

415. K. A. Böttcher: Zur Kenntnis der  $\varepsilon$ -Amino-ketone.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1913.)

Während  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoketone,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  resp.  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , weder in freiem Zustande noch in Form von Salzen, sondern nur als Säurederivate bekannt sind und bei der Isolierung unter Wasserverlust in Pyrroline resp. Tetrahydro-pyridine übergehen<sup>1)</sup>, bilden die  $\varepsilon$ -Aminoketone<sup>2)</sup>,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ , wohlcharakterisierte Salze und sind aus ihnen durch Alkali abscheidbar. Allerdings machte sich gelegentlich der Untersuchung der Pikrate bei den Aminoketonen ein Unterschied bemerkbar, je nachdem als Radikal R eine Methyl- oder eine Phenylgruppe fungierte.

S. Gabriel<sup>3)</sup> wies nämlich nach, daß nur das rein aliphatische  $\varepsilon$ -Aminoketon, das  $\varepsilon$ -Aminoamyl-methyl-keton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$ , die Fähigkeit zeigt, außer dem normalen Pikrat auch das einer um 1 Mol. Wasser ärmeren Base, des heptacyclischen Dehydro-methyl-hexamethylenimins,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}$ , zu bilden.

In Anlehnung an die letztgenannten Untersuchungen habe ich in der vorliegenden Arbeit folgende aromatisch-aliphatische  $\varepsilon$ -Aminoketone, nämlich Toluyyl-amyl-amin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , Anisoyl-amyl-amin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ , *o*-, *m*- und *p*-Xyloyl-amyl-amin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_9$ , Veratroyl-amyl-amin,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$ , sowie 1.3- und 1.4-Dimethoxybenzoyl-amyl-amin,  $(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ , bereitet und auf ihr Verhalten geprüft. Ich erhielt sie in wohlcharakterisierten Salzen: Chlorhydrat, Chloroplatinat, Chloraurat und Pikrat.

Ferner konnte ich sowohl bezüglich des Toluyyl-amyl-amins und Anisoyl-amyl-amins feststellen, daß die aus dem Chlorhydrat durch Kali abgeschiedene Base das Aminoketon selber darstellt, und nicht etwa unter Wasseraustritt in ein cyclisches Amin übergegangen ist. Hiernach stimmen also die von mir erhaltenen Glieder der  $\varepsilon$ -Aminoketone in ihrem Verhalten durchaus mit dem von S. Gabriel dargestellten einfachsten Glied der Reihe überein.

S. Gabriel hat nun bei den von ihm untersuchten Aminoketonen weiter Folgendes beobachtet: Die  $\varepsilon$ -Aminoketone,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$ , ganz gleichgültig, ob als Radikal eine Methyl- oder eine Phenylgruppe fungiert, gehen bei der Reduktion unter Aufnahme von  $\text{H}_2$  und

<sup>1)</sup> R. Hielscher, B. 31, 277 [1898]; S. Gabriel, B. 41, 2010 [1908].

<sup>2)</sup> S. Gabriel und J. Colman, B. 41, 2014 [1908]; S. Gabriel, B. 42, 1249 [1909].

<sup>3)</sup> B. 42, 1259 [1909].

gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Wasser in siebengliedrige, ringförmige Komplexe über, z. B.  $\epsilon$ -Aminoamyl-methyl-keton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{NH}_2$ , in 2-Methyl-hexamethylenimin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}$ , und  $\epsilon$ -Amino-caprophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}_2$ , in 2-Phenyl-hexamethylenimin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH}$ .

Im Hinblick auf dieses Ergebnis habe ich die von mir dargestellten 8  $\epsilon$ -Aminoketone der Reduktion unterworfen.

Merkwürdigerweise gelang es trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht, Reduktionsprodukte zu fassen. Es konnte im Gegenteil meist direkt nachgewiesen werden, daß die Aminoketone unverändert geblieben waren.

Dieser Mißerfolg ist ein neuer Beweis dafür, daß der chemische Charakter einer Verbindung durch scheinbar geringfügige Änderungen im Molekül, wie z. B. durch den Eintritt eines Methyls oder Methoxyls in den Benzolkern, wesentlich beeinflußt werden kann. Es sei daran erinnert, daß auch bei den  $\alpha$ -Aminoketonen ähnliche nicht erklärliche Unterschiede sich bemerkbar machen: so geht das  $\omega$ -Amino-acetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , spontan durch Kondensation und Oxydation in Diphenylpyrazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$ , über<sup>1)</sup>, und ebenso verhalten sich sein *p*-Methoxy-, *p,m*-Dimethoxy-, *o*-Oxy- und *o,p*-Dioxyderivat, während *p*-Oxy- sowie *p,m*-Dioxy-acetophenon stabil sind<sup>2)</sup>.

Nachstehend gebe ich eine kurze Beschreibung meiner Versuche.

#### I. [ $\epsilon$ -Toluy]l-amin], $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Benzoyl- $\epsilon$ -leucylchlorid, aus 5 g Benzoyl-leucin erhalten, wurde mit 50 ccm trockenem Toluol gut durchgeschüttelt und mit 5 g pulverisiertem Chloraluminium versetzt. Nachdem die freiwillige Reaktion zu Ende, wurde das Gemisch eine halbe Stunde bei 60° digeriert, dann noch  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 80°. Den abgekühlten Kolbeninhalt schüttelte ich mit Eisstücken durch, bis die anfänglich braunschwarze, harzige Masse gelbbraun und flüssig geworden war, gab 100 ccm verdünnter Salzsäure zu und blies durch Dampf das Toluol ab. Aus dem zurückbleibenden, rötlich-gelben, in der Kälte erstarrten Öl ließ sich weder durch Destillation im Vakuum, noch durch Ausäthern ein krystallinisches Produkt erhalten. Ich spaltete deshalb den Benzoylrest ab, indem ich das Produkt (1 Tl.) mit je 3 Tln. Eisessig und rauchender

<sup>1)</sup> F. Gabriel, B. 41, 1133 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. D. R.-P. 155632 und 189843 (C. 1904, II 1487; 1907, II 2004); Tutin, Caton, Hann, Soc. 95, 2113 (C. 1910, I 659); Tutin, Soc. 97, 2495 (C. 1911, I, 570); A. Pictet, A. Gams, B. 42, 2943 [1909]; C. Mannich, F. L. Hahn, B. 44, 1547 [1911].

Salzsäure 3 Stunden im Einschlußrohr im Cumol-Bad erhitze. Die braune, ölige Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle durchgeschüttelt, von der Benzoesäure abfiltriert, mit Alkali übersättigt und so lange mit Dampf destilliert, bis die alkalische Reaktion des Destillats aufhörte. Letzteres gab mit Salzsäure eingedampft, rohes Toluyl-amy-l-amin-Chlorhydrat,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{HCl}$ . Aus der dreifachen Menge Methylalkohol schießt es in Rhomboedern vom Schmp.  $163^\circ$  an.

0.1531 g Sbst.: 0.3635 g  $\text{CO}_2$ , 0.1152 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1722 g Sbst.: 0.1026 g Ag Cl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NOCl}$ . Ber. C 64.60, H 8.28, Cl 14.70.

Gef. » 64.75, » 8.42, » 14.73.

Das Platinsalz,  $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , ein orangefarbenes Krystallpulver, schmolz bei  $211^\circ$  unter Schäumen und Dunkelfärben.

0.2248 g Sbst.: 0.0535 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 23.78. Gef. Pt 23.80.

Das Goldsalz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$ , ein anfangs dunkelgelbes Öl, erstarrt zu schwefelgelben Rhomboedern, die unter starkem Schäumen bei  $114\text{--}116^\circ$  schmelzen.

0.2813 g Sbst.: 0.1010 g Au.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$ . Ber. Au 36.18. Gef. Au 35.91.

Das Pikrat, gelbe, gezackte Krystalle, zeigt den Schmp.  $148^\circ$ .

Die geringen Ausbeuten (aus 8.8 g Benzoyl-leucin waren nur 1.6 g rohes Toluylamylamin-chlorhydrat erhalten worden) veranlaßten mich, statt der Benzoylverbindung versuchsweise die Phthalyl-Verbindung der Amidocaprönsäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$ , zum Ausgangsmaterial zu machen. Zur Darstellung der letzteren wurde weder der von S. Gabriel und J. Colman<sup>1)</sup> angegebene Weg über  $\delta$ -Phthalimido-butyl-malonester eingeschlagen, noch der von Albert<sup>2)</sup> angegebene, welcher über Dichlor-pentan führt, sondern ich ging vom Benzoyl- $\epsilon$ -leucin aus, das ich, wie folgt, in die Phthalylverbindung umwandelte.

40 g Benzoyl- $\epsilon$ -leucin und 120 ccm rauchende Salzsäure wurden im Einschlußrohr drei Stunden im Cumolbad erhitzt, die Benzoesäure abgesogen, das Filtrat vollkommen zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen, mit geringem Überschuß von Silberoxyd entchlort, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entsilbert und die nach dem Eindampfen erhaltene  $\epsilon$ -Amino-caprönsäure mit 32 g Phthalsäure-anhydrid bis zum Aufhören der Wasserentwicklung auf ca.  $170^\circ$  (Cumoldampf) erhitzt, und die nach dem Abkühlen erstarrte Masse aus einer heißen Mischung von 2 Teilen Wasser und einem Teil Alkohol umkrystallisiert (Schmp.  $108^\circ$ ).

<sup>1)</sup> B. 41, 2015 [1908].

<sup>2)</sup> B. 42, 557 [1909].

40 g trockne Phthalimido-capronsäure wurden mit 32 g Phosphor-pentachlorid im Fraktionierkolben erwärmt und die klare Lösung im Vakuum bei 100° von Phosphoroxychlorid befreit. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Erkalten krystallinisch und bestand offenbar aus dem  $\epsilon$ -Phthalimido-capronylchlorid,  $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_5.COCl$ . Es wurde in 250 ccm trockenem Toluol gelöst und mit 44 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, nach 5 Minuten die inzwischen rotbraun gewordene Mischung aufs Wasserbad gebracht und unter öfterem Umschütteln noch eine halbe Stunde erwärmt. Man gibt Eisbrei und 10 ccm rauchende Salzsäure hinzu, entfernt das überschüssige Toluol durch Dampf und filtriert nach dem Erkalten von den gelben Brocken ab. Diese Phthalylverbindung des Toluyl-amyamins,  $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_5.CO.C_7H_7$ , schießt aus 700 ccm siedendem Alkohol beim Erkalten in schönen, schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 134° an.

0.1288 g Subst.: 4.7 ccm N (22°, 761 mm)

$C_{21}H_{21}NO_3$ . Ber. N 4.18. Gef. N 4.12.

30 g der Phthalylverbindung löste ich durch Kochen mit 60 ccm Kalilauge (33 %) und 180 ccm Wasser, fügte 700 ccm Wasser hinzu und fällte aus ihr durch verdünnte Salzsäure die Phthalamidsäure als feste, weiße Krystallmasse aus. Sie wurde abfiltriert und mit 480 ccm Salzsäure (10 %) 2½ Stunden gekocht. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Lösung gab eingedampft einen Rückstand, der aus Methylalkohol umkrystallisiert 15 g Toluyl-aryl-amin-Chlorhydrat lieferte.

Auf Benzoyl-leucin bezogen betrug die Ausbeute nach der ersten Methode 18 % der Theorie, nach der zweiten dagegen 41.5 %.

Die aus dem Chlorhydrat durch Kalilauge abgeschiedene ölige Base zeigt den typischen Fettamin-Geruch. Sie geht zwischen 185—189° bei 15 mm Druck farblos über, erstarrt krystallinisch, schmilzt bei 39—40° und löst sich in Wasser unter stark alkalischer Reaktion, so daß sie sich unter Zuhilfenahme von Methylorange titrieren läßt.

0.6441 g Base verbrauchten 31.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure. Molekulargewicht: ber. 205, gef. 202. Hätte die Base bei der Destillation 1 Mol. Wasser verloren, so würde das Molekulargewicht nur 187 betragen.

Liegt hiernach in der neuen Base ein primäres Amin vor, so sollte sie ein alkalilösliches Benzolsulfonderivat ergeben.

Das wie üblich erhaltene Benzolsulfonylderivat,  $C_7H_7.CO.(CH_2)_5.NH.SO_2.C_6H_5$ , krystallisiert aus heißem Alkohol in langen, rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 135—136°.

0.1673 g Subst.: 0.4065 g  $CO_2$ , 0.1011 g  $H_2O$ . — 0.1550 g Subst.: 0.3736 g  $CO_2$ , 0.0944 g  $H_2O$ . — 0.1349 g Subst.: 4.8 ccm N (23°, 759 mm). — 0.1102 g Subst.: 0.0758 g  $BaSO_4$ .

$C_{19}H_{22}NSO_3$ . Ber. C 66.09, H 6.67, N 4.06, S 9.28.  
Gef. » 66.27, 65.74, » 6.76, 6.80, » 3.99, » 9.44.

Dieser Körper löste sich aber weder in verdünnter, noch in starker Kalilauge, was gegen die primäre Natur der Base zu sprechen schien. Wenn man sie aber mit 33-prozentiger Kalilauge etwas kocht, so verwandelt sie sich in ölige Tropfen, die auf der Lauge schwimmen. Diese sind nicht etwa geschmolzene Substanz, denn sie krystallisieren nicht auf Anregung, sondern bilden anscheinend das erwartete Kaliumsalz. Hebt man das Öl mit dem Glasstab heraus, so regeneriert es, mit Wasser übergossen, offenbar unter Hydrolyse, das Sulfobenzid. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie bei dem Sulfonylderivat des Heptylamins, das W. Marckwald<sup>1)</sup> eingehend geschildert hat.

Benzolsulfonyl- $\epsilon$ -amino-caprophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , das ich aus  $\epsilon$ -Amino-caprophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$ , erhielt und das aus heißem Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmp. 84–85° anschoß, zeigte das gleiche Verhalten gegen Alkali.

0.1031 g Sbst.: 0.0746 g  $BaSO_4$ .

$C_{18}H_{21}NSO_3$ . Ber. S 9.67. Gef. S 9.94.

Versuche zur Reduktion des Toluyll-*amyl*-amins, mit Natrium und Alkohol, Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung, oder mit Zinn und Salzsäure lieferten keine faßbaren Produkte. Bei der nach der Reduktion vorgenommenen Wasserdampf-Destillation (eventuell nach Übersättigen der Säure mit Alkali) ging die ursprüngliche Base über.

II. [ $\epsilon$ -Anisoyl-*amyl*]-amin,  $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ .

10 g  $\epsilon$ -Phthalimido-capronsäure wurden mit 8 g Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelt und mit 50 g Anisol, dann 11 g Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die freiwillige Reaktion unter Rotfärbung nachgelassen, wurde noch 1¼ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die weitere Aufarbeitung verlief wie bei I. Das rückständige Öl erstarrte und gab, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, die Phthalylverbindung des Anisoyl-*amyl*-amins,

$C_8H_4O_2 \cdot N \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_7H_7O$ ,

in blättrigen Krystallen vom Schmp. 104°.

0.1325 g Sbst.: 4.7 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{21}H_{21}NO_4$ . Ber. N 3.99. Gef. N 3.98.

Die Weiterverarbeitung vollzog sich wie bei der Darstellung des Toluyll-*amyl*-amin-Chlorhydrats. Nur empfahl es sich hier und bei den später beschriebenen Aminoketonen, die Lösung des Chlorhydrats im

<sup>1)</sup> B. 32. 3512 [1899].

Vakuum einzudampfen. Aus heißem Alkohol krystallisierte das Anisoyl-amyI-amin-Chlorhydrat,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{HCl}$ , in dünnen Blättern vom Schmp. 166°.

0.1587 g Sbst.: 0.3506 g  $\text{CO}_2$ , 0.1099 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1701 g Sbst.: 0.0957 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Cl}$ . Ber. C 60.58, H 7.77, Cl 13.77.

Gef. » 60.25, » 7.75, » 13.91.

Das Chloroplatinat bildet schwer lösliche, hellorange gelbe, sechseckige Blättchen, es schmilzt unter Schäumen und Schwarzfärben bei 212°.

0.2906 g Sbst.: 0.0666 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_2)_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 22.88. Gef. Pt 22.92.

Das Goldsalz, anfangs ölig, erstarrt zu orangegelben, langgestreckten Rhomboedern vom Schmp. 118° unter Schäumen.

0.3310 g Sbst.: 0.1164 g Au.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_2 \cdot \text{AuCl}_4$ . Ber. Au 35.15. Gef. Au 35.17.

Das Pikrat tritt in gelben, blättrigen Krystallen vom Schmp. 135° auf.

Die durch Kali abgeschiedene ölige Base gibt mit PhenylsenföI unter stärkerm Erwärmen [Anisoyl-amyI]-phenyl-thioharnstoff.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

der aus Alkohol in kleinen Tafeln vom Schmp. 123° anschießt.

0.1764 g Sbst.: 0.4358 g  $\text{CO}_2$ , 0.1090 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{SO}_2$ . Ber. C 67.42, H 6.74.

Gef. » 67.38, » 6.91.

Die Base hatte also offenbar nicht als Anhydroverbindung vorgelegen.

Benzolsulfonyl-anisoyl-amyIamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , krystallisiert aus heißem Alkohol in büschelartig angeordneten Prismen vom Schmp. 142° (es sintert bei 138°).

0.1503 g Sbst.: 0.3498 g  $\text{CO}_2$ , 0.0930 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1338 g Sbst.: 4.8 ccm N (23°, 764 mm). — 0.1141 g Sbst.: 0.0722 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NSO}_4$ . Ber. C 63.16, H 6.37, N 3.88, S 8.86.

Gef. » 64.47, » 6.92, » 4.05, » 8.69.

III. [ $\epsilon$ -o-Xyloyl-amyI]-amin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}^{(4)} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^{(12)}$ .

Die Phthalylverbindung,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ , der Base schießt aus heißem, absolutem Alkohol in büschelartig angeordneten Linealen vom Schmp. 92° (sintert bei 85°) an.

0.1248 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ . Ber. N 4.01. Gef. N 3.97.

Das Chlorhydrat des zugehörigen Aminoketons krystallisiert aus heißem Essigäther in länglichen Blättern vom Schmp. 122° (sintert bei 108°).

0.1633 g Sbst.: 0.3938 g  $\text{CO}_2$ , 0.1264 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1729 g Sbst.: 0.0972 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NOCl}$ . Ber. C 65.75, H 8.61, Cl 13.88.

Gef. » 65.77, » 8.66, » 13.90.

Das Chloroplatinat bildet hellorangefarbene, langgestreckte, blättrige Krystalle vom Schmp. 214° (unter Schäumen und Schwarzfärben).

0.2784 g Subst.: 0.0642 g Pt.

(C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.98. Gef. Pt 23.06.

Das Goldsalz, dünne, zitronengelbe Blättchen, schmilzt unter Schäumen bei 129°.

0.2889 g Subst.: 0.1019 g Au.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO AuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 35.28. Gef. Au 35.27.

Das Pikrat bildet gezackte, blättrige Krystalle vom Schmp. 142°.

#### IV. [ $\epsilon$ -*m*-Xyloyl-*amyl*]-amin, NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO<sup>(4)</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>(31)</sup>.

Seine Phthalylverbindung bildet lanzettförmige Krystalle vom Schmp. 71°.

0.1279 g Subst.: 4.6 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 4.01. Gef. N 4.05.

Das stark hygroskopische Chlorhydrat, NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, HCl, wurde aus heißem Essigäther in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 88—90° erhalten.

0.1679 g Subst.: 0.0956 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NOCl. Ber. Cl 13.88. Gef. Cl 14.08.

Das Platinsalz stellt sehr feine, lange, hellorangefarbene Nadeln vom Schmp. 208° (unter Schäumen) dar.

0.2755 g Subst.: 0.0635 g Pt.

(C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.98. Gef. Pt 23.05.

Das Goldsalz tritt in gelben, rechteckigen, dicken Tafeln auf und schmilzt unter geringem Schäumen bei 99° (sintert bei 95°).

0.3031 g Subst.: 0.1067 g Au.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO AuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 35.28. Gef. Au 35.20.

Das Pikrat, kleine, rechteckige, gelbe Tafeln vom Schmp. 136°.

#### V. [ $\epsilon$ -*p*-Xyloyl-*amyl*]-amin, NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO<sup>(3)</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>(14)</sup>.

Die Phthalylverbindung, aus heißem, absoluten Alkohol als drusenartig angeordnete Nadeln anschließend, schmilzt bei 82°.

12.87 g Subst.: 4.4 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 4.01. Gef. N 3.85.

Das Chlorhydrat, NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, HCl, aus wenig heißem, absolutem Alkohol in Hexaedern vom Schmp. 86—87°.

0.1546 g Subst.: 0.0901 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NOCl. Ber. Cl 13.88. Gef. Cl 14.40.

Das Chloroplatinat, sternförmig angeordnete, orangegelbe Nadeln, schmilzt bei 206° unter Schäumen und Schwarzfärbung.

0.3436 g Subst.: 0.0790 g Pt.

(C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 22.98. Gef. Pt 22.99.

Das Goldsalz krystallisiert in gelben, dünnen Blättern vom Schmp. 125° unter Schäumen.

0.3448 g Sbst.: 0.1218 g Au.

$C_{14}H_{22}NOAuCl_4$ . Ber. Au 35.28. Gef. Au 35.32.

Das Pikrat, verästelte Nadeln vom Schmp. 122°.

Ein Reduktionsprodukt der Base war nicht zu erhalten.

VI. [ $\epsilon$ -Veratroyl-amy]-amin,  $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO^{(4)} \cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{(1,2)}$ .

Aus heißem Essigäther krystallisiert die Phthalylverbindung in Nadelbüscheln vom Schmp. 147° (sintert bei 144°).

0.1299 g Sbst.: 4.2 ccm (24°, 761 mm).

$C_{22}H_{23}NO_5$ . Ber. N 3.68. Gef. N 3.61.

Das Chlorhydrat schied sich aus einer Mischung von 1 Tl. absolutem Alkohol und 8 Tln. Essigäther als kleine, verfilzte Nadeln ab und schmolz bei 106° unter vorangehendem Schäumen.

0.1653 g Sbst.: 0.3457 g  $CO_2$ , 0.1138 g  $H_2O$ . — 0.1464 g Sbst.: 0.3157 g  $CO_2$ , 0.1007 g  $H_2O$ . — 0.1766 g Sbst.: 0.0889 g AgCl.

$C_{14}H_{22}NO_3Cl$ . Ber. C 58.43, H 7.65, Cl 12.33.

Gef. » 58.81, 58.69, » 7.70, 7.69, » 12.36.

Das Platinsalz, orangegelbe, fein verästelte Nadeln, die unter Schäumen und Schwarzfärbung bei 205° schmelzen.

0.2288 g Sbst.: 0.0493 g Pt.

$(C_{14}H_{22}NO_3)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 21.37. Gef. Pt 21.55.

Das Goldsalz, ockergelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 165° (unter Schäumen).

0.2614 g Sbst.: 0.0873 g Au.

$C_{14}H_{22}NO_3AuCl_4$ . Ber. Au 33.37. Gef. 33.40.

VII. [ $\epsilon$ -1.3-Dimethoxybenzoyl-amy]-amin,  
 $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO^{(4)} \cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{(1,3)}$ .

Die Phthalylverbindung (aus Resorcindimethyläther usw.) gibt aus heißem, absolutem Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 117°.

0.1271 g Sbst.: 4.2 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{22}H_{23}NO_5$ . Ber. N 3.68. Gef. N 3.68.

Das Chlorhydrat, blättrige Büschel aus heißem, absolutem Alkohol schmilzt bei 151—152°.

0.1706 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$C_{14}H_{22}NO_3Cl$ . Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 12.7.

Das Pikrat, büschelartig angeordnete Prismen vom Schmp. 167°.

0.1659 g Sbst.: 0.2961 g  $CO_2$ , 0.0734 g  $H_2O$ . — 0.1202 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{20}H_{24}N_4O_{10}$ . Ber. C 50.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » 48.68, » 4.95, » 11.52.



Das Platinsalz, orangegelbe, flache Nadeln, schmilzt bei 220°.

0.2973 g Sbst.: 0.0629 g Pt.

(C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>. Ber. Pt 21.37. Gef. Pt 21.16.

Goldsalze. Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Chlorgold eine gelbe Emulsion, die nach kurzer Zeit zu blättrigen Krystallen vom Schmp. 96° erstarrt. Ihr Goldgehalt stimmte auf NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>·HCl·2 Au Cl<sub>3</sub>.

0.3210 g Sbst.: 0.1459 g Au.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub> Au<sub>2</sub> Cl<sub>7</sub>. Ber. Au 45.91. Gef. Au 45.45.

Löste man das so erhaltene Goldsalz in warmer Essigsäure (50-proz.), so schieden sich beim Erkalten lange, orangegelbe Prismen ab vom Schmp. 96°; sie wurden auch erhalten, wenn man das Chlorhydrat in warmer Essigsäure (50-proz.) löste und Chlorgoldlösungen zusetzte.

Dieses zweite Salz hat die Zusammensetzung:

NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, H Au Cl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

0.2216 g Sbst.: 0.2141 g Ag Cl. — 0.1738 g Sbst.: 0.0564 g Au.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub> Au Cl<sub>4</sub>. Ber. Cl 23.29, Au 32.45.

Gef. » 23.89, » 32.38.

#### VIII. [ $\epsilon$ -1.4-Dimethoxybenzoyl-amy]-amin.

NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO<sup>(3)</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>(1,4)</sup>.

Die Phthalylverbindung, aus Hydrochinon-dimethyläther usw., schied sich aus heißem Alkohol in lanzettförmigen Krystallen vom Schmp. 108–109° ab.

0.1358 g Sbst.: 4.4 ccm N (24°, 762 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 3.68. Gef. N 3.63.

Während bei allen vorhergehenden Phenylderivaten die Abspaltung der Phthalsäure und die Gewinnung des Chlorhydrats des  $\epsilon$ -Aminoketons befriedigend verlief, trat hier starke Verharzung auf, und nach dem Eindampfen im Vakuum blieb das Chlorhydrat als zähflüssige Masse zurück. Durch Ausziehen mit heißem Essigäther gelang es, daraus nur geringe Mengen des Chlorhydrats, NH<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>·HCl, in gelblich-grünen, langen Nadeln zu erhalten. Sie sinterten bei 90°, um erst bei 109° klar zusammenzuschmelzen.

0.1909 g Sbst.: 0.0980 g Ag Cl.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub> Cl. Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 12.69.

Das Pikrat, gelbe Rhomboeder vom Schmp. 151°.

0.1235 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Ber. N 11.67. Gef. N 11.67.

Das Platinsalz und Goldsalz zersetzten sich bereits im Vakuum-Exsiccator, so daß die Analysen nur unscharfe Werte lieferten.

Da alle diese  $\epsilon$ -Aminoketone, wie in der Einleitung bereits erwähnt, nicht die erwarteten Reduktionsprodukte lieferten, so nahm ich schließlich eine Nachprüfung des von mir angewendeten Reduktionsverfahrens an dem von S. Gabriel bereits beschriebenen  $\epsilon$ -Aminocaprophenon vor. Dabei bestätigten sich die früheren Angaben, nach denen diese Base ein cyclisches Reduktionsprodukt  $C_{12}H_{17}N$  ergibt. Hierbei sei ergänzend angeführt, daß der größte Teil der reduzierten Base in dem abgeblasenen Alkohol enthalten ist.

**416. Ernst Beckmann und Otto Faust:**  
**Über das Explodieren von Jodstickstoff unter dem Einfluß**  
**akustischer Wellen.**

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 12. September 1913)

Aus früheren Jahren existiert eine Mitteilung von Champion und Pellet<sup>1)</sup>, nach der es gelungen ist, Jodstickstoff, der mit einem Goldschlägerhäutchen umwickelt auf die Saiten eines Kontrabasses gebracht war, dadurch zur Explosion zu bringen, daß diese Saite durch Anstreichen in Vibration versetzt wurde. Eine Explosion erfolgte sogar, wenn man nicht dieselbe, sondern eine andre Saite anstrich. Der Jodstickstoff explodierte nicht bei weniger als 60 Schwingungen pro Sekunde, während nach oben keine Begrenzung festgestellt werden konnte.

Anlaßlich eines Vortrages von Hrn. Geh. Rat W. Will in der Deutschen Chemischen Gesellschaft kam in der Diskussion die Rede auf diese Methode, Explosivstoffe durch akustische Schwingungen zur Detonation zu bringen. Die Resultate der Mitteilung von Champion und Pellet sind seither durch viele Lehrbücher gegangen, ohne je einer Nachprüfung unterzogen worden zu sein. Deshalb hielten wir eine solche für erwünscht.

Frisch hergestellter Jodstickstoff ist eine äußerst explosive Substanz, die schon bei der leisesten Berührung explodiert. Der bei unseren Versuchen benutzte Jodstickstoff wurde erhalten, indem man entweder eine mit Jod gesättigte Bromwasserlösung mit Ammoniak fällte und den Niederschlag gut auswusch, oder indem man einfach Jodpulver in einem Mörser mit flüssigem Ammoniak behandelte, den Niederschlag mittels einer Nutsche abfiltrierte, ein paar mal mit Ammoniak wusch und sodann mit Alkohol und Äther trocknete. Der so erhaltene Jodstickstoff war schon nach etwa einer Viertelstunde ganz

<sup>1)</sup> C. r. 75, 210 [1872].