

angesäuertem. Reaktion stark sauer, Otto-Probe positiv. Sie sintern und schäumen gegen 150° auf, sind klar flüssig gegen 200°.

Verlust bei 95°, 15 mm: 4.1—7.1 %.

$C_{19}H_{22}O_4N_2, HClO_4$  (442.5). Ber. C 51.52, H 5.20.

Gef. „ 51.36, „ 5.23.

$[\alpha]_D^{15} = +0.18^\circ \times 200/2.07 \times 1 = +17.5^\circ$ .

Das freie Hydrat kam beim Eindunsten mit 1 Mol. NaOH nicht zur Abscheidung.

Perhydrierungen: 0.235 g Perchlorat vom dihydrierten Hydrat II nahmen in 10 ccm Wasser und 3 ccm *n*-HCl mit 50 mg Pt bei 20° in 1.5 Stdn. ziemlich genau 6 H-Atome auf, weiter beim Erhitzen nur unbedeutend. Man dunstete im Exsiccator ein. Die Otto-Reaktion blieb nun aus; aber das Produkt krystallisierte weder als Chlorhydrat, noch als Perchlorat, noch als freies Hydrat.

$\frac{1}{2}$  MM. Perchlorat des Hydrat-II-methylesters nahm in 20 ccm Wasser mit 60 mg Platinoxid in 10' 2 H-Atome auf, dann in 5 Stdn. bei 20° weitere 6 H. Das im Exsiccator eingedunstete Filtrat hinterließ ein amorphes Salz ohne Otto-Reaktion. Bei 95°, 15 mm getrocknet, erwies es sich als Ester:

$C_{20}H_{30}O_4N_2, HClO_4$  (452.5). Ber.  $(OCH_3)_1$  6.7. Gef.  $OCH_3$  5.9.

$[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$ .

### 23. C. Mannich und S. M. Abdullah: Über die aus Acetophenon, Formaldehyd und Ammoniumchlorid entstehenden Basen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

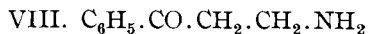
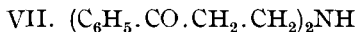
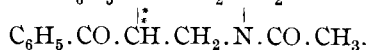
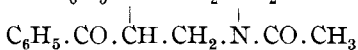
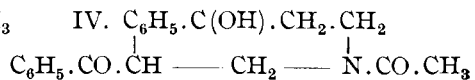
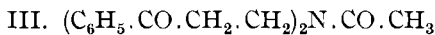
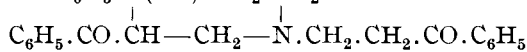
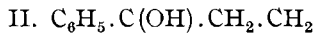
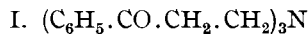
(Eingegangen am 10. Dezember 1934.)

Die zwischen Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Acetophenon verlaufende Reaktion ist bereits von H. Schäfer und B. Tollens<sup>1)</sup> untersucht worden. Sie haben festgestellt, daß durch Kondensation von 3 Mol. Acetophenon, 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Ammoniumchlorid das salzsaure Salz einer Base entsteht, der sie die Strukturformel I zugeschrieben haben; diese Formulierung ist wahrscheinlich unrichtig, die Struktur der Base dürfte vielmehr der Formel II entsprechen.

Eine erneute Untersuchung der Reaktion hat ergeben, daß die Verhältnisse komplizierter liegen. Es entsteht neben der von Schäfer und Tollens beschriebenen Base (Schmp. 147°, Schmp. des Hydrochlorids 199—200°) eine zweite isomere (Schmp. 67°, Schmp. des Hydrochlorids 145°), die instabil ist und sich beim Aufkochen ihrer alkohol. Lösung in die Base von Schäfer und Tollens umlagert; eine Rückverwandlung der letzteren in die instabile Form ist nicht gelungen. Um Dimorphie handelt es sich nicht. Zwar geben beide Basen dasselbe Jodmethylat, aber die Salze (Hydrochlorid, Pikrat, Chloroplatinat, Chloroaurat) sind verschieden, auch erhält man bei schonender Behandlung mit Essigsäure-anhydrid aus jeder der Basen ein besonderes Derivat. Da die von Schäfer und Tollens gegebene

<sup>1)</sup> B. **39**, 2181 [1906].

Formel (I) die Möglichkeit einer Stereoisomerie nicht erkennen läßt (von einer Keto-Enol-Isomerie kann man wohl absehen), so bedarf man einer zweiten Strukturformel. Am nächsten liegt die Annahme, daß die Tri-keto-Base I durch eine innere Kondensation in ein isomeres Piperidin-Derivat (II) überzugehen vermag. In der Formel des letzteren finden sich zwei asymmetrische Kohlenstoffatome; es ist daher mit der Existenz von zwei stereoisomeren Racemformen zu rechnen. Es wäre daher wohl möglich, daß beide hier in Frage stehenden Basen cyclisch und nach II zu formulieren sind<sup>2)</sup>. Der leichte Übergang der neugefundenen instabilen in die bekannte stabile Base ließe sich dann so erklären, daß die instabile unter Ringöffnung intermediär in die acyclische Tri-keto-Form I übergeht und daß diese sich wieder, und zwar nun zur stabilen Form, cyclisiert. Indessen möchten wir — wenn auch mit einigem Vorbehalt — uns dahin aussprechen, daß nur die Base von Schäfer und Tollens cyclisch und gemäß II zu formulieren ist, während der neu gefundenen instabilen Base die Formel I zukommt. Demgemäß soll im folgenden von den isomeren Basen die neugefundene als Base I, die bereits bekannte als Base II bezeichnet werden. Man darf dann die nicht unwahrscheinliche Annahme machen, daß bei der Reaktion als erstes Produkt die Tri-keto-Base I entsteht, die sich leicht zu II stabilisiert.



Bei Versuchen, die Bindungsart der Sauerstoffatome in den isomeren Basen durch Oxim- oder Semicarbazon-Bildung zu klären, haben sich brauchbare Resultate nicht ergeben. Man erhielt kaum zu trennende Gemische. Von den in Frage stehenden Formeln enthält die eine (II) ein tertiär gebundenes, alkohol. Hydroxyl. Es ist demgemäß versucht worden, die Hydroxylgruppe mit Phenylisocyanat, mit Benzoylchlorid und mit Essigsäure-anhydrid nachzuweisen. Phenylisocyanat reagiert mit keiner der beiden Basen. Benzoylchlorid führt die instabile Base in die höher schmelzende stabile über. Eine Benzoylierung der letzteren gelingt nicht. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid bei erhöhter Temperatur zerfällt das Molekül, und man erhält Tribenzamid; auf die besonders leichte Abtrennbarkeit der Radikale vom Stickstoff (als Phenyl-vinyl-keton) wird noch einzugehen sein.

<sup>2)</sup> In einem ähnlichen Falle, bei der Kondensation von Aceton, Formaldehyd und salzsaurem Methylamin, haben Mannich u. Ball, Arch. Pharmaz. 264, 65 [1926], zwei derartige stereoisomere Piperidin-Derivate aufgefunden.

Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die beiden Basen lassen sich wohlcharakterisierte Substanzen erhalten. Bei kurzer und vorsichtiger Einwirkung liefert jede Base ein besonderes Derivat, bei energischerer Acetylierung erhält man aus beiden dasselbe, und zwar lediglich das der instabilen (I) entsprechende. Beide Acetylverbindungen sind in Säure unlöslich, woraus sich ergibt, daß eine Acetylgruppe an den Stickstoff getreten ist unter Eliminierung von Phenyl-vinyl-keton. Letzteres wurde als  $\beta$ -Chlor-propiofenon nachgewiesen. Demgemäß kommen den Acetylprodukten die Formeln III und IV zu, und zwar erhält man III aus der Base I, IV aus der Base II. Beachtenswert ist, daß hier die acyclische Form III die stabile ist. Eine Unsicherheit über die Struktur besteht nicht; denn in der Verbindung III lassen sich 2 Ketogruppen durch die Bildung eines Di-oxims und Di-semicarbazons nachweisen. Bei der Acetylverbindung IV haben Versuche, die Hydroxylgruppe zu acylieren, keinen Erfolg gebracht, da Umlagerung in die Verbindung III eintrat. Phenylisocyanat blieb ohne Einwirkung. Erst die Anwendung von Thionylchlorid führte zu einem brauchbaren Ergebnis. Während die Verbindung III durch Thionylchlorid nicht verändert wird, führt das gleiche Reagens die Verbindung IV in eine kristallisierbare, chlor-haltige Substanz V über, welche mit alkohol. Kalilauge leicht Chlorwasserstoff abgibt unter Bildung einer ungesättigten Base; die Stelle der doppelten Bindung ist unsicher. Die ungesättigte Base nimmt bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol. Wasserstoff auf. Die dabei entstehende Verbindung VI ist anscheinend nicht einheitlich. Ein großer Teil des Hydrierungsproduktes ist in schön kristallisierter Form leicht zu erhalten; in dem nicht kristallisierenden Rest ist vielleicht eine stereoisomere Substanz vorhanden, denn bei der Hydrierung werden 2 Kohlenstoffatome asymmetrisch, so daß das Auftreten von zwei stereoisomeren Racemformen möglich ist.

Bereits Schäfer und Tollens haben festgestellt, daß das salzsaure Salz der von ihnen gefundenen Base bei der Destillation mit Wasserdampf Phenyl-vinyl-keton abspaltet. Wir können hinzufügen, daß das salzsaure Salz der isomeren Base sich ebenso verhält. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß man aus den Destillations-Rückständen in befriedigender Ausbeute das salzsaure Salz einer sekundären Base der Formel VII erhalten kann. Allerdings ist sie nur in Form ihrer Salze haltbar. Die freie Base erleidet alsbald eine Disproportionierung in Ammoniak und die tertiäre Base I im Sinn folgender Gleichung:  $3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH} = 2(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3\text{N} + \text{NH}_3$ . Die Tendenz zur Bildung der tertiären Base ist so groß, daß die sekundäre Base VII schon bei 15–20° Phenyl-vinyl-keton addiert und dadurch die tertiäre Base I liefert. Der sekundäre Charakter des Stickstoffs in VII läßt sich durch Darstellung einer *N*-Acetyl- und *N*-Benzoyl-Verbindung, eines Nitrosamins, sowie eines Harnstoff-Derivates (mit Kaliumcyanat) dartun; diese Derivate sind beständig. Die *N*-Acetyl-Verbindung ist identisch mit der bereits erwähnten Substanz der Formel III.

Auch das salzsaure Salz der sekundären Base VII unterliegt bei der Destillation mit Wasserdampf — am besten überhitztem — in verdünnter Lösung allmählich einer Spaltung unter Fortgang von Phenyl-vinyl-keton. Dabei entsteht das salzsaure Salz einer primären Base der Struktur VIII. Die Abtrennung von unzersetztem Salz der Base VII

durch fraktionierte Krystallisation hat allerdings einige Mühe verursacht. Das salzsaure Salz der primären Base ist haltbar. Die freie Base unterliegt wieder einer Disproportionierung, die zu Ammoniak und der tertiären Base I führt im Sinne folgender Gleichung:  $3C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N + 2NH_3$ .

### Beschreibung der Versuche <sup>3)</sup>.

#### Tris-[ $\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin (I).

50 g Acetophenon werden mit 75 ccm 33-proz. Formaldehyd-Lösung und 16 g Ammoniumchlorid unter häufigem Umschütteln etwa 1 Stde. unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Aus der dann nahezu homogenen, gelben Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen das salzsaure Salz der Base als farblose Krystallmasse ab. Ausbeute 15—20 g. Aus dem Filtrat erhält man bei längerem Aufbewahren eine zweite Fraktion, aus der sich durch Extraktion mit Chloroform und mehrfaches Umkrystallisieren das weiter unten beschriebene salzsaure Salz der isomeren Base II vom Schmp. 199—200° isolieren läßt.

Das salzsaure Salz der Base I krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und nach dem Trocknen (bei 75° im Vakuum) bei 145° schmelzen.

0.1003 g Sbst.: 0.2652 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — 0.1191 g Sbst.: 0.3151 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.1250 g Sbst.: 0.0403 g AgCl.

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, HCl (449.68). Ber. C 72.05, H 6.28, Cl 7.89.  
Gef. „ 72.11, 72.13, „ 6.61, 6.53, „ 8.0.

Aus der Lösung des Salzes (Schmp. 145°) in verd. Alkohol fällt Soda-Lösung die bald krystallin erstarrende Base aus, die (aus wenig Essigester) bei 67° schmilzt.

0.1074 g Sbst.: 0.3094 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Sbst.: 3.6 ccm N (18°, 771 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 78.40, H 6.59, N 3.39.  
Gef. „ 78.57, „ 6.77, „ 3.41.

Sie löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. Mit trockenem Chlorwasserstoff liefert sie in Chloroform-Lösung das Salz vom Schmp. 145° zurück. Erhitzt man die alkohol. Lösung der Base zum Sieden, so krystallisiert beim Abkühlen die isomere Base II vom Schmp. 150° aus.

Das Pikrat scheidet sich aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester in Prismen vom Schmp. 140—142° ab. Das Chloroplatinat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Das Chloroaurat bildet gelbe Prismen vom Schmp. 168°. Das Jodmethylat krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 147—148°.

0.1465 g Sbst. verbrauchten 5.25 ccm  $n_{20}^D$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 22.82. Gef. J 22.70.

Wird das salzsaure Salz mit überschüssigem Benzoylchlorid 2 Stdn. auf 75—80° erwärmt, so wandelt es sich quantitativ in das salzsaure Salz der isomeren Base II vom Schmp. 199—200° um.

<sup>3)</sup> Ausführlicher in der Dissertation von S. M. Abdullah, Berlin 1932.

4-Oxy-4-phenyl-5-benzoyl-1- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-piperidin (II).

Die Isolierung des salzsauren Salzes dieser Base durch Extraktion der bei der Kondensation von Acetophenon, Ammoniumchlorid und Formaldehyd erhaltenen zweiten Krystallisation mit Chloroform bereitet zu große Schwierigkeiten, als daß sich diese Methode für die Darstellung größerer Mengen empfiehlt. Die Base wurde deshalb durch kurzes Aufkochen der alkohol. Lösung der isomeren Base I dargestellt. Sie bildet farblose Nadeln vom Schmp. 150<sup>0</sup>), die sich sehr schwer in Äther, leicht in Chloroform lösen.

0.1206 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1794 g Sbst.: 5.2 ccm N (17<sup>0</sup>, 767 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 78.40, H 6.59, N 3.39.

Gef. „ 78.18, „ 6.65, „ 3.44.

Das salzsaure Salz bildet (aus Alkohol) farblose Krystalle vom Schmp. 199—200<sup>0</sup>, übereinstimmend mit den Angaben von Schäfer und Tollens.

0.1172 g Sbst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst.: 0.0385 g AgCl.

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N, HCl. Ber. C 72.05, H 6.28, Cl 7.89.

Gef. „ 71.90, „ 6.68, „ 7.94.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus Alkohol mit dem Schmp. 207—208<sup>0</sup>, übereinstimmend mit den Angaben von Schäfer und Tollens. Das sehr schwer lösliche Pikrat bildet gelbe Rhomben vom Schmp. 154<sup>0</sup>. Das Jodmethylat ist identisch mit dem aus der Base I erhaltenen. Welcher Struktur es entspricht, kann demnach nicht gesagt werden.

Erwärmt man eine Lösung von 1 g Base in 6 ccm Pyridin mit 0.4 ccm Benzoylchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbade, so fällt beim Eingießen in Wasser unverändertes Ausgangsmaterial aus. Werden 1.25 g des salzsauren Salzes mit 5 ccm Benzoylchlorid bis zum Einsetzen der Chlorwasserstoff-Entwicklung (155—160<sup>0</sup>) erhitzt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten, so ist nach dieser Zeit das Reaktionsgemisch vollständig äther-löslich geworden. Durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge wird die ätherische Lösung von Benzoylchlorid befreit. Aus dem beim Verdunsten hinterbleibenden Rückstand krystallisiert nach einigen Tagen Tribenzamid (Schmp. 208<sup>0</sup>) aus.

N-Acetyl-bis- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin (III).

2 g Base I werden mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die durch Zusatz von 30 ccm Wasser erhaltene, etwas schmierige Fällung wird mit Äther verrieben. Die dabei ungelöst bleibende Acetylverbindung (1.3 g) krystallisiert aus Essigester in feinen Nadeln vom Schmp. 110<sup>0</sup>.

0.1038 g Sbst.: 0.2832 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O. — 0.1139 g Sbst.: 4.5 ccm N (22<sup>0</sup>, 770 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 74.26, H 6.55, N 4.34.

Gef. „ 74.41, „ 6.81, „ 4.64.

Mit dem Wasch-äther wird die essigsäure Lösung ausgeschüttelt; beim Verdunsten dieser zuvor entsäuerten Äther-Lösung hinterbleibt ein öliger, nach Phenyl-vinyl-keton riechender Rückstand, aus dem sich beim Stehen farblose Blättchen ausscheiden, die (aus Ligroin) bei 55—57<sup>0</sup> schmelzen. Den Analysendaten nach (Gef. C 68.98, H 6.32; ber. C 68.72, H 6.30) liegt in dieser Substanz die vermutlich durch Acetolyse entstandene Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub> vor.

4) Schäfer u. Tollens, B. **39**, 2182 [1906], fanden für ihr Produkt den Schmp. 147<sup>0</sup>.

Das Di-oxim krystallisiert aus 50-proz. Dioxan in prismatischen Nadeln vom Schmp. 210°.

0.1608 g Sbst.: 16.05 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{20}H_{23}O_3N_3$ . Ber. N 11.90. Gef. N 12.00.

Di-semicarbazon: Farblose Blättchen aus Alkohol, Schmp. 210—212°.

0.1310 g Sbst.: 25.0 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{22}H_{27}O_3N_7$ . Ber. N 22.42. Gef. N 22.51.

Das Bis-*p*-nitrophenyl-hydrazon schmilzt bei 207—208°.

#### 1-Acetyl-4-oxy-4-phenyl-5-benzoyl-piperidin (IV).

2 g Base II werden mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid 2—3 Min. auf siedendem Wasserbade erhitzt, wobei sie in Lösung gehen. Der Ansatz wird ebenso aufgearbeitet, wie es bei voranstehender Acetylverbindung beschrieben ist. Die in Äther unlösliche Acetylverbindung krystallisiert aus Essigester in farblosen Prismen vom Schmp. 160°.

4.504 mg Sbst.: 12.205 mg CO<sub>2</sub>, 2.590 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 3.8 ccm N (22°, 770 mm).

$C_{20}H_{21}O_3N$ . Ber. C 74.26, H 6.55, N 4.34.

Gef. „ 74.19, „ 6.46, „ 4.39.

In der ätherischen Lösung lassen sich auch hier Phenyl-vinyl-ke-ton und die Substanz vom Schmp. 55—57° nachweisen. Wird das Erhitzen des Ansatzes länger fortgesetzt, so findet allmählich Umwandlung in die Acetylverbindung III vom Schmp. 110° statt, die sich nur durch mühsame fraktionierte Krystallisation von der isomeren Verbindung trennen läßt. Schon nach 15 Min. ist die Umwandlung beträchtlich, aber nach 4 Stdn. noch nicht beendet.

Mit Semicarbazid und *p*-Nitrophenyl-hydrazin gibt die Acetylverbindung keine funktionellen Derivate. Bei einem Versuch, Umsetzung mit Hydroxylamin zu erzielen, entstand das Di-oxim der isomeren Verbindung III.

#### 1-Acetyl-4-chlor-4-phenyl-5-benzoyl-piperidin (V).

3.23 g der Acetylverbindung IV werden unter Kühlung mit 5 ccm Thionylchlorid übergossen, wobei sie unter leichter Erwärmung in Lösung gehn. Die Mischung wird zuerst 2 Stdn. bei 0°, dann noch einige Zeit bei 15—20° aufbewahrt, schließlich auf Eis gegossen. Das schmierig ausgefallene Reaktionsprodukt wird nach Zugabe von etwas verd. Natronlauge mit Äther digeriert, wobei es pulverig zerfällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine Nadeln, die bei 165° schmelzen.

4.620 mg Sbst.: 11.960 mg CO<sub>2</sub>, 2.450 mg H<sub>2</sub>O. — 3.065 mg Sbst.: 0.112 ccm N (22°, 764 mm). — 2.962 mg Sbst.: 0.313 mg Cl.

$C_{20}H_{20}O_2NCl$ . Ber. C 70.25, H 5.90, N 4.10, Cl 10.38.

Gef. „ 70.60, „ 5.93, „ 4.25, „ 10.57.

#### 1-Acetyl-4-phenyl-5-benzoyl-tetrahydro-pyridin.

Fügt man zu der Lösung der Chlorverbindung V in wenig heißem Alkohol etwas überschüssige wäßrige Natronlauge, so krystallisiert beim Erkalten die Tetrahydro-pyridin-Verbindung aus: Nadeln aus Alkohol Schmp. 143°. Ausbeute 60—70% d. Th.

5.069 mg Sbst.: 14.585 mg CO<sub>2</sub>, 2.810 mg H<sub>2</sub>O. — 2.962 mg Sbst.: 0.118 ccm N (22.5°, 772 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.65, H 6.28, N 4.59.  
Gef. „ 78.47, „ 6.22, „ 4.67.

### 1-Acetyl-4-phenyl-5-benzoyl-piperidin (VI).

Eine Lösung von 1.52 g des Tetrahydro-pyridin-Derivates in 150 ccm Alkohol wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Palladium-Kohle (3 ccm einer 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung) geschüttelt. Nach 1½ Stde. ist die 1 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Der beim Eindampfen der filtrierten Lösung hinterbleibende Rückstand wird mehrfach aus Alkohol umgelöst. Die in einer Ausbeute von 40% erhaltenen Krystalle schmelzen bei 168°. Mit Hydroxylamin wurde auch bei längerem Kochen kein Oxim gebildet.

4.709 mg Sbst.: 13.500 mg CO<sub>2</sub>, 2.890 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.13, H 6.89.  
Gef. „ 78.18, „ 6.87.

### Salzsaures Salz des Bis-[β-benzoyl-äthyl]-amins (VII).

Destilliert man die salzsauren Salze der Basen I oder II mit Wasserdampf, so geht Phenyl-vinyl-keton über in einer Ausbeute von 30% vom Ausgangsmaterial. Sobald das Destillat nicht mehr milchig getrübt ist, wird der Rückstand im Kolben heiß filtriert. Das beim Erkalten sich auscheidende salzsaure Salz schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 175°.

0.1136 g Sbst.: 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O. — 0.1275 g Sbst.: 4.7 ccm N (26°, 758 mm). — 0.1412 g Sbst.: 0.0631 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N.HCl. Ber. C 68.00, H 6.35, N 4.41, Cl 11.16.  
Gef. „ 67.94, „ 6.55, „ 4.22, „ 11.07.

Das Chloroplatinat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194—195°. Das Chloroaurat (aus Alkohol) schmilzt bei 120°.

Disproportionierung der freien Base: Die in der Kälte mit Lauge frisch gefällte Base liefert bei raschem Arbeiten das salzsaure Salz vom Schmp. 175° zurück. Bei längerem Stehen verändert sich die freie Base: 3.2 g salzsaures Salz werden bei 15—20° in 50-proz. Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Es scheidet sich ein dickes Öl aus, das sich in 6—7 Tagen in eine Krystallmasse verwandelt. Ausbeute 2.5 g. Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol. Nach dem Aufkochen krystallisiert aus der Lösung die tertiäre Base II. Der anfänglichen Löslichkeit in kaltem Alkohol nach zu urteilen, liegt in dem primären Produkt der Disproportionierung jedoch die Base I vor. In der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge ist Ammoniak enthalten.

Die N-Benzoyl-Verbindung vom Schmp. 105—106° (aus Methanol) wird erhalten, indem man eine frisch bereitete ätherische Lösung der freien Base mit 1.5 Mol. Benzoylchlorid und Soda-Lösung schüttelt. Wenn man das salzsaure Salz mit Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man als einziges Reaktionsprodukt die bereits beschriebene Acetylverbindung vom Schmp. 110° (III).

Nitrosamin: 1.6 g salzsaures Salz werden mit 25 ccm Wasser angerieben und dann mit einer Lösung von 0.5 g (1.5 Mol.) Natriumnitrit in 3 ccm Wasser versetzt. Das salzsaure Salz geht dabei in Lösung, gleichzeitig scheidet sich das Nitrosamin aus. Es bildet nahezu farblose Krystalle aus Aceton, die unt. Zers. bei 114—115° schmelzen.

0.1175 g Sbst.: 9.15 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_2$ . Ber. N 9.03. Gef. N 9.08.

Harnstoff-Derivat: Die wäßrige Lösung von 3.17 g salzsaurem Salz wird mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1.2 g (1.5 Mol.) Kaliumcyanat vermischt. Nach 2 Tagen wird die abfiltrierte Ausscheidung zur Entfernung von durch Disproportionierung entstandener Base I mit Chloroform extrahiert und der ungelöst bleibende Anteil aus Methanol kristallisiert. Schmp. 187° unt. Zers.

4.641 mg Sbst.: 11.970 mg  $CO_2$ , 2.610 mg  $H_2O$ . — 0.1222 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{19}H_{20}O_3N_2$ . Ber. C 70.33, H 6.22, N 8.64.

Gef. „ 70.34, „ 6.29, „ 8.42.

#### [ $\beta$ -Benzoyl-äthyl]-amin (VIII).

Beim Durchleiten von überhitztem Wasserdampf durch eine Lösung von salzsaurem Bis-[ $\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin findet sehr langsam Abspaltung von Phenyl-vinyl-keton statt, so daß das Destillat kaum getrübt erscheint. Nach 8—10 Stdn. wird der Rückstand weitgehend eingengt und abgeschiedenes Ausgangsmaterial abfiltriert. Aus dem schließlich zur Trockne eingedampften Filtrat läßt sich durch wenig Wasser das sehr leicht lösliche salzsaure [ $\beta$ -Benzoyl-äthyl]-amin herauslösen, das, aus Aceton umkristallisiert, bei 125° schmilzt.

0.0717 g Sbst.: 0.1542 g  $CO_2$ , 0.0423 g  $H_2O$ . — 0.1170 g Sbst.: 0.0905 g AgCl.

$C_9H_{11}ON$ , HCl. Ber. C 58.51, H 6.55, Cl 19.22.

Gef. „ 58.65, „ 6.60, „ 19.13.

Das Chloroplatinat schmilzt bei 227—228° unt. Zers.

0.2272 g Sbst.: 0.0625 g Pt.

$(C_9H_{11}ON, HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 27.57. Gef. Pt 27.51.

Das Pikrat schmilzt (aus Alkohol) bei 160°.

0.1330 g Sbst.: 16.7 ccm N (17°, 772 mm).

$C_{15}H_{14}O_6N_4$ . Ber. N 14.82. Gef. N 15.00.

Disproportionierung der freien Base: Beim Versetzen einer konz. Lösung des salzsauren Salzes mit etwas überschüssiger Natronlauge fällt die Base als Öl aus, das sich bald mit Krystallen zu durchsetzen beginnt, wobei Geruch nach Ammoniak auftritt. Nach 2 Wochen wird die von Zeit zu Zeit mit einem Spatel zerdrückte Krystallmasse abgesaugt und durch Anreiben mit wenig Äther von Spuren schmieriger Anteile befreit. Schmp. 66 bis 67° (keine Depression mit Base I). Aus kochender alkohol. Lösung kristallisiert Base II vom Schmp. 150°. Die Ausbeute entspricht nahezu der oben angegebenen Reaktions-Gleichung.