

293. A. Skita, F. Keil und H. Havemann: Über die Alkylierung von sekundären Aminen mit Aldehyden und Ketonen.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule, Hannover.]
(Eingegangen am 31. Juli 1933.)

Die Alkylierungsmethode nach A. W. v. Hofmann, bei der die Umsetzung von Ammoniak oder Aminen mit Halogenalkylen oft erst bei erhöhter Temperatur erfolgt, verläuft — auch bei äquimolekularen Mengen der Komponenten — unter Bildung eines Gemisches von Aminen und quartärem Ammoniumsalz. Tertiäre Basen entstehen hierbei meist in nur untergeordnetem Maße; um diese zu erhalten, muß man das quartäre Salz oder die entsprechende Base nach wenig eindeutig verlaufenden Reaktionen zu tertiärem Amin abbauen.

Man hat daher schon lange nach anderen Alkylierungsverfahren gesucht, die diese Nachteile vermeiden, und auch Aldehyde zur Darstellung tertiärer Amine herangezogen. Schon R. Leuckart¹⁾ und O. Wallach²⁾ haben verschiedene tertiäre Amine aus Ammoniak, primären oder sekundären Aminen und Aldehyden in Gegenwart von Ammoniumformiat oder Ameisensäure dargestellt. W. Eschweiler³⁾ gibt ein spezielles Verfahren zur N-Methylierung an, nach dem Ammoniak oder Amine bei höherer Temperatur mit Formaldehyd zu den tertiären Basen umgesetzt werden. Nach einem Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.⁴⁾ gelingt die Darstellung tertiärer Amine auch, wenn das Gemisch von sekundären Aminen mit Aldehyden in Gegenwart leicht oxydierbarer Substanzen, z. B. von Alkoholen, erhitzt wird. So soll sich aus Phenyl-acetaldehyd und Dimethylamin bei Anwesenheit von Isopropylalkohol in quantitativer Ausbeute das N-Dimethyl-β-phenyl-äthylamin bilden. K. Kindler⁵⁾ stellt dasselbe tertiäre Amin her, indem er an die Stelle der oxydierbaren Stoffe als Wasserstoff-Lieferanten Aluminium-amalgam und Wasser in ätherischer Lösung setzt, eine Reaktion, die viel Zeit beansprucht.

Alle diese Methoden sind umständlich und zeitraubend. Nun ist zum ersten Mal im hiesigen Institut unter Verwendung von Carbonylverbindungen, Aldehyden wie Ketonen, die katalytische Hydrierung zur Darstellung tertiärer Amine benutzt⁶⁾ und so eine einfache allgemeine Alkylierungsmethode aufgefunden worden. Diese verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und in wäßriger Lösung oder Suspension und liefert im Gegensatz zur Hofmannschen Methode keine quartäre Ammoniumverbindung und nur tertiäres Amin.

Besonders glatt lassen sich niedrig molekulare Aldehyde mit Ammoniak mittels der Platin-Reduktion in tertiäre Amine überführen; auch sekundäre Amine, wie Dimethylamin, Äthyl-isoamyl-amin und Äthyl-cyclohexyl-amin, wurden mit verschiedenen Aldehyden gut alkyliert⁷⁾. Ebenso leicht gelang die Alkylierung niedrigmolekularer Amino-alkohole mit sekundärer Amino-

¹⁾ B. **18**, 2341 [1885], **19**, 2128 [1886], **20**, 104 [1887], **22**, 1409, 1851 [1889]; Journ. prakt. Chem. [2] **41**, 338 [1895]. ²⁾ A. **343**, 54 [1905].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 80250 [1893]; B. **38**, 880 [1905].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 287802; C. **1915**, II 1033, und Dtsch. Reichs-Pat. 291222; C. **1916**, I 863.

⁵⁾ A. **485**, 123 [1931]; vergl. auch Dissertat. W. Dehn (Hamburg 1922), S. 52.

⁶⁾ Dissertat. F. Keil, Hannover 1927; A. Skita u. F. Keil, B. **61**, 1453, 1684 [1928]. ⁷⁾ A. Skita u. F. Keil, B. **63**, 34 [1930].

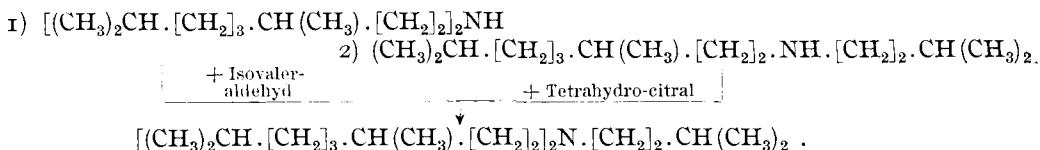
gruppe in Gegenwart von Aldehyden⁸⁾). Ebenfalls zum erstenmale sind dann auch tertiäre Amine aus Ketonen und sekundärem Amin im hiesigen Institut dargestellt worden; so waren aus Dimethylamin mit Acetophenon⁹⁾ und Aceton¹⁰⁾ die betreffenden tertiären Amine erhalten worden.

Wegen der leichten Ausführbarkeit dieser neuen Alkylierungsmethode war es von Interesse zu prüfen, wie groß der Anwendbarkeitsbereich dieses Alkylierungsverfahrens für die Darstellung tertiärer Amine ist. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß sich besonders die Aldehyde ganz allgemein als ausgezeichnete Alkylierungsmittel verwenden lassen. So wurden aus Äthyl-isoamyl-amin, $C_2H_5.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, mit Önanthol und Citral, aus Diisoamylamin, $(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, mit Acetaldehyd und Citral und aus dem hochmolekularen Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin, $[CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2]_2NH$, mit Acetaldehyd, Isovaleraldehyd und Citral die betreffenden tertiären Amine in guten Ausbeuten erhalten. Ein störender Einfluß der Molekülgröße des sekundären Amins oder des Aldehyds war dabei nicht festzustellen.

Eine besondere Beobachtung wurde bei der Hydrierung des Diisoamylamins in Gegenwart von Acetaldehyd gemacht. Hierbei tritt teilweise eine Butylierung der sekundären Base ein; der Acetaldehyd muß sich also in der basischen Lösung zum Teil aldolisiert haben. Das entstandene Diisoamyl-butyl-amin, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, ließ sich dadurch identifizieren, daß es auch bei der Alkylierung des Diisoamylamins mit Crotonaldehyd entstand.

Da das Molekül des Citrals 2 Doppelbindungen — eine in α -Stellung zur Carbonylgruppe — enthält und die Aldehydgruppe deshalb vielleicht besonders zur Alkylierung befähigt sein könnte, wurde das Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin auch mit Tetrahydro-citral, das keine Doppelbindungen mehr aufweist, alkyliert und das Tris-[3,7-dimethyl-octyl]-amin in sehr guter Ausbeute erhalten.

Die Konstitution dieser Amine ist einwandfrei erwiesen worden; das Amin, welches bei der Hydrierung des Bis-[3.7-dimethyl-octyl]-amins in Gegenwart von Isovaleraldehyd entstand, konnte auch aus Tetrahydrocitraal und Isoamyl-[3.7-dimethyl-octyl]-amin dargestellt werden. Da beide Synthesen zu demselben Amin führen, kann nur das tertiäre Bis-[3.7-dimethyl-octyl]-isoamyl-amin entstanden sein:



Bei den ausgeführten Alkylierungen des Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amins ist zu erwähnen, daß die Trennung der gebildeten tertiären Amine von der Ausgangsbasis leicht darum gut gelingt, weil das saure Oxalat der sekundären

⁸⁾ A. Skita u. F. Keil, Monatsh. Chem. **53/54**, 757 [1929]; B. **63**, 35 [1930].

⁹⁾ A. Skita u. F. Keil, B. 63, 41 [1930].

¹⁰⁾ A. Skita u. F. Keil, Monatsh. Chem. **53/54**, 762 [1929].

Base nahezu in Alkohol unlöslich ist, während die sauren Oxalate der tertiären Basen sich in Alkohol leicht lösen und daraus mit Wasser ausgefällt werden können.

Bei der schon früher ausgeführten Alkylierung des Äthyl-isoamylamins mit Isovaleraldehyd⁷⁾ war in guter Ausbeute ein Amin erhalten worden, das die Zusammensetzung des erwarteten tertiären Amins, des Diisoamyl-äthyl-amins, zeigte. Da mit salpetriger Säure ein braunrotes Öl erhalten wurde, das eine positive Liebermannsche Reaktion zeigte, und die Analysenwerte des Jodmethylates auf ein isomeres sekundäres Amin hinwiesen, wurde dieses Amin für ein sekundäres gehalten. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, daß hier eine tertiäre Base vorliegt. Die bei der katalytischen Reduktion von Acetaldehyd in Gegenwart von Diisoamylamin erhaltenen Base erwies sich nämlich im Siedepunkt, Schmelzpunkt des Pikrates und Pikrolonates mit der aus Äthyl-isoamyl-amin und Isovaleraldehyd erhaltenen Base identisch. Während einige Makro-analysen des Jodmethylates zwischen den Jodmethylaten des sekundären und tertiären Amins liegende Werte zeigten, ergab eine doppelt ausgeführte Mikro-bestimmung in beiden Fällen übereinstimmende Werte für das Jodmethylat des tertiären Diisoamyl-äthyl-amins. Die weitere Untersuchung zeigte dann, daß die angebliche Nitrosoverbindung dieser Base das ölige salzaure Salz der tertiären Base ist, welches sich in Gegenwart überschüssiger Salzsäure im Äther löst, nur unvollkommen mit Wasser daraus ausgewaschen wird und hartnäckig nitrose Gase eingeschlossen hält, welche die positive Liebermannsche Reaktion hervorgerufen haben.

Weitere Alkylierungsversuche führten zu dem Ergebnis, daß die Ausbeute an tertiärem Amin aus solchen sekundären Aminen merkbar verringert wird, deren beide Alkylgruppen in α -Stellung zum Stickstoff verzweigt sind. So läßt sich das Diisopropylamin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, nur noch zu 26 % der Theorie mit Propionaldehyd in das tertiäre Amin verwandeln, und bei der Hydrierung des Bis-[1-methyl-propyl]-amins, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, mit einem höhermolekularen Aldehyd, dem Önanthol, konnten sogar nur noch 6 % d. Th. tertiäre Base isoliert werden.

Wir konnten weiterhin feststellen, daß sich aromatische Aldehyde nicht so allgemein zur Alkylierung eignen, wie wir dies bei den aliphatischen Aldehyden festgestellt haben. Hier ist die Möglichkeit zur Bildung tertiärer Basen abhängig von der Molekülgroße des verwendeten sekundären Amins. Während sich nämlich das Dimethylamin in guter Ausbeute mit Benzaldehyd alkylieren läßt⁷⁾, versagt die Alkylierung bei hochmolekularen sekundären Basen, wie z. B. beim Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin vollständig.

Überhaupt scheint die Anwesenheit von Phenylgruppen in der Nähe des Amin-Stickstoffes die Alkylierungsfähigkeit herabzusetzen. Denn auch bei der Alkylierung des einfachsten aromatischen sekundären Amins, des Diphenylamins, mit Aldehyden macht sich die Molekülgroße der Aldehyde in den Ausbeuten der tertiären Amine sehr stark bemerkbar. Mit Formaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd lassen sich die betreffenden alkylierten Diphenylamine gut darstellen, aber schon beim *n*-Butyraldehyd und noch mehr beim Iso-butyraldehyd — der eine Verzweigung in α -Stellung zur Aldehydgruppe besitzt — sinkt die Menge

der entsprechenden tertiären Amine bedeutend; mit Isovaleraldehyd läßt sich das Diphenylamin nicht mehr alkylieren.

Während, wie A. Skita und F. Keil¹⁰⁾ fanden, höhermolekulare Aldehyde in ammoniakalischer Suspension bei der Reduktion keine tertiären, sondern nur sekundäre Amine ergeben, gelingt es, wie die eingangs aufgeführten Versuche zeigen, auch sehr hochmolekulare tertiäre aliphatische Amine herzustellen, wenn man die aus Ammoniak und hochmolekularen Aldehyden gebildeten sekundären Amine isoliert und dann von neuem mit einem hochmolekularen Aldehyd in Reaktion bringt. Es besteht also ein prinzipieller Unterschied in der Reichweite der Reaktion, je nachdem ob man bei der Verwendung hochmolekularer Aldehyde die bei Gegenwart von Ammoniak gebildete sekundäre Base zunächst isoliert oder nicht.

Während die Anwendbarkeit der Aldehyd-Alkylierung — mit der Einschränkung der aromatischen — eine unbegrenzte ist, ist bei den Ketonen die Verwendungsmöglichkeit zur Alkylierung sekundärer Amine wesentlich von der Konstitution und Molekülgroße der sekundären Amine und der Ketone abhängig. So läßt sich zwar das Dimethylamin selbst noch mit Acetophenon in die entsprechende Base, das *N*-Dimethyl-[α -phenyläthyl]-amin, $\text{CH}_3\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, überführen⁹⁾; ein so hochmolekulares Amin wie das durch katalytische Platin-Reduktion aus Citral und Ammoniak erhaltene¹¹⁾ Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin ist jedoch nicht einmal mehr mit Aceton zu alkylieren.

Sekundäre Amine mittlerer Molekülgroße mit einer Methylgruppe am Stickstoff lassen sich von Ketonen alkylieren, die an der Carbonylgruppe methyliert sind. Wird das Methyl durch eine Äthylgruppe oder noch höhere Radikale ersetzt, so nimmt die Alkylierungsfähigkeit stark ab. So läßt sich z. B. das durch Hydrierung aus Methyl-äthyl-keton und Methylamin erhältliche Methyl-[1-methyl-propyl]-amin, $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, von Aceton, Methyl-äthyl-keton, Methyl-propyl-keton, Methyl-butyl-keton, Methyl-amyl-keton und Methyl-hexyl-keton mit steigendem Molekulargewicht in fallenden Ausbeuten in die entsprechenden tertiären Amine umwandeln, bis schließlich beim Methyl-heptyl-keton keine Alkylierung dieses sekundären Amins mehr eintritt. Das Diäthyl-keton jedoch vermag nur noch in geringem Maße, das Methyl-[1-methyl-propyl]-amin zu alkylieren, und mit Äthyl-propyl-keton versagt die Alkylierung vollständig.

Fehlt beim sekundären Amin das Methyl am Stickstoff, wie z. B. beim Äthyl-[1-methyl-propyl]-amin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, so ist dessen Alkylierungsmöglichkeit sehr beschränkt; in dem gegebenen Falle konnte nur noch mit Aceton das tertiäre Amin — Äthyl-isopropyl-[1-methyl-propyl]-amin — erhalten werden.

Aus dem Vergleich der Ausbeuten an tertiären Aminen bei der Alkylierung des Äthyl-[1-methyl-propyl]-amins, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (1 %), des Diisoamylamins [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}$] (14 %), und des Äthyl-isoamyl-amins, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (25 %), mit Aceton ist zu schließen, daß eine in α -Stellung zum Stickstoff verzweigte Kohlenstoffkette ungünstig auf die Alkylierungsfähigkeit mittels Ketonen wirkt.

¹⁰⁾ A. Skita u. F. Keil, B. 61, 1455 [1928].

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LXVI.

Sekundäre Amine, deren beide Substituenten am Stickstoff α -Verzweigung aufweisen, wie z. B. das Diisopropylamin, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{NH}$, oder das Bis-[i -methyl-propyl]-amin, $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)]_2\text{NH}$, konnten überhaupt nicht mehr durch Ketone alkyliert werden. Es scheint dies auch bei den anderen Alkylierungen zu gelten; tertiäre Amine mit drei in α -Stellung zum Stickstoff verzweigten Substituenten haben wir in der Literatur bisher noch nirgends beschrieben gefunden.

Bei den drei Methyl-cyclohexanonen wirkt in der *o*-Verbindung die Methylgruppe sehr stark abschirmend auf die Ketogruppe bei der Alkylierung sekundärer Basen ein, beim *m*-Methyl-cyclohexanon und *p*-Methyl-cyclohexanon ist dieser Einfluß der Methylgruppe stark vermindert, so daß z. B. eine Alkylierung des Methyl-[i -methyl-propyl]-amins wohl mit dem *m*- und *p*-, nicht aber mehr mit dem *o*-Methyl-cyclohexanon erzielt wird.

Aus der Tatsache, daß das Cyclohexanon bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart des Methyl-[i -methyl-propyl]-amins zu 15% das tertiäre Amin, das Methyl-[i -methyl-propyl]-cyclohexyl-amin, liefert, während das entsprechende aliphatische Keton mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen, das Methyl-butyl-keton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, das selbe sekundäre Amin nur zu etwa 8% d. Th. alkyliert und mit Äthyl-propyl-keton, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, eine Alkylierung überhaupt nicht mehr erzielt wird, ergibt sich, daß die Abschirmung der Ketogruppe vermindert ist, wenn die Substituenten am Carbonyl zu einem Ring geschlossen sind.

Diese Gesetzmäßigkeiten und Ermittlung der Grenzfälle, welche die Verwendbarkeit der Keton-Alkylierung abgrenzen, machen bei der Herstellung tertiärer Amine eine gewisse Auswahl der Verfahren notwendig.

Im folgenden ist gezeigt, daß mit Ausnahme von Vertretern der aromatischen Reihe alle tertiären Amine nach dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Alkylierungsverfahren herstellbar sind, wenn man als letztes Radikal dasjenige in das Molekül des sekundären Amins einführt, welches durch einen Aldehyd gebildet wird, das also keine α -Verzweigung aufweist, während etwa bei der Hydrierung gebildete Alkyle mit α -verzweigter Kohlenstoffkette zweckmäßig bereits bei der Darstellung des primären oder auch sekundären Amins durch katalytische Reduktion von Ketonen in Gegenwart von Ammoniak¹²⁾ oder primären Aminen¹³⁾ eingeführt wird.

So läßt sich ein tertiäres Amin, das zwei in α -Stellung zum Stickstoff verzweigte und einen unverzweigten Substituenten besitzt, z. B. das Methyl-[i -methyl-propyl]-[i -äthyl-propyl]-amin (I) an sich auf drei verschiedenen Wegen aus einem sekundären Amin durch Alkylierung mit Carbonylverbindungen darstellen, einmal aus Methyl-[i -methyl-propyl]-amin mit Diäthylketon (Verfahren 1), dann aus Methyl-[i -äthyl-propyl]-amin mit Methyl-äthyl-keton (Verfahren 2) und schließlich 3) aus [i -Methyl-propyl]-[i' -äthyl-propyl]-amin mit Formaldehyd (Verfahren 3):

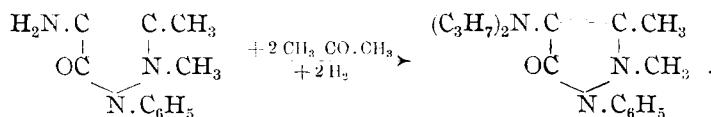
- 1) $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow[-\text{H}_2]{} 0.2\% \quad \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
- 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow[+\text{H}_2]{} 23.0\% \quad \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
- 3) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \cdot \text{CHO} \xrightarrow[-\text{H}_2]{} 73.0\% \quad (\text{I})$

¹²⁾ G. Mignonac, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 223 [1921]; franz. Pat. 529152; C. **1922**, I 947.

¹³⁾ A. Skita u. F. Keil, B. **61**, 1457 [1928].

Nach den oben beschriebenen Alkylierungsversuchen ließ sich ohne weiteres sagen, daß der letzte Weg, die Alkylierung mit dem Aldehyd, am besten verlaufen muß. Es wurden jedoch alle drei Wege durchgeführt, um die bei den drei Synthesen erhaltenen Ausbeuten miteinander zu vergleichen. Mit Diäthylketon wird das tertiäre Amin nur in einer Ausbeute von 0.2 % d. Th. erhalten, die Alkylierung mit Methyl-äthyl-keton verläuft schon erheblich besser (zu 23 % d. Th.), während Formaldehyd die Bildung des tertiären Amins in der guten Ausbeute von 73 % d. Th. bewirkt. Für alle tertiären Amine mit zwei in α -Stellung verzweigten Substituenten und einem dritten unverzweigten, der größer ist als Methyl, kommt wie oben begründet, nur die dritte Methode in Frage.

Zum Schluß sei noch die Verwendbarkeit eines Ketons in Gegenwart eines ziemlich hochmolekularen primären Amins gezeigt. Aus 4-Amino-antipyrin in Aceton-Lösung wurde im hiesigen Institut¹⁴⁾ in guter Ausbeute 4-[Diisopropyl-amino]-antipyrin erhalten, ein analoges Ergebnis wie bei der Darstellung des Pyramidons aus 4-Amino-antipyrin und Formaldehyd¹⁵⁾:



Beschreibung der Versuche.

Die Verwendung der Carbonylverbindungen bei den Alkylierungsversuchen geschah so, daß ein Überschuß an Carbonylverbindung in Gegenwart einer sekundären Base der Platin-Reduktion bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen wurde. In den meisten Fällen wurde der Überschüß so gewählt, daß 2-mal nacheinander eine äquimolare Menge hinzugefügt wurde. Die Herstellung der für die Versuche benutzten kolloidalen Platin-Lösung geschah derart, daß 5 ccm einer 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure mit 50 ccm eines 1-proz. Platin-Kolloids als Keimlösung¹⁶⁾ unter Zusatz von 10 ccm einer 10-proz. Gummiarabicum-Lösung mit Wasserstoff etwa 15 Min. geschüttelt wurden. Die Aufarbeitung der Hydrierungen wurde im allgemeinen derart vorgenommen, daß die Hydrierungsflüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltrieren des durch Erhitzen ausgeflockten Platins im Vakuum eingeengt und dann zur Entfernung der nicht-basischen Bestandteile ausgeäthert wurde. Aus der mit Alkali versetzten Lösung wurde dann das Amin in Äther aufgenommen. Bei den Alkylierungen der hochmolekularen sekundären Basen, des Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amins und des Diphenylamins, sowie bei der Alkylierung mit Citral wurde zunächst die angesäuerte Hydrierflüssigkeit zur Entfernung der nicht-basischen Produkte der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dann wurde die zurückbleibende Flüssigkeit

¹⁴⁾ Privatmitteilung von Hrn. Dipl.-Ing. E. Ley.

¹⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 479348 vom 20. 12. 27; vergl. Dissertation. F. Keil (Hannover 1927, vorgelegt am 16. 12. 27).

¹⁶⁾ A. Skita u. W. A. Meyer, B. 45, 3580 [1912].

stark alkalisch gemacht, und durch eine abermalige Wasserdampf-Destillation die Base übergetrieben¹⁷⁾.

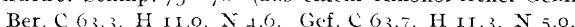
I. Darstellung tertiärer Amine aus sekundären Aminen und Aldehyden.

1) Aus Äthyl-isoamyl-amin. Diese sekundäre Base wurde in guter Ausbeute sowohl durch Platin-Reduktion von äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Isoamylamin, als auch von Äthylamin und Isovaleraldehyd dargestellt. Sdp. 124—128° (Lit.^{17a)}: Sdp. 126°.

a) Äthyl-isoamyl-heptyl-amin: Aus 10 g Äthyl-isoamyl-amin und Önanthol: 3.5 g. Sdp.₁₁ 112—113°.



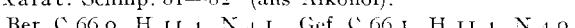
Saures Oxalat: Schmp. 75—76° (aus einem Alkohol-Äther-Gemisch).



b) Äthyl-isoamyl-[3.7-dimethyl-octyl]-amin: Aus 20 g Äthyl-isoamyl-amin und Citral: 21 g. Sdp.₁₁ 136—137°.



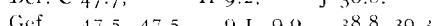
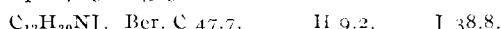
Saures Oxalat: Schmp. 81—82° (aus Alkohol).



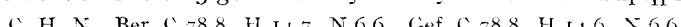
2) Aus Diisoamylamin: Dieses Amin wurde aus Isovaleraldehyd und Ammoniak mittels der katalytischen Nickel-Hydrierung, und zwar in einer Ausbeute von etwa 27 %, bezogen auf Isovaleraldehyd, erhalten. Daneben entsteht zu etwa 15 % Isoamylamin.

a) Diisoamyl-äthyl-amin: Aus 15 g Diisoamylamin und Acetaldehyd: 6 g. Sdp.₁₁ 75—78°.

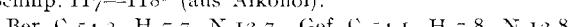
Pikrat⁷⁾: Schmp. 95—96°. Pikrolonat: Schmp. 114—115° (aus Alkohol). Jod-methylat⁷⁾: Schmp. 148.5—149.5°.



Außerdem entstehen 3 g Diisoamyl-butyl-amin vom Sdp.₁₁ 100—103°.



Pikrat: Schmp. 117—118° (aus Alkohol).

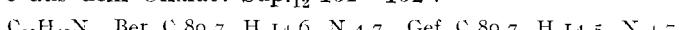


b) Diisoamyl-butyl-amin: Aus 15 g Diisoamylamin und Crotonaldehyd: 9 g. Sdp.₁₀ 98—101°. Pikrat: Schmp. 117—118°. Der Misch-Schmp. mit dem unter a) erhaltenen Pikrat zeigte keine Depression.

c) Diisoamyl-[3.7-dimethyl-octyl]-amin: Aus 7 g Diisoamylamin und Citral: 5.9 g saures Oxalat vom Schmp. 112—113° (aus verd. Methylalkohol).



Base aus dem Oxalat: Sdp.₁₂ 161—162°.



3) Aus Bis-[3.7-dimethyl-octyl]-amin: Diese sekundäre Base wurde aus Citral und Ammoniak¹¹⁾ in einer Ausbeute von 23 % d. Th. erhalten.

¹⁷⁾ Die ausführlichen Analysen-Zahlen und eine eingehendere Beschreibung der Versuche vergl. Dissertation H. Havemann (Hannover, 1933).

^{17a)} P. Sabatier, A. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 900 [1909].

a) Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-äthyl-amin: Aus 15 g Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin und Acetaldehyd: 7 g saures Oxalat vom Schmp. 94—95° (aus verd. Alkohol).

Ber. C 69.3, H 11.9, N 3.4. Gef. C 69.5, H 11.9, N 3.6.

Base aus dem Oxalat: Sdp.₁₀ 186—188°. Die Destillation wird bei diesen hochmolekularen Aminen vorteilhaft mit Korken statt Gummistopfen ausgeführt.

$C_{22}H_{47}N$. Ber. C 81.1, H 14.6, N 4.3. Gef. C 81.1, H 14.4, N 4.7.

b) Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-isoamyl-amin: Aus 15 g Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin und Isovaleraldehyd: 15.5 g saures Oxalat vom Schmp. 100—101° (aus verd. Alkohol).

Ber. C 70.8, H 12.1, N 3.1. Gef. C 70.7, H 12.2, N 3.5.

Base aus dem Oxalat: Sdp.₁₃ 208°.

$C_{25}H_{53}N$. Ber. C 81.7, H 14.5, N 3.8. Gef. C 82.0, H 14.8, N 3.9.

Dieses tertiäre Amin wurde auch aus 6 g Isoamyl-[3,7-dimethyl-octyl]-amin und 2,6-Dimethyl-octanal-(8)¹⁸⁾ (Tetrahydro-citral) erhalten. Die sekundäre Base wurde aus äquimolekularen Mengen Isoamylamin und Citral mittels der katalytischen Platin-Reduktion¹⁹⁾ in einer Ausbeute von 67% dargestellt. Erhalten: 9 g saures Oxalat der tertiären Base vom Schmp. 100—101°. Der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Oxalat gibt keine Depression.

c) Tris-[3,7-dimethyl-octyl]-amin: Aus 15 g Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin und Citral: 17 g saures Oxalat vom Schmp. 105—106° (aus wenig Alkohol).

Ber. C 72.8, H 12.4, N 2.7. Gef. C 73.1, H 12.7, N 2.9.

Base aus dem Oxalat: Sdp.₁₂ 237—239° (Destillation mit Korken!).

$C_{30}H_{63}N$. Ber. C 82.3, H 14.5, N 3.2. Gef. C 82.3, H 14.7, N 3.5.

Aus 8 g Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin mit 2,6-Dimethyl-octanal-(8) (Tetrahydro-citral) wurde ebenfalls das Tris-[3,7-dimethyl-octyl]-amin erhalten und zwar: 12 g saures Oxalat vom Schmp. 105—106°.

4) Aus Diisopropylamin: Dieses sekundäre Amin wurde aus Aceton und Ammoniak²⁰⁾ (2 Mol.: 1 Mol.) in einer Ausbeute von etwa 27% dargestellt.

a) Diisopropyl-n-propyl-amin: Aus 11 g Diisopropylamin und Propionaldehyd: 4 g. Sdp. 145—147°.

$C_9H_{21}N$. Ber. C 75.5, H 14.7, N 9.8. Gef. C 75.3, H 14.7, N 9.9.

Pikrat: Schmp. 120—121° (aus Alkohol).

Ber. C 48.4, H 6.5, N 15.1. Gef. C 48.3, H 6.7, N 15.4.

5) Aus Bis-[1-methyl-propyl]-amin: Das sekundäre Amin wurde aus Methyl-äthyl-keton und Ammoniak²⁰⁾ (2 Mol.: 1 Mol.) in 37-proz. Ausbeute erhalten.

¹⁸⁾ J. v. Braun, B. **56**, 2268 [1923]. Statt des Nickel-Katalysators wurde zur Hydrierung des Citrals zum gesättigten Alkohol Platin-Kolloid verwendet. Die Angaben über die Eigenschaften des Aldehyds konnten bestätigt werden; vergl. dagegen: H. Rupe u. L. Gieseier, Helv. chim. Acta **11**, 656 [1928].

¹⁹⁾ A. Skita u. F. Keil, B. **61**, 1454 [1928].

²⁰⁾ A. Skita u. F. Keil, B. **61**, 1457 [1928].

a) Bis-[*i*-methyl-propyl]-heptyl-amin: Aus 9 g Bis-[*i*-methyl-propyl]-amin und Önanthol: 0.9 g. Sdp. 249—252°.

$C_{15}H_{33}N$. Ber. C 79.2, H 14.6, N 6.2. Gef. C 79.2, H 15.0, N 6.2.

Pikrolonat: Schmp. 105—106° (aus wenig Alkohol).

Ber. C 61.1, H 8.4, N 14.3. Gef. C 61.1, H 8.3, N 14.3.

6) Aus Diphenylamin.

a) Methyl-diphenyl-amin: Aus 10 g Diphenylamin und Formaldehyd: 7 g. Sdp.₁₃ 148° (Lit.²¹): Sdp.₁₁ 142°). Die Dibromverbindung schmilzt bei 120° (aus Alkohol) (Lit.²²): 120°.

b) Äthy1-diphenyl-amin: Aus 15 g Diphenylamin und Acetaldehyd: 14 g. Sdp.₁₃ 150° (Lit.²³): Sdp.₁₀ 149.5—150°). Die Dibromverbindung schmilzt bei 107—108° (aus Alkohol).

Ber. C 47.4, H 3.7, Br 45.1. Gef. C 47.0, H 3.6, Br 45.3.

c) *n*-Propyl-diphenyl-amin: Aus 15 g Diphenylamin und Propionaldehyd: 10 g. Sdp.₁₂ 154°.

$C_{15}H_{17}N$. Ber. C 85.3, H 8.1, N 6.6. Gef. C 85.0, H 8.4, N 6.7.

Dibromverbindung: Schmp. 76—77° (aus Alkohol in schönen Nadeln).

Ber. C 48.8, H 4.1, Br 43.3. Gef. C 49.1, H 4.3, Br 43.1.

d) *n*-Butyl-diphenyl-amin: Aus 16 g Diphenylamin und *n*-Butyraldehyd: 7 g. Sdp.₁₁ 164°.

$C_{16}H_{19}N$. Ber. C 85.3, H 8.4, N 6.2. Gef. C 85.2, H 8.5, N 6.3.

Dibromverbindung: Schmp. 56—57° (aus Alkohol in Nadeln).

Ber. C 50.2, H 4.4, Br 41.8. Gef. C 49.9, H 4.4, Br 42.2.

e) Isobutyl-diphenyl-amin: Aus 30 g Diphenylamin und Isobutyraldehyd: 3 g. Sdp.₁₁ 156—157°.

$C_{16}H_{19}N$. Ber. C 85.3, H 8.4, N 6.2. Gef. C 85.1, H 8.7, N 6.1.

Bei den letzten drei Versuchen c)—e) konnte das Gemisch von sekundärer und tertiärer Base nicht durch Fraktionierung getrennt werden. Es wurde deshalb mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt und aus der wäßrigen, schwach sauren Lösung die tertiäre Base mit Wasserdampf übergetrieben.

II. Darstellung tertiärer Amine aus sekundären Aminen und Ketonen.

1) Aus Methyl-[*i*-methyl-propyl]-amin: Darstellung dieser sekundären Base aus äquimolekularen Mengen von Methylamin und Methyläthyl-keton mittels der Platin-Reduktion in einer Ausbeute von 69% d. Th.

a) Methyl-isopropyl-[*i*-methyl-propyl]-amin: Aus 10 g Methyl-[*i*-methyl-propyl]-amin und Aceton: 7 g. Sdp. 132—133°.

$C_8H_{19}N$. Ber. C 74.3, H 14.8, N 10.8. Gef. C 74.0, H 14.9, N 11.0.

Pikrat: Schmp. 142—143° (aus Alkohol).

Ber. C 46.9, H 6.2, N 15.6. Gef. C 47.0, H 6.2, N 15.5.

²¹⁾ K. v. Auwers u. R. Kraut, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 438 [1925].

²²⁾ K. Fries, A. **346**, 212 [1906]. Die Dibromverbindung wird von K. Fries als *p,p'*-Dibromverbindung bezeichnet.

²³⁾ C. H. St. Gibson u. D. C. Kinney, Journ. chem. Soc. London **123**, 831 [1923].

b) Bis-[α -methyl-propyl]-methyl-amin: Aus 10 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und Methyl-äthyl-keton: 3 g. Sdp. 155—157°.

$C_9H_{21}N$. Ber. C 75.4, H 14.8, N 9.8. Gef. C 75.5, H 14.6, N 10.2.

Pikrat: Schmp. 92—93° (aus wenig Alkohol).

Ber. C 48.4, H 6.5, N 15.1. Gef. C 48.8, H 6.5, N 14.9.

c) Methyl-[α -methyl-propyl]-[β' -methyl-butyl]-amin: Aus 10 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und Methyl-propyl-keton: 3 g. Sdp. 170—172°.

$C_{10}H_{23}N$. Ber. C 76.4, H 14.8, N 8.9. Gef. C 76.2, H 14.9, N 9.5.

Pikrolonat: Schmp. 130—131° (aus *n*-Butanol).

Ber. C 56.1, H 7.4, N 16.6. Gef. C 55.6, H 7.2, N 17.2.

Pikrat: Schmp. 87—88° (aus *n*-Butanol).

Ber. C 49.7, H 6.8. Gef. C 49.9, H 6.5.

d) Methyl-[α -methyl-propyl]-[β' -methyl-amyl]-amin: Aus 10 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und Methyl-butyl-keton: 1.5 g. Sdp. 192—193°.

$C_{11}H_{25}N$. Ber. C 77.1, H 14.7, N 8.2. Gef. C 76.8, H 14.9, N 8.3.

Pikrolonat: Schmp. 98—99° (aus *n*-Butanol).

Ber. C 57.9, H 7.6, N 16.1. Gef. C 58.1, H 7.6, N 15.7.

e) Methyl-[α -methyl-propyl]-[β' -methyl-hexyl]-amin: Aus 12 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und Methyl-amyl-keton: 0.7 g. Sdp. 211—213°.

$C_{12}H_{27}N$. Ber. C 77.8, H 14.7, N 7.6. Gef. C 78.0, H 14.7, N 7.6.

Pikrolonat: Schmp. 99—100° (aus Alkohol).

Ber. C 58.8, H 7.9, N 15.6. Gef. C 58.7, H 8.1, N 15.5.

f) Methyl-[α -methyl-propyl]-[β' -methyl-heptyl]-amin: Aus 40 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und Methyl-hexyl-keton (2 Hydrierungs-Ansätze zu je 20 g Amin): 0.5 g. Sdp. 224—226°.

$C_{13}H_{29}N$. Ber. C 78.3, H 14.7, N 7.0. Gef. C 78.1, H 14.1, N 7.0.

g) Methyl-[α -methyl-propyl]-[β' -äthyl-propyl]-amin: Beschreibung dieses Versuches s. weiter unten unter III, 1).

h) Methyl-[α -methyl-propyl]-cyclohexyl-amin: Aus 10 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und Cyclohexanon: 3 g. Sdp. 208—209°.

$C_{11}H_{23}N$. Ber. C 78.0, H 13.7, N 8.3. Gef. C 78.2, H 13.8, N 8.3.

Pikrat: Schmp. 110—111° (aus *n*-Butanol).

Ber. C 51.2, H 6.6, N 14.1. Gef. C 51.6, H 6.8, N 14.5.

i) Methyl-[α -methyl-propyl]-[4'-methyl-cyclohexyl]-amin: Aus 10 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und *p*-Methyl-cyclohexanon: 0.8 g. Sdp. 221—222°.

$C_{12}H_{25}N$. Ber. C 78.6, H 13.8, N 7.6. Gef. C 78.5, H 14.1, N 7.9.

Pikrolonat: Schmp. 138—139° (aus *n*-Butanol).

Ber. C 59.0, H 7.4, N 15.7. Gef. C 59.3, H 7.5, N 15.6.

k) Methyl-[α -methyl-propyl]-[3'-methyl-cyclohexyl]-amin: Aus 10 g Methyl-[α -methyl-propyl]-amin und *m*-Methyl-cyclohexanon: 1 g. Sdp. 218—219°.

$C_{12}H_{25}N$. Ber. C 78.6, H 13.8, N 7.6. Gef. C 78.5, H 13.6, N 7.8.

Pikrat: Schmp. 92—93° (aus Alkohol).

Ber. C 52.4, H 6.9, N 13.6. Gef. C 52.5, H 6.9, N 13.4.

2) Aus Äthyl-[1-methyl-propyl]-amin: Dieses sekundäre Amin wurde aus äquimolekularen Mengen einer 33-proz. Äthylamin-Lösung und Methyl-äthyl-keton mittels Platin-Hydrierung¹⁹⁾ in 84-proz. Ausbeute dargestellt.

a) Äthyl-isopropyl-[1-methyl-propyl]-amin: Aus 10 g Äthyl-[1-methyl-propyl]-amin und Aceton: 0.3 g.

Pikrat: Schmp. 118° (aus Alkohol).

Ber. C 48.4, H 6.5, N 15.1. Gef. C 48.5, H 6.4, N 15.2.

3) Aus Äthyl-isoamyl-amin.

a) Äthyl-isopropyl-isoamyl-amin: Aus 12 g Äthyl-isoamyl-amin und Aceton: 4 g. Sdp.₇₆₂ 163—164°.

C₁₆H₂₅N. Ber. C 76.4, H 14.8, N 8.9. Gef. C 75.9, H 14.9, N 9.1.

Pikrat: Schmp. 60—61° (aus verd. Alkohol).

Ber. C 49.7, H 6.8, N 14.5. Gef. C 49.9, H 6.9, N 14.4.

4) Aus Diisoamylamin.

a) Diisoamyl-isopropyl-amin: Aus 8 g Diisoamylamin und Aceton: 1.4 g. Sdp. 206—208°.

C₁₅H₂₉N. Ber. C 78.3, H 14.7, N 7.0. Gef. C 78.3, H 15.1, N 7.2.

Pikrat: Schmp. 80—81° (aus Alkohol).

Ber. C 53.4, H 7.6, N 13.1. Gef. C 53.2, H 7.5, N 12.9.

III. Synthese des Methyl-[1-methyl-propyl]-[1'-äthyl-propyl]-amins.

1) Durch Hydrierung von Diäthylketon in Gegenwart von [Methyl-[1-methyl-propyl]-amin. Aus 10 g Methyl-[1-methyl-propyl]-amin wurden 0.09 g Pikrolonat der tertiären Base erhalten. Schmp. 115—116° (aus Alkohol).

Ber. C 57.0, H 7.4, N 16.6. Gef. C 57.3, H 7.5, N 17.0.

2) Durch Hydrierung von Methyl-äthyl-keton in Gegenwart von Methyl-[1-äthyl-propyl]-amin. 10 g Methyl-[1-äthyl-propyl]-amin lieferten: 3.3 g tertiäre Base. Sdp.₇₄ 168—171°.

C₁₆H₂₅N. Ber. C 76.4, H 14.7, N 8.9. Gef. C 76.2, H 14.7, N 8.9.

Pikrolonat: Schmp. 115—116° (aus n-Butanol); Misch-Schmp. mit dem nach 1) erhaltenen Pikrolonat gibt keine Depression. Die für diesen Versuch benötigte sekundäre Base, das Methyl-[1-äthyl-propyl]-amin wurde aus 27 ccm einer 20-proz. wäßrigen Methylamin-Lösung, 15 g Diäthylketon und 20 ccm einer 1-proz. kolloiden Platin-Lösung dargestellt. Erhalten: 11 g Base vom Sdp. 106—107°.

Saures Oxalat: Schmp. 142—143° (aus Alkohol).

Ber. C 50.3, H 8.9, N 7.3. Gef. C 49.9, H 9.1, N 7.4.

3) Durch Hydrierung von Formaldehyd (Formalin) in Gegenwart von [1-Methyl-propyl]-[1'-äthyl-propyl]-amin: Aus 5 g sekundärer Base erhalten: 4 g tertiäre Base vom Sdp. 170—172°. Pikrolonat: Schmp. 115—116° (aus n-Butanol). Die Misch-Schmp. mit den nach 1) und 2) dargestellten Pikrolonaten zeigten keine Depression.

Das für diesen Versuch benötigte sekundäre Amin, das [1-Methyl-propyl]-[1'-äthyl-propyl]-amin wurde mittels katalytischer Hydrierung

von 7 g [1-Äthyl-propyl]-amin (aus Diäthylketon und Ammoniak nach Mignonac¹²⁾), 7 g Methyl-äthyl-keton und 50 ccm einer 1-proz. kolloiden Platin-Lösung dargestellt. Erhalten: 7 g sekundäre Base vom Sdp. 150—152°.

$C_9H_{21}N$. Ber. C 75.5, H 14.7, N 9.8. Gef. C 75.7, H 14.6, N 10.0.

Pikrolonat: Schmp. 187—188° (aus Alkohol).

Ber. C 56.0, H 7.1, N 17.2. Gef. C 56.2, H 7.2, N 17.3.

294. Philipp Ellinger und Walter Koschara: Über eine neue Gruppe tierischer Farbstoffe (Lyochrome) (III. Mitteil.).

(Eingegangen am 28. August 1933.)

Die Lyochrome¹⁾ sind ausgezeichnet durch ihre Wasser-Löslichkeit und ihre gelbgrüne Fluorescenz in der Nähe des Neutralpunktes, eine Fluorescenz, die durch starke Alkalien und Säuren ausgelöscht wird. In der reversiblen Reduktion der neuen Naturfarbstoffe (z. B. mit Natrium-hyposulfit) zu Leuko-verbindungen, die schon durch Luft-Sauerstoff glatt wieder zum Farbstoff dehydriert werden, ist ein weiteres charakteristisches Merkmal gegeben.

Wir finden, daß auch Schwefelwasserstoff in soda-alkalischer Lösung die Lyochrome reduktiv entfärbt. Beim Schütteln mit Luft kehren Farbe und Fluorescenz schnell zurück. Diese Beobachtung ergab sich bei der näheren Untersuchung einer neuen Adsorptionsmethode für die Lyochrome, bei der Bleisulfid im status nascendi zur Anwendung gelangte. Unter geeigneten Bedingungen ist die Adsorptionskraft des Bleisulfids gegenüber den Lyochromen etwa 200-mal stärker als die der Fuller-Erde. Die Leuko-verbindungen der Farbstoffe werden auch nicht spurenweise adsorbiert. Im Gegensatz zur Tierkohle verändert das oberflächen-aktive Bleisulfid die Lyochrome nicht.

Wir haben in unserer II. Mitteilung drei Flavine aus Molke beschrieben: Lacto-flavin a, b und c. Sie sind von uns als die schwerst löslichen Vertreter der Lyochrome aus der Molke erhalten worden in dem Bemühen, die wasser-löslichen, fluoreszierenden Farbstoffe der Molke einigermaßen quantitativ zu erfassen. Man gewinnt sie, indem man aus einem in Eisessig gelösten Farbstoff-Konzentrat durch vorsichtige Aceton-Fällung Ballaststoffe entfernt. Die positive Murexid-Probe der bisher beschriebenen Lacto-flavine weist auf eine Puringruppe in ihrem Molekül hin. Wir stellen fest, daß beim Erhitzen von Lacto-flavin b über 60° zum Teil eine Spaltung eintritt in einen nahezu farblosen, in Wasser außerordentlich schwer löslichen Körper von Purin-Charakter und einen in Wasser leicht löslichen Farbstoff. Der Farbstoff besitzt alle Lyochrom-Eigenschaften. Die exakte Darstellung dieser Spaltung bleibt einer weiteren Mitteilung vorbehalten. Unser Interesse richtete sich in erster Linie auf den Farbstoff-Anteil dieser Spaltung. Da bei der schwierigen Material-Beschaffung eine Darstellung des Farbstoffes durch Spaltung der reinen Lacto-flavine a, b und c vorläufig wenig Aussicht auf Erfolg bot, haben wir uns den Mutter-

¹⁾ Ph. Ellinger u. W. Koschara, B. 66, 315, 808 [1933].