

210. S. Gabriel: Wandlungen der Aminoketone.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 24. Februar 1908; eingeg. am 14. März 1908.)

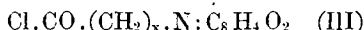
In einer jüngst erschienenen vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich ein allgemeines Verfahren angegeben, das sich zur Darstellung von Salzen der Aminoketone der Formel



verwerten läßt. Es besteht darin, daß man Phthaliminofettsäuren



in die zugehörigen Chloride

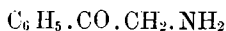


verwandelt, diese mit Benzol unter Zusatz von Chloraluminium kondensiert zu



und aus dem Produkt die Phthalsäure mittels Salzsäure hydrolytisch abspaltet.

Auf diesem Wege²⁾ sind vorläufig die Salze der α -Aminoketone



und

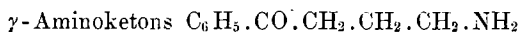


ferner des β -Aminoketons

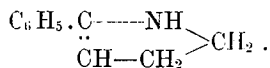


erhalten worden.

Ein Salz des



war dagegen aus der leicht zugänglichen Phthalylverbindung IV ($x = 3$) nicht zu gewinnen³⁾, vielmehr entstand aus ihr bei der Hydrolyse mit Salzsäure statt des Aminoketons unter Wasseraustritt das Chlorhydrat des 2-Phenylpyrrolins,



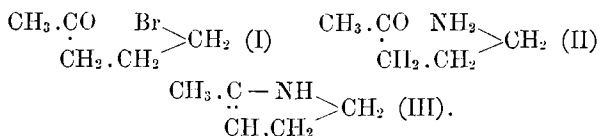
Über die Beständigkeit der freien Aminoketone ist Folgendes zu sagen:

1. Wie der letzterwähnte Versuch zeigt, anhydriert sich das γ -Aminoketon (γ -Aminobutyrophenon) selbst in saurer Lösung, und es wird auch nicht etwa unter Wasseraufnahme regeneriert, wenn man

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2649 [1907]. ²⁾ Ebenda **41**, 242 [1908].

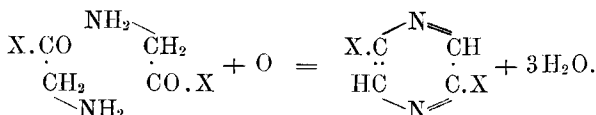
³⁾ S. Gabriel und J. Colman, ebenda **41**, 513 [1908].

das Salz mit Kali zerlegt. Ebensovienig scheinen derartige γ -Aminoketone in alkalischer Lösung beständig zu sein, denn nach R. Hiescher¹⁾ wird aus Ammoniak und Methyl- γ -brompropylketon (I) statt des γ -Aminoketons (II) das wasserärmere 2-Methylpyrrolin (III) erhalten:



2. In der Reihe der β -Aminoketone kann man, wie das Beispiel des Diacetonamins, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, zeigt, die freie Base isolieren; sie ist eine stark alkalische, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit. Auch das β -Aminopropiophenon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist mit Kali als Öl abscheidbar und zerfällt beim Kochen der alkalischen Lösung unter Bildung von Ammoniak²⁾.

3. Die α -Aminoketone sind im freien, isolierten Zustand unbekannt; sie fallen, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, nach den vorhandenen Angaben mehr oder minder leicht der Oxydation und Kondensation zu disubstituierten Pyrazinen anheim, gemäß der Gleichung:



Ihre leichte Oxydierbarkeit verraten die α -Aminoketone u. a. darin, daß sie Fehlingsche Lösung reduzieren.

Ob in der mit Alkali übersättigten Lösung eines α -Aminoketon-salzes die freie Aminobase überhaupt noch vorhanden ist, ist nicht erwiesen: allerdings enthält das Destillat einer alkalisierten Aminocetonchlorhydratlösung geringe Mengen einer reduzierenden Base, aber es bedarf noch des Nachweises, ob hier wirklich die Aminobase vorliegt.

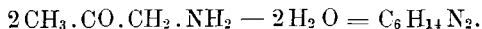
Der Mechanismus des Übergangs der α -Aminoketone in Pyrazine ist noch nicht aufgeklärt: ob dabei zwei getrennte Phasen, nämlich Kondensation und Oxydation, zu unterscheiden sind, oder ob in einer Phase durch Oxydation der Zusammenschluß von zwei Molekeln erfolgt, blieb noch unsicher.

Bisher ist überhaupt nur in zwei Fällen das Verhalten eines freien Aminoketons etwas genauer studiert worden, allerdings nicht unter ganz analogen Bedingungen:

¹⁾ Diese Berichte **31**, 277 [1898].

²⁾ Diese Berichte **41**, 242 [1908].

I. Aminoacetonsalz und überschüssiges Kali ergab nach S. Gabriel und J. Colman ¹⁾ ein Kondensationsprodukt gemäß der Gleichung:



Diese Base scheint indes nicht die Vorstufe für das aus Aminoacetone durch Oxydation erhältliche Dimethylpyrazin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, zu sein, da sie zu diesem durch Fehling'sche Lösung nicht oxydiert werden kann ²⁾.

II. Der zweite Fall betrifft das Verhalten des salzsauren α -Aminoacetophenons gegen die äquimolekulare Menge Alkalilauge bezw. gegen Ammoniak und ist von E. Braun und Viktor Meyer ³⁾ eingehend studiert worden. Sie erhielten je nach den Bedingungen zwei verschiedene Oxydationsprodukte, nämlich entweder eine sauerstoffhaltige Base oder das sauerstofffreie Diphenylpyrazin (= Diphenylaldin, Isoindol). Als ich nun das salzsaure α -Aminopropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$, HCl, unter analogen Bedingungen prüfte, war ich überrascht, Resultate zu erhalten, welche durchaus nicht mit den von Braun und Meyer gewonnenen harmonierten. Dadurch wurde ich veranlaßt, ihre Versuche zu wiederholen, wobei sich herausstellte, daß ihre Angaben und Schlußfolgerungen vielfach unzutreffend sind.

Zum besseren Verständnis will ich zunächst die wichtigsten Resultate ihrer Arbeit zusammenstellen (1—4) und alsdann angeben, inwiefern sie nach meinen Beobachtungen (I—IV) berichtigt werden müssen.

E. Braun und V. Meyer stellen fest:

1. Salzsaures α -Aminoacetophenon gibt, in wäßriger Lösung mit 1 Äq. Natronlauge versetzt, allmählich einen leicht in Salzsäure löslichen, schwach rötlichen Niederschlag (A). Frisch gefällt, enthält er das α -Aminoacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, denn seine (rotgelbe) Lösung in Salzsäure liefert beim Eindampfen (wobei sie sich fast völlig entfärbt) salzsaures α -Aminoacetophenon ⁴⁾.

2. Beim Trocknen verlieren 2 Mol. dieses Amins 1 Mol. Wasser und 2 Atome Wasserstoff und geben eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (= $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$), welche im rohen Zustande bei 95—96°, aus Alkohol umkrystallisiert bei 118—119° schmilzt; sie entsteht, gleichgültig, ob man bei ihrer Bereitung den Luftsauerstoff zuläßt oder ausschließt ⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3807 [1902].

²⁾ Eine Untersuchung der Base $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ ist im Gange.

³⁾ Diese Berichte **21**, 1269 [1888].

⁴⁾ l. c. 1276, 1277.

⁵⁾ l. c. 1274—1277.

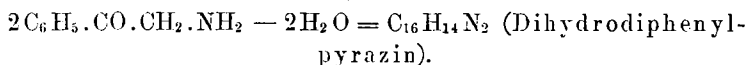
3. Zersetzt man das salzsaure α -Aminoacetophenon nicht mit Natronlauge, sondern mit Ammoniak, so entstehen nur minimale Mengen der obigen Base $C_{16}H_{14}N_2O$, während ihr Hauptanteil unter Austritt einer Molekel Wasser in Diphenylpyrazin (Diphenylaldin, Isoindol) vom Schmp. 195—196° übergeht. Verff. zeigen, »daß diese Umwandlung ausschließlich durch das Ammoniak bewirkt wird und der Sauerstoff der Luft keine Rolle dabei spielt«¹⁾.

4. Nach Ansicht von E. Braun und V. Meyer verläuft in derselben Weise die zuerst von W. Staedel und Rügheimer bezw. Kleinschmidt beobachtete Bildung des Isoindols bei der Einwirkung von Ammoniak auf ω -Chlor- resp. ω -Bromacetophenon; Braun und Meyer finden nämlich, daß das feste Reaktionsprodukt aus Ammoniak und Bromacetophenon mit verdünnter Salzsäure eine (rötliche) Lösung gibt, die sich beim Eindampfen entfärbt und salzsaures Aminoacetophenon hinterläßt; sie schließen daraus, daß dies Aminoketon vorliegt, so daß die Isoindolbildung in gleicher Weise wie unter 3. von statten geht²⁾.

Im Gegensatz zu diesen vier Punkten hebe ich aus den weiter unten mitgeteilten Beobachtungen zunächst das Folgende (I—IV) hervor:

I. Daß die rötlichgelbe, krystallinische Fällung (A), welche sich aus einer Lösung von Aminoacetophenonchlorhydrat auf Zusatz von 1 Äq. *n*-Natronlauge allmählich abscheidet, Aminoacetophenon enthält, ist nicht erwiesen: allerdings gibt die rotgelbe, salzsaure Lösung von A beim Eindampfen unter Entfärbung salzsaures Aminoacetophenon, aber diese Base verdankt ihre Entstehung der Wirkung der Salzsäure (s. unter II).

II. Die getrocknete Fällung schmilzt im rohen Zustande nicht bei 95—96°, sondern bei ca. 155° und nach dem Umkrystallisieren nicht bei 118—119°, sondern bei 166—167°, und hat nicht die Formel $C_{16}H_{14}N_2O$, sondern



Der Körper ist also nicht unter Abgabe von Wasserstoff und Wasser, sondern lediglich unter Austritt von Wasser entstanden. Daher ist es nicht ganz gleichgültig, ob man ihn bei Ausschluß oder bei Gegenwart von Luftsauerstoff bereitet, denn das Dihydrodiphenylpyrazin, $C_{16}H_{14}N_2$, oxydiert sich unter Umständen schon durch freien Sauerstoff — schneller durch stärkere Oxydationsmittel — zu Diphenylpyrazin, $C_{16}H_{12}N_2$ (Schmp. 193—194°).

Beim Kochen seiner rotgelben, salzsauren Lösung geht das Dihydrodiphenylpyrazin, $C_{16}H_{14}N_2$, unter Wasseraufnahme in Amino-

¹⁾ l. c. 1272, 1278, 1281.

²⁾ l. c. 1280.

acetophenon ($2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$) zurück, wobei Entfärbung eintritt; hiernach erklären sich die Beobachtungen sub I.

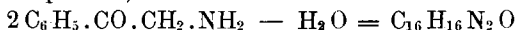
III. Wendet man zur Zerlegung des salzsauren Aminoacetophenons die berechnete (oder überschüssige) Menge Ammoniak an, so erhält man wesentlich das gleiche Resultat wie mit der äquivalenten Menge Natron. Der gleiche Effekt wird übrigens mit Alkalicarbonat erzielt. Diphenylpyrazin (Schmp. $194-195^\circ$) tritt in allen Fällen bei Luftabschluß höchstens spurenweise auf.

IV. Ebenso entsteht beim Staedelschen Verfahren der Isoindol-(Diphenylpyrazin)-Darstellung d. i. bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetophenon das Diphenylpyrazin höchstens spurenweise, wenn man die Luft abschließt; das sich ausscheidende rote, feste Reaktionsprodukt besteht vielmehr im wesentlichen aus Dihydrodiphenylpyrazin; dies gibt mit Salzsäure eingedampft, wie sub II erwähnt wurde, salzsaures Aminoacetophenon: wenn also Braun und V. Meyer letzteres Chlorhydrat auf diesem Wege erhielten, so haben sie dadurch nicht bewiesen, daß das Aminoketon in dem nach Staedel gewonnenen Reaktionsprodukt vorhanden war.

Andererseits liegt kein Grund vor gegen die Annahme, daß als erstes Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Bromacetophenon tatsächlich das Aminoketon entsteht; es wird sich aber alsbald, gemäß III, zu Dihydrodiphenylpyrazin kondensieren.

Nachdem die im Vorstehenden kurz skizzierten Versuche erwiesen hatten, daß es nicht gelingt, auf dem von Braun und Meyer beschriebenen Wege aus dem Aminoacetophenon ein sauerstoffhaltiges Kondensationsprodukt $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ zu erzeugen, habe ich geglaubt, daß die genannten Forscher vielleicht stärkere Alkalilauge, als sie angegeben, bei ihren Experimenten versehentlich benutzt hätten.

In der Tat zeigte es sich, daß eine ganz andere Erscheinung zu beobachten ist, wenn man das Aminoacetophenon mit überschüssiger, konzentrierter Kalilauge freimacht, und daß eine sauerstoffhaltige Base entsteht; allein auch diese hat weder die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, noch den Schmp. 118° , sondern sie ist nach der Gleichung:



entstanden und schmilzt bei ca. $130-131^\circ$.

Von ihren Umsetzungen wird weiter unten die Rede sein, hier will ich nur hervorheben, daß sie sich nicht durch Wasseraufnahme in Aminoacetophenon zurückführen läßt, und daß sie unter Wasserverlust leicht in eine mit dem Dihydrodiphenylpyrazin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ isomere, aber von ihr total verschiedene Base übergeht, die man nicht zu Diphenylpyrazin oxydieren kann.

Endlich sei noch erwähnt, daß es gelungen ist, bei der Wiederholung der von Staedel studierten Einwirkung des Ammoniaks auf Bromacetophenon (s. o.) neben dem Dihydrodiphenylpyrazin, das offenbar aus zunächst entstandenem Aminoacetophenon stammt, auch das entsprechende sekundäre Amin, das Diphenacylamin, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, eine äußerst reaktionsfähige Base, zu isolieren und durch einige Derivate zu charakterisieren.

Im Folgenden gebe ich die experimentellen Einzelheiten der Untersuchung und beginne mit einer kurzen Beschreibung der

Gewinnung des Ausgangsmaterials.

Zur Darstellung des salzsauren α -Amino-acetophenons benutzt man entweder Bromacetophenon oder Isonitrosoacetophenon; dabei sei bemerkt, daß der Weg über die erstgenannte Verbindung den Vorzug verdient, wenn man das reine Chlorhydrat nötig hat, daß dagegen die Reduktion des Isonitrosoketons mit Zinn und Salzsäure bequemer ist, wenn man, wie bei den unten sub II beschriebenen Versuchen das Zinnsalz direkt verwenden kann, also nicht erst die lästige Entzinnung mit Schwefelwasserstoff vorzunehmen braucht.

1. *Aus Brom-acetophenon und Phthalimidkalium.* Unter Modifikation der von C. Goedeckemeyer¹⁾ gegebenen Vorschrift kocht man 61 g Bromacetophenon (rohes, aus 50 g Acetophenon nach Möhla²⁾ hergestellt) in 500 ccm Alkohol mit 60 g Phthalimidkalium 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt dann mit Eis, setzt 150 ccm Wasser zur Lösung des mitabgeschiedenen Bromkaliums hinzu, filtriert und wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser das abgeschiedene Phenacylphthalimid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 = 60 \text{ g}$, d. h. 54% der Theorie. Dies wird durch Lösen in der berechneten Menge alkoholischem Kali und Fällen der verdünnten Lösung mit Salzsäure in die zugehörige Aminosäure verwandelt, abfiltriert und durch 1½-stündiges Kochen mit 600 ccm 20-prozentiger Salzsäure gespalten, wobei etwa 10 g Imid regeneriert werden, die bei der abgeschiedenen Phthalsäure verbleiben. Das Filtrat gibt nach dem Eindampfen, Lösen in wenig Wasser, Filtrieren und Fällen mit starker Salzsäure 17 g Chlorhydrat, d. h. 62% der Theorie bezogen auf Phthalylverbindung oder 24% bezogen auf Acetophenon.

2. *Aus Isonitroso-acetophenon.* Das aus 24 g Acetophenon, 30 g Amylnitrit und einer Lösung von 6.9 g Natrium in 150 ccm Alkohol nach Claisen und Manasse³⁾ erhaltene Nitrosoprodukt (14–15 g) ergab nach Rupe⁴⁾ reduziert eine Abscheidung von Zinndoppelsalz des Aminoacetophenons, welches nach dem Stehen über Nacht abgesogen 25 g, d. h. etwa 40% der Theorie bezogen auf Acetophenon, betrug.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2685–2687 [1888]. ²⁾ Ebenda **15**, 2645 [1882].

³⁾ Diese Berichte **20**, 2194 [1887]. ⁴⁾ Ebenda **28**, 254 [1895].

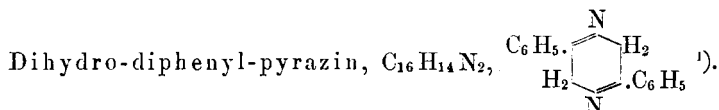
3. Aus Bromacetophenon und Ammoniak s. w. unten, S. 1143.

I. Verhalten des α -Amino-acetophenons in wäßriger Lösung.

1. 1.7 g salzsaures α -Aminoacetophenon in 10 ccm ausgekochtem Wasser werden in einer Wasserstoffatmosphäre mit der äquivalenten Menge (10 ccm) *n*-Natron versetzt. Es tritt sehr bald schwache Rötung ein, allmählich fällt ein bräunlichgelber Niederschlag aus, der nach 3 Stunden abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird (0.6 g). Durch längeres Stehen der Lösung nimmt seine Menge zu. Er schmilzt bei ca. 155° unter vorangehender Sinterung. Aus 10 ccm siedendem 96-prozentigem Alkohol schnell umkrystallisiert, schießt er in gelben bis orangegelben Blättern resp. rhombischen Tafeln an, die bei 166—167° zu einer klaren, blutroten Flüssigkeit schmelzen; der Schmelzpunkt variiert etwas mit der Art des Erhitzens. Leicht wird der Körper von heißem Benzol aufgenommen. Mit Eisessig gibt er eine feuerrote, mit viel verdünnter Salzsäure eine gelbe Lösung.

2. Dieselben Erscheinungen werden beobachtet, wenn man Normalsoda oder wenn man Ammoniak statt der Natronlauge anwendet. Dagegen mischen sich dem Reaktionsprodukt größere Mengen sekundärer Produkte bei, wenn die Reaktion unter Luftzutritt erfolgt.

Aber stets ist die nach dem Umkrystallisieren bei 166—167° schmelzende Substanz das Hauptprodukt; sie besteht aus



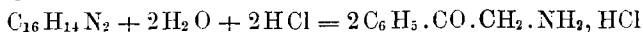
0.1515 g Sbst.: 0.4532 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . — 0.1491 g Sbst.: 0.4490 g CO_2 , 0.0815 g H_2O . — 0.1218 g Sbst.: 12.5 ccm (18°, 770 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. C 82.06, H 5.98, N 11.96.
Gef. » 81.58, 82.12, » 6.01, 6.07, » 12.01.

Mit 10-prozentiger Salzsäure übergossen, verwandelt sich die Substanz in ein braunrotes Harz, das beim Schütteln mit viel Wasser eine rotgelbe Lösung gibt. Schneller wird die Substanz von heißer Salzsäure mit gelber Farbe gelöst. Die Lösung entfärbt sich langsam beim

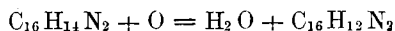
1) Ein von F. Gollnitz (Ann. d. Chem. **330**, 231-232 [1904]) als Isoindol (Diphenylpyrazin) bezeichnetes Produkt ist in Richters Lexikon (Suppl. III, 374) als 3.6-Diphenyl-2.5-dihydro-1.4-diazin obiger Formel registriert worden, weil Gollnitz irrtümlich die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ statt $C_{16}H_{12}N_2$ benutzte; auf letzteres, d. i. Diphenylpyrazin, stimmt sowohl der angeführte Schmp. 193°, wie der Wasserstoffgehalt.

Stehen, schneller beim Kochen und gibt, nachdem man geringe Mengen eines ungelösten Pulvers (A) vom Schmp. 194° abfiltriert hat, beim Eindampfen salzsaures Aminoacetophenon, das nach der Gleichung:



entstanden ist.

Im festen Zustand ist die Substanz $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, aber in der Wärme (100°) oder schneller in alkoholischer Lösung fällt sie der Oxydation durch den Luftsauerstoff anheim und verwandelt sich nach der Gleichung



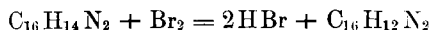
in Diphenyl-pyrazin vom Schmp. 194°.

So ist die Entstehung von geringen Mengen des oben erwähnten gelblichen Pulvers vom Schmp. 194° (Diphenylpyrazin) zweifellos darauf zurückzuführen, daß sich die Dihydroverbindung beim Umkrystallisieren aus Alkohol partiell oxydiert hat. Kocht man nämlich eine Lösung der Substanz vom Schmp. 165—166° in etwa 60 Teilen Alkohol wiederholt auf, so bleicht die anfangs rotgelbe Lösung allmählich aus und läßt schwer lösliche Krystalle von Diphenylpyrazin ausfallen.

Daß die Dihydroverbindung bei 100° langsam zu Diphenylpyrazin oxydiert wird, zeigt sich schon darin, daß ihre Farbe allmählich verblaßt und in hellgelb übergeht; nimmt man diese Erhitzung in einer abgeschlossenen Atmosphäre (Luft) vor, so ist deutlich zu erkennen, daß Gas absorbiert wird; aber selbst nach stundenlangem Erhitzen ist unter diesen Umständen die Umwandlung nicht vollständig, was daraus ersichtlich ist, daß das Produkt mit Eisessig eine — wenn auch schwach — rote Lösung gibt, während reines Diphenylpyrazin von diesem Lösungsmittel farblos aufgenommen wird.

Dagegen verläuft die Oxydation fast momentan und quantitativ, wenn man die feuerrote bis blutrote Lösung des Dihydrodiphenylpyrazins in Eisessig mit Brom in Eisessig oder vorsichtig mit Salpetersäure oder Alkalinitrit versetzt; die starke Färbung macht einem Hellgelb Platz, und bei genügender Verdünnung krystallisiert das Diphenylpyrazin in farblosen Blättern aus, die viel schwerer löslich sind als die Dihydroverbindung.

Behufs Prüfung, ob die Oxydation gemäß der Gleichung:



verläuft, wurden die folgenden Titrationen ausgeführt, und zwar in der Weise, daß man die Substanz fein gepulvert in einer mit Kohlensäure gefüllten, verschließbaren Flasche mit überschüssigem, gemessenem Brom-Eisessig (8 g Brom in 1000 ccm) bis zur Lösung schüttelte, diese mit Wasser verdünnte und unbekümmert um das ausgefallene Diphenyl-

pyrazin das überschüssige Brom nach Zusatz von Jodkalium mit Hyposulfit titrierte.

0.4482 g Sbst. verbrauchten 36.57 cem $\frac{1}{n}$ -Brom. — 0.4398 g Sbst. verbrauchten 34.43 cem $\frac{1}{n}$ -Brom.

$C_{16}H_{14}N_2 \cdot Br_2$. Ber. Br 68.37. Gef. Br 65.67, 62.63.

Die gefundene Brommenge ist also etwas zu niedrig, was darauf zurückzuführen ist, daß entweder Nebenreaktionen in geringem Maße stattgefunden haben, oder daß die angewandte Dihydroverbindung bereits etwas Diphenylpyrazin beigemischt enthielt; die Analyse konnte begreiflicherweise hierüber keinen Aufschluß geben, da der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen $C_{16}H_{14}N_2$ und $C_{16}H_{12}N_2$ nur gering ist; gegen eine Beimischung von $C_{16}H_{12}N_2$ spricht zwar die Beobachtung, daß die Präparate verschiedener Darstellungen stets den gleichen Schmp. 165—167° aufwiesen. Doch darf nicht verschwiegen werden, daß die umkrystallisierten Präparate nie völlig, sondern stets mit Hinterlassung von etwas Diphenylpyrazin (Schmp. 194°) beim Kochen mit verdünnter Salzsäure gelöst wurden, selbst wenn man das Kochen in einer Kohlensäureatmosphäre vornahm, um eine Oxydation während des Lösungsprozesses möglichst zu vermeiden.

Aber wie dem auch sei, es konnte jedenfalls festgestellt werden, daß in dem aus Aminoacetophenonsalz und Natron oder Ammoniak unter Luftabschluß erhaltlichen Rohprodukt Diphenylpyrazin jedenfalls nicht enthalten ist; man ließ zu dem Ende eine Lösung von Aminoacetophenon in ausgekochtem Wasser und alsdann die berechnete Menge Normalnatron oder Ammoniak über Quecksilber aufsteigen, dann brachte man nach 24 Stunden mit dem entstandenen gelblichen Krystallbrei in demselben Rohr ebenfalls über Quecksilber überschüssige Salzsäure zusammen und erwärmte das Rohr durch einen Dampfmantel. Dabei trat unter vorübergehender Rotfärbung partielle Lösung und Abscheidung gelblicher Brocken ein, die aber beim Verdünnen des Gemisches und Aufkochen über freier Flamme bis auf unwägbare Spuren verschwanden. Diphenylpyrazin war also nicht vorhanden. Die Krystalle, die sich alsdann beim Erkalten der schwach salzsauren Lösung abschieden, erwiesen sich als das in Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrat des weiter unten (S. 1138) beschriebenen Bisanhydrophenacylamins, $C_{16}H_{14}N_2$, Schmp. 178—179°.

II. Verhalten des α -Aminoacetophenons gegen Alkali.

Während man durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer Lösung von Aminoacetophenonchlorhydrat dasselbe Resultat erzielt wie bei Anwendung der äquimolaren Menge von Ammoniak oder von

fixem Alkali, nämlich in allen Fällen als Hauptprodukt Dihydrodiphenylpyrazin entsteht, liefert die Einwirkung von überschüssigem Alkali im wesentlichen ein sauerstoffhaltiges Produkt.

Man verfährt wie folgt:

3 g des genannten Chlorhydrats werden in 3 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 33-prozentiger Kalilauge versetzt; es steigt ein gelbes Öl an die Oberfläche, welches beim Schütteln bald zu einer gelben, krystallinischen Masse (1.8 g) erstarrt.

Dasselbe Produkt wird auch aus dem bequemer zugänglichen Zinnchloriddoppelsalz des Aminoacetophenons (S. 1132) erhalten, und zwar versetzt man 15 g Zinnsalz in 60 ccm lauem Wasser mit 35 ccm 33-prozentiger Kalilauge und schüttelt das Gemisch zur Wiederauflösung der zunächst ausfallenden Zinnsäure tüchtig durch. Ausbeute an gelbem Rohprodukt 5 g (A).

Die neue Substanz (2 g) wird nach dem Waschen und Trocknen auf Ton in 15 ccm siedendem Benzol gelöst; beim Erkalten schießen aus der filtrierten Flüssigkeit völlig farblose, sechsseitige Blätter und Tafeln an (0.75 g). Diese werden zur Analyse bei 50° getrocknet, da sie sich bereits bei 100° gelblich färben.

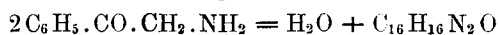
Den Analysen zufolge:

0.1526 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.091 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.4235 g CO₂, 0.0887 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₆H₁₆N₂O. Ber. C 76.19, H 6.35, N 11.11.

Gef. » 76.61, 76.08, » 6.56, 6.49, » 11.35,

hat die Substanz die Formel C₁₆H₁₆N₂O, ist also aus 2 Mol. Aminoacetophenon nach der Gleichung



hervorgegangen.

Schnell erhitzt schmilzt die neue Base bei 130—131°, resp. 132—133° unter Schäumen, um oberhalb dieser Temperatur wieder zu erstarren und dann erst gegen 177—179° zu schmelzen. Letzterer Schmelzpunkt kommt dem später zu besprechenden Umwandlungsprodukt zu.

Von verdünnten, kalten Säuren wird die Base leicht aufgenommen; die salzsaure Lösung reduziert starke Fehlingsche Lösung. Aus heißen Alkohol, Benzol und Essigäther kann man die Base leicht umkrystallisieren.

Die Base ist zweisäurig; ihr Nitrat, C₁₆H₁₆N₂O.2HNO₃, wird erhalten, wenn man 0.35 g Base in 5 ccm Alkohol löst und lauwarm mit 0.8 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt; es senkt sich ein Krystallpulver (mikroskopische Prismen) zu Boden, das man nach etwa 1 Stunde abfiltriert (beim längeren Stehen würde es sich wieder lösen und in das weiter unten beschriebene, höher schmelzende Nitrat übergehen). Das ausgefallene Nitrat schmilzt bei

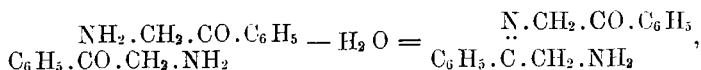
ca. 112—113° unter heftigem Schäumen und Rotfärbung. Über Kalk getrocknet, ergab es:

0.1691 g Sbst.: 0.3166 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1532 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 769 mm).

C₁₆H₁₃N₄O₇. Ber. C 50.79, H 4.76, N 14.81.
Gef. » 51.05, » 4.76, » 14.71.

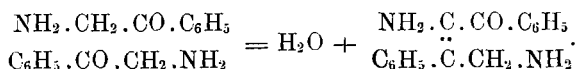
Aus der wäßrigen Lösung des Nitrats kann man mit Alkali die Base C₁₆H₁₆N₂O wieder ausfällen.

Was die Konstitution dieser Base, welche Anhydro-bisphenacylamin genannt werden möge, angeht, so läßt sich schließen, daß der Zusammentritt der beiden Molekeln Aminoacetophenon unter Wasserabgabe nicht zur Bildung einer Kohlenstoffstickstoffbindung etwa im Sinne des Schemas:

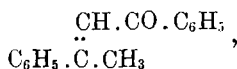


geführt hat: eine so gebaute Substanz sollte sich durch Erhitzen mit Salzsäure zu Aminoacetophenon hydrolysieren bzw. durch Austritt von Wasser in Dihydrodiphenylpyrazin verwandeln lassen; beides ist nicht der Fall, allerdings gibt sie leicht 1 Mol. Wasser ab, aber das dabei entstehende Produkt ist von der genannten Dihydrobase total verschieden.

Viel wahrscheinlicher ist es, daß wie bei Ketonen wiederholt beobachtet worden, auch bei dem Aminoketon eine Verkettung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff stattgefunden hat im Sinne des Schemas:



Darnach läge eine Diamidoverbindung des Dypnons



vor, das bekanntlich durch Kondensation zweier Molekeln Acetophenon entsteht.

Daß die neue Base zweibasisch ist, wie man nach obiger Formel erwarten muß, folgt aus der Zusammensetzung ihres Nitrats (s. o.).

Es wurde nun — allerdings vergeblich — versucht, die beiden Aminogruppen nachzuweisen mittels Benzaldehyds in der Erwartung, daß 2 Mol. desselben auf die Base einwirken würden: Verrührt man 1 g Base C₁₆H₁₆N₂O mit 2 ccm Benzaldehyd, so macht sich Erwärmung bemerkbar; es entsteht momentan eine Lösung, die aber schnell zu einem gelben Krystallbrei erstarrt und dann unter Wasserabscheidung zähflüssig wird. Man verrührt ihn mit Alkohol und sagt

das Ganze auf Ton ab. Es hinterbleibt eine weiße, kreibige Masse (1.2 g); aus ca. 35 ccm siedendem Alkohol schießt sie beim Erkalten in farblosen Stäbchen (0.75 g) an. Sie schmelzen bei 163—164° und werden für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet, da sie sich bereits bei 100° allmählich grünlich färben. Den Analysen zufolge liegt aber nicht eine Dibenzalverbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ ($:CH.C_6H_5$)₂, sondern ein Monobenzalderivat, das

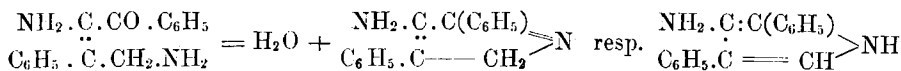
Benzal-anhydrobisphenacylamin, $C_{16}H_{14}N_2O$: III. C_6H_5 ,
vor:

0.1404 g Subst.: 0.4179 g CO_2 , 0.0753 g H_2O . — 0.1835 g Subst.: 12.7 ccm N (18°, 776 mm).

$C_{23}H_{20}N_2O$. Ber. C 81.17, H 5.88, N 8.24.

Gef. » 81.17, » 5.96, » 8.17.

Wie weiter oben bereits kurz angedeutet worden ist, verliert das Anhydrobisphenacylamin, $C_{16}H_{16}N_2O$, die Elemente des Wassers. Diesen Vorgang kann man unter Benutzung der obigen Formel $C_{16}H_{16}N_2O$ wie folgt versinnlichen:



Das Produkt wäre demnach 3.5-Diphenyl-4-amino-pyrrol; es soll aber, bis zum endgültigen Konstitutionsnachweis, als

Bisanhydro-phenacylamin, $C_{16}H_{14}N_2$,

bezeichnet werden.

Seine Bildung aus dem um H_2O -reicheren Anhydrobisphenacylamin vollzieht sich, wenn man dies erhitzt, oder wenn man dessen Lösung in Säuren stehen läßt, noch schneller, wenn sie erhitzt wird.

Die Anhydrierung der freien Base wurde im Wasserstoffstrom quantitativ verfolgt:

0.3516 g Subst. verloren bei 138° 0.0256 g H_2O .

$C_{16}H_{16}N_2O$: H_2O . Ber. H_2O 7.14. Gef. H_2O 7.28.

Eine Lösung von $C_{16}H_{16}N_2O$ in 50-prozentiger Essigsäure gesteht, gelinde erwärmt, zu einem Krystallbrei der Base $C_{16}H_{14}N_2$.

Die kalte salzsaure bzw. salpetersaure Lösung von $C_{16}H_{16}N_2O$ erstarrt beim Erwärmen zu einem Brei des Chlorhydrats resp. Nitrats von $C_{16}H_{14}N_2$, die in überschüssiger Säure schwer löslich sind.

Zur Gewinnung der freien Base wird das farblose, krystallinisch-schuppige Chlorhydrat abgesogen, in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Kali versetzt, wobei eine weiße Fällung entsteht, die nach dem Trocknen eine kreibige Masse darstellt.

Am bequemsten bereitet man sie direkt aus dem rohen Anhydrobisphenacylamin (A) (S. 1136), von dem man 5 g in 50 ccm verdünnter, kalter Salzsäure löst, ev. filtriert und dann aufs Wasserbad stellt; in wenigen Minuten ist sie zu einem Brei des Chlorhydrats gestanden, das abgesogen, in heißem Wasser gelöst und dann mit Ammoniak übersättigt wird, wobei die Base (4.2 g) ausfällt.

Aus 10 Teilen siedendem Essigester oder besser aus 15 Teilen kochendem Alkohol schießt die Base in farblosen Schuppen resp. sechsseitigen, flachen Tafeln oder Rhomben vom Schmp. 178—179° an.

0.1517 g Sbst.: 0.4580 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1945 g Sbst.: 20.8 ccm (19°, 767 mm). — 0.1503 g Sbst.: 0.4535 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₁₆H₁₄N₂. Ber. C 82.06, H 5.98, N 11.96.
Gef. » 82.33, 82.30, » 5.70, 6.20, » 12.35.

Von der Analyse des Chlorhydrats, das selbst in verdünnter Salzsäure schwer löslich ist und farblose, lange, flache Nadeln darstellt, mußte Abstand genommen werden, da es selbst bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk beständig an Gewicht verlor.

Das Nitrat, glänzende flache Nadeln, die bei 182—183° unter Bräunung aufschäumen, fällt aus, wenn man 0.4 g Base in 20 ccm Wasser + 1 ccm 30-proz. Salpetersäure unter Erwärmen löst, die ev. filtrierte Lösung noch warm mit 1 ccm Salpetersäure versetzt und langsam erkalten läßt; es ist im Gegensatz zum Nitrat der Base C₁₆H₁₆N₂O in Alkohol löslich und bildet sich aus letzterem beim Stehen mit Alkohol.

Das Jodhydrat, C₁₆H₁₄N₂.HJ, ist in Wasser bei Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure schwer löslich, krystallisiert aus sehr wenig Alkohol in schnee-weißen, schief abgeschnittenen Nadeln, die oberhalb 200° sintern und gegen 220° unter Rotgelbfärbung zusammenschmelzen. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich das Salz über Kalk allmählich gelb.

0.1814 g Sbst.: 0.1158 g AgJ.

C₁₆H₁₅N₂J. Ber. J 34.49. Gef. J 35.09.

Das Chloroplatinat, (C₁₆H₁₄N₂)₂H₂PtCl₆, krystallisiert in orangeroten flachen Nadeln aus, wenn die konzentriert-alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit wäßriger Chlorplatinlösung versetzt wird; es färbt sich gegen 200° dunkler und ist gegen 230° noch nicht geschmolzen.

0.2722 g Sbst.: 0.0608 g Pt.

(C₁₆H₁₄N₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 22.23. Gef. Pt 22.34.

Umsetzungen des Bisanhydro-phenacylamins, C₁₆H₁₄N₂.

1. Mit Benzoylchlorid. 2 g C₁₆H₁₄N₂ vom Schmp. 178—179° in 60 ccm Benzol werden mit 100 ccm Kalilauge (17-prozentig) und 15 ccm Benzoylchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt; dann bläst man das Benzol mit Wasserdampf ab, trocknet die hinterbliebene feste Masse (2.5 g) auf Ton und krystallisiert sie aus etwa 50 ccm siedendem Alkohol unter Zu-

satz von Tierkohle um. Man erhält etwa 1 g schneeweiße Nadelballen resp. Prismen vom Schmp. 218—219°, die ein Monobenzoyl-derivat, $C_{16}H_{13}N_2 \cdot COC_6H_5$, darstellen.

0.1537 g Sbst.: 0.4579 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . — 0.1714 g Sbst.: 12.2 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_{23}H_{18}N_2O$. Ber. C 81.66, H 5.33, N 8.28.

Gef. » 81.25, » 5.46, » 8.19.

Die Substanz krystallisiert aus lauwarmem Nitrobenzol beim Erkalten in citronengelben Tafeln, die 1 Mol. Krystall-Nitrobenzol enthalten und es bei 100° unter Entfärbung wieder verlieren.

0.1800 g Sbst. verloren bei 100° 0.0475 g.

$C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_5NO_2$. Ber. $C_6H_5NO_2$ 26.68. Gef. $C_6H_5NO_2$ 26.38.

2. Mit Jodwasserstoff und Phosphor. 2 g Base $C_{16}H_{14}N_2$ werden mit 1.5 g rotem Phosphor innig verrieben und am Rückflußkühler mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 2 Stunden lang gekocht, wozu sich in der Säure ein zähes, mit überschüssigem Phosphor durchsetztes Harz befindet. Man kocht nunmehr das Ganze mit 250 ccm Wasser so lange, bis das Harz in Lösung gegangen ist, filtriert vom Phosphor ab und läßt das Filtrat über Nacht stehen. Dabei scheiden sich 2.3 g eines gelblichen, krystallinischen Pulvers ab, das man in 8 ccm kochendem Alkohol löst. Bei Erkalten schießen zarte, zu Gruppen vereinte Nadeln oder Blätter an, die sich bei 100° schwach, bei 160° stärker grünlich färben und bei 175° zu einer smaragdgrünen, von Bläschen durchsetzten Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die Substanz läßt sich auch aus kochendem Wasser umkrystallisieren.

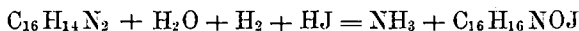
Den Analysen zufolge:

0.1342 g Sbst.: 0.0855 g AgJ. — 0.1719 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.0676 g H_2O . — 0.1719 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{16}H_{16}NOJ$. Ber. C 52.60, H 4.38, N 3.84, J 34.79,

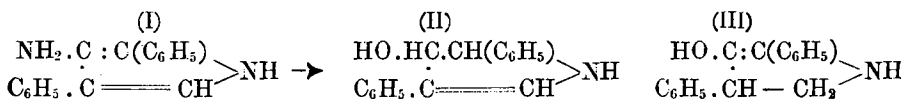
Gef. » 52.89, » 4.37, » 3.82, » 34.43,

liegt eine Verbindung $C_{16}H_{16}NOJ$ vor, deren Entstehung durch die Gleichung



wiedergegeben werden kann.

Unter Zugrundelegung der oben aufgestellten Formel des Bis-anhydrophenacylamins (I) könnte man den Jodkörper als das Jodhydrat eines Pyrrolins (II) oder (III) auffassen:



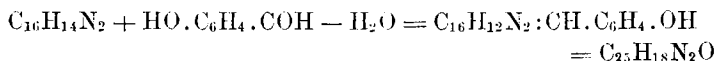
Vorläufig sind die Versuche zur Isolierung dieser Base aus Materialmangel gescheitert.

3. Mit *Salicylaldehyd* (2 ccm) gibt das Bisanhydrophenacylamin, $C_{16}H_{14}N_2$ (1 g), wenn man das Gemisch 2—3 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, eine dunkelgrüne Lösung; auf Zusatz von 5 ccm Alkohol geseht das Ganze beim Erkalten zu einem Brei gelbgrüner Nadeln, welche man absaugt und aus ca. 12 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren gelbgrüne, lange, glänzende Prismen, die bei 140° sintern und bei 143° zu einer schaumigen, undurchsichtigen Masse unter Dunkelrotbraunfärbung schmelzen, welche bei höherer Temperatur (ca. 152°) völlig klar wird. Die Analysen:

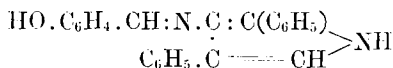
0.1600 g Sbst.: 0.4780 g CO_2 , 0.0775 g H_2O . — 0.1804 g Sbst.: 13.1 ccm N (17° , 755 mm).

$C_{23}H_{18}N_2O$. Ber. C 81.66, H 5.33, N 8.29,
Gef. » 81.74, » 5.38, » 8.37,

lassen erkennen, daß die Substanz eine Oxybenzalverbindung und nach der Gleichung



entstanden ist, die unter Benutzung einer der oben gegebenen Formeln der Base



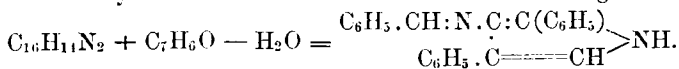
geschrieben werden kann.

Zu einem analogen Produkt gelangt man

4. Mit *Benzaldehyd*. Dabei verfährt man zweckmäßig wie folgt:

1 g Base $C_{16}H_{14}N_2$ und 1.5 ccm Benzaldehyd werden in einem starken Reagensglase mit einem Glasstab innig verrührt: es entsteht zunächst eine von Wassertröpfchen getrübe Lösung, die aber sehr schnell zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Diese darf nicht längere Zeit (über Nacht) stehen bleiben, sonst verwaudet sie sich in ein schmieriges Produkt, wobei sie sich von oben her dunkelgrün färbt. Man streicht sie deshalb nach etwa 1 Stunde auf Ton, verreibt sie dann mit etwa 1 ccm Holzgeist, bringt sie wieder auf Ton und krystallisiert sie darauf aus wenig siedendem Holzgeist um. Man erhält dabei große, gelbe, schief abgeschnittene Prismen, welche bei 140° sintern, bei 144 — 145° unter Braungelbfärbung schmelzen und leicht von Benzol, Essigester, Chloroform, weniger leicht von Methyl- und Äthylalkohol, fast gar nicht von Ligroin gelöst werden.

Die Analysen stimmen auf eine Benzalverbindung $C_{23}H_{18}N_2$:

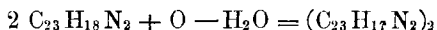


0.1550 g Sbst.: 0.4887 g CO_2 , 0.0794 g H_2O . — 0.1770 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{23}H_{18}N_2$. Ber. C 85.70, H 5.59, N 8.69.
Gef. » 85.98, » 5.69, » 8.69.

Die Benzalverbindung verwandelt sich, besonders leicht bei Gegenwart von Benzaldehyd, unter intermediärer Grünfärbung durch spontane Oxydation in eine Farbbase. Man braucht zur Gewinnung der letzteren die Benzalverbindung nicht erst zu isolieren, sondern kann folgenden Weg einschlagen.

0.6 g Bisanhydrophenacylamin, $C_{16}H_{14}N_2$, und 3 ccm Benzaldehyd werden in einem Reagenzglase unter Durchleiten eines langsamen Luftstromes ¹⁾ auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs gelbgrüne, dann braungrüne Flüssigkeit verwandelt sich nach einigen Stunden in einen Brei von braunen, zarten Nadeln (0.2 g), die man mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, auswäscht. Die neue Verbindung (0.3 g) löst sich in 15 ccm siedendem Nitrobenzol mit tief indigoblaue Farbe und scheidet sich beim Erkalten in langen, flachen Nadeln ab, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht rötlichbraun erscheinen und dunkelbraunen, metallischen Reflex aufweisen; sie färben sich von 300° ab blauviolett und schmelzen bei 310° zu einer blauviolettten Flüssigkeit. Der Analyse zufolge ist die Substanz um 1 H ärmer als die Benzalverbindung, also nach der Gleichung



entstanden.

0.1610 g Sbst.: 0.5064 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1710 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 751 mm). — 0.1704 g Sbst.: 11.3 ccm N (17.5°, 769 mm).

$(C_{23}H_{17}N_2)_2$. Ber. C 85.98, H 5.30, N 8.72.
Gef. » 85.74, » 5.37, » 7.78, 7.78.²⁾

Bei der Entstehung dieser Base dürfte die Methingruppe des Pyrrolringes der beiden Molekeln $C_{23}H_{18}N_2$ den Wasserstoff beim Zusammenschluß hergegeben haben, d. h. die Oxydation in ähnlicher Weise verlaufen sein, wie sie sich bei der Bildung des Bisphenylmethylpyrazolons aus Phenylmethylpyrazolon vollzieht.

¹⁾ Bei Anwendung von Kohlensäure statt der Luft bleibt die Bildung der Farbbase aus.

²⁾ Auch nach dem Verfahren von Kjeldahl blieb die gefundene Stickstoffmenge um etwa 1 % hinter der theoretischen zurück.

Wäre die Verknüpfung dagegen durch das Methinkohlenstoffatom der Benzalgruppe der beiden Molekeln erfolgt, so müßte ein Derivat des Benzils, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} - \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$, vorliegen; es gelang aber nicht, die Farbbase durch Kondensation von Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit 2 Mol. Bisanhydrophenacylamin zu erhalten.

Die Farbbase löst sich in Eisessig, besonders beim Erwärmen, mit tiefmalachitgrüner Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in ein reines Indigblau übergeht und auf Zusatz von Alkali einer braunen, bronzefarbenen Fällung Platz macht.

Auch mit Salzsäure gibt die Base eine indigblaue Lösung; verdunstet läßt diese eine kupferfarbene Haut zurück, die sich in Wasser indigfarben löst.

Auf dem Uhrglase schmilzt die Base zu einer kupferglänzenden Masse.

III. Ammoniak und α -Brom-acetophenon.

Man löst 20 g α -Bromacetophenon in 200 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem (etwa 4-fach *norm.*) Ammoniak unter Wasserkühlung auf und läßt die gelbrote Lösung im verschlossenen Kolben 2 Tage stehen. Im Verlauf dieser Zeit hat sich aus der roten Flüssigkeit (L) eine Kruste von gezahnten, derben Nadeln abgesetzt, welche die rote Farbe des Kaliumdichromats besitzen und gleich diesem in feineren Partikeln bezw. zerrieben orangegelb erscheinen. Abgesogen und mit etwas Alkohol zur Entfernung etwaiger Beimengung von Bromammonium mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wiegen sie 3.8 g (K). Sie sind keine einheitliche Verbindung, sondern bestehen der Hauptsache nach, wie schon ihr Schmp. 159—160° (unter vorheriger Sinterung) andeutet, aus Dihydrodiphenylpyrazin, $C_{16}H_{14}N_2$; daneben ist Diphenacylamin, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$ (s. w. unten), vorhanden, ferner Spuren von Diphenylpyrazin, die offenbar durch den nicht völlig ausgeschlossenen Luftsauerstoff aus der Dihydrobase hervorgegangen sind.

Zur Trennung dieser drei Komponenten werden die Krystalle fein gepulvert in 50 ccm siedende, 20-prozentige Salzsäure eingetragen; dabei gibt die Dihydrobase eine rote Lösung, die sich aber beim Kochen entfärbt unter Bildung von Aminoacetophenon (s. o.); das sekundäre Diphenacylamin verwandelt sich in sein schwer lösliches, schuppiges Chlorhydrat (A), das Diphenylpyrazin (B) bleibt ungelöst resp. fällt beim Erkalten aus. Man filtriert nach dem Erkalten von A und B ab; das Filtrat gibt auf dem Wasserbade verdampft 3.8 g rohes Aminoacetophenonchlorhydrat.

Zur Trennung von A + B (= 1 g) kocht man das Gemisch mit 100 ccm Wasser und filtriert. B = 0.2 g bleibt ungelöst; aus dem Filtrat schlägt man das Diphenacylaminchlorhydrat (0.8 g) durch Zusatz starker Salzsäure nieder.

Unter diesen Umständen beträgt also die Ausbeute an Diphenylpyrazin nur 1% des Bromacetophenons. Weitere Mengen desselben (ca. 2 g) erhält man beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge (L); es hinterbleibt alsdann eine rote Masse, die durch Anreiben und Waschen mit Alkohol vom Harz, alsdann mit Wasser vom Bromammonium befreit wird; das restierende rohe Diphenylpyrazin ist noch rötlich gefärbt und kann in heißem Eisessig durch einige Tropfen Salpetersäure entfärbt werden; es verdankt seine Entstehung begreiflicherweise ebenfalls dem Luftsauerstoff, welcher die in der alkoholischen Mutterlauge enthaltene Dihydroverbindung während des Verdunstens oxydiert hat.

Soll die Einwirkung des Ammoniaks mit Bromacetophenon verwertet werden zu einer neuen

Darstellung des salzsauren α -Aminoacetophenons, so gießt man die Lösung von 20 g Bromacetophenon in 200 ccm gekühltem alkoholischem Ammoniak, nachdem sie in einem geschlossenen $\frac{1}{4}$ -l-Kolben über Nacht gestanden hat, samt den abgeschiedenen roten Krystallen in $\frac{1}{2}$ l Wasser; das dabei ausfallende braunrote Harz (12 g) ballt sich beim Schütteln zusammen, wird mit Wasser abgewaschen und in siedende 20-prozentige Salzsäure (80 ccm) gegeben. Man kocht die anfangs gelbrote Lösung samt dem Ungelösten auf, bis die Färbung verschwunden ist, verdünnt den graugrünligen Krystallbrei mit 200 ccm Wasser und filtriert ihn nach dem Erkalten ab. Die von der ungelösten, partiell krystallinischen Masse (A) abfiltrierte Lösung liefert beim wiederholten Eindampfen, Wiederaufnehmen mit kaltem Wasser und Behandlung mit Tierkohle etwa 5 g Aminoacetophenonchlorhydrat, d. h. ca. 33% der Theorie auf Bromacetophenon bezogen, oder da man aus 50 g Acetophenon etwa 61 g rohes Bromacetophenon, d. h. 73% der Theorie erhält, beträgt die Ausbeute an Chlorhydrat 24% der Theorie bezogen auf Acetophenon.

Aus der krystallinischen Masse (A) werden durch Lösen in 200 ccm kochendem Wasser und Fällen der Lösung mit 50 ccm rauchender Salzsäure etwa 2.2 g Diphenacylaminchlorhydrat gewonnen.

Diphenacylamin, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2NH$.

Das von dieser sekundären Base sich ableitende tertiäre Amin, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2N.CH_3$, ist bereits von H. Rumpel¹⁾ in Form einiger Salze beschrieben worden; sie selbst ist noch unbekannt.

¹⁾ Beilstein, Suppl. III, 97.

Zu ihrer Gewinnung löst man ihr eben erwähntes Chlorhydrat in 200 Teilen heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure¹⁾ auf und fügt zu der völlig erkalteten Flüssigkeit allmählich Natriumacetat unter Umschütteln, indem man mit weiterem Zusatz immer abwartet, bis die milchige, schwach rötliche Trübung sich zu Krystallflocken verdichtet hat. Nach halbstündigem Stehen in Eis saugt man die schwach rötlichen Kryställchen ab und trocknet sie nach dem Auswaschen über Schwefelsäure; die Substanz beginnt bei ca. 60° zu sintern und schmilzt bei 74—75° zu einer von Bläschen getrübbten, rotgelben Flüssigkeit, die gegen 80° klar wird. Sie löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Essigester, besonders beim Erwärmen und läßt sich aus ihnen in oblongen Tafeln, aber nur unter sehr großen Verlusten, erhalten, da sie in der Lösung größtenteils verharzt. Die II. Analyse wurde daher mit nicht umkrystallisierter Substanz ausgeführt.

0.1205 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 0.3885 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 7.6 ccm N (17.5°, 747 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. C 75.90, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 75.66, 75.63, » 5.76, 5.97, » 5.58.

In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Base (und ebenso ihr Chlorhydrat) mit bräunlicher Farbe, die beim Erhitzen über schiefergrau in indigoblau und schließlich violettblau übergeht, alsdann durch Wasserzusatz violett-kaffeebraun, schließlich hellbraun wird und zuletzt braunen Flocken Platz macht.

Aus der Lösung des sekundärenamins in Schwefelkohlenstoff scheidet sich eine schwefelhaltige Verbindung aus.

Angesichts der geringen Ausbeute an sekundärer Base schien es angezeigt, ihre Darstellung noch aus einem anderen Material, nämlich aus Aminoacetophenon, zu versuchen.

Zu dem Ende wurden 1.5 g salzsaures Aminoacetophenon in 4.5 ccm Wasser und 9 ccm Alkohol mit 4.5 ccm 2-n. alkoholischem Kali unter Kühlung versetzt und sofort 1.8 g Bromacetophenon zugefügt und geschüttelt.

Aus dem Gemisch setzte sich sofort Brom- resp. Chlorkalium und dann bei einstündigem Stehen ein Krystallbrei ab. Man kochte alsdann das Ganze mit 2—3 ccm rauchender Salzsäure auf, wobei sich die rote Flüssigkeit aufhellte und die Krystalle — abgesehen vom Halogenalkali — verschwanden. Erkalte erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei; man fügte nun so lange vorsichtig Wasser hinzu, als noch keine ölige Fällung bestehen blieb. Dann saugte man die Krystalle (0.2 g) ab, wusch sie mit salzsäurehaltigem Alkohol, löste sie in heißem Wasser und fällte sie durch starke Salzsäure wieder aus.

¹⁾ Um das etwa aus dem Glas herrührende Alkali zu binden, das Rötung hervorrufen würde.

Das so gewonnene

Chlorhydrat, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH \cdot HCl$, bildet silberglänzende Blätter, rötet sich oberhalb 200° , schmilzt bei 235° unter Schäumen mit blutroter Farbe und stimmt im Verhalten mit dem oben beschriebenen Salz überein.

0.1723 g Sbst.: 0.0862 g AgCl.

$C_{16}H_{16}O_2NCl$. Ber. Cl 12.26. Gef. Cl 12.37.

Das Chloroplatinat, $[(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH]_2H_2PtCl_6$, fällt aus einer heißen 0.5-prozentigen Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorid zunächst als Trübung aus, die aber bald in bräunliche, rhombische Blätter resp. gezahnte Nadeln übergeht; unter vorheriger Sinterung schäumen diese bei $187-188^\circ$ mit rotbrauner Farbe auf.

0.2947 g Sbst.: 0.0625 g Pt.

$(C_{16}H_{15}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.28. Gef. Pt 21.21.

Das Chloraurat, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH \cdot HAuCl_4$, scheidet sich aus 0.5-prozentiger kalter Lösung des Chlorhydrats durch Chlorgold zunächst als Emulsion ab; diese erstarrt zu flachen, zugespitzten Nadeln und Schuppen, die bei $168-169^\circ$ unter Schäumen schmelzen.

0.4959 g Sbst.: 0.1668 g Au.

$C_{16}H_{15}O_2N \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 33.22. Gef. Au 33.63.

Das Pikrat krystallisiert beim Vermischen der wäßrig-alkoholischen Lösungen von Chlorhydrat und Pikrinsäure in langen Stäbchen aus, die bei $170-171^\circ$ unter Schäumen und Rotbraunfärbung schmelzen.

Als sekundäre Base bildet das Diphenacylamin ein Nitrosoderivat, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot NO$, wenn man die 0.5-prozentige wäßrige Lösung von 1 g Chlorhydrat mit 1 g Natriumnitrit versetzt und dann allmählich Salzsäure eintröpfelt, solange die entstehende Trübung zunimmt. Letztere verdichtet sich beim Erhitzen der Flüssigkeit zu einem gelblichen Öl, erstarrt alsdann beim Erkalten und krystallisiert aus 10 ccm siedendem Alkohol in glänzenden Tafeln resp. Blättchen, die bei 90° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen.

0.1655 g Sbst.: 0.4110 g CO_2 , 0.0708 g H_2O . — 0.1611 g Sbst.: 0.4036 CO_2 , 0.0704 g H_2O . — 0.1601 g Sbst.: 13.5 ccm N (16° , 767 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 68.10, H 4.97, N 9.93.

Gef. » 67.72, 68.31, » 4.75, 4.86, » 9.92.

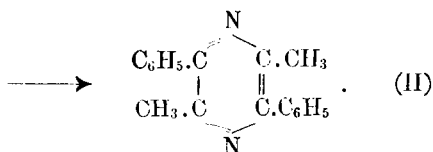
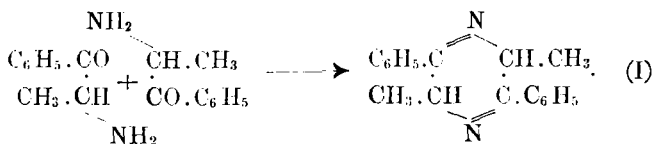
IV. Verhalten des α -Amino-propio-phenons,



Im Hinblick auf die im Vorgehenden geschilderten Umwandlungen des α -Aminoacetophenons war es von Wichtigkeit, das Verhalten des zunächst höheren Homologen, d. i. des α -Aminopropio-phenons, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$, kennen zu lernen.

Man durfte hoffen, daß sich auch in diesem Falle die Kondensation zweier Moleküle zu einem Dihydropyrazin (I) vollziehen, und

daß dieser Körper leicht oxydabel sein und in das entsprechende Pyrazin (II) übergehen würde.



Dagegen war eine Kondensation nach Art der zweiten, am α -Aminoacetophenon beobachteten,



nicht zu erwarten, da in dem höheren Homologen die an der Reaktion beteiligte Methylengruppe fehlt.

Diese Voraussichten wurden durch das Experiment bestätigt.

Die Versuche haben außerdem zu der interessanten Beobachtung geführt, daß die hydrolytische Wiederaufspaltung der Hydrobase im vorliegenden Falle nur kleinteils zu dem ursprünglichen Aminoketon und hauptsächlich zu einem isomeren desselben, dem α -Phenyl- α -aminoacetone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, führt. Dies Ergebnis veranlaßte mich, auch das letztgenannte Aminoketon in den Kreis der Untersuchung zu ziehen (s. unter V).

Das Verhalten des salzsauren α -Aminopropiophenons gegen Alkali bzw. Ammoniak ist flüchtig bereits von Chr. Schmidt¹⁾ und L. Behr-Bregowski²⁾ beschrieben worden. Ersterer gibt an, daß durch Kalilauge eine braune Schmiere, durch Ammoniak eine gelbliche Trübung entsteht, die durch Salzsäure eine feuerrote, beim Erhitzen farblose Lösung liefert; außerdem hat er Dimethyldiphenylpyrazin beobachtet, das sich auch aus Brompropiophenon und Ammoniak erhalten ließ und den Schmp. 120° resp. 124° zeigte. Während sich aber Schmidt über die Konstitution der betr. Verbindung nur mit einer gewissen Reserve aussprechen konnte, da es nicht feststand, ob sein Ausgangsmaterial die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$

¹⁾ Diese Berichte **22**, 3253 [1889]. ²⁾ Ebenda **30**, 1524 [1897].

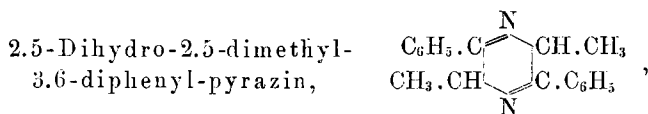
CO.CHBr.CH₃ besaß¹⁾, hatte Behr-Bregowski sicher ein Salz des α -Aminoketons, C₆H₅.CO.CH(NH₂).CH₃, in Händen. Letzterer erwähnt nun, daß das Salz mit Ammoniak versetzt an der Luft eine allmählich erstarrende Masse ergibt, die aus Alkohol schließlich in farblosen Nadeln vom Schmp. 125—126° anschießt; sie sollen die Formel: 2 C₆H₅.CO.CH(NH₂).CH₃ — H₂O — H₂ = C₁₈H₁₈N₂O besitzen. Offenbar liegt hier ein Irrtum vor; Behr-Bregowski hat sicherlich das Dimethyldiphenylpyrazin in Händen gehabt, das nach Kolb²⁾ bei 125—126° schmilzt.

Tatsächlich erhielt ich bei Wiederholung der Versuche Behr-Bregowskis lediglich die letztgenannte Base. Die Verbindung C₈H₁₈N₂O ist demnach zu streichen.

Ich prüfte nunmehr das Verhalten des freien Aminoketons unter Luftabschluß.

Eine Lösung von 0.9 g α -Aminopropiophenonchlorhydrat in 2 ccm Wasser wird mit der äquimolaren Menge *n*-Kalilauge (5 ccm) vermischt, sofort in ein 7 ccm fassendes Röhrchen gebracht und dies verschlossen; dabei scheidet sich zunächst eine Emulsion farbloser Tröpfchen (offenbar die Aminobase) aus, die aber schnell gelb wird und krystallinisch erstarrt. Am nächsten Tage abgesogen, gewaschen und etwa 1 Stunde im Vakuum auf Ton über Schwefelsäure getrocknet (0.6 g), dann sehr schnell aus warmem Alkohol (5 ccm) umkrystallisiert, liefert die Substanz citronengelbe, kurze Prismen, welche von etwa 94° ab sintern und bei 99—100° zu einer bläschendurchsetzten, gelbbraunen Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute beträgt höchstens 0.1 g, da die Substanz in alkoholischer Lösung sehr veränderlich ist.

Den Analysen zufolge liegt das



vor:

0.1641 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.1057 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₈H₁₈N₂. Ber. C 82.43, H 6.87, N 10.69.

Gef. » 82.28, » 7.16, » 10.54.

Zu derselben Substanz gelangt man, wenn die Lösung des Chlorhydrats (3 g) in 160 ccm ausgekochten Wasser mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak (60 ccm) zusammengebracht wird.

Es scheidet sich aus der anfangs klaren Mischung allmählich ein gelbes krystallinisches Produkt ab; nach 2-tägigem Stehen im verschlossenen $\frac{1}{4}$ -l-Kol-

¹⁾ Vergl. dazu S. Gabriel, diese Berichte **41**, 248 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. **291**, 272 [1896]. Beilstein IV, 1041.

ben wird die gelbe, etwas teigige Masse (2 g) abgesaugt; man kann sie zur Entfernung von harzigen Anteilen schnell mit etwas Alkohol decken und muß sie, wenn man die freie Dihydrobase gewinnen will, sehr schnell aus Alkohol (s. oben) umkristallisieren. Im Vakuum destilliert, gibt die vorher im Vakuum völlig getrocknete Rohbase ein gelbes Öl, das zu einer glasigen Masse erstarrt und unveränderte Dihydrobase enthält, denn beim schnellen Verreiben mit Alkohol liefert sie kleine Mengen der oben erwähnten kurzen, gelben Prismen.

Ebenfalls nicht in reinem Zustand gewinnt man die Base, wenn 3 g α -Aminopropiophenonchlorhydrat in 15 ccm Wasser mit überschüssiger Kalilauge (8 ccm, 33 %) vermischt werden; es entsteht sofort ein anfangs farbloses, sehr bald gelbes Öl, das in wenigen Augenblicken beim Schütteln in einem verschlossenen Kölbchen zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, die man am nächsten Tag abfiltriert.

Weit leichter als die freie Dihydrobase kann man einige ihrer Salze rein gewinnen, z. B. das Chlorhydrat und Oxalat.

So übergießt man die nach letztem Verfahren gewonnene, rohe Base mit 5 ccm verdünnter Salzsäure: es entsteht eine feuerrote Flüssigkeit, auf der ein blutrotes Öl schwimmt; dies verwandelt sich beim Verreiben mit der Mutterlauge allmählich in eine feurig zinnoberrote, dann ziegelrote, krystallinische Masse, die man auf Ton absaugt (1.65 g) und dann in 12 ccm, heißem absolutem Alkohol löst; die filtrierte, tiefrote Lösung wird warm mit warmem Äther so lange versetzt, als die Trübung noch verschwindet, und dann erkalten gelassen; dabei fallen zinnoberrote, unter dem Mikroskop braungelbe, gestreckte, sechseckige Platten (1.3 g) aus, die bei 167—168° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Sie sind ein Chlorhydrat $C_{13}H_{13}N_2 \cdot HCl$.

0.1794 g Sbst.: 0.4729 g CO_2 , 0.1042 g H_2O . — 0.0989 g Sbst.: 0.049 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_2 \cdot HCl$. Ber. C 72.38, H 6.37, Cl 11.90.
Gef. » 71.86, » 6.45, » 12.25.

In analoger Weise gewinnt man das Oxalat, $C_{13}H_{13}N_2 \cdot C_2H_2O_4$, beim Verreiben der Rohbase mit Oxalsäurelösung; das dabei entstehende zinnoberrote Krystallpulver ist in siedendem Alkohol viel schwerer löslich als das Chlorhydrat und schießt beim Erkalten des Alkohols in zinnoberroten, flachen, meist senkrecht abgeschnittenen Nadeln an, die unter dem Mikroskop orangegelb erscheinen und bei 182° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1473 g Sbst.: 0.3647 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1707 g Sbst.: 11.6 ccm N (17.5°, 758 mm).

$C_{20}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 68.19, H 5.68, N 7.96.
Gef. » 67.51, » 5.96, » 7.84.

Oxydation der Hydrobase.

Die leichte Veränderlichkeit der Base ist in ihrer großen Neigung, sich zu Dimethyldiphenylpyrazin (Schmp. 125—126°) zu oxydieren, begründet. Schon beim Aufbewahren der Rohbase, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, ebenso beim Umkrystallisieren aus Alkohol vollzieht sich diese Oxydation mehr oder minder vollständig; fast momentan verläuft sie, wenn die salzsaure oder die essigsäure Lösung der Dihydrobase mit Eisenchlorid, Bromwasser, Salpeter- oder Salpetrigsäure versetzt wird, wobei Entfärbung eintritt. Bei der oben erwähnten Darstellung der Dihydrobase aus einer Lösung von salzsaurem α -Aminopropiophenon und Ammoniak oder Kali tritt daher immer etwas Dimethyldiphenylpyrazin als Nebenprodukt auf, läßt sich aber ausschließen, wenn man den absorbierten Sauerstoff durch Auskochen der Lösungen zuvor verjagt und Luft während des Versuchs fernhält.

Die Pyrazinbase ist übrigens leicht daran erkennbar, daß sie aus ihrer gelben Lösung in starker Salzsäure durch Wasser unter Entfärbung wieder ausfällt.

Hydrolyse der Hydrobase.

2 g salzsaures Dihydrodimethyldiphenylpyrazin vom Schmp. 167—168° werden mit 20 ccm 20-proz. Salzsäure unter Durchleiten von Kohlensäure im Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, bis — nach etwa 15 Minuten — die ursprüngliche Rotfärbung verschwunden ist und auch beim Verdünnen einer Probe mit Wasser nicht mehr eintritt. Nunmehr dampft man die Lösung im Vakuum bei 50° bis zur beginnenden Krystallisation ein, wobei ein Chlorhydrat (R) in schönen Säulen vom Schmp. ca. 200° anschießt; dasselbe liegt auch in den späteren Krystallfraktionen vor; von der Mutterlauge (M) der letzten Fraktion soll weiter unten die Rede sein.

Man hätte erwarten sollen, daß in dem durch Hydrolyse gewonnenen Chlorhydrat (R) das ursprüngliche, als Ausgangsmaterial benutzte Salz des α -Aminopropiophenons vorläge: allein dies schmilzt nach den bisherigen Angaben 16° tiefer, nämlich bei 183—184°.

Die Substanz wurde daher analysiert, wobei sich ergab, daß sie ein mit dem erwarteten isomeres Chlorhydrat darstellt.

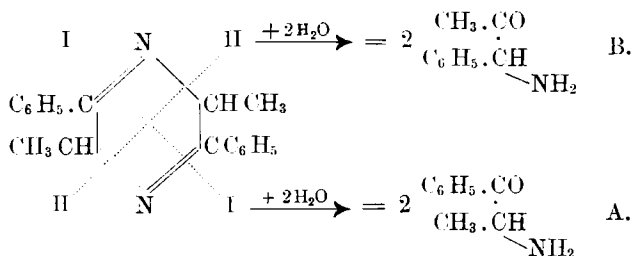
0.1569 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 767 mm). — 0.1544 g Sbst.: 0.1690 g AgCl.

C₉H₁₂NOCl. Ber. C 58.21, H 6.47, N 7.55, Cl 19.14.

Gef. » 57.58, » 6.20, » 7.45, » 19.05,

Um die Entstehung eines solchen Isomeren zu erklären, wurde die Annahme gemacht, daß die Aufspaltung der Dihydrobase nicht an

den Doppelbindungen, wie es die Linie I andeutet, sondern (ev. unter vorangehender Verschiebung der Methinwasserstoffe) im Sinne der Linie II erfolgt wäre:



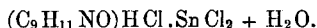
d. h. es wäre nicht die Base A = d. i. das Ausgangsmaterial α -Amino-propiofenon, sondern die Base B = α -Phenyl- α -amino-aceton entstanden.

Nun ist das Chlorhydrat des letztgenannten Amins bereits bekannt: A. Kolb¹⁾ hat es durch Reduktion des zugehörigen Oxims $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (: \text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vom Schmp. 165° erhalten.

Ich verfuhr zur Gewinnung des Salzes wie folgt:

3 g Oxim, in 15 ccm warmem Alkohol gelöst, wurden allmählich in eine Lösung von 13 g krystallisiertem Zinnchlorür in 15 ccm rauchender Salzsäure gegeben und etwa 15 Minuten gelinde erwärmt, bis eine Probe der Lösung beim Reiben quadratische resp. oblonge Täfelchen eines Zinnsalzes auschied.

Über Nacht waren etwa 3.4 g als schweres Krystallpulver auskrystallisiert: Das Salz schmilzt bei 166—167° und hat nach einer Zinnbestimmung die Formel



0.3917 g Subst. verbrauchten 20.1 g $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOSnCl}_3, \text{H}_2\text{O}$. Ber. Sn 30.24. Gef. Sn 30.53.

Das aus dem Zinnsalz in üblicher Weise isolierte Chlorhydrat wurde in das Chlorplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, verwandelt, indem man Chlorhydrat und Chlormit alkoholischer Lösung zusammenbrachte²⁾ und die warme Lösung mit trockenem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzte, worauf sich bräunlichgelbe, wohlausgebildete Prismen abschieden; sie sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und schmelzen bei 192° unter vorangehender Sinterung.

¹⁾ Ann. d. Chem. **291**, 264 [1896].

²⁾ Die Angabe von A. Kolb (Ann. d. Chem. **291**, 276), daß aus der alkoholischen Mischung ein Platinsalz ausfällt, kann ich nicht bestätigen; er erhielt aus Alkohol ein Gemisch von gelben und roten Krystallen; letztere zersetzen sich bei 215°, sind also mit dem von mir beschriebenen Platinsalz nicht identisch.

0.3676 g Sbst.: 0.1022 g Pt.

$C_{18}H_{24}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.54. Gef. Pt 27.80.

Das aus dem salzsauren α -Phenyl- α -aminoaceton durch Pikrinsäure ausfallende Pikrat stellt Nadelchen vom Schmp. 180—181° (unter Schäumen) dar.

Zum bequemeren Vergleich stelle ich einige Eigenschaften folgender drei Salze der isomeren Aminoketone zusammen:

	α -Aminopropiophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$	α -Phenyl- α -aminoaceton, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$
Chlorhydrat	zarte Nadelchen, leicht löslich in Salzsäure; bei 180° Rötung, bei ca. 187° ¹⁾ Schmelzung ohne Schäumen	derbe Prismen, schwer löslich in Salzsäure; bei ca. 190° Rötung, gegen 200° ²⁾ Schmelzung unter Schäumen
Platinsalz	ziemlich schwer wasserlöslich, gegen 200° braun, schmilzt gegen 203—204° unter Schäumen	äußerst leicht wasserlöslich, Schmp. 192° unter Schäumen.
Pikrat	168—169° ³⁾ ohne Schäumen	180—181° unter Schäumen

Es wurde nun das durch Hydrolyse des Dihydropdimethyldiphenylpyrazins erhaltene Chlorhydrat R (s. o.) selber und das zugehörige Platinat und Pikrat mit den vorbeschriebenen Salzen verglichen; dabei hat sich ergeben, daß α -Phenyl- α -aminoaceton vorliegt; somit ist bewiesen, daß die Aufspaltung des Pyrazinrings im Sinne der Linie II erfolgt.

Zum kleinen Teil verläuft dabei jedoch auch die Sprengung in der anderen, durch die Linie I angedeuteten Richtung, denn aus der letzten Mutterlauge (M) des Chlorhydrats R ließen sich etwa 0.4 g des schwer löslichen Chloroplatinats des α -Aminoacetophenons isolieren, das überdies durch Überführung in das Pikrat (168—169°) identifiziert wurde.

VI. α -Phenyl- α -amino-aceton.

Wenn man die Lösung des Chlorhydrats dieser Base mit Natronlauge erwärmt, so tritt, wie A. Kolb⁴⁾ angibt, vorübergehende Gelbfärbung ein und macht sich der Geruch von Benzaldehyd | und Ammoniak bemerkbar, d. h. die Base wird — wenigstens partiell — gespalten. Die durch Natronlauge abgeschiedene basische Substanz

¹⁾ Etwas variabel, früher zu 184° angegeben, diese Berichte **41**, 249 [1908].

²⁾ A. Kolb gibt 208° an; der Schmelzpunkt variiert mit dem Tempo des Erhitzens.

³⁾ Diese Berichte **41**, 429 [1908] zu 164—165° angegeben.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **291**, 276—277.

wurde von Kolb als Dimethyldiphenylpyrazin vom Schmp. 124° erkannt.

Ich habe den Versuch in der Kälte und mit der äquimolaren Menge Alkali oder mit Ammoniak angestellt und gefunden, daß, wie nicht anders zu erwarten war, die letztgenannte Pyrazinbase erst ein sekundäres Produkt ist, welches aus einem zunächst entstandenen Dihydropyrazin durch spontane Oxydation hervorgeht; dieses kann isoliert werden, wenn man den Luftzutritt ausschließt und wie folgt arbeitet:

Eine Lösung von 1.4 g salzsaurem Phenyl-aminoaceton in 15 ccm ausgekochtem Wasser wird in einem kurzen Reagensrohr mit 4 ccm Ammoniak versetzt und nach dem Verschließen des nahezu völlig gefüllten Röhrchens durchgeschüttelt: es entsteht fast sofort ein farbloser, event. schwach gelblicher Brei spitzer Nadelchen, die man am nächsten Tage schnell absaugt, mit ausgekochtem Wasser wäscht und sofort im Vakuum über Kalk trocknet.

Die Substanz (0.9 g) kann durch schnelles Umkrystallisieren aus etwa 15 ccm lauwarmem Alkohol in einer Kohlensäureatmosphäre nur unter großem Verlust umkrystallisiert werden und bildet dann ein aus kurzen Nadelchen bestehendes Pulver von schwach gelblicher Farbe.

Für die Analyse wurde daher ein nicht umkrystallisiertes Präparat nach dem Trocknen im Vakuum verwandt.

Dieselbe Substanz erhält man unter denselben Erscheinungen, wenn man statt des überschüssigen Ammoniaks die berechnete Menge Alkali benutzt, also z. B. 0.45 g Phenylaminoaceton-chlorhydrat in 5 ccm Wasser mit 2.5 ccm Normalkali unter Luftabschluß zusammengebracht werden; eine Ammoniakabspaltung ist dabei nicht bemerkbar.

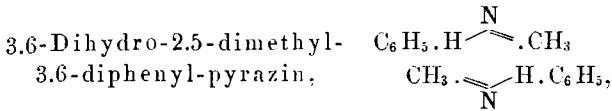
Die neue Verbindung wird im offenen Capillarrohr gegen 90—95° weich, schmilzt gegen 105° zu einer trüben Flüssigkeit und diese wird erst gegen 120° klar; es findet also offenbar schon bei der Schmelzpunktsnahme eine partielle Oxydation statt; deshalb wurde der Versuch in einem mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen Capillarrohr wiederholt; nun sinterte sie gegen 95°, schmolz aber erst ungefähr um 140°. (Beob.: 136°, 137—138°).

Aus den Verbrennungen:

0.1513 g Sbst.: 0.4551 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 14.1 ccm (18°, 752 mm).

C₁₈H₁₈N₂. Ber. C 82.43, H 6.87, N 10.69.
Gef. » 82.04, » 6.81, » 10.54,

ergibt sich, daß



vorliegt.

Die 3.6-Dihydrobase ist, wie schon das Aussehen verrät (spitze, schwachgelbliche Nadelchen) durchaus verschieden von der oben beschriebenen, isomeren 2.5-Dihydrobase, die in kurzen, citronengelben Prismen auftritt.

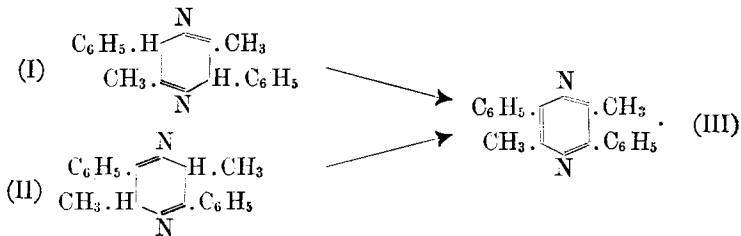
Aber noch viel schärfer tritt der Unterschied der Isomeren bei den Chlorhydraten hervor.

Zur Darstellung des Chlorhydrats, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, verrührt man die 3.6-Dihydrobase (2 g) mit 60 ccm Wasser und 8 ccm π -Salzsäure bei höchstens 50°, filtriert event. die entstandene citronengelbe Lösung, fügt nach dem Abkühlen ca. 10 ccm rauchende Salzsäure hinzu und kühlt mit Eis. Es senkt sich ein aus citronengelben, sehr schön ausgebildeten, rhombischen Täfelchen bestehendes Pulver (ca. 1 g) zu Boden. Dies wird von ca. 130° ziegelrot, sintert bald darauf und schmilzt bei 147° zu einer granatroten Flüssigkeit zusammen. Das im Vakuum über Natronkalk getrocknete Chlorhydrat ergab bei der Analyse:

0.2368 g Sbst.: 0.1153 AgCl.

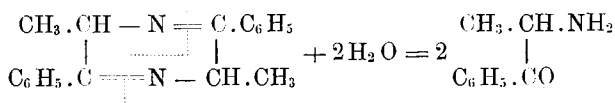
$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 11.90. Gef. Cl 12.03.

Beim Stehen an der Luft büßt die 3.6-Dihydrobase (I) ihre Löslichkeit in stark verdünnter Salzsäure immer mehr ein, indem sie unter spontaner Oxydation in dasselbe Dimethyldiphenylpyrazin (III) vom Schmp. 125—126° übergeht, das auch aus der isomeren 2.5-Dihydrobase (II) entsteht:



Dieselbe Umwandlung vollzieht sich beim Stehen resp. Verdunsten der alkoholischen Lösung der 3.6-Dihydrobase und läßt sich momentan herbeiführen, wenn man die gelbe salzsaure Lösung der Hydrobase mit Bromwasser, Salpetersäure oder Salpetrigsäure entfärbt, worauf sofort oder schon nach partieller Abstumpfung der Säure das Dimethyldiphenylpyrazin ausfällt.

Gleich seinem Isomeren erleidet das 3.6-Dihydrodimethyldiphenylpyrazin eine Hydrolyse beim Erwärmen in salzsaurer Lösung; ihre gelbe Farbe verschwindet dabei sehr bald, und nach dem Eindampfen hinterbleibt eine farblose Krystallkruste, aus der durch Umkrystallisieren mit 20-prozentiger Salzsäure leicht salzsaures α -Amino- α -phenylaceton, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3, HCl$, vom Schmp. 200° zu isolieren ist. Demnach ist die Spaltung normal nach der Gleichung:



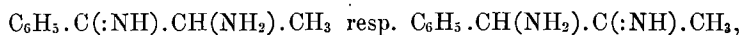
erfolgt.

Eine Beimengung des isomeren Aminoketons



wie sie bei der Spaltung des isomeren 2.5-Dihydrobase beobachtet worden ist (s. o.), war in diesem Falle nicht zu konstatieren.

Als »Dihydrodimethyldiphenylpyrazin« ist bereits von A. Kolb¹⁾ eine Base beschrieben worden, die er einerseits bei der Einwirkung des Ammoniaks auf rohes Phenylbromaceton, andererseits durch Behandlung des salzsauren Iminoimins,



mit Natron erhalten hat. Nach seiner Angabe bildet die fragliche Substanz gelbliche Tafeln vom Schmp. 102° ; sie müßte mit einer der von mir oben beschriebenen Dihydrobasen identisch sein und zwar voraussichtlich mit der 3.6-Dihydrobase, denn in dem angewandten rohen Phenylbromaceton ist zweifellos $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$ vorhanden, da es bei der Einwirkung des Ammoniaks das Dimethyldiphenylpyrazin vom Schmp. $125\text{--}126^\circ$ ergibt.

Allein es ist ausgeschlossen, daß Kolb eine der obigen Hydrobasen in Händen gehabt hat: Sie sind viel zu leicht oxydierbar, als daß sie bei dem komplizierten Reinigungsverfahren unverändert geblieben wären. Wahrscheinlich hat ihm nicht ganz reines Dimethyldiphenylpyrazin vorgelegen: Dafür sprechen einerseits seine Analysen, welche 6.26 und 6.25 % H ergeben, also sehr gut auf Dimethyldiphenylpyrazin, $C_{18}H_{16}N_2$ (ber. H 6.17) passen, und viel zu niedrige Werte für die Dihydrobase $C_{18}H_{18}N_2$ (ber. H 6.87) aufweisen. Auch das von Kolb geschilderte Verhalten der fraglichen Base gegen Chlorwasserstoff spricht für Dimethyldiphenylpyrazin: Sie gibt nämlich gleich diesem mit starker Salzsäure eine gelbe Lösung, aus der ein farbloses, nur in salzsäurehaltigem Wasser lösliches Chlorhydrat ausfällt, während

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 261, 265 [1896].

das Chlorhydrat der 3.6-Dihydrobase citronengelbe, in Wasser lösliche Täfelchen darstellt und das Chlorhydrat der 2.5-Dihydrobase in zinnoberroten Platten auftritt. —

Hrn. Dr. Albert Lieck habe ich wiederum für unermüdliche und sachkundige Beihilfe aufrichtig zu danken.

211. H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger: Messungen der Wirkung einiger hypsochromer und bathochromer Gruppen auf die Farbe von Azobenzol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingeg. am 12. März 1908; mitget. in d. Sitzg. am 23. März von Hrn. F. Sachs.)

Vor einiger Zeit haben A. Hantzsch und W. H. Glover Messungen der Körperfarbe von verschiedenen konstitutiv unveränderlichen Stoffen mit dem Spektralphotometer ausgeführt. Unter anderem untersuchten sie einige Oxyazobenzolderivate in dem Licht der grünen Thalliumflamme und fanden merkwürdigerweise, daß die Farbintensität bei Alkyl- und Acylderivaten ziemlich proportional dem Molekulargewicht stieg, so daß Alkyl und Acyl in gleicher Weise die Farbe beeinflussen sollten. Da dies den Ergebnissen von O. N. Witt und seiner Chromophortheorie widerspricht, so schien uns eine erneute Untersuchung um so mehr geboten, als selbst H. Kauffmann²⁾, wohl einer der entschiedensten Vertreter der Chromophortheorie, für die Azokörper eine gleichartige Beeinflussung durch Alkyl und Acyl zugab. Obwohl Schütze³⁾ bei seinen wichtigen Vergleichen der Körperfarbe und ihrer Beeinflussung durch verschiedene Substituenten an erster Stelle Azoverbindungen wählte, konnte er doch bei diesen kein Beispiel für die farbauhellende Wirkung irgend welcher Gruppen, sondern nur farbvertiefende Wirkungen feststellen.

Aus den Versuchen von Hartley⁴⁾ glaubten wir schließen zu müssen, daß sich die farbändernden Einflüsse besonders im violetten Teil des Spektrums geltend machen würden, und wir haben deshalb die Versuche im Einverständnis mit Prof. Hantzsch auf andere Linien, besonders im brechbarsten Teil des Spektrums ausgedehnt und konnten in der Tat den erwarteten Einfluß konstatieren. Aber auch im grünen und gelben Teil des Spektrums ist der Einfluß vorhanden, allerdings

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4153 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 2344 [1907].

³⁾ Ztschr. für physik. Chem. **9**, 109.

⁴⁾ s. Kayser, Hdbch. d. Spektroskopie, III, 258. Journ. Chem. Soc. **51**, 177 [1887].