

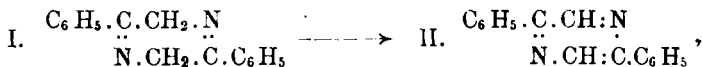
Mitteilungen.

197. S. Gabriel: Über sekundäre α -Amino-ketone.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. April 1914.)

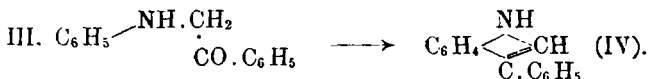
Das α -Amino-acetophenon sowie seine im Benzolkern substituierten Derivate zeigen, wenn man sie aus ihren Salzen in Freiheit setzt, ein verschiedenes Verhalten: während das α -Amino-acetophenon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, [und ebenso sein *p*-Methyl-, *p*-Methoxy-, *p,m*-Dimethoxy-, *o*-Oxy- und *o,p*-Dioxyderivat] sich leicht unter Wasseraustritt zu einem Dihydro-pyrazin-Derivat (I) kondensiert, das leicht in ein Pyrazinderivat (II) übergeht:



sind *p*-Oxy- und *p,m*-Dioxy-amino-acetophenon stabil¹⁾.

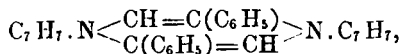
Es war nun die Frage zu entscheiden, wie sich sekundäre α -Aminoketone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHX}$, verhalten würden.

Von solchen Verbindungen, welche für X einen aromatischen Rest, z. B. Phenyl enthalten, soll hier nicht die Rede sein: es ist bekannt, daß Acetophenon-anilid (Phenacyl-anilin) (III) beim Liegen über Schwefelsäure unter Wasserverlust in Phenyl-indol (IV) übergeht:



Hier handelt es sich nur um solche Körper, in denen X einen aliphatischen Rest bedeutet.

Unter den Verbindungen dieser Art sind in Form von Salzen am besten untersucht das Phenacyl-methylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, und das Phenacyl-benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Bezüglich der freien Basen wird angegeben, daß die Methylbase, mit Natronlauge abgeschieden, ein gelbliches Öl bildet, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte (M. Busch und G. Hefele)²⁾, und daß Phenacyl-benzylaminsalz, mit Sodalösung erwärmt, sich zu Dihydro-dibenzyl-diphenyl-pyrazin,



¹⁾ Vergl. Literatur B. 46, 3159, Fußnote 2 [1913]; ferner K. Rüdensburg, ebenda 3555.

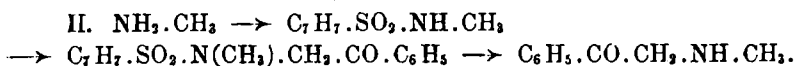
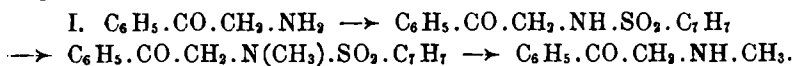
²⁾ J. pr. [2] 83, 429 [1911] (C. 1911, II, 83).

kondensiert (A. T. Mason und G. R. Winder)¹⁾, und zwar mit sehr schlechter Ausbeute: 3 g aus 25 g Bromhydrat.

Im Folgenden sind einige Resultate beschrieben, die sich auf das Verhalten dieser beiden sekundären Basen beziehen. Voraus bemerkt sei, daß ich ihre Salze nicht, wie bisher geschehen ist, durch Einwirkung von Methyl- resp. Benzylamin auf α -Brom-acetophenon bereitet habe, weil dabei gleichzeitig viel tertiäre Base entsteht und primäre Base unverändert bleibt; vielmehr bediente ich mich des O. Hinsbergschen Verfahrens zur Bereitung der sekundären Amine, welches bekanntlich über die Alkalisalze der arylsulfonylierten²⁾ primären Amine führt.

I. Versuche mit Phenacyl-methylamin.

Um auf dem angedeuteten Wege zu dieser Base zu gelangen, hat man die Wahl zwischen zwei Reaktionsfolgen, deren Stadien durch folgende Formelreihen ersichtlich sind:



Beide führten zum Ziel, doch verdient die zweite den Vorzug, weil sie mit dem α -Brom-acetophenon arbeitet, das bequemer zugänglich ist als das α -Amino-acetophenon (Phenacylamin), und weil sie bessere Ausbeuten liefert.

Die auf erstem Wege erhaltenen Körper seien kurz beschrieben.

I. Phenacylamin-chlorhydrat und *p*-Toluolsulfchlorid.

5.1 g des Salzes in 30 ccm Wasser werden mit 5.7 g Toluolsulfchlorid in 30 ccm Aceton vermischt, die entstandene, beim Abkühlen erstarrte Emulsion unter starkem Turbinieren mit 9 g Kaliumbicarbonat in 36 ccm Wasser versetzt und nach dem Verdunsten des Acetons die abgeschiedenen Krystalle (10.2 g) mit 15 ccm Alkohol umkrystallisiert. Dabei erhält man 5.5 g rhombische Tafeln vom Schmp. 116—117°; sie sind:

p-Toluolsulfonyl-phenacylamid, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

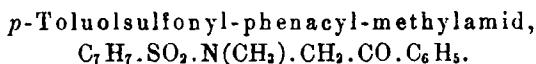
0.1741 g Sbst.: 0.1425 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}_3$. Ber. S 11.08. Gef. S 11.24.

¹⁾ Soc. 63, 1362 [1893].

²⁾ Zur Verwendung kam wegen seiner Wohlfeilheit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid.

Zur Methylierung wurde die Substanz (1.4 g) mit 5 ccm *n*-Natron, 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gelöst und mit 1 ccm Jodmethyl versetzt. Die klare Mischung trübte sich bald und erstarrte zu einem Krystallbrei, der nach 1 Stunde abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert derbe, verfilzte Nadeln (0.7 g) vom Schmp. 122° ergab. Ihre Analyse stimmt auf:



0.1818 g Sbst.: 0.1400 g BaSO₄.

C₁₆H₁₇NSO₃. Ber. S 10.56. Gef. S 10.57.

II. *p*-Toluolsulfonyl-methylamid und ω -Brom-acetophenon.

Die Umsetzung des Alkalisalzes des in der Überschrift genannten Methylamids¹⁾ mit Brom-acetophenon wurde unter vielfach abgeänderten Bedingungen studiert, indem man die Komponenten entweder trocken oder bei Gegenwart von Wasser oder von Wasser und Aceton auf einander wirken ließ. Hierbei zeigte es sich, daß das entstandene Produkt oft einen bromhaltigen Körper, offenbar sogenanntes Bromdiphenacyl²⁾, enthält, von dem es nur äußerst schwer zu befreien ist.

Schließlich erwies sich folgender Weg als der geeignetste:

18.5 g Toluolsulfonyl-methylamid werden mit der äquimolaren Menge alkoholischem Kali (z. B. 44.5 ccm 2.3-*n*. Kali) eingedampft und bei 100° im Vakuum völlig von Wasser befreit, die hinterbliebene poröse Masse zerrieben und mit einer Lösung von 20 g Brom-acetophenon in 100 ccm Aceton 2 Stdn. in einer Flasche durchgeschüttelt. Den Krystallbrei (A) saugt man ab und wäscht ihn mit wenig Alkohol, dann zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser, wobei 4.5 g der gewünschten Verbindung vom Schmp. 122° hinterbleiben. Das Filtrat von A hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten des Acetons eine rötliche Krystallmasse; nach dem Anreiben mit Alkohol abgesogen, wird sie völlig farblos, enthält Spuren Halogen und beträgt 11 g; im übrigen besteht sie aber aus derselben Substanz, so daß die Gesamtausbeute sich auf 15.5 g, d. h. 50 % der Theorie beläuft. Größere Ausbeuten wurden bei wiederholten Versuchen niemals erhalten, auch als man statt der Kaliumverbindung das bei 100° im Vakuum völlig getrocknete Natriumsalz³⁾ in Anwendung brachte. Als Nebenprodukt trat rotbraunes zähes Öl auf.

Die Spaltung des Toluolsulfonyl-phenacyl-methylamids wird in der Weise vorgenommen, daß man es (36 g) im Druckrohr

¹⁾ Remsen und Palmer, Am. 8, 241; Beilstein II, 132.

²⁾ O. Widman, A. 400, 86 [1913] (C. 1913, II, 1393).

³⁾ W. Marckwald und O. Frobenius, B. 34, 3547 [1901].

bei 100° mit 144 ccm rauchender Salzsäure im Schaukelbade¹⁾ 4 Stdn. lang erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einer klaren Lösung, unter der ein schweres Öl, Toluolsulfochlorid, liegt. Man dampft Lösung samt Öl auf dem Wasserbade zu einem Sirup ein, nimmt ihn mit warmem Wasser auf und klärt die trübe Lösung durch Ausschütteln mit Äther; dieser läßt beim Verdunsten ein Öl zurück, das bald erstarrt; an Ammoniak gibt es etwas Phenyl-chlor-essigsäure, Schmp. 79—80°, ab,

0.1379 g Sbst.: 0.1140 g AgCl.

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. Cl 20.80. Gef. Cl 20.48,

die ihre Entstehung offenbar einer Nebenreaktion oder geringen Verunreinigung verdankt.

Die von der Ätherschicht befreite wäßrige Lösung wird soweit eingeeengt, daß sie beim Erkalten zu einem Brei derber, glasglänzender Nadeln erstarrt. Diese bestehen aus:

p-toluolsulfonsaurem Phenacyl-methylamin,

$C_7H_7 \cdot SO_3H, C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 + H_2O$.

1.1757 g lufttrockner Sbst. verloren bei 100°: 0.0640 g H_2O .

$C_{16}H_{19}O_4NS + H_2O$. Ber. H_2O 5.61. Gef. H_2O 5.44.

Die Krystalle sintern von 80° an und sind bei 88° völlig geschmolzen. Das bei 100° entwässerte Salz schmolz bei 133—134° und lieferte folgende Werte:

0.1438 g Sbst.: 0.1011 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{19}O_4NS$. Ber. S 9.97. Gef. S 9.65.

Die Ausbeute an toluolsulfonsaurem Salz betrug 19 g, aus der Mutterlauge wurden noch 8.6 g erhalten, so daß im Ganzen 27.6 g, d. h. 66% der Theorie resultierten.

Das Pikrat des Phenacyl-methylamins fällt als schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, der von 100° ab sich bräunt und bei 136° schmilzt; aus ihm ließen sich das bereits von Rumpel²⁾ dargestellte Bromhydrat (Schmp. 203°) sowie das Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3, HCl$, gewinnen; letzteres bildet rhombische Tafeln, ist mäßig löslich in heißem Alkohol und schmilzt bei 219° unter Rötung und Schäumen:

0.1591 g Sbst.: 0.1226 g AgCl.

$C_9H_{12}ONCl$. Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.05.

Es sei bemerkt, daß die Lösungen der Phenacyl-methylamin-Salze Fehlingsche Lösung reduzieren.

Verhalten des freien Phenacyl-methylamins.

Man löst 16 g des Toluolsulfonats in 250 ccm kaltem *n*-Natron auf, d. i. 1 Mol. Salz auf 5 Mol. Natron; die zunächst klare Lösung

¹⁾ S. Gabriel, B. 38, 638 [1905].

²⁾ Beilstein, Suppl. II, 96.

trübt sich bald und setzt beim Stehen über Nacht ein schwach bräunliches, größtenteils krystallinisch-körniges Produkt (6.5 g) (A) ab, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure sich etwas dunkler färbt.

Mit wenig Methylalkohol verrieben und dann schnell auf Ton gebracht, liefert es eine farblose kreidige Masse, die sofort ins Vakuum gestellt werden muß, da sie sonst nach kurzer Zeit hellziegelrot und eventuell unter starker Selbsterhitzung dunkelbraun und schmierig wird.

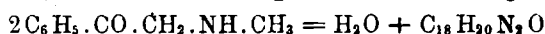
Die Analysen der im Vakuum getrockneten, fast farblos gebliebenen Substanz:

0.1452 g Sbst.: 0.4115 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 13.3 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₈H₂₀N₂O. Ber. C 76.96, H 7.14, N 10.00.

Gef. » 77.27, » 7.11, » 10.02,

lassen ersehen, daß die Verbindung nach der Gleichung:



entstanden ist; sie möge daher

Anhydro-bis-[phenacyl-methylamin], C₁₈H₂₀N₂O
genannt werden.

Der Körper verwandelt sich auf dem Wasserbade sehr bald in eine dunkelrote Schmelze und schmilzt im Capillarrohr bei etwa 128° unter Rotfärbung. Auch beim längeren Aufbewahren färbt er sich dunkler. Er besitzt basischen Charakter, doch ist es nicht gelungen, eines seiner Salze zu isolieren, da er große Neigung zeigt, Wasser abzuspalten und in das nachstehend beschriebene

Bis-anhydro-bis-[phenacyl-methylamin], C₁₈H₁₈N₂,
überzugehen.

Um dieses zu gewinnen, erhitzt man zweckmäßig die Rohbase im Vakuum 1 Stunde auf 100°, wobei sie mahagonibraun wird, verreibt das erkaltete Produkt mit wenig kaltem Alkohol und filtriert das ungelöste Pulver ab, welches mit Alkohol gewaschen hellgelb wird. Nun schießt es aus siedendem Alkohol in wohl ausgebildeten, gelblichen Prismen vom Schmp. 133° an. Die Ausbeute betrug 1.45 g aus 6 g Toluolsulfonat d. h. etwa $\frac{2}{3}$ der Theorie.

0.1634 g Sbst.: 0.4903 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — 0.1331 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 759 mm).

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

Gef. » 81.83, » 6.90, » 10.64.

Die Base ist im Vakuum unzersetzt destillierbar; sie löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol.

Ihre Lösung in Säuren besitzt kein Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{18}N_2, HCl$, fällt beim langsamen Erkalten einer verdünnten Lösung als Krystallpulver aus, das sich von 200° an grün färbt und bei 241° unter Schäumen schmilzt. Im Vakuum über Kalk getrocknet ergab: 0.1780 g Sbst.: 0.0884 g AgCl.

$C_{18}H_{18}N_2Cl$. Ber. Cl 11.90. Gef. Cl 12.28.

Das Pikrat, $C_{18}H_{18}N_2, C_6H_3N_3O_7$, fällt aus der methylalkoholischen Lösung der Komponenten in schwer löslichen Krystallkörnern vom Schmp. 178° aus: Denselben Schmelzpunkt zeigt das Salz, das sich in gleicher Weise aus der um Wasser reicheren Base $C_{18}H_{20}N_2O$ abschied und folgende Werte ergab:

0.1594 g Sbst.: 0.3418 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .

$C_{18}H_{20}N_2O, C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 56.58, H 4.52.

$C_{18}H_{18}N_2, C_6H_3N_3O_7$. » » 58.65, » 4.28.

Gef. » 58.48, » 4.41.

Das Acetylprodukt, $C_{18}H_{17}N_2.C_2H_3O$, entsteht, wenn man 0.5 g Base mit 1.5 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung verdunstet, das harzige Produkt mit etwas Ammoniak verreibt und das entstandene graue Pulver aus 60 ccm Ligroin umkrystallisiert; es schießen Nadeln (0.35 g) vom Schmp. 156° an:

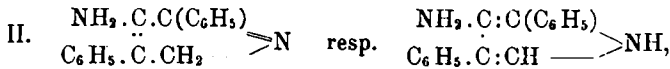
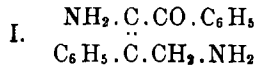
0.1524 g Sbst.: 0.4430 g CO_2 , 0.0919 g H_2O .

$C_{20}H_{20}N_2O$. Ber. C 78.94, H 6.58.

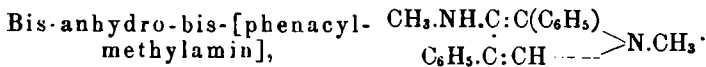
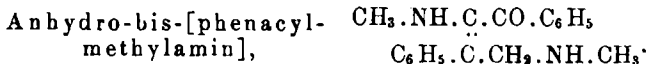
Gef. » 79.29, » 6.70.

Aus dem Vorangehenden ist zu ersehen, daß das freie Phenacyl-methylamin bei Gegenwart von Alkali sich durchaus ähnlich dem Phenacylamin selber verhält, denn auch dieses liefert, indem 2 Mol. unter Abgabe von 1 Mol. Wasser zusammentreten eine Anhydrobase d. i. Anhydro-bis-[phenacyl-amin] (I), $C_{16}H_{16}N_2O$, und auch letzteres geht unter Wasserverlust in eine sauerstoff-freie Base, d. i. Bis-anhydro-bis-[phenacyl-amin] (II), $C_{16}H_{14}N_2$, über¹⁾.

Da für diese Basen vorläufig die Formeln:

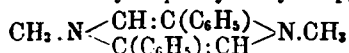


aufgestellt sind, liegt es nahe, die ähnlich gewonnenen beiden Methylbasen vorläufig analog zu formulieren:



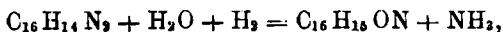
¹⁾ S. Gabriel, B. 41, 1135f. [1905].

Mit dieser Auffassung harmoniert, daß letztere Base ein Monoacylderivat liefert, und ferner die Beobachtung, daß sie beim Kochen mit Salzsäure nicht wieder unter Wasseraufnahme in das Aminoketon d. i. Phenacyl-methylamin zurückgeht, ebenso wenig wie Bis-anhydro-bis-[phenacyl-amin] zu Phenacylamin aufgespalten wird; dagegen kann bekanntlich das mit dem Bis-anhydro-bis-[phenacyl-amin] isomere Diphenyl-dihydro-pyrazin leicht zu Phenacylamin hydrolysiert werden¹⁾: Es erscheint daher ausgeschlossen, daß in dem Bisanhydro-bis-[phenacyl-methylamin] etwa das Dimethyl-diphenyl-dihydro-pyrazin,



vorliegt.

Kann man aber nach Entstehung und dem bisher geschilderten Verhalten Analogie in der Konstitution von Bis-anhydro-bis-[phenacyl-amin] und Bis-anhydro-bis-[phenacyl-methylamin] annehmen, so ist andererseits folgender wesentliche Unterschied zu konstatieren: Während nämlich die erstgenannte Base durch Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung:



reduziert wird²⁾, also dabei gleichzeitig die Hälfte ihres Stickstoffs verliert und Sauerstoff aufnimmt, läßt sich, wie aus Folgendem ersichtlich, an die entsprechende Methylbase $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ unter gleichen Umständen lediglich Wasserstoff anlagern.

Man kocht 5 g Methylbase mit 35 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) am Luftkühlrohr und nimmt die bald und immer

¹⁾ l. c. 1133.

²⁾ l. c. 1140. Zur Isolierung der Base $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ aus ihrem Jodhydrat, die früher aus Materialmangel unterblieben war, verfährt man wie folgt:

1 g Jodhydrat wird mit 15 ccm Sodalösung auf dem Wasserbade im Kölbchen unter Schütteln etwa 10 Minuten lang erwärmt, wobei das anfangs ausgeschiedene Öl krystallinisch erstarrt. Aus 3.5 ccm heißem Alkohol bildet sie farblose Krystalle, die sich bei 135° gelb färben und bei 145–147° schmelzen. Schon bei 100° wird sie nach längerem Stehen (2 Std.) dunkelgrün; sie wurde daher für die Analyse nur im Vakuum getrocknet:

0.1404 g Sbst.: 0.4145 g CO_2 , 0.0789 g H_2O . — 0.1461 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 773 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 81.02, H 6.33, N 5.91.
Gef. » 80.52, » 6.25, » 6.32.

Ihr Jodhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$, HJ, das bisher durch zweistündiges Kochen von Bis-anhydro-bis-[phenacyl-amin], mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bereitet worden ist, wird viel schneller erhalten, wenn man statt des Phosphors Jodphosphonium anwendet und im übrigen genau so wie bei der oben angegebenen Darstellung des Jodhydrats $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HJ}$ aus $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ verfährt: Hieraus folgt, daß nicht die verlängerte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure den Grund für den Austritt des einen Stickstoffatoms aus dem Bis-anhydro-bis-[phenacyl-amin] abgibt.

wieder entstehende Braunfärbung durch Zusatz kleiner Mengen von Jodphosphonium weg, bis die dunklen Brocken in Lösung gegangen sind und eine Bräunung beim Kochen nicht mehr eintritt. Beim Erkalten scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit ein aus gelben, rhombischen, nahezu quadratischen Täfelchen resp. Prismen bestehendes Jodhydrat, $C_{18}H_{20}N_2$, 2HJ, ab, das sich mit Alkohol auswaschen läßt und bei 227° unter Rötung und starkem Schäumen schmilzt: Zur Reinigung löst man es in 40 Tln. kaltem Wasser und fällt es dann durch farblose Jodwasserstoffsäure aus:

0.1568 g Sbst.: 0.2394 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.1864 g Sbst.: 0.1693 g AgJ.

$C_{18}H_{20}N_2J_2$. Ber. C 41.54, H 4.23, J 48.84.

Gef. » 41.64, » 4.35, » 49.10.

Dasselbe Jodhydrat (10.5 g) kann auch direkt aus dem rohen, d. h. lediglich mit Alkohol gedeckten Anhydro-bis-[phenacyl-methylamin], $C_{18}H_{20}N_2O$ (7.6 g), durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium erhalten werden.

Zur Isolierung der Base wurden 3.5 g Jodhydrat in 140 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 3.5 g Kaliumbicarbonat versetzt, über Nacht in einem Kolben stehengelassen; dabei hatte sich die anfängliche Emulsion in teils klaren, teils krystallinischen Tropfen an der Gefäßwand festgesetzt; nach dem Waschen mit Wasser in 4 ccm warmem Alkohol gelöst, gab sie beim Erkalten 1.3 g farblose, glasglänzende Rhomboeder bezw. rhombische Prismen, die bei 121° sintern und bei $126-127^\circ$ unter Gasentwicklung schmelzen; sie zersetzen sich aber schon bei 100° nach längerer Zeit unter Dunkelfärbung und wurden daher für die Analyse im Vakuum getrocknet:

0.1500 g Sbst.: 0.4067 g CO_2 , 0.0881 g H_2O . — 0.1271 g Sbst.: 0.3433 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1552 g Sbst.: 12.2 ccm N (16° , 763 mm).

$C_{18}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 74.03, H 6.49, N 9.09.

Gef. » 73.94, 73.67, » 6.57, 6.49, » 9.19.

Es liegt also nicht die freie Base, das dihydrierte Bis-anhydro-bis-[phenacyl-methylamin], $C_{18}H_{20}N_2$, selber, sondern dessen Kohlensäureverbindung $C_{18}H_{20}N_2 + CO_2$ vor.

In der Tat entwickelte das Produkt beim Lösen in Säuren unter Aufschäumen Kohlensäure: so wurde mit verdünnter Jodwasserstoffsäure das obige Jodhydrat vom Schmp. 227° regeneriert.

Die salzsaure Lösung gibt, mit 30-prozentiger Überchlorsäure versetzt, ein Perchlorat, $C_{18}H_{20}N_2 \cdot 2HClO_4$, als farbloses, aus rechteckigen Plättchen bestehendes Krystallpulver, welches beim Erhitzen verpufft.

0.1224 g (bei 100° getr.) Sbst.: 0.0777 g AgCl.

$C_{18}H_{22}N_2Cl_2O_8$. Ber. Cl 15.24. Gef. Cl 15.70.

Das Pikrat fällt aus der heißen, alkoholischen Lösung der Kohlensäure-Verbindung und von Pikrinsäure in flachen, zu Drusen vereinten, spitzen Nadeln, beginnt bei 125° sich zu zersetzen und bei 132° unter Schwärzung aufzuschäumen.

Beim Destillieren der Kohlensäure-Verbindung unter 2—3 mm Druck gewinnt man eine beim Erkalten zähe, farblose, glasige Masse, in welcher noch unveränderte Substanz enthalten ist, die beim Übergießen des Destillats mit absolutem Äther als Krystallpulver hinterbleibt.

Für die Konstitution der Dihydrobase ergeben sich je nach der Stelle, an welcher die Aufnahme der beiden Wasserstoffatome erfolgt ist, unter Zugrundelegung der oben (S. 1341) angeführten Formel verschiedene Möglichkeiten.

Eine Entscheidung ließ sich aus Mangel an Material nicht herbeiführen.

II. Versuche mit Phenacyl-benzylamin, $C_7H_6.CO.CH_2.NH.C_7H_7$.

Eine Umsetzung des Natriumsalzes des oben (S. 1337) beschriebenen *p*-Toluolsulfonyl-phenacylamids mit Benzylchlorid zum *p*-Toluolsulfonyl-phenacyl-benzylamid, $C_7H_7.SO_2.N(C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$, ließ sich nicht bewerkstelligen, deshalb wurde folgender Weg zu dessen Gewinnung eingeschlagen.

Man bereitet sich zunächst das bekannte

p-Toluolsulfonyl-benzylamid, $C_7H_7.SO_2.NH.C_7H_7$,

indem man 10 g Benzylamin, 100 ccm *n*-Natron und 24 g *p*-Toluolsulfochlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade schüttelt und das Produkt (23.5 g) nach dem Waschen mit Wasser aus etwa 36 ccm Alkohol umkrystallisiert; es bildet gestreifte Platten vom Schmp. 116°.

Zur Überführung in

p-Toluolsulfonyl-phenacyl-benzylamid,
 $C_7H_7.SO_2.N(C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5 = C_{22}H_{21}O_2NS$,

werden 22 g *p*-Toluolsulfonyl-benzylamid mit 40.5 ccm 2.1-*n*. alkoholischem Kali gelöst, im Vakuum bei 100° völlig von Alkohol und Wasser befreit, mit 150 ccm Aceton durchgerührt und mit 16.8 g Brom-acetophenon 1 Stunde lang geschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Acetons reibt man die rotgelbe Krystallkruste mit Alkohol an, saugt das hellgelbe Produkt ab, wäscht es erst mit Alkohol, dann zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser: Ausbeute 18 g = 56 % der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln oder Blätter vom Schmp. 116—116.5°.

0.1437 g Sbst.: 0.0928 g BaSO₄. — 0.1747 g Sbst.: 6.0 ccm N (20.5°, 743 mm).

C₂₂H₂₁O₂SN. Ber. S 8.46, N 3.69.
Gef » 8.87, » 3.85.

Zur Hydrolyse wird diese Substanz (19 g) mit rauchender Salzsäure (76 ccm) im Schaukelbade 4 Stdn. lang auf 100° im Druckrohr erhitzt. Der Rohrinhalt stellt nach dem Erkalten einen Krystallbrei dar. Man saugt die Krystalle (C = 10 g) ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zu einem Sirup (R) ein.

C wird mit 150 ccm Wasser aufgekocht, dann erkalten gelassen und filtriert, wobei 2.3 g unverändertes Ausgangsmaterial auf dem Filter bleiben; das Filtrat gibt mit 50 ccm rauchender Salzsäure versetzt 5.6 g salzsaures Phenacyl-benzylamin, C₆H₅.CO.CH₂.NH C₇H₇, HCl, in farblosen Schuppen vom Schmp. 216°¹⁾. Verrührt man den Sirup R mit Wasser, so entsteht ein krystallinischer Brei, welcher nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus der 50- bis 60-fachen Menge siedenden Wassers flache Nadeln (4 g) vom Schmp. 206—207° liefert; sie sind das *p*-Toluolsulfonat des Phenacyl-benzylamins, C₆H₅.CO.CH₂.NH(C₇H₇), C₇H₇.SO₃H:

0.1497 g Sbst.: 0.0848 g BaSO₄.

C₂₃H₂₂NSO₄. Ber. S 8.08. Gef. S 7.78.

Das sehr schwerlösliche *p*-Toluolsulfonat geht durch Erhitzen mit 4 Tln. rauchender Salzsäure im Rohr bei 100° partiell in das Chlorhydrat über.

Die Gesamtausbeute an Phenacyl-benzylamin-Chlorhydrat und -Toluolsulfonat beträgt nach Abzug der unverändert gebliebenen Sulfonylverbindung etwa 70 % der Theorie.

Verhalten des freien Phenacyl-benzylamins.

Man verreibt 2.7 g des Chlorhydrats obiger Base mit 20 ccm Wasser und schüttelt nun mit 25 ccm *n*-Natron, wobei ein gelbes Öl entsteht, das schon nach 1 Stde. fester zu werden beginnt und nach 2-tägigem Stehen unter der Lauge völlig hart geworden ist (A = 2.25 g²⁾). Nach dem Trocknen auf Ton und dann mit Aceton im Mörser verrieben, hinterläßt es ein weißes, aus durchsichtigen, flachen Kryställchen bestehendes Pulver (1.8 g), welches sich von etwa 78° an gelb färbt

¹⁾ 0.1292 g Sbst.: 0.0692 g AgCl.

C₁₅H₁₆NOCl. Ber. Cl 13.58. Gef. Cl 13.24.

²⁾ Dasselbe Produkt entsteht aus dem *p*-Toluolsulfonat des Aminoketons, wenn man es bis zur Bildung einer Öl-Emulsion mit wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze 2—3 Tage lang stehen läßt.

und zwischen 83—86° zu einer rotgelben, zähen Flüssigkeit schmilzt. Im Vakuum getrocknet zeigte es die Formel $C_{15}H_{15}NO$.

0.1526 g Sbst.: 0.4465 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.1573 g Sbst.: 8.6 ccm N (14°, 762 mm).

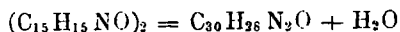
$C_{15}H_{15}NO$. Ber. C 80.00, H 6.67, N 6.22.

Gef. » 79.80, » 6.61, » 6.47.

Es hat also die Zusammensetzung des freien Phenacyl-benzylamins, $C_6H_5.CO.NH.C_7H_7$, stellt aber offenbar ein Umwandlungsprodukt (Polymeres?) vor, da es beim Erwärmen mit Salzsäure nicht wieder das ursprüngliche Chlorhydrat dieses Amins liefert.

Dagegen gelingt es, aus der obigen acetonischen Mutterlauge dieses Chlorhydrat (Schmp. 219—220°) zu regenerieren, wenn man sie verdampft, das verbliebene, rotgelbe Öl wieder in Aceton löst und mit Salzsäure versetzt, wobei das genannte Salz sich krystallinisch abscheidet. Ob in dem Öl das freie Aninoketon vorliegt oder in ihm das voraussichtlich durch Säure wieder aufspaltbare Kondensationsprodukt Diphenyl-dibenzyl-dihydro-pyrazin von Mason und Winder (l. c.) enthalten ist, ließ sich aus Materialmangel nicht entscheiden.

Das Produkt $C_{15}H_{15}NO$ vom Schmp. 83—86° verwandelt sich, wenn es bei 2—3 mm Druck auf 100° erhitzt wird, unter Schäumen in ein gelb-rotes Öl und erleidet dabei einen Gewichtsverlust, der der Gleichung:



entspricht. 0.6407 g Sbst. verloren 0.0278 g H_2O . Ber. 4.00. Gef. 4.34. Der Destillation im Vakuum unterworfen, gibt dieses Öl eine gelbe, dünne Flüssigkeit, die nur zum kleinsten Teil erstarrt und, mit Aceton und Salzsäure verrieben, das ursprüngliche Chlorhydrat vom Schmp. 219—220° liefert.

Noch auf einem anderen Wege kann man aus dem Rohprodukt (A) einen krystallisierten Körper erhalten: man löst es (1 g) in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf; die klare, braune Lösung scheidet beim Erkalten ein aus wohlausgebildeten, farblosen, rechteckigen oder rhombischen Tafeln bestehendes Sulfat ab, das durch mehrstündiges Verweilen auf Ton im Exsiccator abgesogen wird.

Die Krystalle lassen sich mit Essigäther ohne Veränderung auswaschen, wurden aber im Vakuum nicht konstant. Übergießt man sie mit Wasser, so entsteht eine orangerote, zähe Masse, die beim Verreiben mit viel Wasser eine gelbe Lösung liefert. Von Alkohol werden sie leicht mit rotgelber Farbe gelöst. Um die in dem Sulfat enthaltene Base zu isolieren, wurde es (2.7 g) in 12 ccm Alkohol und 60 ccm Wasser kalt gelöst, die rotgelbe Lösung mit Ammoniak oder Kalilauge versetzt,

wobei ein weißer, schlammiger Niederschlag ausfiel. Diesen saugt man ab und preßt ihn auf Ton, wobei er eine schwach gelbliche, bröckliche Masse ergibt, die man nicht über Nacht (selbst nicht im Vakuum) aufbewahren darf, da sie sonst braun und harzig wird. Man verreibt sie vielmehr sofort mit 10 ccm Aceton, saugt das dabei verbliebene gelbe Pulver (1 g) ab, löst es in etwa 110 ccm trockenem, siedendem Äther, filtriert und dampft die Lösung auf etwa 25 ccm ein, wonach sich kleine, citronengelbe, kurze Prismen abscheiden. Das nach dem Erkalten abfiltrierte Krystallpulver wird auf dem Wasserbade bald braun und schmierig und mußte daher für die Analyse im Vakuum getrocknet werden.

I. 0.1089 g Subst.: 0.3378 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — II. 0.1141 g Subst.: 0.3458 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — III. 0.1439 g Subst.: 12 ccm N (16°, 764 mm).
(C₁₀H₁₀N)_x. Ber. C 83.83, H 6.94, N 9.71.
Gef. » 83.87, 83.30, » 6.77, 6.48, » 9.81.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Base schon unterhalb 100° orange und schmilzt zwischen 110—112° unter Gasentwicklung zu einer orangeroten, unklaren, zähen Flüssigkeit.

Die Beziehung zwischen der Verbindung (C₁₀H₁₀N)_x und dem Aminoketon ließ sich aus Materialmangel nicht ermitteln.

Den HHrn. Dr. K. August Böttcher und Dr. André Bister bin ich für ihre geschickte und unermüdliche Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

198. D. Maron, Marie Kontórowitsch und Jean-Jacques Bloch: Über einige Monoacidyl-*o*-phenylendiamin-acetonitrile und deren Überführung in die entsprechenden Diacidyl- und Benzimidazol-Derivate. II.

(Eingegangen am 14. April 1914.)

Vor kurzem haben D. Maron und J.-J. Bloch¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Monoacidyl-Derivate der aromatischen *o*-Diamine geeignete Ausgangsmaterialien für mancherlei Synthesen sind, und daß sich daraus mit gleichen oder verschiedenen Säureresten diacidylierte *o*-Diamine, sowie die entsprechenden Benzimidazol-Abkömmlinge rationell gewinnen lassen, und zwar auch solche, welche durch die bis jetzt bekannt gewordenen Methoden nicht oder außerordentlich schwer erhältlich sind. Hier möchten wir dies mit einigen typischen

¹⁾ B. 47, 718 [1914].