

Spaltung mit Säure: Mit 10 Tln. 8*n*HBr wird das Dianil in der Kälte rasch gespalten; nach dem Verdünnen mit Wasser und kurzem Erwärmen mit Phenylhydrazin erhält man in 80% Ausbeute das Mesoxalsäure-phenylhydrazon. Aus 10 Tln. Eisessig gelbbraune Blätter vom Schmp. 164°.

$C_6H_8O_4N_2$ (208.2) Ber. C 51.93 H 3.87 Gef. C 52.14 H 3.87.

Leicht löslich in Hydrogencarbonat, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.*

Umsetzung des symm. Dibromacetons mit Chinolin: Dibromaceton aus 5 g Aceton wurde in Aceton mit einer Chinolin-Äther-Mischung überschichtet und das ausgeschiedene Öl nach 2 Tagen in Alkohol aufgenommen. Feine Nadeln vom Schmp. 188°; Ausb. 2 g = 4.8%, kein Verlust i.Vak. bei 20°. Aus 6*n* NaOH kommt vorübergehend ein orangefarbenes Betain; außerdem ist deutlich Chinolin zu riechen.

$[C_{12}H_{11}ONBr]Br$ (345.1) Ber. C 41.77 H 3.21 N 4.06 Gef. C 42.60 H 3.42 N 4.93.

Das Pikrat bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 155°.

Acetonen-bis-isochinoliniumbromid: Das wie oben (S. 63) beschrieben gewonnene rohe Dibromaceton aus 5 g Aceton wurde in Alkohol + Aceton mit der ber. Menge Isochinolin versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde nach 24 Stdn. in 85-proz. Alkohol aufgenommen und mit Aceton gefällt; weiße Prismendrusen des Tetrahydrats (Verlust 12.7%, ber. für 4 H_2O 13.4%) vom Schmp. etwa 90°; Ausb. 20% der Theorie.

$[C_{21}H_{18}ON_2]Br_2 + 4 H_2O$ (546.3) Ber. C 46.17 H 4.79

Gef. C 46.07 H 4.74 (trocken, aus Wasser + Alkohol, dann mit Aceton gefällt).

Das getrocknete Bromid vom Schmp. etwa 200° erwies sich als sehr hygroskopisch. Mit 6*n* NaOH entsteht sogleich das orangefarbene Betain, das sich schnell, ohne Isochinolin-geruch, verändert. Beim Schütteln mit Chloroform + Natriumcarbonat-Lösung wird das Chloroform gelb.

Bisperchlorat: 6-seitige, schmale Prismen vom Schmp. 258°.

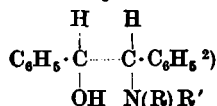
Bispikrat: Gelbe Drusen vom Schmp. etwa 200° (Zers.).

11. Werner Stühmer und Werner Neumann: *N,N*-Dialkylierte *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane*).

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 5. September 1949.)

Es wird die Herstellung von am Stickstoff disubstituierten *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthanen beschrieben. Durch Verwendung von Aktivatoren bei der katalytischen Alkylierung von *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthanen mit Carbonylverbindungen werden ausschließlich *N,N*-Disubstitutionsprodukte erhalten.

Die katalytische Alkylierung des *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthans (I) mit Carbonylverbindungen und Wasserstoff unter Verwendung von Platin-



I: $R=R'=H$

Durch die Herstellung der *N*-monosubstituierten *iso*- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane ist auch die Gewinnung der bisher nicht

*) Zur Nomenklatur vergl. E. Erlenmeyer jun. A. 307, 124 [1899]; „Isodiphenyloxäthylamin“; vergl. a. Beilsteins Handb. d. Organ. Chemie, Bd. 18, S. 706–710.

1) Dissertat. Techn. Hochschule Hannover 1949.

2) Zur Konfiguration s. G. Windaus, Fußn.1); vergl. a. A. Skita, Ref. Angew. Chem. 61, 39 [1949].

bekannten am Stickstoff ungleich disubstituierten iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane möglich geworden. Es zeigte sich nämlich, daß unter Verwendung von sog. Aktivatoren³⁾, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid¹⁾ bzw. Salzsäure, die katalytische Alkylierung der sekundären iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane und auch die Dialkylierung des iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthans in Gegenwart von Platinkatalysatoren mit Aldehyden und Ketonen in guten Ausbeuten zu *N,N*-dialkylierten iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthanen führt. In Abwesenheit von Aktivatoren werden ausschließlich *N*-Monosubstitutionsprodukte erhalten. Der Hauptwert des Verfahrens liegt darin, daß man keine Gemische von *N*-mono- und *N,N*-dialkylierten Aminoalkoholen erhält.

Beschreibung der Versuche.

iso- α -Oxy- β -dimethylamino- α,β -diphenyl-äthan (I, $R=R'=CH_3$): 12.5 g iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthan-hydrochlorid wurden in 300 ccm Methanol gelöst und mit 30 ccm 30-proz. Formalin-Lösung versetzt. Nach Zusatz von zwei Tropfen konz. Salzsäure wurde bei Zimmertemp. und 3.4 atü in Ggw. von 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Pt) hydriert. Nach Aufnahme der ber. Wasserstoffmenge von 2.4 l wurde vom Katalysator filtriert und die Lösung eingeeengt. Nach dem Ausäthern der sauren Lösung wurde die Brse mit Natronlauge gefällt, in Äther aufgenommen und aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Lösung das Hydrochlorid mit Chlorwasserstoff gefällt. Das salzsaure Salz fiel ölig aus; es wurde vom Äther getrennt und mit Ammoniakwasser in die Base übergeführt. Diese zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol den Schmp. 97–98.5°; Ausb. 8 g.

$C_{16}H_{19}ON$ (241.2) Ber. C 79.61 H 7.94 N 5.81 Gef. C 79.40 H 8.07 N 5.83.

Hydrochlorid: Schmp. 175° (aus Essigester + Methanol).

$C_{16}H_{19}ON + HCl$ (277.6) Ber. C 69.16 H 7.26 N 5.05 Gef. C 68.72 H 7.49 N 5.23.

iso- α -Oxy- β -diäthylamino- α,β -diphenyl-äthan (I, $R=R'=C_2H_5$): 10.5 g iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthan wurden in 200 ccm Methanol gelöst, mit 16 ccm Acetaldehyd und 6 g Aluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot 6 H_2O$) versetzt und i. Ggw. von 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator bei Zimmertemp. und 3.4 atü hydriert. Nach Aufnahme der ber. Wasserstoffmenge von 2.4 l wurde der Katalysator von der Lösung getrennt und die Lösung nach Zusatz von konz. Salzsäure i. Vak. eingeeengt, wobei das Hydrochlorid auskrystallisierte. Die Base wurde aus der wäbr. Lösung des Hydrochlorids kalt mit Ammoniakwasser gefällt. Aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte sie den Schmp. 82–83°; Ausb. 6.5 g.

$C_{18}H_{23}ON$ (269.2) Ber. C 80.21 H 8.61 N 5.20 Gef. C 80.11 H 8.37 N 5.58.

Hydrochlorid: Schmp. 217° (aus Essigester).

$C_{18}H_{23}ON \cdot HCl$ (305.6) Ber. C 70.67 H 7.91 N 4.58 Gef. C 70.43 H 7.65 N 4.88.¹⁾

In analoger Weise wurden die folgenden am Stickstoff ungleich dialkylierten iso- α -Oxy- β -amino- α,β -diphenyl-äthane hergestellt:

iso- α -Oxy- β -[methyl-äthyl-amino]- α,β -diphenyl-äthan (I, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) aus iso- α -Oxy- β -äthylamino- α,β -diphenyl-äthan und Formaldehyd; Schmp. (aus verd. Methanol) 81°.

$C_{17}H_{21}ON$ (255.2) Ber. C 79.95 H 8.29 N 5.49 Gef. C 79.68 H 8.58 N 5.84.

Hydrochlorid: Schmp. 216–217° (aus Methanol + Äther).

$C_{17}H_{21}ON \cdot HCl$ (291.6) Ber. C 69.95 H 7.60 N 4.80 Gef. C 69.75 H 7.28 N 4.95.

iso- α -Oxy- β -[methyl-isopropyl-amino]- α,β -diphenyl-äthan (I, $R=CH_3$, $R'=C_3H_7$) aus iso- α -Oxy- β -isopropylamino- α,β -diphenyl-äthan und Formaldehyd; Schmp. (aus Ligroin) 111–113°.

$C_{18}H_{23}ON$ (269.2) Ber. C 80.21 H 8.61 N 5.20 Gef. C 79.78 H 8.30 N 5.54.

³⁾ A. Skita u. A. Schneck, B. 55, 145 [1922]; A. Skita, A. 431, 5 [1923]; M. Faillebin, Compt. rend. Acad. Sciences 175, 1077 [1922]; 177, 1118 [1923].

Das Hydrochlorid ist hygroskopisch.

$C_{18}H_{23}ON \cdot HCl$ (305.8) Ber. C 70.67 H 7.91 N 4.58 Gef. C 70.40 H 8.36 N 4.52.

iso- α -Oxy- β -[äthyl-isopropyl-amino]- α , β -diphenyl-äthan (I, R=C₂H₅, R'=C₃H₇) aus *iso*- α -Oxy- β -äthylamino- α , β -diphenyl-äthan und Aceton; Schmp. (aus Benzol) 127–129°.

$C_{19}H_{25}ON$ (283.2) Ber. C 80.50 H 8.90 N 4.95 Gef. C 80.80 H 9.17 N 4.86.

Hydrochlorid: Schmp. 193–194° (aus Essigester + Methanol).

$C_{19}H_{25}ON \cdot HCl$ (319.7) Ber. C 71.32 H 8.20 N 4.38 Gef. C 71.04 H 8.41 N 4.71.

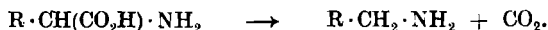
12. Kurt Hasse und Hans-Wilhelm Schumacher: Das Reaktionsprodukt der Decarboxylierung von *l*-Glutaminsäure mittels pflanzlicher Decarboxylase.

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. September 1949.)

Für die enzymatische Decarboxylierung von *l*-Glutaminsäure mit Rettichgewebe wurden optimale Bedingungen ermittelt. Als Reaktionsprodukt wurde γ -Amino-buttersäure isoliert.

Zahlreiche natürliche Aminosäuren lassen sich enzymatisch zu den entsprechenden Aminen decarboxylieren:



Dieser Abbau erfolgt in Gegenwart tierischer, bakterieller und pflanzlicher Enzyme. In verschiedenen Fällen ist es gelungen, bei Bakterien Stämme zu züchten oder Enzympräparate zu bereiten, mit denen eine spezifische Decarboxylierung möglich ist.

Auch *l*-Glutaminsäure wird durch zahlreiche Mikroorganismen decarboxyliert, wie zuerst Ackermann fand und wie neuerdings von Gale eingehend untersucht wurde. K. Okunuki¹⁾ erbrachte den Nachweis, daß verschiedenes Pflanzenmaterial imstande ist, *l*-Glutaminsäure zu decarboxylieren. Die Verbreitung dieser Glutaminsäure-Decarboxylase ist eine recht mannigfaltige, doch scheint ein botanischer Zusammenhang zwischen den einzelnen enzymatisch aktiven Pflanzen nicht zu bestehen. Die Decarboxylase wurde in verschiedenen Rübenarten, im Weißkohl und in Rettichen gefunden, während sich Kartoffel und Zwiebel als enzymatisch weniger aktiv erwiesen. Das Enzym zeigt eine strenge Spezifität: nur *l*-Glutaminsäure und ihr Dehydratationsprodukt, die Pyrrolidon-carbonsäure, werden angegriffen. Das pH-Optimum liegt bei 6.

Als vermutliches Reaktionsprodukt des Abbaus ist in Analogie zu anderen Aminosäuren γ -Amino-buttersäure anzunehmen (vergl. die obenstehende Gleichung; R=HO₂C·[CH₂]₂–). Es wurde daher versucht, das Decarboxylierungsprodukt der Glutaminsäure in Substanz zu gewinnen.

Für die Annahme einer Aminbildung spricht die Beobachtung, daß die Kohlendioxyd-Bildung aus Glutaminsäure in gleicher Weise unter aeroben

¹⁾ Botanical Magazine 51, 270 [1937].