalimido δ -naphthensäure (s. oben) werden mit 30 ccm Thionylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung gekocht, dann die Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids im Wasserbade, der Rest im Vakuum verjagt, das hinterbliebene Phthalimido δ -naphthylchlorid in 200 ccm Benzol gelöst, mit 20 g Chloraluminium versetzt und $2\frac{1}{4}$ Stunde lang auf $60-80^\circ$ erwärmt. Dann gibt man unter Kühlung Eis und Salzsäure hinzu, hebt, wenn das Chloraluminium gelöst ist, die Benzolschicht ab und befreit sie durch Dampf vom Benzol, wobei 23 g rohes

ζ -Phthalimido- δ -naphthophenon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hinterbleiben. Aus 60 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert, gibt es 17 g reineres Präparat. Die Substanz bildet seidenglänzende flache Nadeln vom Schmp. $96-97^\circ$; sie enthält nach der Analyse:

0.1607 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.0953 g H_2O . — 0.1058 g Sbst.: 0.0046 g AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Ber. C 75.22, H 6.27.

Gef. » 74.69, » 6.60, Cl 1.07,

zwar noch Spuren Halogen, ist aber für die Weiterverarbeitung hinreichend rein.

Zur Abspaltung der Phthalsäure wird das Phthalimidoketon (17 g) durch Erwärmen mit Natroudlauge gelöst, aus der verdünnten kalten Lösung durch Salzsäure als Phthalaminsäure (weißer Niederschlag) gefällt, ausgewaschen, auf Ton getrocknet und mit 170 ccm 20-prozentiger Salzsäure $2\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Die fast klare Lösung wird alsdann mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt und mit Eis abgekühlt; es entsteht ein Krystallbrei, den man absaugt, und der aus regeneriertem Phthalimidophenon (4.6 g), Phthalsäure und salzsaurem

ζ -Amino- δ -naphthophenon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

besteht. Durch heißes Wasser löst man die beiden letztgenannten Komponenten und übersättigt die Lösung mit Alkali, wobei die Base ausfällt, die man schnell ausäthert; sie bleibt beim Verdunsten des Äthers als ein Öl (7 g) zurück, das bald unter Aufnahme von Kohlensäure fest wird, sich wenig in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst und in der Wärme ausgeprägten Fettamin-Geruch betätigt.

Das Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, der Base krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in zarten, oblongen Blättchen vom Schmp. 120° .

0.1595 g Sbst.: 0.3782 g CO_2 , 0.1242 g H_2O . — 0.1228 g Sbst.: 0.0736 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HCl}$. Ber. C 64.60, H 8.28, Cl 14.70.

Gef. » 64.66, » 8.65, » 14.82.

Das Chloraurat, $C_{13}H_{19}NO, HAuCl_4$, stellt vielfach verzweigte, zugespitzte Nadelchen und Blättchen vom Schmp. 106° dar.

0.2405 g Sbst.: 0.0860 g Au.

$C_{13}H_{20}NOAuCl_4$. Ber. $AuCl_4$ 36.15. Gef. $AuCl_4$ 35.76.

Das Chloroplatinat, $(C_{13}H_{19}NO)_2, H_2PtCl_6$, bildet kleine, spitze Nadelchen, welche bei 213° unter starkem Schäumen und Schwärzung schmelzen.

0.2169 g Sbst.: 0.0518 g Pt.

$C_{26}H_{39}N_2O_2PtCl_6$. Ber. $PtCl_6$ 23.69. Gef. $PtCl_6$ 23.88.

Reduktion des ζ -Amino-önanthophenons.

2.3 g salzsaures Aminoketon in 100 ccm Alkohol wurden mit 8 g Natrium in Portionen unter starkem Schütteln versetzt; als das Metall gelöst war, blies man Dampf so lange hindurch, als noch Alkohol entwich und das wäßrige Destillat noch alkalische Reaktion zeigte; letztere brauchte zur Neutralisation nur 2.1 ccm *n*-Salzsäure¹⁾. Im Kolben schwamm auf der Natronlauge eine ölige Base, die mit Äther extrahiert wurde.

1 g derselben wurden in Salzsäure gelöst, mit 150 ccm kochendem Wasser verdünnt und mit 10 ccm 10-prozentiger Chlorplatinlösung versetzt; die dabei eintretende, gelbliche, flockige Fällung verschwand beim Kochen bis auf Spuren. Aus der siedend filtrierten Flüssigkeit fiel beim Erkalten und mehrstündigen Stehen ein bräunlich gelbes, anscheinend amorphes Platinsalz, $(C_{13}H_{21}NO)_2, H_2PtCl_6$, (0.6 g) aus, welches gegen 206° unter Schäumen und Schwärzung schmolz. Die Analysen ergaben:

0.2222 g Sbst.: 0.3056 g CO_2 , 0.1041 g H_2O . — 0.2190 g Sbst.: 0.0518 g Pt. — 0.1878 g Sbst.: 0.044 g Pt. — 0.1934 g Sbst. (II. Anschuß): 0.0464 g Pt.

$(C_{13}H_{21}NO)_2, H_2PtCl_6$. Ber. C 37.86, H 5.31, Pt 23.67.

Gef. » 37.51, » 5.20, » 23.65, 23.64, 23.99.

Diese Zahlen stimmen auf das Platinsalz einer sauerstoffhaltigen Base $C_{13}H_{21}NO$, welche um H_2 reicher ist als das Aminoketon $C_{13}H_{19}NO$: in ihr liegt also offenbar die entsprechende Oxybase, d. i.

$NH_2.(CH_2)_6.CH(OH).C_6H_5$, η -Phenyl- η -oxy-heptylamin,

vor. Für diese Formel spricht auch das folgende Verhalten der Base.

Als sie mit rauchender, farbloser Jodwasserstoffsäure übergossen wurde, entstand zunächst unter starker Erwärmung eine Lösung, die auf Zusatz weiterer Mengen der Säure ein bräunliches Öl abschied; dies wurde beim Einrühren einiger Kryställchen Jodphosphonium

¹⁾ Das nunmehr eingedampfte Destillat hinterließ einen Sirup, aus dem ein Goldsalz vom Schmp. 105° und ein Platinsalz vom Schmp. 214° resultierten, der also wohl unverändertes Aminoketon enthielt.

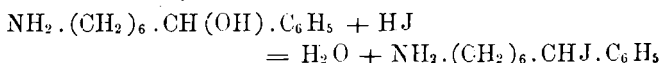
farblos und erstarrte nach einiger Zeit (eventuell über Nacht) zu einem Krystallbrei. Auf Ton abgesogen und dann aus wenig lauwarmem Eisessig umkrystallisiert, gab er schneeweiße, beiderseits zugespitzte, zu Drusen vereinigte Nadeln, welche, im Vakuum über Kalk getrocknet, bei 109° unter Rötung schmolzen.

Die Analysen:

0.1796 g Stst.: 0.2323 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.2364 g Stst.: 0.2504 g Ag.J.

C₁₃H₂₀JN, H.J. Ber. C 35.05, H 4.72, J 57.07
Gef. » 35.28, » 4.86, » 57.25

lassen erkennen, daß das Salz einer jodierten Base C₁₃H₂₀NJ vorliegt, die aus der Oxybase nach der Gleichung



hervorgegangen, also als

η-Phenyl-*η*-jodheptylamin

zu bezeichnen ist.

Ihr Jodhydrat löst sich leicht in Wasser; diese Lösung gibt mit Pikrinsäure ein jodhaltiges Pikrat in gelben Nadelchen, welche bei 84—85° zu einer roten, trüben Flüssigkeit schmelzen und, nach einer Jodbestimmung zu schließen, 2 Mol. Wasser zu enthalten scheinen:

0.1384 g Stst.: 0.0555 g Ag.J.

C₁₃H₂₀JN, C₆H₃N₃O₇ + 2 H₂O. Ber. J 21.82. Gef. J 21.66.

Aus dem Vorangehenden folgt, daß das ζ-Amino-önanthophenon im Gegensatz zu dem ε-Amino-caprophenon nicht die Neigung zeigt, sich bei der Reduktion zu einem cyclischen Imin zu schließen, daß die Reaktion vielmehr bei der Bildung des Oxyamins stehen bleibt.

Wie sich das weiter oben erwähnte, rein aliphatische ζ-Aminoketon bei der Reduktion verhält, müssen weitere Versuche lehren.

Hrn. Dr. August Albert danke ich bestens für seine Unermüdlichkeit bei der Ausführung dieser Arbeit.