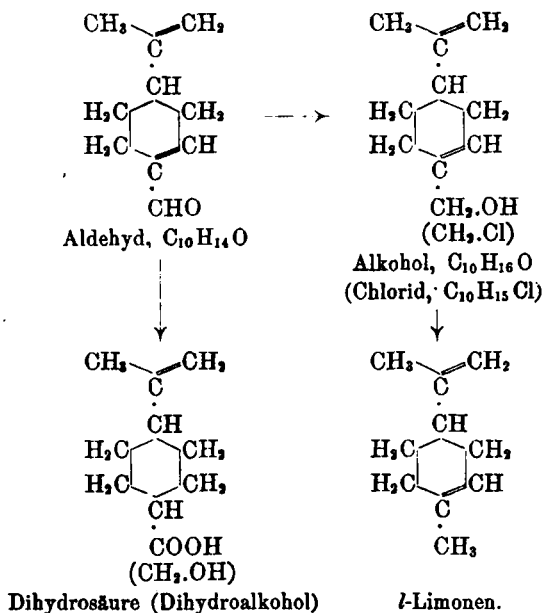


Aus vorstehender Untersuchung ist zu entnehmen, daß der Perilla-Aldehyd anzusprechen ist als ein 1-Methyl-4-isopropenyl-hexen-1-al-1<sup>1</sup>.

Der Perilla-Aldehyd ist also kein wahrer Dihydrocumin-Aldehyd, sondern die eine doppelte Bindung liegt in der Seitenkette. Zur Übersicht der einzelnen Reaktionen fügen wir folgende Formeln bei:

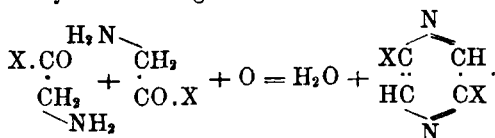


## 7. S. Gabriel: Zur Kenntnis der $\alpha$ -Aminoketone.

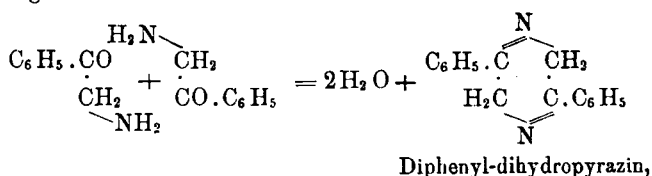
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingeg. am 9. Dez. 1910; vorgetr. i. d. Sitzung am 28. Nov. vom Verfasser.)

$\alpha$ -Aminoketone,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , lassen sich bekanntlich aus ihren Salzen nicht rein gewinnen, weil die durch Alkali freigemachten Basen mehr oder minder leicht durch Kondensation und Oxydation in disubstituierte Pyrazine übergehen:

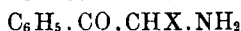


Ich konnte zeigen<sup>1)</sup>, daß wenigstens bei aromatisch-aliphatischen Aminoketonen zunächst eine Kondensation der Aminbase und zwar zu einem Dihydropyrazin stattfindet, z. B. beim  $\alpha$ -Aminoacetophenon gemäß dem Schema

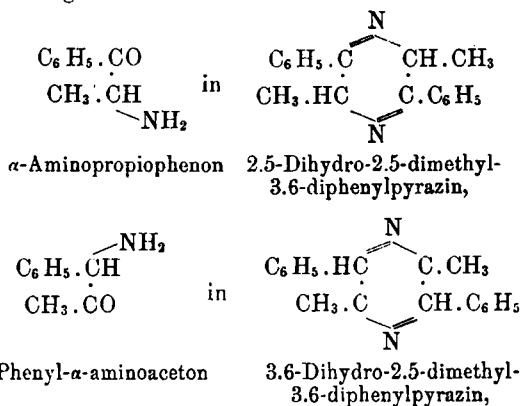


und daß alsdann letzteres der Oxydation zum Diphenylpyrazin anheimfällt: auf diese Oxydierbarkeit der Dihydroverbindungen ist die reduzierende Wirkung der  $\alpha$ -Aminoketone z. B. gegen Fehlingsche Lösung zurückzuführen.

Ähnlich den  $\alpha$ -Aminoketonen obiger Formel, in welchen zwischen Carbonyl- und Aminogruppe ein Methylen  $\text{CH}_2$  steht, verhalten sich solche Basen, in denen einer dieser Methylenwasserstoffe gegen ein Alkyl ausgetauscht ist, die also der Formel

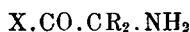


entsprechen: so gehen z. B.



über; beide Produkte besitzen reduzierende Eigenschaften und geben unter Austritt von  $\text{H}_2$  dasselbe Dimethyl-diphenyl-pyrazin<sup>2)</sup>.

Es erschien nunmehr angezeigt, solche  $\alpha$ -Aminoketone auf ihr Verhalten zu prüfen, welche keines der beiden Methylenwasserstoffe zwischen  $\cdot\text{CO} \cdot$  und  $\cdot\text{NH}_2$  mehr besitzen, also der Formel



entsprechen.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 41, 1127 [1903].    <sup>2)</sup> l. c.

Glieder dieser Reihe sind meines Wissens noch nicht bekannt; ich habe daher versucht, diese Lücke auszufüllen, und mich dabei der wiederholt erfolgreich benutzten synthetischen Methoden<sup>1)</sup> bedient, welche zu rein aliphatischen resp. aliphatisch-aromatischen Amino-ketonen führen: Im einfachsten Fall geht man dabei von dem Glykokoll aus, verschmilzt es mit Phthalsäureanhydrid zu Phthalylglykokoll,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.OH$ , und bereitet daraus Phthalyl-glycylchlorid,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.Cl$ ; in diesem wird, je nachdem ein aromatisch-aliphatisches oder ein rein aliphatisches Phthalimidoketon,  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.R$ , entstehen soll, das Chlor z. B. durch Phenyl oder durch Methyl ersetzt: ersteres wird mit Aluminiumchlorid und Benzol, letzteres durch Natriummalonester und darauffolgende Verseifung [Ersatz zweier  $(CO_2C_2H_5)$  durch  $H_2$ ] erreicht.

Im vorliegenden Fall kam nun statt des Glykokolls sein übernächstes Homologes, welches statt der beiden Methylenwasserstoffe 2 Methylgruppen enthält, das ist  $\alpha$ -Amino-isobuttersäure,  $NH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$ , zur Verwendung.

### I Ausgangsmaterial.

$\alpha$ -Phthalimido-isobuttersäure,  $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO.OH$ , wird bereitet, indem man 51.5 g Amino-isobuttersäure<sup>2)</sup> in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid einträgt und das Gemisch solange auf ca.  $180^\circ$  erhitzt, bis es ruhig fließt und kein Wasser mehr entweicht. Den Kolbeninhalt gießt man noch heiß in eine Schale, wonach er beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt. Zur völligen Reinigung kann man sie entweder aus 6–7 Tln. siedendem Benzol umkrystallisieren oder besser nach dem Pulverisieren durch Verreiben mit kaltem Wasser und Natriumcarbonat lösen und aus der filtrierten Lösung<sup>3)</sup> mit Salzsäure ausfällen. Die neue Säure bildet derbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp.  $153–154^\circ$ .

Ihr Silbersalz fällt als schneeweißer, krystallinischer Niederschlag.

Zur Überführung in Phthalimido-isobutyrylchlorid,  $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO.Cl$ , werden 23 g Säure und 21 g Pentachlorphosphor feingepulvert im Fraktionskolben durch Schütteln gemischt, wobei bald

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 40, 2648 [1907]; 41, 513, 1127, 2010, 2014 [1908]; 42, 1238, 1243, 1249, 4050, 4059 [1909].

<sup>2)</sup> Sie wird am bequemsten nach der Vorschrift von N. Zelinsky und G. Stadnikoff, B. 39, 1726 [1906] dargestellt.

<sup>3)</sup> Bei dieser Filtration bleibt auf dem Filter ein krystallinisches Pulver zurück, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wasserklare, schiefe abgeschnittene Nadeln resp. sechseckige Platten und kurze, derbe Prismen

Verflüssigung eintritt; man erwärmt im Wasserbade, bis die Lösung völlig klar geworden ist, und destilliert dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum völlig ab. Das hinterbliebene Chlorid erstarrt krystallinisch und ist für die unten beschriebene Umsetzung mit Benzol (Abschnitt II) rein genug. Für die Umsetzung mit Natriummalonester (Abschnitt III) wird es dagegen zweckmäßig durch Umkrystallisieren aus der fünffachen Menge trocknen, siedenden Ligroins gereinigt, aus dem es in wasserklaren, farblosen Spießen und Rhomben vom Schmp. 82—84° anschießt:

0.4914 g Sbst.: 0.2630 g AgCl.

$C_{12}H_{10}NO_3Cl$ . Ber. Cl 14.11. Gef. Cl 13.23.

## II. Umsetzung des Chlorids mit Benzol.

$\alpha$ -Amino-isobutyrophenon,  $C_6H_5.CO.C(CH_3)_2.NH_2$ .

20 g Chlorid, in 200 ccm Benzol gelöst, werden mit 20 g gepulvertem Chloraluminium allmählich vermischt und durchgeschüttelt, wobei geringe Erwärmung eintritt. Nachdem das Ganze über Nacht gestanden hat, wird unter Kühlung stark verdünnte Salzsäure zugegeben und, wenn die Reaktion vorüber, von einer kleinen Menge Phthalimids abfiltriert, das in der benzolischen Schicht suspendiert ist.

Nach dem Abblasen des Benzols verbleibt ein Öl, das allmählich erstarrt und beim Umkrystallisieren aus 10 ccm Alkohol ca. 10 g derbe Nadeln vom Schmp. 122—123.5° liefert.

Sie sind das erwartete

$\alpha$ -Phthalimido-isobutyrophenon,

-  $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO.C_6H_5$ .

0.1515 g Sbst.: 0.4095 g  $CO_2$ , 0.0732 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{15}NO_3$ . Ber. C 73.72, H 5.12.

Gef. » 73.70, » 5.37.

darstellt. Der Körper sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und besitzt nach der Analyse die Formel  $C_8H_{14}N_2O_2$ :

0.1610 g Sbst.: 0.3301 g  $CO_2$ , 0.1200 g  $H_2O$ . — 0.1877 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 767 mm).

$C_8H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 56.46, H 8.24, N 16.47.

Gef. » 55.91, » 8.28, » 16.15.

Es liegt offenbar ein aus 2 Mol. Aminoisobuttersäure entstandenes Anhydrid:

Tetramethyl-  $C(CH_3)_2.NH-CO$   
diketopiperazin,  $CO-NH-C(CH_3)_2$ ,

vor; mit ihm ist nach der Beschreibung die Substanz  $C_8H_{14}N_2O_2$  identisch, welche J. Thiele und K. Heuser (A. 290, 28; B. 29, Ref. 276—277 [1896]) bei der Destillation der Hydrazo-i-buttersäure neben anderen Produkten beobachtet haben.

Zur Isolierung des zugehörigen Aminoketons werden 5 g Phthalylverbindung durch Erwärmen und Schütteln mit 30 ccm 10-prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, auf 200 ccm verdünnt und durch Salzsäure als zugehörige Aminosäure gefällt, die eine schnell krystallinisch erstarrende Emulsion bildet. Man kocht sie nach dem Abfiltrieren und Auswaschen 3 Stunden lang mit 50 ccm 10-prozentiger Salzsäure, wobei sie bis auf Spuren Harz in Lösung geht.

Beim Erkalten geseht die Lösung zu einem Krystallbrei, den man mit lauem Wasser verdünnt und dann von der Phthalsäure abfiltriert; aus dem Filtrat scheidet sich beim Einengen in prachtvollen Nadeln

$\alpha$ -Amino-isobutyrophenon-Chlorhydrat,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ ,

ab; das Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisieren von Spuren Phthalsäure befreit; es enthält lufttrocken  $\frac{1}{2} H_2O$ , das bei  $100^\circ$  entweicht.

0.3408 g Salz verloren bei  $100^\circ$  0.0162 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}NOCl + \frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.32. Gef.  $H_2O$  4.75.

0.1968 g Sbst. bei  $100^\circ$  trocken: 0.1413 g  $AgCl$ .

$C_{10}H_{14}NOCl$ . Ber.  $Cl$  17.78. Gef.  $Cl$  17.74.

Das wasserhaltige Salz sintert von etwa  $137^\circ$  an, um sich bei  $187$ — $188^\circ$ , dem Schmelzpunkt des wasserfreien, zu verflüssigen.

Die wäßrige Lösung gibt mit Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid sowie mit Kaliumbichromat schön krystallisierte Fällungen. Das Pikrat fällt in schwer löslichen, spitzen Nadelchen aus; Schmp.  $175^\circ$  unter vorheriger Sinterung.

Im Gegensatz zu allen übrigen  $\alpha$ -Aminoketonen zeigt das Salz des neuen Aminoketons nicht die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren. Seine Sonderstellung tritt auch in folgendem Verhalten hervor:

Aus dem Chlorhydrat mit starker Kalilauge als Öl abgeschieden und mit festem Kali getrocknet bildet das Amino-isobutyrophenon ein Öl vom Sdp.  $254$ — $255^\circ$  (Faden ganz im Dampf) unter 752 mm Druck.

0.2155 g Sbst.: 16.4 ccm  $N$  ( $15^\circ$ , 735 mm).

$C_{10}H_{13}ON$ . Ber.  $N$  8.59. Gef.  $N$  8.64.

Es ist somit das erste  $\alpha$ -Aminoketon, welches im freien Zustand rein gewonnen, ohne Zersetzung destilliert werden kann und kein Reduktionsvermögen aufweist.

Es löst sich wenig in Wasser mit stark alkalischer Reaktion, so daß es titriert werden kann.

0.5250 g Subst. verbrauchten 31.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl. Ber. 32.2.

Die Base ist in der Wärme ein dickes Öl, beim Erkalten eine glasige Masse. Bei mehrwöchigem Stehen verwandelt sie sich in ein krystallinisches Produkt, das später untersucht werden soll.

### III. Phthalimido-isobutyrylchlorid und Natriummalonester.

(2)-Amino-(2)-methyl-butanon-(3),  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Eine Aufschlammung von Natrium-malonester, die man nach Maßgabe der Vorschrift in diesen Berichten<sup>1)</sup> aus 4.6 g Natriumscheiben, 275 ccm Benzol und 55 ccm Malonester durch etwa 12-stündiges Stehenlassen bereitet hat, wird mit 50 g Phthalimido-isobutyrylchlorid in 250 ccm Benzol versetzt, worauf nach kurzem Durchschütteln allmählich eine klare, schwach gelbliche Lösung (L) entsteht. Man kocht sie etwa 18 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann fügt man einige ccm Salzsäure zur Neutralisation des Natriums hinzu und bläst mit Dampf das Benzol und unverbrauchten Malonester ab, wobei eine gelbe, zähe, teilweise krystallinische Masse hinterbleibt. Sie wird nach dem Abgießen der Wasserschicht mit Äther verrieben, bis sie in ein gelbes Krystallpulver (A = ca. 16 g) zerfallen ist, von dem in der folgenden Abhandlung die Rede sein wird. Das ätherische Filtrat von (A) wird mit Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt, welche gewisse Mengen (ca. 5 g) regenerierte Phthalimido-isobuttersäure aufnimmt. Die Ätherschicht hinterläßt nunmehr beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein zähes, gelbes Öl B = 40 g.

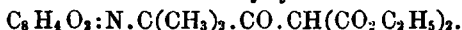
Letzteres wird in 100 ccm lauwarmem Amylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur etwa 6 Stunden stehen gelassen, wobei sich eine farblose feinkörnige Krystallkruste (C) (ca. 20 g) absetzt, die man absaugt und für die Analyse nochmal aus Amyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert.

Die Menge von (B) resp. (C) kann auf Kosten von (A) wesentlich vermehrt werden, wenn man das benzolische Gemisch (L) gar nicht erwärmt, sondern 48 Stunden sich selbst überläßt; nach dem Abblasen des Benzols und Malonesters bleibt dann ein Öl (43 g), das fast völlig ätherlöslich ist und nach Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Soda usw. 32 g des Körpers (C) liefert.

<sup>1)</sup> B. 42, 1244 [1908].

Die Substanz (C) ist der erwartete

Phthalimido-isobutyryl-malonester,



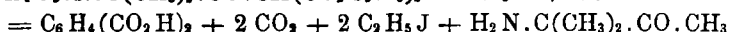
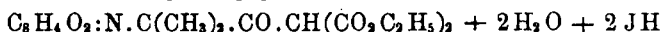
0.1605 g Sbst.: 0.0835 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.3578 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1716 g Sbst.: 5.3 ccm N ( $16^\circ$ , 750 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ . Ber. C 60.80, H 5.60, N 3.73.

Gef. » 60.81, » 5.77, » 3.53.

Der Ester bildet kurze, derbe, farblose Prismen vom Schmp.  $76-77.5^\circ$  und löst sich leicht in heißem Alkohol und Äther.

Seine Aufspaltung gemäß der Gleichung



erfolgt sehr leicht, wenn man ihn (20 g) mit 60 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^\circ$ )  $\frac{1}{2}$  Stunde kocht; dabei verwandelt sich die anfängliche Lösung in einen Brei von Phthalsäure, den man mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten abfiltriert. Das Filtrat wird, nachdem man es ev. mit einem Körnchen Jodphosphonium entfärbt hat, im Vakuum bei  $60^\circ$  eingedampft und die hinterbliebene Krystallmasse zur völligen Entfärbung mit Essigester aufgekocht und abfiltriert. Sie besteht aus farblosen kurzen Säulen und Tafeln (9.3 g) vom Schmp.  $169-170^\circ$ , löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol, fällt aus letzterem durch Äther aus und ist das

Jodhydrat des Amino-methyl-butanons,



0.4692 g Sbst. verbrauchten 20.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOJ}$ . Ber. J 55.56. Gef. J 54.81.

Das entsprechende Chlorhydrat,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}.\text{HCl}$ , fällt aus seiner Lösung in Alkohol durch Essigester in flachen, zu Drusen vereinten Blättern vom Schmp.  $210-211^\circ$ .

Nach mehrstündigem Trocknen bei  $100^\circ$  gaben 0.2298 g Sbst.: 0.2379 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$ . Ber. Cl 25.81. Gef. Cl 25.60.

Das Nitrat bildet Krystalle vom Schmp.  $132-133.5^\circ$ .

Das Platinsalz,  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , stellt orangerote, gut ausgebildete Prismen dar, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen und beim langsamen Erhitzen gegen  $201^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.3473 g Salz gaben 0.1108 g Pt.

$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 31.86 Gef. Pt 31.89.

Das Goldsalz,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}.\text{HAuCl}_4$ , schießt in rhombischen bzw. sechseitigen Blättchen an, ist sehr leicht in Wasser sowie in Alkohol löslich, weniger in Eisessig; es schmilzt bei  $165^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen aufschäumt und bei  $190^\circ$  klar wird.

0.3090 g Sbst.: 0.1373 g Au.

$C_5H_{12}NOAuCl_4$ . Ber. Au 44.68. Gef. Au 44.43.

Das Pikrat der Base scheidet sich in langen, derben, citronengelben Nadeln vom Schmp. 142–143.5° aus, wenn man eine Lösung von Natriumpikrat und salzsaurer Base verdunsten läßt.

Das Benzoylderivat der Base,  $C_6H_5.CO.NH.C(CH_3)_2.CO.CH_3$ , in üblicher Weise aus dem Jodhydrat bereitet, löst sich leicht in Alkohol und Essigester, weniger in Benzol, schwer in Petroläther und schießt aus letzterem in flachen Nadeln und Blättern vom Schmp. 124–125° an.

0.1481 g Sbst.: 0.0998 g  $H_2O$ , 0.3810 g  $CO_2$ .

$C_{12}H_{15}NO_2$ . Ber. C 70.25, H 7.32.

Gef. » 70.15, » 7.49.

Die Phthalylverbindung der Base,  $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO.CH_3$ , wurde bereitet, indem man Silberphthalat (1 Mol.) mit obigem Jodhydrat (2 Mol.) in wäßriger Lösung kochte, das Filtrat vom Jodsilber eindampfte und auf 170° bis zum Aufhören des Schäumens erhitzte. Schließlich wurde das Produkt aus Essigester umkrystallisiert; es bildete lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 105–106°.

0.1634 g Sbst.: 0.0823 g  $H_2O$ , 0.4053 g  $CO_2$ .

$C_{13}H_{13}NO_3$ . Ber. C 67.53, H 5.61.

Gef. » 67.64, » 5.60.

Die wäßrige Lösung der Salze dieses  $\alpha$ -Aminoketons reduziert ebenso wenig wie die des vorbeschriebenen  $\alpha$ -Amino-isobutyrophenons Fehlingsche Lösung. Dagegen unterscheiden sich diese beiden Basen im freien Zustande von einander, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht.

Während das letztgenannte Aminoketon, nachdem es aus seinen Salzen durch Kali abgeschieden und getrocknet worden ist, völlig unverändert destilliert, entsteht zwar ebenfalls, wenn man (1.2 g) jodwasserstoffsaurer Amino-methyl-butanon in (2 ccm) Wasser mit der äquimolaren Menge Natron (5 ccm n-) versetzt, eine Lösung (L), die deutlichen Fettamingeruch besitzt und beim Kochen ein stark alkalisches Destillat liefert, welches eine gewisse Menge der unveränderten Amino-keton-Base enthält, da es mit Benzoylchlorid und Natronlauge das oben erwähnte Benzoylderivat,  $C_6H_5.CO.NH.C(CH_3)_2.CO.CH_3$ , vom Schmp. 124–125° liefert. Doch verrät der mentholähnliche Geruch, den die Lösung (L) sowie das aus ihr erhaltene Destillat bald annimmt, daß sich die Base partiell verändert hat. Bleibt die Lösung (L) über Nacht stehen, so ist ihre Alkalität größtenteils verschwunden und haben sich Krystallblättchen (B) abgeschieden, welche die Ursache des Mentholgeruchs sind und das Hydrat einer neuen Base darsteller



Schneller vollzieht sich ihre Bindung, wenn man das feste Aminoketon-Jodhydrat (8 g) mit überschüssiger, z. B. 25 ccm 33-proz. Kalilauge übergießt und das dabei zunächst abgeschiedene Öl — offenbar die Ketonbase — mit der Lauge schüttelt; nach kurzer Zeit ist es in eine harte Krystallkruste übergegangen; wird nun das Ganze am nächsten Tage mit Wasser destilliert, so geht eine neue Base (B) in Schuppen, die an der Luft getrocknet 4.1 g betragen, über, während das davon abfiltrierte Destillat nur geringe Alkalität (= ca. 1 ccm  $n\text{-HCl}$ ) zeigt<sup>1)</sup>.

Die Base bildete farblose, durchsichtige, quadratische Blätter vom Schmp. 88—89° und gab nach dem Trocknen an der Luft, bei dem übrigens keine Gewichtskonstanz zu erreichen ist, da sie sich unter Verbreitung von Mentholgeruch langsam verflüchtigt, folgende Analysenwerte:

0.1633 g Subst.: 0.2633 g  $\text{CO}_2$ , 0.1544 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1937 g Subst.: 16.9 ccm N (17°, 751 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 43.79, H 10.95, N 10.22.

Gef. » 44.10, » 10.51, » 10.03.

Im Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium verwandeln sich die Blätter des Hydrats nach kurzer Zeit unter Wasserabgabe in glasglänzende, derbe Prismen, die sich dann anscheinend noch leichter als das Hydrat verflüchtigen. Schneller wird es anhydriert, indem man es mit Stangenkali auf dem Wasserbade erwärmt und nach Ablassen der Unterlauge erst mit Kali, dann mit Natrium trocknet. Die wasserfreie Base siedet bei 180—181° (Faden ganz im Dampf) unter 764 mm Druck als farblose Flüssigkeit, die schnell zu einer bei 69—69.5°<sup>2)</sup> schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Analyse ergab:

0.1453 g Subst.: 0.3840 g  $\text{CO}_2$ , 0.1410 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$ . Ber. C 72.30, H 10.84.

Gef. » 72.06, » 10.78.

Die Dampfdichtebestimmung im Chinolindampf lieferte nachstehende Daten:

<sup>1)</sup> Über die Ursache dieser Alkalität s. weiter unten.

<sup>2)</sup> Dieser Schmelzpunkt bleibt erhalten, wenn man die Substanz nach der Destillation sofort in den Exsiccator bringt. Hat sie dagegen selbst nur kurze Zeit an der Luft gestanden, so schmilzt sie unscharf oberhalb 50—60°. Diese Schmelzpunktserniedrigung ist offenbar auf die Aufnahme einer geringen Wassermenge zurückzuführen, die aber über Chlorcalcium nicht wieder abgegeben wird, denn die Substanz nimmt beim Stehen im Exsiccator nicht mehr den höheren Schmelzpunkt an.

0.1147 g Subst.: 16.2 ccm N (18°, 767 mm).

Mol.-Gew. von  $C_{10}H_{18}N_2$ : Ber. 166. Gef. 170.

Demnach ist die Base gemäß der Gleichung



entstanden und als

Dihydro-hexamethyl-pyrazin,  $N \leq \begin{matrix} C(CH_3).C(CH_3)_2 \\ C(CH_3)_2.C(CH_3)_2 \end{matrix} \geq N$ ,

aufzufassen.

Sie löst sich in warmem Wasser, ohne ihm eine Reaktion zu erteilen, fällt daraus in Blättern des oben erwähnten Hydrats (Schmp. 88—89°) aus, verflüchtigt sich freiwillig an der Luft, schnell im Exsiccator und riecht mentholähnlich.

Mit Salzsäure eingedampft, liefert die Base ein krystallinisches Chlorhydrat, das sich auf dem Wasserbade langsam verflüchtigt, noch nicht bei 280° schmilzt und bei stärkerem Erhitzen als zartes Krystallpulver sublimiert; seine wäßrige Lösung gibt mit Sublimat eine körnig-krystallnische Fällung, mit Pikrinsäure ein aus viel kochendem Wasser in langen, gelben Nadeln anschließendes Pikrat, das bei ca. 232° unter Dunkelfärbung schmilzt. Bromwasser ruft eine rötlichgelbe, krystallinische Fällung hervor, welche wieder verschwindet, wenn beim Stehen an der Luft das Brom aus der Lösung abdunstet.

Das Chloroplatinat,  $C_{10}H_{18}N_2.H_2PtCl_6$ , fällt als schwer lösliches, orangegelbes Krystallpulver aus, das aus oblongen Täfelchen besteht, noch nicht bei 270° schmilzt und bei 100° rotgelbe Farbe annimmt.

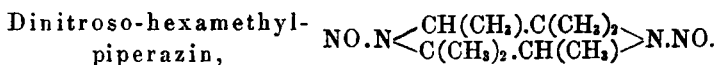
0.3528 g Subst.: 0.1199 g Pt.

$C_{10}H_{20}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt. 33.86. Gef. Pt 33.99.

Das Chloraurat fällt als Krystallbrei in schwer löslichen, zarten Nadelchen aus, die gegen 180° aufschäumen unter Abscheidung von Gold.

Um die Zugehörigkeit der neuen Base zur Pyrazinreihe zu erweisen, habe ich versucht, sie zu einem Piperazin zu reduzieren. Zu dem Ende versetzte man eine Lösung von 4 g des Hydrats in 100 ccm Alkohol mit 6 g Natriumscheiben unter tüchtigem Schütteln und destillierte, nachdem das Metall in Lösung gegangen war, solange mit Wasserdampf, als das Destillat Lackmus bläute. Alsdann filtriert man das Destillat von dem ev. unverändert übergegangenen Hexamethyl-dihydropyrazin ab und neutralisiert das mit Lackmus gefärbte Filtrat bis zur beginnenden Rötung, wozu etwa 14 ccm *n*-Salzsäure gehören. Nun wird auf etwa 30 ccm eingeengt, Kaliumnitrit hinzugefügt und allmählich mit Salzsäure versetzt: es fällt ein zartes, weißes Krystallpulver aus, das man nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und aus siedender 50-prozentiger Essigsäure in kleinen, gut ausgebildeten, rhombischen Täfelchen gewinnt: sie schmelzen bei 248—

249° unter Gasentwicklung zu einer tief dunkelroten Flüssigkeit und sind das erwartete



0.1622 g Sbst.: 0.3145 g  $\text{CO}_2$ , 0.1289 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1909 g Sbst.: 41.2 ccm N (18°, 741 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 52.64, H 8.77, N 24.60.

Gef. » 52.88, » 8.83, » 24.42.

Durch Kochen des Nitrosamins mit Salzsäure, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Essigsäure, entsteht unter Entwicklung nitroser Gase eine Lösung des Chlorhydrats,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , welches beim Eindampfen als Kruste hinterbleibt, sich nicht ganz leicht in kaltem Wasser, fast gar nicht in heißem Alkohol löst und aus seiner wäßrigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure als Krystallpulver (Plättchen und Körner) ausfällt, das bei 280° noch nicht schmilzt und auf dem Uhrglase beim stärkeren Erhitzen sublimiert.

0.2637 g Sbst. verbrauchten 21.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 29.22. Gef. Cl 29.41.

Das Nitrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ , krystallisiert aus wenig heißem Wasser in glasglänzenden, farblosen, derben, schief abgeschnittenen Säulen, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen. Bei 100° getrocknet ergaben

0.1677 g Sbst.: 0.2466 g  $\text{CO}_2$ , 0.1240 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$ . Ber. C 40.54, H 8.11.

Gef. » 40.11, » 8.20.

Die Lösung des Chlorhydrats gibt 1. ein schwer lösliches Platinsalz in keilförmig zugespitzten Prismen, 2. ein schwer lösliches Goldsalz in rhombischen Blättchen und Tafelchen, 3. ein Pikrat, das aus viel kochendem Wasser in Körnchen ausfällt, von ca. 235° ab sintert, bei 240—250° dunkel wird und gegen 260° verpufft; 4. mit Sublimat eine krystallinische, aus Rhomboedern und kurzen Säulen bestehende Fällung.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats fallen durch starke Kalilauge Blättchen aus, die man in Äther aufnimmt; nach dessen freiwilliger Verdunstung verbleibt in langen, gezahnten Nadeln das Hydrat des Hexamethyl-piperazins,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; dies besitzt schwachen Fettamingeruch, löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion, sintert von ca. 50° zusammen und ist zwischen 65—66.5° unter schwachem Perlen geschmolzen.

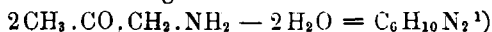
0.1621 g Sbst.: 0.1803 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.3505 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 58.26, H 12.62.

Gef. » 58.96, » 12.36.

Durch die Überführbarkeit in ein Piperazinderivat unterscheidet sich das Kondensationsprodukt des Amino-methyl-butanons, d. i. Hexamethyl-dihydro-pyrazin, von dem Kondensationsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ ,

welches aus Aminoacetone ebenfalls unter Wasseraustritt unter dem Einfluß des Alkalis hervorgeht:



und aus den früher (l. c.) angegebenen Gründen offenbar nicht der Dihydropyrazinreihe angehört.

Aber auch nach anderer Richtung zeigte sich ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Kondensationsprodukten: Während nämlich die Base  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$  durch Kochen mit Salzsäure unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser leicht wieder in Aminoacetone zurückgeht, ist das aus dem Amino-methyl-butanone erhaltliche  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (Hexamethyl-dihydro-pyrazin) gegen Salzsäure beständig.

Nebenprodukt bei der Darstellung des Hexamethyl-dihydro-pyrazins.

Weiter oben (S. 65) ist bemerkt worden, daß beim Abblasen des genannten neutral reagierenden Pyrazins geringe Mengen einer alkalischen, wasserlöslichen Substanz mit übergehen; sie läßt sich vermehren, wenn man die Einwirkung des Kalis auf das freie Amino-methyl-butanone verstärkt. Zu dem Ende werden 12 g des Amino-ketonjodhydrats und 10 ccm 33-prozentiger Kalilauge gelöst und nun festes Kali in großem Überschuß zugegeben, so daß die ölige Ketonbase ganz davon durchsetzt ist. Am nächsten Tage wird das Ganze mit ca. 500 ccm Wasser versetzt und aus einer Kupferblase destilliert. Es gehen ca. 2 g des festen Hydrats der Pyrazinbase über, von der man abfiltriert. Die ersten 100 ccm des alkalisch reagierenden klaren Destillats brauchen unter Anwendung von Lackmus ca. 17 ccm *n*-Salzsäure zur Neutralisation. Nunmehr eingedampft, hinterläßt die Lösung eine krystallinische Kruste, die man aus sehr wenig 20-prozentiger warmer Salzsäure oder aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Das so gewonnene Chlorhydrat bildet Rhomboeder resp. schief abgeschnittene, kurze Prismen; sie sintern von ca.  $165^\circ$  ab und schmelzen bei ca.  $171-172^\circ$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet, lieferten:

0.2994 g Subst.: 0.3344 g AgCl. — 0.3936 g Subst.: 0.4396 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2, 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cl 27.63. Gef. Cl 27.61, 27.62.

Daß die zugrunde liegende Base die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$  besitzt, d. h. dem Hexamethyl-dihydropyrazin isomer ist, folgt aus den nachstehenden Analysen:

Das Chloroplatinat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , schießt in ziemlich leicht löslichen, orangerötlichen, langen Nadeln beim Verdunsten einer Lösung der Komponenten an und schmilzt noch nicht bei  $280^\circ$ ; nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  ergaben

<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, B. **35**, 3807 [1902].

0.1389 g Sbst.: 0.1063 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O. — 0.3266 g Sbst.: 0.1105 g Pt.  
 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. C 20.79, H 3.47, Pt 33.86.  
 Gef. » 20.86, » 3.65, » 33.83.

In üblicher Weise benzoyliert, liefert das Chlorhydrat eine Benzoylverbindung, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>.COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, welche aus heißem Petroläther in langen, flachen Nadeln vom Schmp. 105° anschießt:

0.1596 g Sbst.: 0.4407 g CO<sub>2</sub>, 0.1174 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.54, H 8.15.  
 Gef. » 75.30, » 8.17.

Das Pikrat der Base tritt in Nadeln vom Schmp. 198° auf.

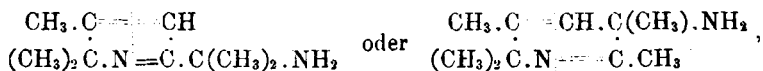
Das Goldsalz fällt in mikroskopischen, gefiederten Nadelchen aus, wenn man die Lösung des Chlorhydrats mit Chlorgoldlösung gelinde erwärmt.

Die Base bleibt, wenn man sie mit rauchender Salzsäure 2 Stunden auf 170° erhitzt, zum allergrößten Teil unverändert, wird also im Gegensatz zu dem aus Aminoaceton (loc. cit.) entstehenden Kondensationsprodukte nicht wieder unter Wasseraufnahme in das Aminoketon zurückverwandelt.

Die Base C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> wird durch Kali als dickes, aminartig riechendes Öl abgeschieden.

Versuche, ihren Bau aufzuklären, mußten im Hinblick auf die sehr geringen Ausbeuten an Material unterbleiben.

Nimmt man an, daß die Kondensation von 2 Mol. Amino-methylbutanon in der Weise verlaufen ist, daß 1 Mol. Wasser von je einem .CO. und .NH<sub>2</sub> geliefert wird, das zweite Mol. Wasser von je einem .CO. und .CH<sub>3</sub> herrührt, so ergeben sich für die alkalisch reagierende Base C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> folgende Formeln<sup>1)</sup>:



denen zufolge sie ein amidiertes Pyrrol- oder Pyridinderivat darstellt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß auch aus einem anderen α-Aminoketon, dem α-Amino-acetophenon, NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, unter dem Einfluß starken Alkalis ein Kondensationsprodukt entsteht, das nach seinem Verhalten ebenfalls als ein (Diphenyl-) Amino-pyrrol aufgefaßt wird<sup>2)</sup>.

Den HHrn. Dr. August Albert und Dr. James Colman bin ich für ihre schätzenswerte Beihilfe zu bestem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Rechts und links von der punktierten Linie steht je 1 Mol. des Aminoketons abzüglich H<sub>2</sub> + O.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, B. 41, 1138 [1908].