

270. L. Behr-Bregowski: Ueber einige Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Im Anschluss an die Untersuchung von S. Gabriel und G. Pinkus¹⁾ über die Amidoketone habe ich drei Glieder dieser Reihe dargestellt, welche die Amidogruppe an einem Alkyl enthalten, und einige ihrer Umsetzungen studirt.

I.

Amidohexylmethylketon $C_6H_{11} \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$.

Das zur Bereitung dieses Ketons dienende Isonitrosohexylmethylketon stellte ich, wie folgt dar. 50 g Hexylmethylketon werden mit 5—6 ccm conc. Salzsäure und alsdann unter Kühlung mit 44 g Amylnitrit versetzt, wobei man mit dem weiteren Zugeben jedesmal abwartet, bis die eintretende braune Färbung verschwunden ist. Nach einiger Zeit giebt man verd. Kalilauge hinzu, wobei die gebildete Isonitrosoverbindung mit gelber Farbe in Lösung geht, zieht den Amylalkohol sowie unverändertes Nitrit mit Aether einige Male aus und erwärmt die alkalische Lösung eine kurze Zeit auf freiem Feuer, bis der Geruch des Amylalkohols verschwunden ist. Dann wird das Isonitrosohexylmethylketon als ein bald erstarrendes rothbraunes Oel durch Säure abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 24 g (40 pCt. der Theorie).

Zur Reduction trägt man in eine Lösung von krystallisirtem Zinnchlorür (45 g) in etwa 65 ccm rauchender Salzsäure 15.7 g des rohen, fein zerriebenen Isonitrosomethylhexylketons unter kräftigem Umschütteln allmählich ein, wobei man mit Wasser kühlt. Dann wird die Lösung mit metallischem Zinn zur Ueberführung des Zinnchlorids in Zinnchlorür erwärmt, auf 1 L. verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzint und durch ein Pukall-Filter, unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt.

Die abgesaugte Lösung des salzsauren Amidoketons wird zuerst auf freiem Feuer bis ca. 100 ccm, dann völlig im Vacuum bei 20—25 mm Druck und 40—45° eingedampft. Es hinterbleibt im Kolben als eine grünlich gefärbte Krystallmasse (etwa 9.10 g also 50.55 pCt. der Theorie) das Chlorhydrat des Amidomethylhexylketons $CH_3CO \cdot CH(NH_2HCl) \cdot C_6H_{11}$.

Auf Porzellau gestrichen, werden die anfangs grünen Krystalle hell-weiss und lösen sich äusserst leicht in Wasser und lassen sich durch Lösen in absolutem Alkohol von kleinen Mengen beigemischtem Salmiak trennen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das

¹⁾ Diese Berichte 26, 2199 s. auch S. Gabriel u. Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer 28, 1513; H. Künne, 28, 2036.

Salz beim Stehen über Schwefelsäure als feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 110—112° aus, welche im Vacuumexsiccator getrocknet werden.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}NOCl$.

Procente: C 53.48, H 10.04, N 7.79.
Gef. » » 53.13, 53.33, » 10.11, 9.89, » 7.77.

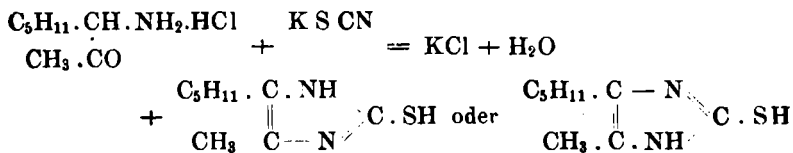
Das Amidomethylhexylketonchlorhydrat reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung; seine wässrige, sowohl wie die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid keine Fällungen. Natriumpikrat liefert bei der folgenden Arbeitsweise das Pikrat $C_8H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$.

1.2g Pikrinsäure werden in 5 ccm Normal-Natron und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und dazu 0.9 g des salzsauren Amidoketons hinzugegeben. Das Pikrat scheidet sich sofort aus und schießt aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nadeln an. Es wird bei 80° weich und schmilzt bei 85° zu einer gelben Flüssigkeit.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_4O_8$.

Procente: C 45.17, H 5.38, N 15.05.
Gef. » » 45.04, » 5.23, » 15.26.

Rhodankalium und Amidomethylhexylketonchlorhydrat setzen sich, wie zu erwarten war, gemäss der Gleichung:



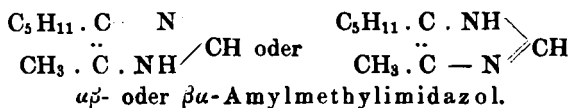
zu $\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Amylmethylimidazolylmercaptan um.

Man dampft zur Darstellung des Körpers eine wässrige Lösung der genannten beiden Substanzen auf dem Wasserbade ein und krystallisiert den Rückstand nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus 50 proc. Alkohol um. Das Product bildet mikroskopische, zu Krusten vereinigte, weisse Nadeln, welche bei 224° schmelzen und in verdünnten Säuren, Alkalien und Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind. Die salzsaure Lösung giebt beim Zusatz von Platinchlorid und Goldchlorid tiefrothe Färbungen. Charakteristisch ist der intensiv bittere Geschmack dieses Körpers.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}N_2S$.

Procente: C 58.69, H 8.69, S 17.39, N 15.22.
Gef. » » 58.94, » 8.73, » 17.17, » 15.27.

Die Oxydation des Schwefelkörpers führt unter Abspaltung des Schwefels zum



Die Oxydation vollzieht sich leicht durch warme verdünnte Salpetersäure. Es werden 2 g Substanz in 12—13 ccm 10-procentige, heisse Salpetersäure eingetragen, wobei unter starker Entwicklung von nitrosen Gasen Lösung eintritt; sie wird filtrirt, mit Wasser verdünnt, von Schwefelsäure mit Bariumnitrat befreit und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, welcher alsdann beim Verdunsten einen braunen dicken Syrup — offenbar das unreine Nitrat des Amylmethylimidazols — hinterlässt.

Mit Salzsäure und Chlorplatin giebt der Syrup das Chloroplatinat $(C_9H_{16}N_2)_2.H_2PtCl_6$, ein gelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist und, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 181—183° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}N_4PtCl_6$.

Procente: Pt 27.51.

Gef. » » 27.63.

Das Goldsalz $C_9H_{16}N_2.HAuCl_4$ krystallisirt aus Alkohol in goldgelben mikroskopischen Würfeln vom Schmelzpunkt 137—138°.

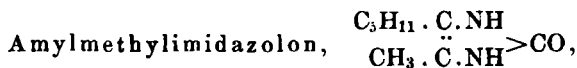
Analyse: Ber. für $C_9H_{17}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 40.29.

Gef. » » 39.88.

Das freie Amylmethylimidazol liess sich aus dem Nitrate nicht rein gewinnen. Beim Versetzen einer conc. wässrigen Lösung des Salzes mit festem Kaliumcarbonat scheidet sich ein braunes Oel ab, welches aber auch nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht zum Erstarren zu bringen und daher in Anbetracht der geringen Mengen nicht weiter zu reinigen war.

Kaliumcyanat und Amidomethylhexylketonchlorhydrat setzen sich um zu

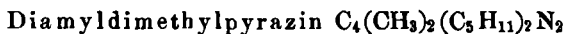


welches sich beim Erwärmen der Lösung der beiden Componenten als gelbe Krystallmasse ausscheidet, die nach dem Trocknen auf Thon glänzend weiss wird. Die Verbindung ist in heissem Wasser schwer löslich und lässt sich aus etwa 50-procentigem Alkohol in Form weisser glänzender Blättchen erhalten, welche bei 237° weich werden und bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. f. $C_9H_{16}N_2O$ Procente: C 64.29, H 9.53.

Gef. » » 64.26, » 9.69.

Die Oxydation des Amidomethylhexylketons zu



mittels Sublimats ergab eine sehr geringe Ausbeute. Ich verfuhr wie folgt:

7 g des Isonitrosoketons wurden, wie oben angegeben ist, durch Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, die entstandene Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt, unter Kühlung mit 200 ccm 33-procentiger Kalilauge und dann mit einer Lösung von 14 g Sublimat versetzt. Destillirte man nun die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, so schwamm das gebildete Pyrazin zum grössten Theile auf der Oberfläche des Destillats, zum kleineren Theile war es in dem übergegangenen Wasser gelöst. Zur völligen Abscheidung des Pyrazins wurde das Destillat mit festem Kali versetzt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein bräunliches Oel (0.5—0.6 g — also nur ca. 10 pCt. der Theorie).

Wegen der sehr geringen Menge musste von der Reinigung und Analyse dieser Verbindung Abstand genommen werden. Zur Analyse stellte ich das Platinsalz $(C_{16}H_{23}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ dar, welches sich beim Zusatz von 10-procentigem wässrigem Platinchlorid zur salzsauren Lösung als gelbe Krystallmasse abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt das Salz in schönen gelbrothen Rhomboëdern, welche bei 225° erweichen und bei 231° vollständig schmelzen.

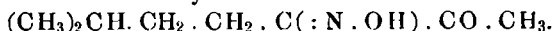
Analyse: Ber. für $C_{32}H_{58}N_4PtCl_6$.

Procente: C 42.29, H 6.38.

Gef. » 41.89, » 6.69.

II.

Isoamylisonitrosoacetone.



Nachdem die Reduction des Isonitrosohexylmethylketons zu Amido-hexylmethylketon und die Ueberführung des letzteren in Diamyldimethylpyrazin gelungen war, versuchte ich auf dieselbe Weise die isomeren Verbindungen: Isoamylamidoacetone resp. Diisoamylmethylpyrazin zu erhalten.

Für diesen Zweck habe ich zunächst das bis jetzt noch nicht bekannte Isonitrosoamylacetone nach der Methode von V. Meyer und Züblin wie folgt, dargestellt.

In 1 L Wasser, welches 8 g Kali enthält, wird unter tüchtigem Umschütteln 15 g Isoamylacetessigestere gelöst, die Lösung mit 5 g Natriumnitrit versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert. Die Lösung trübt sich; sie wird mit Kalilauge übersättigt und durch wiederholtes Ausäthern von unverändertem Ester befreit. Alsdann säuerte ich wieder an und zog das ausgeschiedene Isoamylisonitrosoacetone mit Aether aus, welches nach dem Verdunsten des Aethers als gelbes Oel zurückblieb (7.5 g = 60 pCt. der Theorie).

Es gelang mir nicht, den, wie die folgende Analyse zeigt, noch nicht reinen Körper völlig zu reinigen, da man ihn weder destilli-

ren — er zersetzt sich beim Erhitzen — noch krystallisiren kann. Auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure blieb das Oel vollständig flüssig. Beim Einbringen in eine Kältemischung erstarrt es zwar zu einer gelblich-weissen Masse, welche aber schon bei Zimmertemperatur wieder zerfließt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO_2$.

Procente: C 61.08, H 9.56, N 8.92.

Gef. » » 60.33, » 10.02, » 8.28.

Isoamylamidoaceton, $C_8H_{11} \cdot CH(NH_2) \cdot COCH_3$.

Die Reduction der vorstehenden Isonitrosoverbindung (15.7 g) wurde mit einer salzsauren Lösung von 45 g krystallisirtem Zinnchlorür genau ebenso vorgenommen, wie es oben bei der Darstellung des Amidohexylmethylketons beschrieben worden ist. Der beim Verdunsten des zinnfreien Filtrats im Vacuum erhältliche Rückstand, eine hellgrüne Krystallmasse, ist das salzsaure Salz des Isoamylamidoacetons. Durch Trocknen auf Papier oder Thon werden die Krystalle weiss und lassen sich durch langsames Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in Form kleiner, weisser Nadeln, vom Schmp. $123-125^{\circ}$ erhalten. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie. Der Körper scheidet beim Erwärmen aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul aus. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}NOCl$.

Procente: Cl 19.78, N 7.79.

Gef. » » 20.1, » 7.48.

Zur Darstellung des Pikrats, $C_8H_{17}NO$, $C_6H_3N_3O_7$, löst man 0.75 g des Chlorhydrats in Wasser, giebt einige ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikrat hinzu, filtrirt schnell von der sich abscheidenden schmierigen Masse ab und versetzt das Filtrat mit noch 40 ccm der Natriumpikrat-Lösung, worauf sich das Salz in glänzenden gelben Krystallen abscheidet, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei $128-129^{\circ}$ schmelzen.

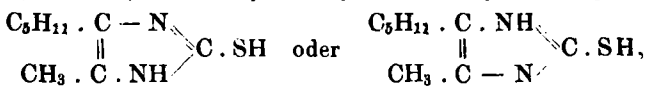
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_4O_8$.

Procente: C 45.17, H 5.38, N 15.05.

Gef. » » 45.53, » 5.46, » 14.96.

Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt das Amidoisoamylaceton keine Fällungen. Das Verhalten gegen Kaliumrhodanat und -cyanat ist völlig analog demjenigen des isomeren Amidohexylmethylketons. Es bildet sich auch hier ein Imidazolylmercaptan- bzw. Imidazol-derivat bezüglich deren Darstellungsweisen auf das Frühere verwiesen werden kann.

$\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Isoamylmethylimidazolylmercaptan,



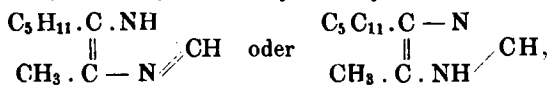
stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein etwas gefärbtes Krystallpulver dar, wird bei 248° schwarz und schmilzt bei 255° unter völliger Zersetzung. Es löst sich in fixen Alkalien, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid tiefrothe Färbungen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 58.69, H 8.69, N 15.22.

Gef. » » 58.38, » 8.80, » 15.14.

$\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Isoamylmethylimidazol,



wird als Nitrat, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$ gewonnen, welches aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen, quadratischen Säulen vom Schmp. 131—132° anschießt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 50.23, H 7.91.

Gef. » » 50.18, » 7.88.

Die freie Base schied sich mit Kaliumcarbonat als dunkelbraunes Oel ab, welches sich nach längerem Stehen in einen von festen Partikeln durchsetzten Syrup umwandelte und sich in Alkohol und Aether sehr leicht löste. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base in das Platin- und Gold-Salz verwandelt.

Das Goldsalz, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, scheidet sich in goldgelben glänzenden Blättchen, vom Schmp. 156° ab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{AuCl}_4$.

Procente: Au 40.29.

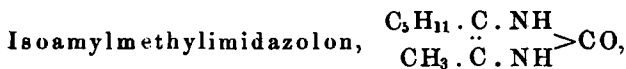
Gef. » » 40.47.

Das Platinsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, bildet ein gelbes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 191—192° unter Aufschäumen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 27.51.

Gef. » » 27.73.



bildet sich unter denselben Erscheinungen wie das oben beschriebene Isomere und krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in langen, glänzen-

den Nadeln, welche sich bei 268° bräunen und bei 271° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{16}N_2O$.

Procente: C 64.29, H 9.53.

Gef. » » 64.32, » 9.85.

Ein Versuch, das Isoamylamidoaceton wie sein Isomeres (s. o.) mit Sublimat zu oxydiren, gab nur Spuren einer (Pyrazin-) Base.

III.

Amidoäthylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$.

Als Ausgangsmaterial diente Isonitrosoäthylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C : (NOH) \cdot CH_3$, welches nach der Methode von Claisen und Manasse ¹⁾ dargestellt wurde.

50 g Aethylphenylketon wurden mit 45.5 g Amylnitrit und einer kleinen Menge concentrirter Salzsäure in der schon oben beim Hexylmethylketon angegebenen Weise behandelt und die Flüssigkeit mit Ligroin versetzt, wodurch sich die Isonitrosoverbindung abschied.

Zur Reduction brachte ich 16.5 g Isonitrosoketon mit einer Lösung von 45 g Zinnchlorür in 65 ccm rauchender Salzsäure zusammen. Während der Reaction schied sich das Amidoketon als Zinnchloriddoppelsalz, $(C_9H_{11}NO)_2 \cdot H_2SnCl_6$ ab.

Die Ausbeute betrug 28 g (88 pCt. der Theorie).

Zur Reinigung wurde das Salz in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zum Krystallisiren gebracht. Es bildet weisse, grosse, verwachsene Krystalle, welche an der Luft sich bräunen; Schmp. $223 - 225^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_2SnCl_6$.

Procente: Sn 18.83.

Gef. • » 18.97.

Zur Gewinnung des salzsauren Amidoketons wurde das Doppelsalz in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzintt, dann zunächst auf freiem Feuer, später auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Es hinterblieb eine etwas röthlich gefärbte, zähe Masse, die beim Erkalten fest wurde. Das Product ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, nicht in Aether löslich.

Zur Reinigung wird das vorliegende Chlorhydrat, $C_9H_{11}NO \cdot HCl$ aus der alkoholischen Lösung durch Aether in weissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt $183 - 184^{\circ}$ niedergeschlagen.

Analyse: Ber. für: $C_9H_{11}NO \cdot HCl$:

Ber. Procente: C 58.22, H 6.47, N 7.55.

Gef. » » 58.33, » 6.63, » 7.99.

¹⁾ Diese Berichte 20, 656, 2194; 22, 526, 530.

Das Amidoäthylphenylketon scheidet in der Wärme aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul aus. Durch Alkali freigemacht, lässt es sich mit Dampf langsam übertreiben: wenigstens erhält man aus dem mit Salzsäure versetzten und eingedampften Destillat das vorher beschriebene Chlorhydrat.

Das Platinsalz $(C_9H_{11}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$ bildet grosse, rothe Säulen, die bei 195° schwarz werden, bei 200° unter Aufschäumen schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.75.

Gef. » » 27.91.

Das Pikrat, $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Zusatz der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ Normalnatriumpikrat zu der wässrigen Lösung des Amidoketonchlorhydrats als gelbes krystallinisches Pulver aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelbe Nadelchen. Schmp. 160° .

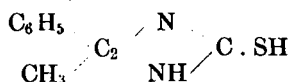
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_8$.

Procente: N 14.82.

Gef. » » 15.25.

Beim Behandeln des Amidoäthylphenylketons mit Rhodankalium und Kaliumcyanat erhält man ebenso wie aus den oben beschriebenen Amidoketonen heterocyclische Verbindungen.

$\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Phenylmethylimidazolylmercaptan,



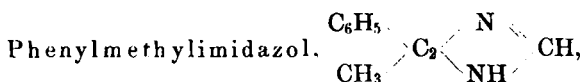
bildet sich, wenn man eine Lösung von 10 g Amidoäthylphenylketonchlorhydrat und 5 g Rhodankalium auf dem Wasserbade eintrocknet. Die zurückbleibende röthlich, gefärbte, feste Masse wird aus verd. Alkohol in weissen mikroskopischen Säulen erhalten. Schmelzpunkt gegen 300° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$.

Procente: C 63.16, H 5.26, S 16.84, N 14.74.

Gef. » » 62.85, » 5.49, » 16.8, » 15.03.

Der Körper löst sich in Alkalien, verd. Säuren, Alkohol und Aether und schmeckt stark bitter. Gold- und Platin-Chlorid färben die salzsaure Lösung dunkelroth. Durch Erwärmen mit 10-procentiger Salpetersäure wird es verwandelt in



welches man in der Weise gewinnt, dass man die entstandene Lösung mit Thierkohle entfärbt, mit der berechneten Menge Bariumnitrat von

Schwefelsäure befreit, dann einengt und mit Pottasche versetzt. Dabei scheiden sich gelbliche Krystalle ab, die aus Aether in gelben, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 178° anschliessen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$.

Procente: C 75.96, H 6.33.

Gef. » » 76.00, » 6.55.

Das Platinsalz, $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen die in Wasser schwer löslich sind und bei 214—215° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}N_4PtCl_6$.

Procente: Pt 24.31.

Gef. » » 24.14.

Das Goldsalz, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HAuCl_4$, setzt sich aus verd. Alkohol als goldgelbes krystallinisches Pulver ab, sintert bei 185° und schmilzt zwischen 188—190°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 39.80.

Gef. » » 39.97.

Das Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Versetzen der in Säure gelösten Base mit Natriumpikrat als gelbes Pulver aus und krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}N_5O_7$.

Procente: N 18.09.

Gef. » » 17.84.

Phenylmethyylimidazon, $C_6H_5 > C_2 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CO$

fällt, wenn man eine Lösung 1.8 g Anidoäthylphenylketonchlorhydrat und 0.8 g Kaliumcyanat einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, als gelbe Masse aus, welche in heissem Wasser schwer löslich ist und aus verd. Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 280° sintern und zwischen 285—286° schmelzen,

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$.

Procente: C 68.97, H 5.55, N 16.09.

Gef. » » 69.1, » 6.0, » 15.75.

Benzoylamidoäthylphenylketon,

$C_6H_5CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot COC_6H_5$

erhält man beim Schütteln des salzsauren Amidoketons mit Benzoylchlorid und Natronlauge zunächst in röthlich gefärbten, zusammengeballten Klumpen, die nach dem Lösen in verd. Alkohol helle, durchsichtige und gut ausgebildete Rhomboeder vom Schmp. 103° liefern.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$.

Procente: C 75.89, H 5.93, S 5.53.

Gef. » » 75.77, » 6.13, » 5.89.

Phenylbenzoylamidoäthylcarbinol,



Das Benzoylamidoäthylpheuyketon lässt sich, seinem Ketou-charakter entsprechend, zu einem secundären Alkohol reduciren, wenn man es (2.5 g) in 50 ccm 50-procentigem Alkohol mit 30 g 2.5-procentigem Natriumamalgam tüchtig schüttelt. Sobald das Amalgam völlig zerflossen ist, giesst man vom Quecksilber ab und dampft die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade ein. Es resultirt ein dickes Oel, welches über Schwefelsäure zu einer weissen Krystallmasse erstarrt.

Der neue Körper ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich; aus 80—85-procentigem Alkohol krystallisirt er in weissen, kleinen Nadelchen vom Schmp. 136—138°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$.

Procente: C 75.29, H 6.67.

Gef. » » 74.96, 75.02, » 7.03, 6.77.

Durch Digestion dieses Körpers mit Salzsäure im Rohr bei 100°, wurde neben Benzoësäure eine chlorhaltige Base (Schmp. 208—209°) gewonnen, aber in so geringer Menge, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Amidoäthylphenylketon und Ammoniak.

Beim ω -Amidoacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, haben V. Meyer und Braun¹⁾ beobachtet, dass es, aus seinem salzsaurem Salze durch Ammoniak abgeschieden, in Diphenylpyrazin übergeht: $2 \text{C}_8\text{H}_9\text{NO} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$, dass es dagegen durch Natron in Freiheit gesetzt, ein anderes Product, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, ergiebt, welches also 1 H_2O mehr, als Diphenylpyrazin enthält.

Man hätte demnach erwarten sollen, dass auch das von mir erhaltene Amidoäthylphenylketonchlorhydrat mit Ammoniak eine entsprechende sauerstofffreie Verbindung liefern würde. Der Versuch ergab aber, dass ein Körper entsteht, der anscheinend dem eben erwähnten sauerstoffhaltigen entspricht, d. h. die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ besitzt.

Eine wässrige Lösung des Amidoäthylphenylketonchlorhydrats wurde mit Ammoniak übersättigt und einige Tage in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Es schied sich anfangs ein Oel aus, welches aber später zu einer schwammigen Masse erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verd. Alkohol wurde der Körper in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 125°—126° schmolzen und in Säuren leicht löslich waren.

¹⁾ Diese Berichte 21, 19, 1277, 1947.

Die Analysen ergaben:

Analyse: Ber. f. $C_{18}H_{18}N_2O$ Procente: C 77.69, H 6.48.
 Gef. » » 77.76, 77.55, » 6.68, 6.73.

Versuche, das Amidoäthylphenylketon durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd, Eisenchlorid oder Sublimat in Diphenyldimethylpyrazin zu verwandeln, führten nicht zum Ziele. Ich erhielt zwar eine krystallisirbare Substanz, die sich aber bei den Analysen als Gemisch erwies und keine übereinstimmenden Zahlen gab. Vergeblich waren meine Versuche durch Krystallisation das Gemisch in seine Bestandtheile zu trennen.

271. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Wie ich in meiner letzten Mittheilung ¹⁾ über die Diphenyloxäthylaminbasen gezeigt habe, entstehen sowohl bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll als bei der Reduction des Benzoinoxims zwei Basen, welche beide leicht durch die Krystallform ihrer salzsauren Salze zu unterscheiden sind: das Salz der einen Base krystallisirt monoklin, das der anderen hexagonal. Beide Salze sind aber wesentlich verschieden von dem salzsauren Salze der zuerst von Goldschmidt und N. Polonowska ²⁾ durch Reduction des Benzoinoxims resp. Benzilmonoxims erhaltenen Diphenyloxäthylaminbase, wie die Untersuchung von Hrn. Dr. Bruhns ergeben hat. Es handelte sich daher in der Folge darum, die Beziehungen dieser drei Salze festzustellen und die Frage zu entscheiden, ob man es hier mit den Salzen isomerer Basen zu thun habe, oder aber ob das Salz der einen Base in zwei Formen zu krystallisiren im Stande wäre.

Da die Reduction des Benzoinoxims mit Natrium und Alkohol nicht besonders gute Resultate lieferte, so bediente ich mich hauptsächlich der von Goldschmidt und Polonowska angegebenen Reductionsmethode. Da die hierbei in geringer Menge entstehende niedrigschmelzende Base nach den Beobachtungen von Söderbaum ³⁾ in Benzol offenbar leichter löslich ist, als die länger bekannte, hochschmelzende Base, zog ich die trockne Base mit Benzol aus und erhielt so ein Basengemisch, welches in das salzsaure Salz verwandelt, zunächst gallertartig erstarrte, nach einiger Zeit aber krystallisirte und sich als

¹⁾ Diese Berichte 29, 295.

²⁾ Diese Berichte 20, 492 und 21, 483.

³⁾ Diese Berichte 28, 2522.