

Von Kerschbaum<sup>1)</sup> beschriebenes Dihydro-pseudojonon siedet bei 141—143° unter 13 mm Druck und sein Semicarbazon schmilzt bei 95—96°. Die beiden Ketone zeigen also in ihrem Siedepunkte ziemlich große Differenzen, während sich ihre Semicarbazone im Schmelzpunkte kaum unterscheiden.



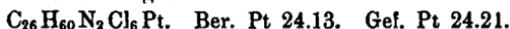
Zur näheren Charakterisierung wurde das Keton mit Hydroxylamin-hydrochlorid mit einem großen Überschuß von Kali einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhielt so ein Oxim als ein bei 159—160° unter 13 mm Druck siedendes, schwach gelbliches, dickes Öl, welches durch Kühlung nicht erstarrte. (Ausbeute 4.6 g Oxim von 6 g Keton.)

0.1742 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 750 mm).



Das Oxim wurde mit Natrium in absolutem Alkohol reduziert und so in eine Base übergeführt, welche bei 125—126° unter 14 mm Druck siedete und an der Luft sehr schnell Kohlensäure anzog. Ihr Platinsalz,  $[CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{21}]_2 H_2PtCl_6$ , löst sich leicht in Alkohol und schwer in Wasser, zersetzt sich über 100° langsam und wird über 200° stark dunkel, ohne vorher zu schmelzen.

0.1227 g Sbst.: 0.0297 g Pt.



### 349. N. Ishizaka: Über die Kondensation von Benzaldehyd und Isoamylamin.

(Eingegangen am 18. Juli 1914.)

Die bekannte Reaktion von Leuckart, durch Erhitzen von Ketonen und Aldehyden mit Ameisensäurem Ammoniak zur zugehörigen Base zu gelangen, wurde durch Wallach<sup>2)</sup> völlig aufgeklärt und das Anwendungsgebiet dieser Reaktion durch Ausführung bei Gegenwart freier Säure sehr erweitert. Hier wurde ein spezieller Fall dieser Reaktion untersucht.

15 g Isoamylamin wurden mit 15 g Benzaldehyd und 40 ccm freier Ameisensäure am Rückflußkühler 6—7 Stunden im Ölbad zu lebhaftem Sieden erhitzt (Badtemperatur 150—160°). Nach dem Erkalten wurde unverbrauchter Aldehyd durch Wasserdampf entfernt, der Rückstand mit Alkali übersättigt, nochmals durch Wasserdampf von noch unverändertem Amylamin befreit und der Rückstand fraktioniert.

<sup>1)</sup> B. 46, 1735 [1913].

<sup>2)</sup> A. 343, 54.

Beim Fraktionieren im Vakuum ging unter 15 mm Druck ein Teil der Substanz zwischen 120—175° und ein anderer Teil darüber bis 200° über. Der erste Anteil bestand wesentlich aus sekundärer Base, die nach dem Reinigen über das leicht schön krystallisierbare Chlorhydrat bei etwa 240° siedete (Ausbeute 9.5 g).

Analyse des Chlorhydrats: 0.1317 g Sbst.: 0.0886 g AgCl.

$C_{12}H_{20}NCl$ . Ber. Cl 16.61. Gef. Cl 16.64.

Es liegt also das von Zaunschirm<sup>1)</sup> und Einhorn<sup>2)</sup> in ganz anderer Weise schon dargestellte Isoamyl-benzylamin,  $C_6H_5.CH_2 > NH$ , vor.

Um in dem zweiten hochsiedenden Anteil, welcher wesentlich als tertiäre Base mit etwas beigemengter sekundärer Base zu denken ist, beide Basen scharf von einander zu trennen, ist das Verfahren ziemlich umständlich. Man kann die sekundäre Base nicht nach der üblichen Methode durch Verwandlung in den Nitrosokörper von der tertiären trennen, weil die letztere von Mineralsäuren ziemlich wenig aufgenommen wird. Ebenso wenig war es durchführbar, durch Fällung mit Ferrocyanium die tertiäre Base von der sekundären zu befreien, weil mit dem Salz der tertiären gleichzeitig Salz der sekundären ausfiel. Ich konnte erst durch Kombination beider Methoden zu einer tertiären Base gelangen.

Die Base wurde in Essigsäure (70 %) gelöst und eine konzentrierte Lösung von salpetrigsaurem Natrium zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdampfen ein Öl, welches aus einem Gemisch von tertiärer Base und Nitrosokörper bestand. Es wurde mit überschüssiger Salzsäure angesäuert, in wenig Alkohol gelöst und schließlich in verdünnte, alkoholhaltige Ferrocyaniumlösung gegossen. Nun wurde das in schönen, krystallinischen Schüppchen abgeschiedene Ferrocyanid abfiltriert und einmal mit Alkohol, dann mehrmals mit Äther gewaschen, um den Nitrosokörper vollkommen zu entfernen. Die aus diesem Ferrocyanid mit Alkali regenerierte Base ging bei 190—195° im Vakuum über (Ausbeute 7 g). Bei nochmaligem Fraktionieren bildete sie eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 192—194° unter 19 mm Druck, welche sich durch Analyse als Isoamyl-dibenzylamin,  $(C_6H_5.CH_2)_2N.C_5H_{11}$ , erwies.

0.2098 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{19}H_{25}N$ . Ber. N 5.28. Gef. N 5.42.

Das Chlorhydrat konnte ich nicht auf einen scharfen Schmelzpunkt (150—155°) bringen. Dies kommt vielleicht davon, daß es bei seiner ge-

<sup>1)</sup> A. 245, 284.

<sup>2)</sup> A. 310, 221.

ringen Fähigkeit zu krystallisieren unvermeidlich kleine Verunreinigungen einschließt. Spuren von Wasser verhindern seine Krystallisation. Trotzdem erwies es sich als analysenrein.

0.1720 g Sbst.: 0.0822 g AgCl.

$C_{19}H_{26}NCl$ . Ber. Cl 11.68. Gef. Cl 11.82.

Zur Gewinnung der tertiären Base in guter Ausbeute wurden 10 g Amylamin mit überschüssigem Benzylaldehyd (30 g) und 35 ccm Ameisensäure im Paraffinbade 16 Stunden auf 170—180° erhitzt und von unverbrauchtem Aldehyd mit Wasserdampf befreit. Der Rückstand wurde alkalisch ausgeäthert und der Auszug im Vakuum destilliert; dabei ging die Hauptmenge der Substanz unter 15 mm Druck zwischen 170—200° über.

Das Produkt enthielt wieder noch ziemlich viel sekundäre Base. Erst nach dem oben angegebenen Verfahren konnte ich zur reinen tertiären Base mit 24 g Ausbeute gelangen.

Methyl-*i*-amyl-dibenzyl-ammoniumjodid,  $(C_7H_7)_2(CH_3)(C_5H_{11})NI$ .

22 g *i*-Amyl-dibenzylamin wurden mit 12 g Jodmethyl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das dick-ölige Reaktionsgemisch erstarrte sehr schwer nach wochenlangem Stehen; bei späterer Darstellung wurde es geimpft und erstarrte dann sofort in schönen, weißen Nadelchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther bei 154—155° schmolzen (Ausbeute 23 g).

0.1315 g Sbst.: 0.2818 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ . — 0.1536 g Sbst.: 0.0871 g AgI.

$C_{20}H_{28}NI$ . Ber. C 58.65, H 6.89, I 31.02.

Gef. » 58.44. » 6.98, » 30.65.

Das aus dem Ammoniumjodid durch feuchtes Silberoxyd hergestellte quaternäre Ammoniumhydroxyd wurde durch Erhitzen zersetzt. Die abgespaltene tertiäre Base bestand, neben ganz geringen Mengen Methyl-amyl-benzylamin, vorwiegend aus *i*-Amyl-dibenzylamin, das bei 193—195° unter 20 mm Druck übergang.

0.1033 g Sbst.: 5.0 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{19}H_{25}N$ . Ber. N 5.28. Gef. N 5.48.

Das als Nebenprodukt entstandene Methyl-*i*-amyl-benzylamin,  $(CH_3)(C_5H_{11})(C_7H_7)N$ , siedet bei 107—109° unter 12 mm Druck.

0.1364 g Sbst.: 85 ccm N (15.5°, 741 mm).

$C_{13}H_{21}N$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.05.

Die Base lieferte ein ziemlich wasserlösliches, schön krystallisierbares Chlorhydrat, welches bei 198—199° schmolz.

0.1404 g Sbst.: 0.0863 g AgCl.

$C_{18}H_{23}NCl$ . Ber. Cl 15.58. Gef. Cl 15.21.

Diese Zersetzung verlief also der von v. Braun <sup>1)</sup> aufgestellten Regel widersprechend, vielmehr schließt sich meine Beobachtung der von Marquart <sup>2)</sup> an, daß bei Aufspaltung von Methyl-tribenzyl-ammoniumhydroxyd ausschließlich Tribenzylamin entstand. Dazu muß aber erwähnt werden, daß Komatsu <sup>3)</sup> gefunden hat, daß bei quaternären Ammoniumhydroxyden, die neben rein aliphatischen Substituenten mit weniger als sieben Kohlenstoffatomen gleichzeitig die Benzyl- und Phenyl-Gruppe enthalten, nicht die rein aliphatische Gruppe, sondern ausnahmslos die Benzylgruppe abgespalten wird.

Dinitro-dibenzyl-*i*-amylamin,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ .

10 g Dibenzyl-*i*-amylamin wurden in ein Gemisch von 40 ccm rauchender Salpetersäure und 30 ccm Schwefelsäure unter Umschütteln eingetragen und dabei für gute Kühlung durch Eis gesorgt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Stunden in Eiswasser stehen gelassen und dann unter gutem Umrühren in Eiswasser gegossen. Es wurde mit überschüssigem Alkali versetzt. Die gefällte Base wurde ausgeäthert und der größte Teil dieses Nitroamins für weitere Versuche benutzt, ohne ihn weiter zu reinigen. Aus einem kleinen Teil der ätherischen Lösung der Base, der mit festem Kali getrocknet war, wurde durch Einleiten von trockner Salzsäure das Chlorhydrat als dickes Öl erhalten, das jedoch nach längerer Zeit vollkommen zu einem krystallinischen Pulver erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther schmilzt es bei 186—187° bei raschem Erhitzen. Es löst sich äußerst schwer in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

0.1234 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 747 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. N 10.67. Gef. N 10.56.

Diamino-dibenzyl-*i*-amylamin,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ .

Der Nitrokörper wurde in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Eisessig gelöst und in üblicher Weise mit granuliertem Zinn reduziert. Das entstandene Chlorhydrat der Base wurde als ein äußerst leicht in Wasser lösliches und sehr hygroskopisches amorphes Pulver erhalten. Sein in Wasser und Alkohol kaum lösliches, gelbbräunliches Platinsalz ließ sich nicht ganz analysenrein darstellen. Der Acetylkörper wurde aus dem Hydrochlorid in üblicher Weise mit Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Natriumacetat hergestellt.

<sup>1)</sup> A. 382, 5.      <sup>2)</sup> B. 19, 1028 [1886].

<sup>3)</sup> Memoirs of the College of Science Kyoto, Imperial University 3, 371—426 [1912]; zitiert nach C. 1913, I, 797.

Das schöne, hellgelbe Platinsalz,  $\{(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\}_3\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bei etwa  $150^\circ$  fängt es an, sich zu einer trüben, rötlichen Flüssigkeit zu zersetzen.

0.1175 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $22^\circ$ , 750 mm). — 0.1430 g Sbst.: 0.0236 g Pt.  
 $\text{C}_{66}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{N}_6\text{PtCl}_6$ . Ber. N 7.17, Pt 16.65.  
 Gef. » 7.00, » 16.51.

### 350. N. Ishizaka:

#### Über Reaktionen des Dimethyl-phenacetoxims.

(Eingegangen am 18. Juli 1914.)

Genau nach der von Claus<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift wurde das *m*-Xylol mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in das 1.3-Dimethyl-4-acetophenon verwandelt (Ausbeute 40 g aus 50 g Xylol). Dies Keton wurde zu weiteren Versuchen gebraucht.

Dimethyl-phenacetoxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ .

Aus 30 g des Ketons ließ sich durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Mischung von 25 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 55 g Kali ein Oxim als dickes Öl gewinnen, welches den Siedepunkt von  $153\text{--}155^\circ$  bei 15 mm Druck zeigte (Ausbeute 38 g). Es erstarrte zu Krystallen, die aus Petroläther in schönen Nadelchen von Schmp.  $63\text{--}64^\circ$  anschießen.

0.1526 g Sbst.: 11.8 ccm N ( $21^\circ$ , 756 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Ber. N 8.59. Gef. N 8.71.

Durch Reduktion von 10 g Oxim in etwa 120 ccm absolutem Alkohol mit Natrium entstanden 9.7 g Dimethyl- $\alpha$ -phenäthylamin,  $(\text{CH}_3)_2^{1,3}\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3]^4$ , also in quantitativer Ausbeute. Zur Reduktion wurden etwa 8 g Natrium verbraucht. Die neue Base siedet bei  $110\text{--}112^\circ$  unter 15 mm Druck und zieht aus der Luft sehr schnell Kohlensäure an. Ihre ätherische Lösung liefert beim Einleiten von trockener Salzsäure das schön krystallinische, in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat vom Schmp.  $162\text{--}163^\circ$ , das zur Analyse kam.

0.2118 g Sbst.: 0.1618 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NCl}$ . Ber. Cl 19.11. Gef. Cl 18.90.

<sup>1)</sup> B. 18, 1856 [1885]; 19, 230 [1886].