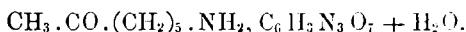


Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit welcher die Anhydrobase in das Aminoketon wieder zurückgeht: wenn die Lösung des Pikrats $C_7H_{13}N, C_6H_3N_3O_7$ vom Schmp. $188-189^\circ$ in 50-prozentigem Alkohol an der Luft verdunstet, so scheiden sich die charakteristischen flachen Nadeln und Blättchen des Aminoketon-Pikrats $C_7H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ vom Schmp. $79-80^\circ$ aus.

Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich also ein wesentlicher Unterschied zwischen den Pikraten des rein aliphatischen und des aromatisch-aliphatischen ε -Aminoketons:

nur ersteres



nicht letzteres



zeigt die Tendenz, unter Austritt von 2 Mol. Wasser in das Salz einer cyclischen Base überzugehen.

Letztere unterscheidet sich aber durch die Fähigkeit, durch Wasseraufnahme in das ε -Aminoketon zurückzugehen, wesentlich von dem Pyrrolin und Tetrahydropyridin, die aus γ - und δ -Aminoketonen $R \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot NH_2$ resp. $R \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$ entstehen und in diese nicht zurückgehen: diese γ - und δ -Aminoketone sind überhaupt weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen, sondern nur als Acyl-derivate bekannt.

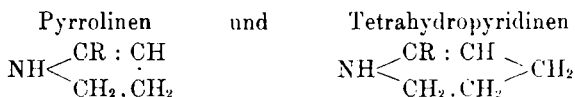
Hrn. Dr. August Albert bin ich für emsige Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

195. S. Gabriel: Reduktion von ε -Aminoketonen.

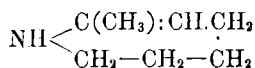
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. März 1909; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März 1909.)

Nachdem sich durch die vorangehende Untersuchung ergeben hatte, daß das ε -Aminoamylmethylketon unter Umständen Wasser verliert und eine Base $C_7H_{13}N$ liefert, die analog den aus γ - und δ -Aminoketonen unter Wasseraustritt entstehenden



ebenfalls als ein ungesättigtes cyclisches Imin



Dehydro-methylhexamethylenimin

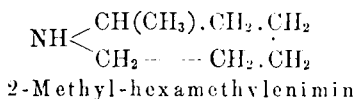
bezeichnet worden ist, wurde versucht, letztere durch Reduktion in das gesättigte Imin zu verwandeln, ein Prozeß, der sich bei den genannten fünf- und sechsgliedrigen Basen mit größter Leichtigkeit vollzieht¹⁾.

Der Versuch verlief in erwünschter Weise; da aber das ungesättigte Imin niemals rein, sondern nur mit unverändertem ϵ -Aminoketon gemischt zu erhalten ist, und trotzdem sehr gute Ausbeuten bei der Reduktion erzielt wurden, so konnte vermutet werden, daß dieselbe Base auch aus dem Aminoketon selber nach der Gleichung

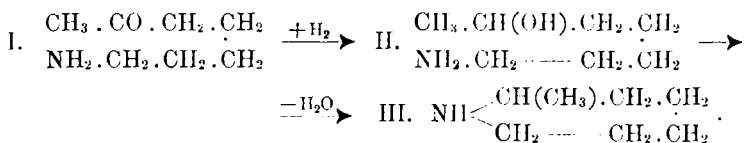


entstehen würde.

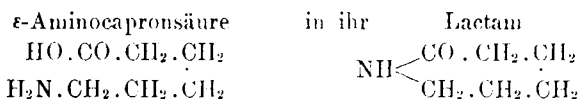
Auch diese Erwartung hat sich bestätigt. Die neue sekundäre Base wird man als ein heptacyclisches Gebilde



ansprechen und annehmen, daß sie aus dem ϵ -Aminoketon (I) über ein intermediär entstandenes ϵ -Oxyamin (II) durch Wasserverlust hervorgegangen ist:



Die leichte Bildung des siebengliedrigen Ringes aus einer Kette von Kohlenstoff und Stickstoff mußte überraschen: weiß man doch, daß der Übergang von



sehr wenig glatt verläuft²⁾, während die Bildung des fünfgliedrigen Pyrrolidons und des sechsgliedrigen Piperidons aus γ -Aminobuttersäure und δ -Aminovaleriansäure fast quantitativ erfolgt.

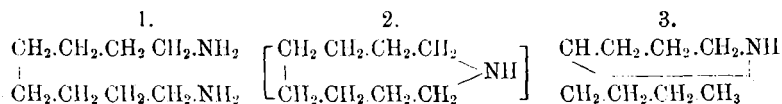
Bequemer hat O. Wallach³⁾ das obige siebengliedrige Lactam = Cyclohexanon-isoxim durch Umlagerung von Cyclohexanon-oxim

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **41**, 520 [1908]; S. Gabriel, ebenda 2013.

²⁾ S. Gabriel und Th. A. Maaß, diese Berichte **32**, 1271 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. **312**, 171 (Chem. Zentralbl. **1900**, II, 634).

bereitet und später¹⁾ durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol aus dem Isoxim neben anderen Produkten gewisse Mengen einer Base $C_6H_{13}N$ gewonnen, die er als Hexamethylenimin, $(CH_2)_6 > NH$, auffaßte. Sie war aber gegen Erwartung nicht identisch mit einer Base, die J. v. Braun und A. Steindorff²⁾ aus ζ -Brom- (resp. ζ -Chlor-)hexylamin, $Br.(CH_2)_6.NH_2$, durch Austritt von Bromwasserstoff resp. Salzsäure erhalten haben: Dieser Unterschied ist nach O. Wallach³⁾ dadurch zu erklären, daß seine Base kein reines Produkt ist, sondern wesentlich wohl aus dem mit Hexamethylenimin isomeren Hexahydroanilin besteht. Im Gegensatz hierzu vermuten E. E. Blaise und Houillon⁴⁾ in Wallachs Base das wahre Hexamethylenimin, während sie das von v. Braun und Steindorff gewonnene isomere Produkt als 2-Äthylpyrrolidin ansprechen. Auch einige andere cyclische Iminbasen, welche ihrer Entstehung nach mehr als sechs Ringglieder enthalten sollten, haben sich nach den Untersuchungen der französischen Forscher als Abkömmlinge des fünfgliedrigen Pyrrolidins erwiesen; so erhielten sie aus salzsaurem Octomethylen-diamin (1) statt des erwarteten neungliedrigen Octomethylenimins (2) das damit isomere 2-Butylpyrrolidin (3):



Auch das aus Dekamethylen-diamin, $(CH_2)_{10}(NH_2)_2$, bereitete angebliche elfgliedrige Dekamethylenimin, $(CH_2)_{10} > NH$, haben Blaise und Houillon⁵⁾ als ein Gemenge erkannt, in dem ein sehr geringer Anteil 2-Hexylpyrrolidin und jedenfalls nicht Dekamethylenimin enthalten ist.

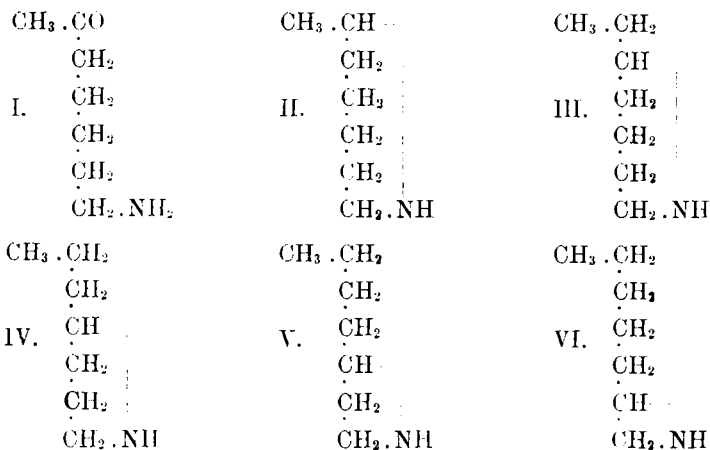
Da also die Tendenz zur Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Iminen größer ist als diejenige zur Bildung von siebengliedrigen, so war auch im vorliegenden Falle mit der Möglichkeit zu rechnen, daß durch die Reduktion des ϵ -Aminoamylmethylketons (I) nicht das siebengliedrige Methylhexamethylenimin (II), sondern das sechsgliedrige 2-Äthylpiperidin (III) oder das fünfgliedrige 2-Propylpyrrolidin (IV) entstanden wäre; eventuell könnte sogar das viergliedrige 2-Butyltrimethylenimin (V) oder schließlich das dreigliedrige 2-Amyl-methylenimin (VI) sich gebildet haben:

¹⁾ Ann. d. Chem. **324**, 292 (Chem. Zentralbl. **1902**, II, 1507).

²⁾ Diese Berichte **38**, 3083 [1905]. ³⁾ l. c. 3085.

⁴⁾ Compt. rend. **142**, 1541 (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 527).

⁵⁾ Compt. rend. **143**, 361 (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1126).



Die Formeln V und VI konnten aber ohne weiteres ausgeschlossen werden, da die Base beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° unverändert blieb, während sie als Trimethylen- oder Äthylenimin-derivat unter Ringsprengung und Anlagerung von Chlorwasserstoff eine halogenierte Base hätte bilden müssen. Auch die Formel III ist ausgeschlossen, da das 2-Äthylpiperidin bekannt und von der fraglichen Base durchaus verschieden ist.

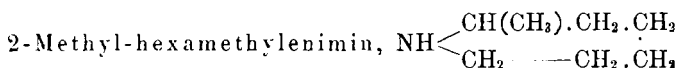
Blieb nur noch Formel IV, d. i. 2-Propyl-pyrrolidin, zur Diskussion: diese bisher unbekannte Base habe ich zum Vergleich auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert und als durchaus verschieden von der aus dem ϵ -Aminoketon gewonnenen gefunden; für letztere bleibt demnach nur die Formel II eines 2-Methyl-hexamethylenimins übrig.

Nachstehend die experimentellen Einzelheiten.

I. Reduktion des ϵ -Aminoamyl-methyl-ketons.

12 g rohes sirupöses Chlorhydrat der genannten Base, wie es nach dem Eindampfen des mit Salzsäure neutralisierten, wäßrigen Destillates der Base (s. vorangehende Abhandlung) zurückbleibt, wird in 300 ccm Alkohol mit 30 g Natriumscheiben allmählich versetzt. Wenn das Metall in Lösung gegangen ist, treibt man Dampf durch die Flüssigkeit und sammelt das Destillat, solange als es alkalisch reagiert. Man neutralisiert mit *n.*-Salzsäure, wobei ca. 58 (statt 75) ccm verbraucht werden, und dampft ein. Es verbleibt eine krystallinische Kruste von etwa 6 g. Nach dem Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Aceton stellt das Chlorhydrat seidenglänzende

Nadeln vom Schmelzpunkt 195—196° dar. Die daraus durch Kalilauge freigemachte und über Kali, dann Natrium getrocknete Base,



siedete bei 148—150° unter 760 mm Druck (Faden g. i. D.) und gab bei der Analyse:

0.1760 g Sbst.: 0.4836 g CO₂, 0.2118 g H₂O.

C₇H₁₅N. Ber. C 74.34, H 13.27.

Gef. » 74.65, » 13.42.

Die Base riecht stark coniinähnlich, löst sich ziemlich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, hat die Dichte 0.8590 bei 20°, zeigt den Brechungsindex $n_D = 1.45862$, woraus sich die Molekularrefraktion $\left(\frac{n-1}{n^2+2}\right) \frac{M}{d} = 35.96$ (ber. 35.92) ergibt.

Sie liefert folgende Salze:

Das Chlorhydrat, C₇H₁₅N.HCl (s. oben), das bei 196° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmilzt:

0.1636 g Sbst.: 0.1575 g AgCl. — 0.1760 g Sbst.: 0.1706 g H₂O, 0.3591 CO₂.

C₇H₁₆NCl. Ber. C 56.18, H 10.70, Cl 23.74.

Gef. » 55.64, » 10.76, » 23.91.

Es kann aus Äther und Alkohol oder Aceton umkrystallisiert werden.

Das Chloraurat, C₇H₁₅N.HAuCl₄, tritt zunächst als Emulsion auf, die sehr schnell in einen Brei von goldgelben, flachen Nadeln übergeht; sie sind wenig löslich in kaltem Wasser und schmelzen bei 95° zu einer trüben Flüssigkeit.

0.1467 g Sbst.: 0.0640 Au.

C₇H₁₆NAuCl₄. Ber. Au 43.49. Gef. Au 43.62.

Das Chlorplatinat ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisiert aus 96-prozentigem Alkohol in flachen, schief abgeschnittenen, oft zu Drusen angeordneten Nadeln vom Schmp. 196°.

Das Pikrat bildet Nadelbüschel vom Schmp. 131°.

Als sekundäres Amin wurde die Base durch ein Nitrosamin und ein alkaliunlösliches Benzolsulfonylderivat gekennzeichnet.

Das Nitrosamin, C₇H₁₄N.NO, fällt aus, wenn man 1.2 g Chlorhydrat in 5 ccm Wasser mit 0.8 g Kaliumnitrit und dann mit 1.2 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt; es entsteht eine gelbliche Emulsion, die bei 60—70° zunimmt. Das ausgeätherte Produkt bildet ein gelbliches Öl, das bei 240—242° (unkorr.) unter 746 mm Druck siedet und nicht im Eis-Kochsalz-Gemisch erstarrt:

0.1853 Sbst.: 30.5 ccm (17°, 749 mm.).

C₇H₁₄N₂O. Ber. N 19.72. Gef. N 18.89.

Das Benzolsulfonylderivat, C₇H₁₄N.SO₂.C₆H₅, entsteht beim Schütteln der Base mit Wasser, verdünnter Natronlauge und Benzolsulfochlorid als

Emulsion, die bald krystallinisch erstarrt und dann aus heißem 96-proz. Alkohol in würfelähnlichen Krystallen vom Schmp. 78° anschießt.

0.1528 g Sbst.: 0.1457 g BaSO₄.

C₁₃H₁₉NSO₂. Ber. S 12.65. Gef. S 13.11.

Um es mit der vorliegenden Base zu vergleichen, habe ich das isomere

2-Propyl-pyrrolidin

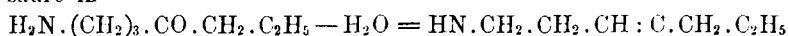
synthetisiert und zwar nach Maßgabe der vorangehenden Verfahren auf 2 Wegen, aus folgenden Ausgangsmaterialien:

1. *γ-Phthalimido-butyrylchlorid und Äthyl-malonester.*

2.4 g Natriumscheiben wurden mit einer Mischung von 100 ccm trockenem Benzol und 20 g Äthylmalonester über Nacht stehen gelassen, wonach das Metall bis auf Spuren verschwunden und eine gelbe Lösung entstanden war. Nun gab man eine Lösung von 23 g *γ*-Phthalimido-butyrylchlorid in 80 ccm trockenem Benzol hinzu, wobei Erwärmung und Trübung sich bemerklich machte. Nach mehrstündigem Stehen kochte man das Ganze am Kühler auf dem Wasserbade, fügte dann etwas Wasser hinzu, übersättigte etwa noch vorhandenes freies Alkali mit Säure und blies das Benzol mit Dampf ab; das dabei verbleibende Öl wurde mit 100 ccm 20-proz. Salzsäure über Nacht am Rückflußkühler gekocht, wobei es unter Abspaltung von Alkohol, Phthalsäure und Kohlensäure in Lösung ging; dabei sollte das in erster Linie entstandene (ölige) Produkt Phthalimidobutyryl-äthylmalonester,

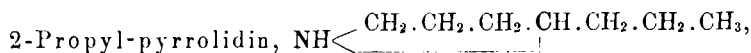


zerfallen sein unter Abspaltung von Alkohol, Phthalsäure und Kohlensäure in



2-Propyl-pyrrolidin.

In der Tat ging, nachdem man das Ganze mit Wasser verdünnt und mit Alkali übersättigt hatte, beim Abblasen mit Dampf ein stark basisch riechendes Destillat über, welches 22.5 (ber. 92) ccm *n*-Salzsäure zur Neutralisation verbrauchte. Die Lösung (L) wurde nunmehr eingedampft und der verbleibende Sirup, d. i. das Salz des Propyl-pyrrolins, ohne weitere Reinigung reduziert, indem man ihn mit 20-prozentiger Salzsäure und Zinn 2 Stunden lang erwärmte. Das nunmehr voraussichtlich entstandene



wurde aus dem Produkt mit Alkali freigemacht und mit Dampf abgeblasen; das alkalische Destillat wurde zur Isolierung und Reinigung der Base mit Alkali und Benzolsulfochlorid geschüttelt. Es entstand eine

ölige Abscheidung, die beim Stehen in Eiswasser allmählich partiell erstarrte. Auf gekühltem Ton abgesogen, hinterließ sie eine schneeweiße Krystallmasse (ca. 1.4 g), die aus 5 ccm 80-prozentigem Alkohol in langen, gestreiften, salpeterähnlichen Nadeln anschoß und bei 66—67 $\frac{1}{2}$ ° schmolz. Der Analyse zufolge sind sie das erwartete

Benzolsulfonyl-1-propyl-2-pyrrolidin,
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_3H_7$:

0.1593 g Subst.: 0.3591 g CO₂, 0.1059 g H₂O.

C₁₃H₁₉NSO₂. Ber. C 61.66, H 7.57.

Gef. » 61.48, » 7.44.

Um die Base zu regenerieren, habe ich die Benzolsulfoverbindung mit einem Gemisch gleicher Raumteile Eisessig und Salzsäure im Rohr 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 170° erhitzt und dann nach dem Übersättigen mit Lauge destilliert; die Base ging dabei in Öltröpfchen über, die sich bald im Wasser mit alkalischer Reaktion lösten und, mit Salzsäure eingedampft, ein über Schwefelsäure krystallinisch erstarrendes, hygroskopisches Chlorhydrat ergaben. Seine wäßrige Lösung lieferte folgende Salze:

1. mit Natriumpikrat-Lösung ein Pikrat als gelbe Emulsion, die zu kleinen Stäbchen erstarrt; sie schmelzen, bei 100° getrocknet, bei 104—104.5°;

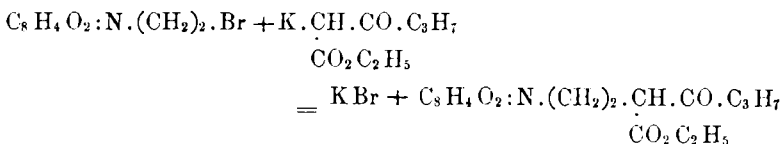
2. mit Chlorgold ein Goldsalz in citronengelben, flachen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 120°;

3. mit konzentrierter Platinlösung ein Platinsalz in großen, gestreckten, sechsseitigen Tafeln oder regelmäßigen Sechsecken, die sich mäßig in Wasser lösen, anscheinend krystallwasserhaltig schon gegen 92°, und nach dem Trocknen im Dampfschrank bei 135° schmelzen.

Die Ausbeute an 2-Propylpyrrolidin ist, wie aus der vorstehenden Schilderung zu ersehen, nur gering. Es wurde daher versucht, dasselbe noch auf einem anderen Weg zu synthetisieren, und zwar unter Anwendung von

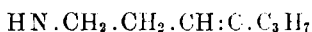
2. Bromäthyl-phthalimid und Butyryl-essigester¹⁾,

welche bei Gegenwart einer alkoholischen Lösung von Kaliumalkoholat nach der Gleichung



¹⁾ Bongert, Comp. rend. 133, 821 (Chem. Zentralbl. 1902, I, 28).

zunächst Phthalimidoäthyl-butyrylessigester ergeben sollten, aus dem durch Verseifung, Abspaltung von Phthalsäure und Kohlensäure unter Ringschluß ebenfalls



Propylpyrrolin hervorgehen würde.

In der Tat fand, als die alkoholische Lösung der drei Komponenten auf dem Wasserbade gekocht wurde, sofort Abscheidung von Bromkalium statt, und die Flüssigkeit wurde bald neutral. Allein aus dem öligen Reaktionsprodukt konnte nach der Hydrolyse mit Salzsäure und darauf folgendes Alkalisieren keine Base von den Eigenschaften des Propylpyrrolins abgetrieben werden: denn das Destillat gab nach dem Neutralisieren mit Salzsäure keine Fällung mit Chlorgold, während eine solche in der vorher erhaltenen Lösung (I.) reichlich entstand.

Der Mißerfolg wurde darin gesucht, daß das Kaliumäthylat sich nicht zunächst mit dem Butyrylessigester zu dessen Kaliumsalz, sondern sofort mit dem Bromäthylphthalimid umgesetzt hätte. Deshalb wurde ein zweiter Versuch unter Ausschluß von Alkohol wie folgt angestellt.

1.7 g Kalium, welches im Mörser unter Ligroin mit dem Pistill zu dünnen Platten gepreßt war, wurde in 30 ccm trockenem Benzol mit 8 g (ber. 7 g) Butyrylessigester unter Kühlung zusammengebracht. Nach etwa 1 Stunde war das Metall bis auf Spuren (0.14 g), die man herausnahm, verschwunden, und es begann eine krystallinische Fällung sich abzuschcheiden. Nun wurde eine Lösung von 9 g Bromäthylphthalimid in 15 ccm warmem Benzol zugemischt. Das Ganze klärte sich jetzt beim Erwärmen, und selbst beim Kochen am Rückflußkühler trat nur sehr schwache Trübung ein; erst nach 20-stündigem Kochen war ein reichlicher Bodensatz, im wesentlichen Bromnatrium (2.3 g, ber. 4.7 g), entstanden. Die benzolische Lösung wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt, mit *n*.-Salzsäure (ca. 8 ccm) bis zur sauren Reaktion versetzt, mit Wasserdampf vom Benzol befreit, das ölige Produkt (6 g) ausgeäthert und mit 12 ccm starker Jodwasserstoffsäure durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler verseift und gespalten. Ohne von der abgeschiedenen Phthalsäure abzufiltrieren, fügte ich Alkali im Überschuß hinzu; dann wurde mit Dampf abdestilliert, das Destillat mit ca. 13 ccm *n*.-Salzsäure neutralisiert, eingedampft (es gab mit Chlorgold reichliche Fällung), darauf mit Zinn und Salzsäure 1 Stunde erwärmt und nun die Base nach dem Alkalisieren abgeblasen. Aus dem Destillat konnte mit Kali und Benzolsulfochlorid in der gleichen Weise wie sub 1) beschrieben

worden ist, ein Benzolsulfonderivat erhalten werden, welches sich nach Aussehen, Schmp. 66–67.5° und durch die Mischprobe als völlig identisch mit dem 1-Benzolsulfon-2-propyl-pyrrolidin erwies.

Somit liegt ebenfalls 2-Propylpyrrolidin vor.

Dasselbe ist von der fraglichen Base, die als 2-Methylhexamethylenimin angesprochen wird, verschieden.

Um gleichzeitig die Verschiedenheit von 2-Äthylpiperidin (s. Einleitung) ersichtlich zu machen, stelle ich einige Eigenschaften der drei Isomeren bezw. ihrer Abkömmlinge zusammen.

	2-Propyl- pyrrolidin	2-Äthyl- piperidin	2-Methyl-hexa- methylenimin
Siedepunkt	—	142–143°, 719 mm	148–150°, 760 mm
Dichte	—	0.8651 (0°)	0.8590 (20°)
Chlorhydrat . . . Schmp.	zerfließlich	181–182°	196°
Platinsalz »	ca. 92°, wasserfrei 135°	208–210°	196°
Goldsalz »	120°	129–130°	95°
Pikrat »	104–104.5°	133°	131°
Benzolsulfonderivat »	66–67.5°	64–65°	78°

Ersetzt man in den beiden vorangehenden Synthesen das Phthalimidobutyrylchlorid durch das homologe Phthalyl-*o*-valerylchlorid (resp. Benzoyl- δ -valerylchlorid) bezw. das Bromäthyl- durch das Brompropylphthalimid, so dürfte 2-Propyltetrahydropyridin (γ -Conicein) bezw. durch folgende Reduktion γ -Coniin resultieren.

Auch für die Synthese des Nicotins läßt sich vielleicht ein Weg über das Nicotinsäurechlorid oder den Pyridoylessigester finden.

Die einschlägigen Versuche sind im Gange.

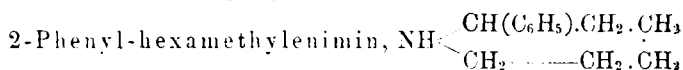
II. Reduktion des ϵ -Amino-caprophenons.

Das Pikrat dieser Base hatte zwar im Gegensatz zu demjenigen des ϵ -Aminoamylmethylketons nicht die Fähigkeit gezeigt, Wasser intramolekular abzuspalten; dennoch schien es angezeigt, auch dieses Aminoketon auf sein Verhalten bei der Reduktion zu prüfen.

Es hat sich ergeben, daß die Reaktion analog, d. h. nach der Gleichung



verläuft; man wird daher nicht fehlgehen, wenn man das Reaktionsprodukt ebenfalls als heptacyclisches Gebilde, d. h. als



auffaßt.

Zur Reduktion löst man 1 Tl. salzsaures ϵ -Aminocaprophenon in ca. 20 Tln. absolutem Alkohol und trägt unter Umschütteln 2 Tle. Natriumscheiben schnell ein. Dann wird der Alkohol sowie die Base, welche sehr langsam in Öltröpfchen übergeht, abgeblasen, und das Destillat mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Das hinterbleibende krystallinische Chlorhydrat kann man in heißem Alkohol lösen und dann durch Äther in langen, flachen Nadeln vom Schmp. 205—206° fällen. Die daraus freigemachte, mit Kali und Natrium getrocknete Base $C_{12}H_{17}N$ ist ein farbloses Öl von Fettamin-Geruch, löst sich schwer in Wasser mit alkalischer Reaktion und siedet bei 276—278° unter 753 mm Druck.

0.1732 g Subst.: 0.5190 g CO_2 , 0.1505 g H_2O .

$C_{13}H_{17}N$. Ber. C 82.30, H 9.71.

Gef. » 81.74, » 9.66.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$, vom Schmp. 205—206° (s. vorher) ergab bei den Analysen:

0.1859 g Subst.: 0.4601 g CO_2 , 0.1410 g H_2O . — 0.1668 g Subst.: 0.1136 g $AgCl$.

$C_{13}H_{18}NCl$. Ber. C 68.10, H 8.51, Cl 16.78.

Gef. » 67.50, » 8.43, » 16.85.

Das Goldsalz, $C_{12}H_{17}N \cdot HAuCl_4$, fällt als gelbe Emulsion aus, die bald zu einem Brei flacher, zugespitzter Nadelchen vom Schmp. 166° erstarrt. 0.2059 g Subst.: 0.0780 g Au.

$C_{12}H_{18}NAuCl_4$. Ber. Au 38.25. Gef. Au 37.87.

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in octaederähnlichen Krystallen resp. sechseckigen Platten von der Farbe des Kaliumbichromats aus und schmilzt bei 197° unter starkem Schäumen.

0.1688 g Subst.: 0.0426 g Pt.

$C_{24}H_{36}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.57. Gef. Pt 25.23.

Das Pikrat schießt aus Alkohol in gelben, flachen Stäbchen vom Schmp. 154° an.

Ihre sekundäre Natur verrät die Base dadurch, daß die Lösung ihres Chlorhydrats auf Zusatz von Kaliumnitrat und Essigsäure sich bald unter Abscheidung eines öligen Nitrosamins ohne Gasentwicklung trübt, ferner dadurch, daß sie beim Schütteln mit Kalilauge und Benzolsulfocchlorid eine bald erstarrende Emulsion gibt, die aus Alkohol in quadratischen oder oblongen, oft diagonal gestreiften Tafeln vom Schmp. 81—82° anschießt und das 1-Benzolsulfon-2-phenyl-hexamethylenimin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : C_{12}H_{16}$, darstellt.

0.1607 g Subst.: 0.1196 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{21}NSO_2$. Ber. S 10.18. Gef. S 10.22.

Hrn. Dr. August Albert habe ich für unermüdliche und geschickte Beihülfe aufrichtig zu danken.