

der Luft in schönes goldgelb, bei folgendem kurzem Behandeln mit heißem Bromwasser in orangegelb übergehen.

*4,4'-Dimethyl-pyranthren.*

(Bearbeitet mit Julius Potschiwauscheg.)

Entsteht durch 7-stündiges Erhitzen von 1 g Dimethylpyranthren mit 11 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.7 und 0.22 g rotem Phosphor auf 165—175°.

Der mit Wasser und schwefliger Säure ausgewaschene und getrocknete Rückstand krystallisiert aus *m*-Xylol in brannen Nadeln. Für die Analyse wurden diese bei 130° getrocknet.

0.0511 g Sbst.: 0.1774 g CO<sub>2</sub>, 0.0258 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 94.58, H 5.42.

Gef. » 94.68, » 5.64.

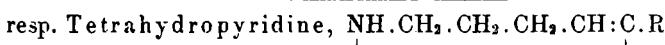
Dimethylpyranthren löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem *m*-Xylol gelb mit leuchtend grüner Fluorescenz, in konzentrierter kalter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in blau übergeht.

Graz, Dezember 1909.

**50. S. Gabriel: Über  $\zeta$ -Aminoketone. II.**

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Im Gegensatz zu den  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoketonen NH<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CO.R resp. NH<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.CO.R, welche weder frei noch in Form von Salzen bekannt sind, sondern unter Verlust von 1 Mol. Wasser in



übergehen, liefern  $\epsilon$ -Aminoketone, NH<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CO.R, wohl charakterisierte Salze und werden aus ihnen durch Alkali unverändert abgeschieden.

Allerdings machte sich bei den  $\epsilon$ -Aminoketonen<sup>1)</sup> ein Unterschied im Verhalten bemerkbar, je nachdem als Radikal R eine Methyl- oder eine Phenylgruppe fungiert; nur im ersten Fall war, wie die Untersuchung des Pikrats zeigte, außer dem Salz des  $\epsilon$ -Aminoketons auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1249, 1259 [1909].

das einer um  $1\text{H}_2\text{O}$  ärmeren Base zu erhalten, die als ein cyclisches Imin, Dehydromethylhexamethylenimin,  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}$ , ange-  
sprochen worden ist.

Nachdem nun die Versuche in der Reihe der  $\zeta$ -Aminoketone<sup>1)</sup> zu einem aliphatischen und zu einem aromatisch-aliphatischen Glied, nämlich zum

$\zeta$ -Aminohexyl-methyl-keton,  $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , und  $\zeta$ -Amino-önanthophenon,  $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , geführt und gezeigt hatten, daß alle beide keine Neigung besitzen, Wasser abzuspalten, blieb es noch übrig, ihr Verhalten bei der Reduktion zu vergleichen.

Die beiden  $\epsilon$ -Aminoketone,  $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und  $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  — ersteres ist rein aliphatisch, letzteres aliphatisch-aromatisch — gehen nämlich durch nascierenden Wasserstoff in die heptacyclischen Basen,  $\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , über.

Wie  $\zeta$ -Aminoketone unter diesen Bedingungen reagieren, ist bisher nur an dem aliphatisch-aromatischen Glied dieser Klasse, dem  $\zeta$ -Amino-önanthophenon, studiert worden und dabei hat sich ergeben, daß keine cyclische Base, sondern lediglich unter Anlagerung von  $\text{H}_2$  ein Oxyamin, d. i.  $\eta$ -Phenyl- $\eta$ -oxy-heptylamin,  $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht.

Demnach war noch zu prüfen, wie sich das reine aliphatische  $\zeta$ -Aminoketon, d. h. das  $\zeta$ -Aminohexyl-methyl-keton, bei der Reduktion verhalten würde.

#### Reduktion des $\zeta$ -Aminohexyl-methyl-ketons, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Diese Ketonbase wurde nach dem früher<sup>2)</sup> gegebenen Verfahren bereitet. Hierbei sei noch ergänzend erwähnt, daß zur Erkennung auch kleiner Mengen der Base ihr Benzolsulfonylderivat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , geeignet ist, welches in üblicher Weise mit Benzolsulfochlorid und Alkali bereitet und aus der alkalischen Lösung durch Säure krystallinisch gefällt wird; es schießt aus wenig 96-prozentigem Alkohol in zarten Nadelchen und Blättchen vom Schmp. 77—78° an.

0.0978 g Sbst.: 0.2129 g  $\text{CO}_2$ , 0.0694 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NSO}_3$ . Ber. C 59.36, H 7.42.

Gef. » 59.37, » 7.89.

Eine Lösung von 3.2 g rohem Aminoketonchlorhydrat in 100 ccm absolutem Alkohol wird nun unter Schütteln mit 7 g Natriumscheiben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 4055 [1909]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 4055 [1909].

ersetzt und, wenn das Metall sich gelöst hat, mit Wasserdampf destilliert.

Man sammelt das alkalisch reagierende Destillat (A) so lange, als eine Probe, mit Salzsäure eingedampft, auf Zusatz von Pikrinsäure ein krystallinisches Pikrat ergibt. Dann wechselt man die Vorlage und gewinnt weitere Mengen eines alkalischen Destillats (B), das eine andere, mit Dampf sehr langsam flüchtige Base enthält. A verbraucht zur Neutralisation etwa 3.0, B etwa 10 ccm *n*-Salzsäure.

B hinterläßt alsdann beim Eindunsten ein Chlorhydrat als Sirup, der im Exsiccator allmählich zu einer radialfaserigen, etwas hygrokopischen Masse erstarrt. Letztere wird in etwa 50 Tln. siedendem Aceton unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol gelöst; beim Erkalten fällt das Chlorhydrat in Nadeln aus, die oberhalb 80° unter vorangeghender Sinterung schmelzen und einer Chlorbestimmung zufolge:

0.1908 g Sbst. (in vacuo über CaO getrocknet): 0.1493 g AgCl.

$C_8H_{17}NO$ , HCl. Ber. 19.55. Gef. 19.35,

salzaures

$\eta$ -Oxy-octylamin,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$ , HCl,

darstellen.

Das Chloroplatinat,  $(C_8H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$ , gewinnt man aus den Komponenten in Blättchen oder Nadelchen, die sich aus einer kleinen Menge lauwarmen Wassers umkrystallisieren lassen und gegen 201° unter Schäumen schmelzen.

0.2118 g Sbst.: 0.0594 g Pt.

$(C_8H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 27.83. Gef. Pt 28.06.

Zum weiteren Nachweis, daß in den vorbeschriebenen Salzen ein Oxyamin vorlag, wurde versucht, es in ein halogenisiertes Amin überzuführen. Zu dem Ende erhitzte ich das Chlorhydrat mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure eine Stunde lang im Rohr auf 100°; der Rohrinhalt hinterließ beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine hygrokopische Krystallmasse (K). 0.35 g derselben wurden portionsweise mit 40 ccm 1/10-prozentiger Pikrinsäure versetzt, indem man die ersten, dunklen, harzigen Fällungen durch Schütteln zusammenballte und dann entfernte; die spätere, citronengelbe Emulsion erstarrete zu Blättchen, die gegen 93° sintern und zwischen 95—97° schmelzen. Sie bestehen dem Chlorgehalt nach aus dem Pikrat des erwarteten

$\eta$ -Chlor-octylamins,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ .

0.1804 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$C_{14}H_{21}N_3O_7Cl$ . Ber. Cl 9.10. Gef. Cl 9.39.

Das zugehörige Chloroplatinat,  $(C_8H_{16}Cl \cdot NH_2)_2H_2PtCl_6$ , ist äußerst schwer löslich; es fällt selbst aus sehr verdünnter heißer Lösung des rohen

Chlorhydrats (K) beim Erkalten in feinen Blättchen aus, die sich bei etwa 206° dunkel färben und bei ca. 210° aufschäumen.

0.2021 g Sbst.: 0.0547 g Pt.

$(C_8H_{18}ClN)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.53. Gef. Pt 27.07.

Das  $\eta$ -Chloroctylamin enthält das Halogen sehr fest gebunden: es läßt sich als dickes Öl aus dem Chlorhydrat durch Kali abscheiden und aus dieser stark alkalischen Lösung — anscheinend größtenteils unzersetzt — mit Dampf übertreiben. Es löst sich schwer in Wasser, dem es deutlich alkalische Reaktion erteilt. Im Vakuum geht es offenbar unzersetzt über<sup>1)</sup>.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird also bei der Reduktion des  $\zeta$ -Aminohexylmethylketons als Hauptprodukt die entsprechende Oxybase  $\eta$ -Oxyoctylamin,



gebildet, ähnlich wie es bei dem aliphatisch-aromatischen  $\zeta$ -Aminonanthophenon<sup>2)</sup> beobachtet worden ist.

Es blieb nun noch übrig, die Natur des Nebenprodukts bei der Reduktion, welches in den ersten Destillaten (A) vorlag, zu ermitteln.

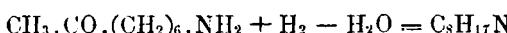
Da die Mengen desselben immer nur sehr gering waren, schien es nicht ausgeschlossen, daß sie einer Beimengung des stets im rohen Zustand angewandten salzauren Aminohexylmethylketons ihre Entstehung verdankten. Es wurde deshalb eine Reduktion vorgenommen mit reinem Aminoketon, welches durch Hydrolyse (mit Salzsäure bei 160—170°) aus ihrer eingangs erwähnten Benzolsulfonylverbindung vom Schmp. 77—78° regeneriert worden war: allein auch aus diesem Material entstand dasselbe Nebenprodukt in etwa gleichem Betrage.

Die gesamten, zur Verfügung stehenden Mengen desselben waren aber trotz Aufwendung erheblicher Mengen Ausgangsmaterials so klein, daß sie zu einer völligen Reinigung nicht ausreichten; allein die erhaltenen Zahlen machen es doch höchst wahrscheinlich, daß

<sup>1)</sup> Diese Beständigkeit des Chloramins erinnert an das Verhalten der Nonanolsäure,  $C_2H_5.CH(OH).(CH_2)_5.COOH$ , bei der Destillation im Vakuum: Beide Körper sind beständig und geben nicht unter Austritt von Salzsäure resp. Wasser die octocyclischen Verbindungen,  $CH_3.CH(CH_2)_6.NH$ , resp.  $C_2H_5.CH(CH_2)_5.CO.O$ ; vergl. Fußnote 2 auf S. 361.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 4057 [1909].

eine Base vorliegt, die um 1 Mol. Wasser ärmer ist, als das Oxy-octylamin,  $C_8H_{19}NO$ , also gemäß der Gleichung:



entstanden ist.

Das beim Eindampfen des mit Salzsäure neutralisierten Destillats (A) hinterbliebene krystallinische Chlorhydrat,  $C_8H_{17}N \cdot HCl$ , schoß aus etwa 4 Teilen heißem Aceton in salpeterähnlichen Nadeln an, welche gegen  $138^\circ$  zu sintern begannen und gegen  $148-149^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die bei  $156-157^\circ$  klar wurde.

Bei  $100^\circ$  getrocknet, ergaben sie bei den Analysen:

0.0898 g Sbst.: 0.1908 g  $CO_2$ , 0.0902 g  $H_2O$ . — 0.1518 g Sbst.: 0.1382 g  $AgCl$ . — 0.1572 g Sbst.: 0.1423 g  $AgCl$ .

$C_8H_{17}N \cdot HCl$ . Ber. C 58.72, H 11.01, Cl 21.72.  
Gef. » 57.94, » 11.16, » 22.51, 22.28.

Aus diesem Salz wird die Base durch Kali als leicht bewegliches Öl von couiceinähnlichem Geruch abgeschieden, das mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und eine stark alkalisch reagierende Lösung gibt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  bleibt sie unverändert, gehört also nicht der Äthylen- oder Trimethyleniminreihe an.

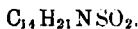
Das zugehörige Chloroplatinat ist sehr leicht in Wasser löslich, schießt beim Verdunsten der Lösung in orangeröthlichen, wetzsteinähnlichen oder sechsseitigen Blättern oder auch quadratischen Tafeln an, sintert bei  $150^\circ$  und schmilzt bei  $153-155^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit.

Das Chloraurat fällt als ölige, bald erstarrende Emulsion aus und kristallisiert aus wenig lauwärmer, 50-proz. Essigsäure in goldgelben Nadeln und Prismen, die bei  $65^\circ$  sintern und bei  $67-68^\circ$  schmelzen.

Das Pikrat schmilzt bei etwa  $152-153^\circ$ .

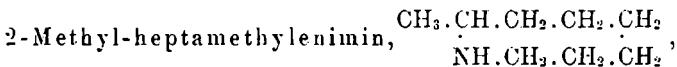
Das Benzolsulfonylderivat,  $C_8H_{16}N \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$ , schießt aus wenig 96-proz. warmem Alkohol in würfelförmigen, glasglänzenden Krystallen an, die bei  $114-115^\circ$  schmelzen; die Analysen lassen trotz der etwas zu niedrigen Kohlenstoffzahlen kaum einen Zweifel an obiger Formel:

0.1813 g Sbst.: 0.4083 g  $CO_2$ , 0.1276 g  $H_2O$ . — 0.1728 g Sbst.: 0.3947 g  $CO_2$ , 0.1224 g  $H_2O$ . — 0.1605 g Sbst.: 0.3671 g  $CO_2$ , 0.1087  $H_2O$ . — 0.1577 g Sbst.: 0.3571 g  $CO_2$ , 0.1114 g  $H_2O$ . — 0.1528 g Sbst.: 0.3436 g  $CO_2$ , 0.1092 g  $H_2O$ . — 0.1534 g Sbst.: 0.1292 g  $BaSO_4$ . — 0.1760 g Sbst.: 7.8 ccm N ( $14^\circ$ , 755 mm).



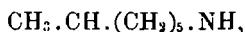
Ber. C 62.92, H 7.87, N 5.24, S 11.99  
Gef. » 61.42, 62.30, 62.38, 61.76, 61.37, » 7.82, 7.87, 7.59, 7.85, 8.00, » 5.20, » 11.59.

Da die fragliche Base  $C_8H_{17}N$  sekundär ist — denn ihr Benzolsulfonylderivat ist alkaliunlöslich —, und da sie angesichts ihres Wasserstoffgehalts eine gesättigte Verbindung darstellt, ist sie als cyclisches Amin anzusprechen, und zwar liegt es am nächsten, sie im Hinblick auf ihre Entstehung aus dem  $\zeta$ -Aminohexyl-methyl-keton,  $CH_3.CO.(CH_2)_5.NH_2$ , als das octacyclische



aufzufassen.

Aber auch im vorliegenden Fall mußte man, ähnlich wie bei der Reduktion des  $\epsilon$ -Amidoamyl-methyl-ketons,  $NH_2.(CH_2)_4.CO.CH_3$ , welche normalerweise zum heptacyclischen Methyl-hexamethylenimin,



geführt hat<sup>1)</sup>, mit der Möglichkeit rechnen, daß in der Base  $C_8H_{17}N$  nicht ein octacyclisches Imin vorläge, sondern daß unter Verschiebung der Bindungen eine Verminderung der Ringglieder<sup>2)</sup> eingetreten und etwa ein hexa- oder pentacyclisches Imin, d. h.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH.(CH_2)_4.NH$ , 2-Propyl-piperidin (*i*-Coniin),  
oder  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH.(CH_2)_3.NH$ , 2-Butyl-pyrrolidin,

entstanden wäre.

Allein die neue Base ist, wie die folgende Zusammenstellung von Schmelzpunkten zeigt, jedenfalls mit keiner der beiden Basen identisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 1262 [1909].

<sup>2)</sup> Eine Verminderung der Ringglieder beobachtet man auch bei der Lactonisierung von Oxsäuren, wenn Carboxyl und Hydroxyl durch mehr als 4 Kohlenstoffatome von einander getrennt sind. So gibt nach E. E. Blaise und A. Koehler (Compt. rend. **148**, 1772; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 590) die Octanolsäure,  $C_2H_5.CH(OH).(CH_2)_4.COOH$ , im Vakuum destilliert zwar das entsprechende  $\epsilon$ -Octolacton,  $C_2H_5.CH.(CH_2)_4.CO.O$ , dagegen mit kochender Schwefelsäure von 50 Vol.-Proz. unter Wanderung des Hydroxyls  $\gamma$ -n-Butyl-butyrolacton,  $C_4H_9.CH.(CH_2)_2.CO.O$ . Die Nonanol-säure,  $C_3H_7.CH(OH).(CH_2)_5.COOH$ , siedet aber unzersetzt im Vakuum, d. h. ohne Lactonbildung und gibt, mit obiger Schwefelsäure gekocht, ebenfalls unter Verschiebung des Hydroxyls  $\gamma$ -n-Amyl-butyrolacton,  $C_5H_{11}.CH.(CH_2)_2.CO.O$ .

	<i>i</i> -Coniin	2-Butyl-pyrrolidin <sup>2)</sup>	Neues Imin
Chlorhydrat . . . . .	216—217° <sup>1)</sup>	—	ca. 156—157°
Platinsalz . . . . .	—	123°	155°
Goldsalz . . . . .	—	89°	67—68°

Hrn. Dr. August Albert habe ich für seine Ausdauer und Geschicklichkeit bei der Durchführung der Versuche wiederum bestens zu danken.

### 51. A. Bach: Eine Methode zur schnellen Verarbeitung von Pflanzenextrakten auf Oxydationsfermente.

(Eing. am 17. Jan. 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Die Verarbeitung von frisch dargestellten Pflanzensaften und Pflanzenextrakten wird bekanntlich durch die Anwesenheit von schleimartigen Stoffen stark erschwert, indem letztere durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol, Trocknen und Auflösen in Wasser zu entfernen sind. Ich fand, daß das Vorbehandeln der Extrakte mit 5—10-proz. Magnesiumsulfat den Zustand dieser Kolloide derartig verändert, daß sie schon durch verhältnismäßig geringe Mengen Alkohols völlig ausgefällt werden können, wodurch die schnelle Verarbeitung der Extrakte durch direktes fraktioniertes Fällen mit Alkohol sehr leicht ausführbar wird. Als Beispiel soll folgender Versuch angeführt werden.

400 ccm trüber, schwer zu filtrierender Pilzsaft (*Russula delica*) wurden mit 20 g krystallisiertem Magnesiumsulfat versetzt, nach erfolgter Auflösung des Salzes mit 200 ccm 98-prozentigem Alkohol vermischt und 15 Minuten im Kältegemisch stehen gelassen. Es entstand ein schwarzer, flockiger Niederschlag, der leicht an der Wasserstrahlpumpe abfiltriert werden konnte, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuum bei 30° getrocknet wurde. Das vollkommen klare Filtrat wurde mit 200 ccm Alkohol versetzt, usw. In dieser Weise wurden folgende Fraktionen erhalten:

I. Alkoholgehalt der Flüssigkeit 32%. Schwarzer, klebriger Niederschlag, der zum größten Teil an dem Filter haften blieb. Etwa 1.0 g.

<sup>1)</sup> Beilstein [3] IV, 85. Eine Probe des Salzes, das ich durch Reduktion des synthetischen  $\gamma$ -Coniceins (diese Berichte 42, 4059 [1909]) bereitete, schmolz bei 208—210° (unkorr.).

<sup>2)</sup> E. E. Blaise und Houillon, Compt. rend. 142, 1541; Chem. Zentralbl. 1906, II, 527.