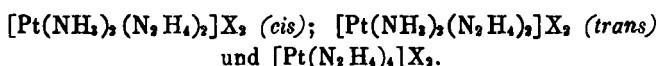


## Zusammenfassung und Schluß.

1. Es ist die Existenz von Verbindungen erwiesen worden, welche zugleich Platin und komplex gebundenes Hydrazin enthalten, und zwar sind Vertreter der drei folgenden Reihen dargestellt worden:



2. Die Darstellung dieser Verbindungen wurde dadurch ermöglicht, daß man durchweg in nichtwäßrigen Lösungen arbeitete.

3. In den obigen Verbindungen ist jedes Hydrazinmolekül unter Vermittlung von nur je einem Stickstoffatom an das Platinatom gebunden und nimmt mithin nur je eine Koordinationsstelle im Sinne der A. Wernerschen Theorie ein.

4. Es ist ein Fall gefunden worden, in welchem man von einer Platotetramin-Verbindung durch Abspaltung von 2 Amin(Hydrazin)-molekülen zu einer *cis*-Verbindung (zum Peyronneschen Chlorid) gelangt.

Okulowka, Ende Juni 1914.

## 348. N. Ishizaka:

## Über Hexahydro-pseudojonon und einige Derivate.

(Eingegangen am 18. Juli 1914.)

Die Hydrierung des Geraniols mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz wurde schon von Willstätter und Mayer<sup>1)</sup> ausgeführt. Hierbei erwies sich aber, daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch von einem gesättigten Kohlenwasserstoff:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  in überwiegender Menge (60 %) und dem gesättigten Alkohol:  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$  (40 %) war. Auch durch die Reduktion mit Palladiumchlorür nach Skita bin ich zu demselben Resultat gekommen; die Reaktionsmasse bestand dabei wieder größtenteils aus Dimethyl-octan.

Dagegen konnte ich mich überzeugen, daß mit Hilfe von Palladiumschwarz nach der Paalschen Methode der Wasserstoff sich nur an den Äthylenbindungen des Alkohols anlagerte, während die Hydroxylgruppe ganz intakt blieb, wie dies auch schon von Ipatiew<sup>2)</sup> näher beschrieben worden ist. Nun entstand das Decanol als Hauptprodukt der Hydrierung des Geraniols.

<sup>1)</sup> B. 41, 1478 [1908].

<sup>2)</sup> B. 45, 3222 [1912].

3 g Geraniol mit 0.3 g Paalschem Palladium wurden unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt, bis keine Absorption mehr stattfand (dazu wurden etwa 850 ccm des Gases aufgenommen). Zur Darstellung größerer Mengen wurden 45 g Geraniol mit 1.2 g Palladium in methylalkoholischer Lösung — durch Zusatz von Methylalkohol wird die Reduktion wesentlich beschleunigt — etwa zwei Wochen lang unter dauerndem Schütteln mit Wasserstoff behandelt. Das entstandene Tetrahydro-geraniol zeigte den Sdp. 212—213° unter gewöhnlichen Druck und war beständig gegen Brom.

Mit Halogenphosphor wurde das Octanol in Petroläther unter lebhafter Reaktion in die verschiedenen Halogenverbindungen verwandelt. Es wurden hierbei sowohl Phosphorpentachlorid als auch roter Phosphor und Brom bezw. Jod in Anwendung gebracht:

I.  $C_{10}H_{21}Cl$ . Sdp. 85—86° (10 mm Druck).

0.1351 g Sbst.: 0.3356 g  $CO_2$ , 0.1410 g  $H_2O$ . — 0.1808 g Sbst.: 0.1442 g AgCl.

Ber. C 87.94, H 11.99, Cl 20.07.

Gef. » 67.75, » 11.61, » 19.73.

II.  $C_{10}H_{21}Br$ . Sdp. 104—105° bei 14 mm Druck.

0.1267 g Sbst.: 0.1069 g AgBr.

Ber. Br 36.15. Gef. Br 35.92.

III.  $C_{10}H_{21}I$ . Sdp. 126—127° bei 20 mm Druck.

0.1698 g Sbst.: 1506 g AgI.

Ber. I 47.34. Gef. I 47.94.

Bei diesen Reaktionen bildeten sich aber neben den oben genannten Halogenverbindungen noch andre hochsiedende Reaktionsprodukte in nicht unerheblicher Menge. Dadurch wurde die Ausbeute stark beeinträchtigt. Nur mit Phosphortribromid ist es mir gelungen, in guter Ausbeute zum erwarteten Bromid zu gelangen. Für meine weiteren Versuche wurde also nur das Bromid benutzt.

#### Tetrahydro-geranyl bromid, $C_{10}H_{21}Br$ .

Bei Zimmertemperatur wurden 40 g  $PBr_3$  ganz allmählich in ein Gemisch von 30 g Tetrahydro-geraniol und 30 ccm Petroläther eingetragen und etwa 6 Stdn. lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde im Vakuum vom Petroläther befreit und in Wasser gegossen, dann mit Dampf destilliert. Nun wurde das destillierte Öl vollkommen getrocknet und fraktioniert. Dabei ging die Hauptmenge bei 102—107° im Vakuum (15 mm Druck) über (Ausbeute 27 g oder 81 % der Theorie). Beim nochmaligen Fraktionieren siedete es bei 104—105° unter 14 mm Druck.

0.1388 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

$C_{10}H_{21}Br$ . Ber. Br 36.15. Gef. Br 35.81.

[Tetrahydro-geranyl]-acetessigsäure-äthylester,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$ .

2 g Natrium wurden in etwa 30 g Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit 11 g Acetessigester versetzt und dann zu diesem Gemisch 23 g des Tetrahydro-geranylbromids allmählich zugegeben; dabei entwickelte sich keine Reaktionswärme, doch schon nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich in merklicher Menge Natriumbromid ab. Nun wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis es nur noch wenig alkalisch reagierte (das dauerte etwa 8—9 Stdn.). Die Hauptmasse der in üblicher Weise weiter verarbeiteten Reaktionsflüssigkeit erwies sich als der erwartete Ester, welcher bei 160—170° unter 15 mm Übergang (Ausbeute 16 g). Beim abermaligen Fraktionieren zeigte er den Sdp. 164—166° unter 10 mm und färbte sich mit Eisenchlorid intensiv violett.

0.1525 g Sbst.: 0.3958 g  $\text{CO}_2$ , 0.1498 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Ber. C 71.05, H 11.19.

Gef. » 70.79, » 10.97.

Beim Fraktionieren erschien neben dem Ester noch ein wenig Gemenge des verseiften Ketons usw., das ungefähr bei 115—130° Übergang und natürlich mit Eisenchlorid kaum Farbreaktion lieferte.

Hexahydro-pseudojonon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ .

10 g Ester wurden mit 200 ccm dreiprozentiger alkoholischer Kalilauge 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft. Das als Öl zurückbleibende Keton wurde in Äther aufgenommen, während die zugleich durch Verseifung in geringer Menge gebildete Säure als Kaliumsalz im Wasser blieb, und fraktioniert (Ausbeute 6.5 g). Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton siedete bei 119—120° unter 10 mm Druck.

0.1620 g Sbst.: 0.4658 g  $\text{CO}_2$ , 0.1919 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ . Ber. C 78.71, H 13.22.

Gef. » 78.42, » 13.25.

Merkwürdigerweise hat das neue Hexahydro-pseudojonon gänzlich den eigenartigen Riechcharakter verloren, während das Tetrahydro-geraniol und das Dimethyl-octan diesen Chaarkter beibehalten.

Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt, lieferte das Keton leicht ein bei 95—96° schmelzendes Semicarbazon.

0.0942 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ON}_3$ . Ber. N 16.46. Gef. N 16.62.

Von Kerschbaum<sup>1)</sup> beschriebenes Dihydro-pseudojonon siedet bei 141—143° unter 13 mm Druck und sein Semicarbazon schmilzt bei 95—96°. Die beiden Ketone zeigen also in ihrem Siedepunkte ziemlich große Differenzen, während sich ihre Semicarbazone im Schmelzpunkte kaum unterscheiden.



Zur näheren Charakterisierung wurde das Keton mit Hydroxylamin-hydrochlorid mit einem großen Überschuß von Kali einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhielt so ein Oxim als ein bei 159—160° unter 13 mm Druck siedendes, schwach gelbliches, dickes Öl, welches durch Kühlung nicht erstarrte. (Ausbeute 4.6 g Oxim von 6 g Keton.)

0.1742 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{13}H_{27}ON$ . Ber N 6.57. Gef. N 6.60.

Das Oxim wurde mit Natrium in absolutem Alkohol reduziert und so in eine Base übergeführt, welche bei 125—126° unter 14 mm Druck siedete und an der Luft sehr schnell Kohlensäure anzog. Ihr Platinsalz,  $[CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{21}]_2 H_2PtCl_6$ , löst sich leicht in Alkohol und schwer in Wasser, zersetzt sich über 100° langsam und wird über 200° stark dunkel, ohne vorher zu schmelzen.

0.1227 g Sbst.: 0.0297 g Pt.

$C_{26}H_{60}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 24.13. Gef. Pt 24.21.

### 349. N. Ishizaka: Über die Kondensation von Benzaldehyd und Isoamylamin.

(Eingegangen am 18. Juli 1914.)

Die bekannte Reaktion von Leuckart, durch Erhitzen von Ketonen und Aldehyden mit Ameisensäurem Ammoniak zur zugehörigen Base zu gelangen, wurde durch Wallach<sup>2)</sup> völlig aufgeklärt und das Anwendungsgebiet dieser Reaktion durch Ausführung bei Gegenwart freier Säure sehr erweitert. Hier wurde ein spezieller Fall dieser Reaktion untersucht.

15 g Isoamylamin wurden mit 15 g Benzaldehyd und 40 ccm freier Ameisensäure am Rückflußkühler 6—7 Stunden im Ölbad zu lebhaftem Sieden erhitzt (Badtemperatur 150—160°). Nach dem Erkalten wurde unverbrauchter Aldehyd durch Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit Alkali übersättigt, nochmals durch Wasserdampf von noch unverändertem Amylamin befreit und der Rückstand fraktioniert.

<sup>1)</sup> B. 46, 1735 [1913].

<sup>2)</sup> A. 343, 54.