

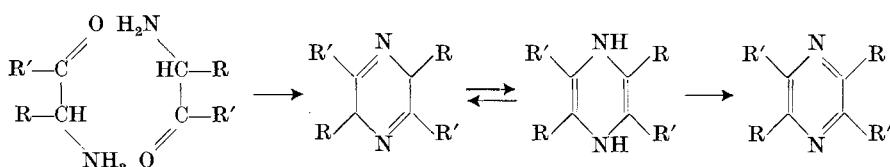
170. Über  $\alpha$ -Alkylamino-ketone

von R. Hinderling, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(14. VII. 55.)

Das Prinzip, durch Abwandlung der Struktur eines körpereigenen Produkts eine „Antimetabolit“-Verbindung zu gewinnen, ist im Bereich der verschiedenartigsten Stoffklassen angewendet worden<sup>1)</sup>. Auch eine Reihe von Verbindungen, die in diesem Sinne als strukturverwandt mit natürlichen Aminosäuren bezeichnet werden können, wurde hergestellt und biologisch geprüft<sup>2)</sup>. Bei solchen Untersuchungen wurde auch das –OH der Carboxylgruppe in den Aminosäuren durch einen Alkylrest R ersetzt<sup>3)</sup>, und es wurden so  $\alpha$ -Aminoketone erhalten, Verbindungen, die sich nach den von F. E. Lehmann<sup>4)</sup> durchgeführten Prüfungen als biologisch aktiv erwiesen, d. h. das Regenerationswachstum der amputierten Schwanzspitze der Xenopuslarve z. T. noch in sehr starken Verdünnungen hemmen.

Im Verlauf der biologischen Prüfungen der  $\alpha$ -Aminoketone hatte es sich nun gezeigt, dass die Wirkung möglicherweise einem Umwandlungsprodukt zukommt. Es wurde gefunden, dass die Wirkung von einigen dieser Verbindungen in schwach alkalischer Lösung stärker ist als in neutralem Milieu. Bei sinkender  $[\text{H}^+]$  reagieren nun die  $\alpha$ -Aminoketone unter Kondensation zu Dihydropyrazinderivaten, die sich spontan zu den entsprechenden – biologisch nicht wirksamen – Pyrazinderivaten oxydieren.



Es bestand nun die Möglichkeit, dass die als Zwischenprodukte auftretenden Dihydropyrazinderivate für die Wirkung verantwortlich sind, und es war daher von Interesse, Verbindungen zu prüfen, die wohl den Dihydropyrazinring ausbilden können, aber eine Aromati-

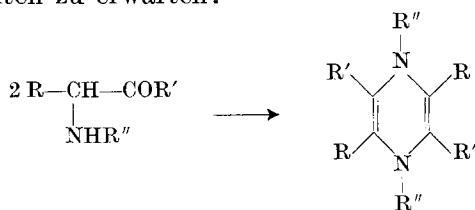
<sup>1)</sup> Vgl. D. Schäufele, B. Prijs & H. Erlenmeyer, Helv. **38**, 1342 (1955), Fussnoten 2–3.

<sup>2)</sup> Vgl. D. Schäufele, B. Prijs & H. Erlenmeyer, l. c., Fussnote 4.

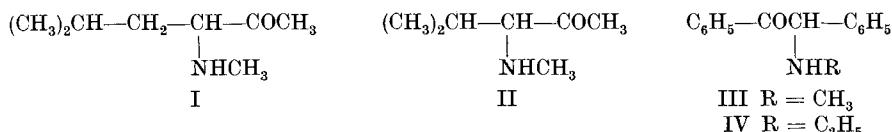
<sup>3)</sup> H. Erlenmeyer & H. Kühne, Helv. **32**, 370 (1949).

<sup>4)</sup> F. E. Lehmann, A. Bretscher, H. Kühne, E. Sorkin, M. Erne & H. Erlenmeyer, Helv. physiol. pharmacol. Acta **12**, 147 (1954); F. E. Lehmann, Rev. suisse Zoolog. **61**, 428 (1954).

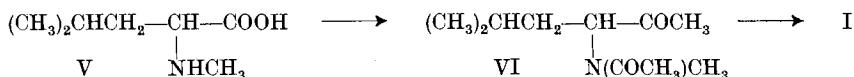
sierung nicht mehr zulassen. Von  $\alpha$ -Alkylamino-ketonen ist dieses reaktive Verhalten zu erwarten:



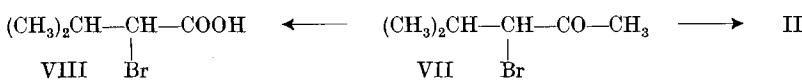
Über die Synthese solcher  $\alpha$ -Alkylamino-ketone I–IV<sup>1)</sup> soll im folgenden berichtet werden.



DL-3-Methylamino-5-methyl-hexanon-(2) (I) wurde ausgehend von DL-N-Methylleucin (V) nach der Methode von *H. D. Dakin & R. West*<sup>2)</sup> – die sich, wie *R. H. Wiley & O. H. Borum*<sup>3)</sup> zeigen konnten, auch auf N-alkylierte Aminosäuren anwenden lässt – durch Umsatz mit Essigsäureanhydrid in Pyridin oder  $\gamma$ -Picolin und Verseifung des erhaltenen N-Acetyl derivats (VI) mit HCl erhalten.



Analog wurde – ebenfalls nach *Dakin & West* – aus DL-N-Methylvalin das DL-3-Methylamino-4-methyl-pantanone-(2) (II) über das N-Acetyl derivat dargestellt. Die Verbindung II wurde noch auf einem zweiten Weg erhalten. Wir gingen hierbei von DL-3-Brom-4-methyl-pantanone-(2) (VII) – gewonnen durch Bromierung von 4-Methyl-pantanone-(2) – aus, dessen Konstitution durch Oxydation zu  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure (VIII) sichergestellt wurde<sup>4)</sup>, und setzten dieses mit Methylamin zu II um.



Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erwies sich jedoch als sehr mühsam, und es wurde nur eine kleine Menge der Verbindung II in Form des sauren Oxalats erhalten, welches mit einem auf dem ersten Weg erhaltenen Präparat keine Smp.-Erniedrigung gab.

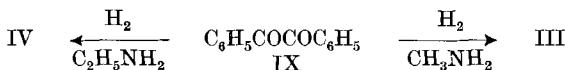
<sup>1)</sup> Über das bereits bekannte Hydrochlorid von III s. unten.

<sup>2)</sup> J. biol. Chemistry **78**, 91 (1928).

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 1626 (1950).

<sup>4)</sup> Über einen indirekten Konstitutionsbeweis s. *H. M. E. Cardwell & A. E. H. Kilner*, J. chem. Soc. **1951**, 2439.

Desyl-methylamin (III) wurde von *L. H. Goodson & R. B. Moffett*<sup>1)</sup> durch Umsatz von Desylbromid mit Methylamin dargestellt und als Hydrochlorid isoliert. Wir erhielten diese Verbindung durch partielle reduktive Aminierung<sup>2)</sup> von Benzil (IX) in Gegenwart von Methylamin.



Aus dem Hydrochlorid von III konnten wir die freie Base in reiner Form gewinnen.

Analog erhielten wir durch Hydrierung von Benzil (IX) in Gegenwart von Äthylamin das noch nicht beschriebene DL-Desyl-äthylamin (IV), das wir in Form seines Hydrochlorids isolierten.

Die so erhaltenen  $\alpha$ -Alkylaminoketone sind stark alkalisch reagierende Flüssigkeiten, die sich als freie Basen leicht zu Dihydropyrazin-Derivaten kondensieren. Diese Umsetzung geht jedoch etwas langsamer vor sich als bei den  $\alpha$ -Aminoketonen und ist reversibel.

Über die biologischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen wird später berichtet.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

**DL-N-Methylleucin (V)**<sup>4)</sup>. Eine Mischung von 550 cm<sup>3</sup> 33-proz. wässriger Methylaminlösung und 194 g  $\alpha$ -Bromisocapronsäure<sup>5)</sup> wurde 1 Woche in verschlossenem Gefäß stehengelassen, die erhaltene Lösung am Vakuum weitgehend eingedampft, auf 0° gekühlt, das N-Methylleucin (V) abgenutscht, das Filtrat wiederum eingedampft, gekühlt und so eine weitere Menge V gewonnen.

Das rohe DL-N-Methylleucin wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert, auf 50° gekühlt und bis zur bleibenden Trübung mit Aceton versetzt. Nach 12stünd. Stehen bei -10° erhielt man 57 g (39%) DL-N-Methylleucin in Form farbloser, süßlich schmeckender Kristalle, die bei 300° sublimieren.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  Ber. N 9,65% Gef. N 9,55%

**DL-3-Acetyl-methylamino-5-methyl-hexanon-(2)**<sup>6)</sup> (VI). 30 g DL-N-Methylleucin (V) wurden mit je 100 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und Essigsäureanhydrid unter Röhren 10 Std. auf 130° erhitzt. Das überschüssige Essigsäureanhydrid und das Pyridin wurden im Vakuum bei 100° entfernt, der erkaltete Rückstand mit eiskalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung alkalisch gemacht, das ausgeschiedene dunkle Öl in 200 cm<sup>3</sup> Äther aufgenommen und die wässrige Lösung noch zweimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt.

Die vereinigten Ätherauszüge wurden neutral gewaschen und getrocknet. Der Ätherrückstand, ein dunkelbraunes Öl, wurde im Hochvakuum destilliert. Man erhielt bei 0,1 mm folgende Fraktionen als gelbliche, viskose Öle: 1. 80-85° 3,9 g (10,2%); 2. 85-95° 3,9 g (10,2%); 3. 95-120° 1,2 g (3,1%). Der Rückstand (9,1 g) erstarrte zu einem dunklen Harz.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 3219 (1949).

<sup>2)</sup> Vgl. A. Skita, F. Keil & E. Baesler, Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 858 (1933).

<sup>3)</sup> Alle Smp. sind unkorrigiert.

<sup>4)</sup> Vgl. E. Fischer & L. v. Mechel, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 1358 (1916); C. S. Marvel, Org. Synth. **21**, 74 (1941).

<sup>5)</sup> C. S. Marvel & V. du Vigneaud, Org. Synth., Coll. Vol. II, 93 (1944).

<sup>6)</sup> Vgl. F. E. Lehmann, A. Bretscher, H. Kühne, E. Sorkin & H. Erlenmeyer, Helv. **33**, 1217 (1950); R. H. Wiley, J. org. Chemistry **12**, 43 (1947).

Die erste Fraktion wurde redestilliert: Sdp. 82–84°/0,09 mm,  $n_D^{20} = 1,4620$ . Sie erwies sich als **DL-3-Acetyl-methyl-amino-5-methylhexanon-(2)** (VI).

$C_{10}H_{19}O_2N$	Ber. C 64,83	H 10,34	N 7,56%
	Gef. „ 64,34	„ 10,13	„ 6,92%

**2,4-Dinitrophenylhydrazone**, aus Alkohol Smp. 142–143°.

$C_{16}H_{23}O_5N_5$	Ber. C 52,59	H 6,35	N 19,17%
	Gef. „ 52,71	„ 6,62	„ 19,36%

In einem zweiten Ansatz wurde anstelle von Pyridin  $\gamma$ -Picolin verwendet. Die Ausbeute an destillierbaren Produkten stieg hierbei von 23,5 auf 36%. Zur Weiterverarbeitung wurde die Gesamtmenge der destillierbaren Produkte verwendet.

**DL-3-Methylamino-5-methylhexanon-(2)** (I). 7 g des oben erhaltenen Destillats vom Sdp. 85–130°/0,1 mm wurden mit 30 cm<sup>3</sup> 10-proz. HCl 2 Std. am Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gedampft, der braune Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit konz. NaOH alkalisch gemacht und die Lösung sofort mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert. Man erhält so 2 g **DL-3-Methylamino-5-methyl-hexanon-(2)** (I) als farblose Flüssigkeit, Sdp. 66–67°/12 mm, von scharfem, aminartigem Geruch und brennendem Geschmack,  $n_D^{20} = 1,4300$ .

$C_8H_{17}ON$	Ber. C 67,09	H 11,96	N 9,78%
	Gef. „ 66,88	„ 12,06	„ 10,05%

Die Base löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich gelb. Beim Aufbewahren, selbst unter Luftabschluss, wird die Substanz unter Abscheidung von Wassertropfen allmählich dickflüssig und dunkel.

Das *Hydrochlorid* lässt sich durch Neutralisation der Base mit alkoholischer HCl gewinnen. Aus Alkohol-Äther farblose Kristalle vom Smp. 126–127°.

$C_8H_{18}ONCl$	Ber. C 53,47	H 10,10	N 7,80	Cl 19,73%
	Gef. „ 53,61	„ 10,23	„ 8,00	„ 19,63%

Das *saure Oxalat*, gewonnen durch Zugabe einer ätherischen Lösung der Base zu einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung und Umkristallisieren des Produkts aus Methylalkohol-Äther, bildete ein farbloses Kristallpulver, Smp. 139–141° (Zers.).

$C_{10}H_{19}O_5N$	Ber. C 51,49	H 8,21	N 6,01%
	Gef. „ 51,58	„ 8,14	„ 6,00%

**DL-N-Methylvalin**<sup>1)</sup>. Die Mischung von 3 l 33-proz. wässriger Methylaminlösung und 493 g  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure<sup>2)</sup> wurde 1 Woche lang verschlossen stehen gelassen. Das überschüssige Methylamin wurde hierauf auf dem Dampfbad abdestilliert und die Lösung im Vakuum auf 1,2 l eingeengt. Das erhaltene **DL-N-Methylvalin** wurde bei 20° abgenutscht und das Filtrat auf 400 cm<sup>3</sup> eingedampft. Man erhielt total 274 g rohes Methylvalin. Zur Reinigung wurde nach Behandlung mit Tierkohle aus Wasser-Alkohol umkristallisiert. Reinausbeute 143 g (40%), farblose Blättchen, die bei 300° sublimieren.

$C_6H_{13}O_2N$	Ber. C 54,94	H 9,99	N 10,68%
	Gef. „ 54,63	„ 9,61	„ 11,04%

**DL-3-Brom-4-methyl-pentanon-(2)** (VII)<sup>3)</sup>. 320 g Brom wurden innert 6 Std. unter Röhren und Belichtung zu 352 g Methyl-isobutyl-keton, 240 g Wasser und 55,2 g Kaliumchlorat getropft. Es wurde anfänglich auf 50–60°, dann auf 40–50° erhitzt. Über Nacht wurde weitergerührt und dann das entstandene schwere, gelbliche Öl abgetrennt, mit Wasser und MgO geschüttelt und über  $CaCl_2$  getrocknet. Nach dreimaliger Fraktionierung des Rohprodukts über eine *Fenske*-Kolonne erhielt man 168 g (27%) VII vom Sdp. 78°/38 mm,  $n_D^{20} = 1,4603$ .

<sup>1)</sup> Vgl. *E. Friedmann*, Beitr. Chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 187 (1908); Beilst. **4**, 431.

<sup>2)</sup> Org. Synth., Coll. Vol. **II**, 93 (1944).

<sup>3)</sup> Vgl. *J. R. Catch, D. H. Hey, E. R. H. Jones & W. Wilson*, J. chem. Soc. **1948**, 276; *H. M. E. Cardwell & A. E. H. Kilner*, J. chem. Soc. **1951**, 2439.

Oxydation zu  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure (VIII). Man tropfte 17,9 g VII in eine 90° warme Mischung von 80 g konz.  $\text{HNO}_3$  und 15 cm<sup>3</sup> Wasser und erhielt 1 Std. auf dem Dampfbad. Das Gemisch wurde sodann auf 100 g Eis gegossen und die Lösung sechsmal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde bei 12 mm (Sdp. 119–122°) und dann bei 0,4 mm (Sdp. 80–85°) destilliert. Aus dem gelblichen Destillat kristallisierten beim Stehen derbe, farblose Prismen vom Smp. 43° (aus Petroläther). Misch-Smp. mit käuflicher  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure ebenso.

**DL-3-Methylamino-4-methyl-pentanon-(2) (II).** a) Aus DL-N-Methylvalin. 30 g DL-N-Methylvalin wurden unter Rühren mit je 100 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und Essigsäure-anhydrid 8 Std. auf 140° erhitzt. Pyridin und Acetanhydrid wurden bei 100° im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Fraktionen 90–160°/0,5 mm wurden redestilliert. Man erhielt 14,8 g viskoses, orange gefärbtes Öl. Zur Analyse wurden die von 105–115°/0,5 mm siedenden Anteile zweimal redestilliert. Man erhielt DL-3-Acetyl methylamino-4-methyl-pentanon-(2) als schwach gelb gefärbte Mittelfraktion vom Sdp. 105–108°/0,07 mm.  $n_D^{20} = 1,4684$ .

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Ber. C 63,13	H 10,00	N 8,18%
	Gef. „ 62,87	„ 9,74	„ 8,39%

Zur Verseifung wurden 12,8 g rohes Acetyl derivat vom Sdp. 90–160°/0,5 mm mit 50 cm<sup>3</sup> 10-proz. HCl 4 Std. auf 100° erhitzt. Nach Entfernen der HCl im Vakuum kühlte man den zähen, ölichen Rückstand auf 0°, versetzte mit 20 cm<sup>3</sup> konz. NaOH und schüttelte das freie Aminoketon sofort wiederholt mit Äther aus. Der dunkle Ätherrückstand wurde zuerst im Vakuum (50–105°/12 mm) und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. Man erhielt 5,2 g (54%) DL-3-Methylamino-4-methyl-pentanon-(2) (II) als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem, aminartigem Geruch und brennendem Geschmack. Sdp. 159–161°,  $n_D^{20} = 1,4363$ .

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}$	Ber. C 65,07	H 11,70	N 10,84%
	Gef. „ 64,85	„ 11,62	„ 10,38%

**Hydrochlorid.** 4,5 g II wurden unter Kühlen in 10 cm<sup>3</sup> alkoholische HCl eingetropft. Es entstand ein farbloser Kristallbrei; durch Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde die Fällung vervollständigt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther erhielt man 3 g (52%) farbloses, stark hygroskopisches Hydrochlorid vom Smp. 152–153°. Sdp. 159–161°,  $n_D^{20} = 1,4363$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ONCl}$	Ber. C 50,75	H 9,74	N 8,46	Cl 21,40%
	Gef. „ 50,52	„ 9,46	„ 8,57	„ 21,68%

**Saures Oxalat.** Beim Eintragen einer ätherischen Lösung der Base II in mit Oxalsäure gesättigten abs. Äther fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der aus Methanol-abs. Äther umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle vom Smp. 152–153° u. Zers. (Sintern ab 150°).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$	Ber. C 49,30	H 7,82	N 6,39%
	Gef. „ 48,88	„ 8,14	„ 7,07%

b) Aus DL-3-Brom-4-methyl-pentanon-(2) (VII). Zu 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther gab man bei –30° 12,3 g Methylamin, sodann unter Umschütteln 35,4 g ebenfalls tiefgekühltes Bromketon VII, brachte die Mischung unter öfterem Schütteln langsam auf Zimmertemperatur und liess gut verschlossen 5 Tage stehen, wobei sich Methylamin-hydrobromid kristallin abschied. Zum gelben Filtrat gab man überschüssige alkoholische HCl und dampfte im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen, von wenig Methylaminhydrochlorid filtriert und eingedampft. Diese Operation wurde wiederholt, der Rückstand mit konz. NaOH versetzt und die freie Base sofort mehrmals ausgeäthert. Der Ätherrückstand (3 g; 12%) zeigte den Sdp. 155–157°. Zur Reinigung wurde die Base in das saure Oxalat übergeführt.

1,5 g der freien Base wurden unter Rühren zu 300 cm<sup>3</sup> mit Oxalsäure gesättigtem abs. Äther gegeben. Der erhaltene gelblichweisse Niederschlag verfärbte sich auch unter Lichtabschluss allmählich blauviolett. Nach dreimaligem Umlösen aus Methanol-abs.

Äther erhielt man 1,5 g farbloses Kristallpulver vom Smp. 156—158° (Zers.). Zur weiteren Reinigung wurde zweimal im Hochvakuum sublimiert. Smp. 153—154°, Sintern ab 150°; Misch-Smp. mit dem unter a) beschriebenen Präparat ebenso.

**DL-Desyl-methylamin (III).** 52,5 g Benzil (IX) in 150 cm<sup>3</sup> Äther wurden bei —10° mit 9 g (116%) Methylamin in 60 cm<sup>3</sup> Äther und sodann mit 50 g wasserfeuchter Palladiumkohle (entspr. 1 g Pd) versetzt. Bei der nachfolgenden Hydrierung wurden innert 6 Std. 5,6 l (ber. 6,25 l) Wasserstoff aufgenommen.

Es wurde eingedampft, der Rückstand im Soxhlet mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand, ein rötlches Öl, im Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde in 500 cm<sup>3</sup> abs. Äther gelöst und durch Zusatz von alkoholischer HCl ein braungelber Niederschlag gefällt, der wiederholt aus Methanol-Äther umkristallisiert wurde. Man erhielt 21 g (32%) **DL-Desyl-methylamin-hydrochlorid** vom Smp. 220—222° (Sintern ab 213°).

2,6 g des Hydrochlorids in 50 cm<sup>3</sup> Wasser wurden mit Äther überschichtet und konz. NaOH zugegeben. Die freie Base wurde sofort wiederholt ausgeäthert, und der Ätherrückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Man erhielt 1,5 g (67%) **DL-Desyl-methylamin (III)** als hochviskoses, goldgelbes Öl vom Sdp. 156°/0,2 mm,  $n_D^{26} = 1,5823$ .

$C_{15}H_{15}ON$	Ber. C 79,97	H 6,71	N 6,22%
	Gef. „ 79,66	„ 6,53	„ 6,14%

**Saures Oxalat.** Man gab eine ätherische Lösung der Base III zu einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung, nutzte den Niederschlag nach 1 Std. ab, löste in warmem Methanol, kochte mit wenig Tierkohle auf und versetzte bis zum Entstehen eines farblosen, kristallinen Niederschlags mit abs. Äther. Man erhielt so 68% saures Oxalat vom Smp. 210° (Zers.).

$C_{17}H_{17}O_5N$	Ber. C 64,75	H 5,43	N 4,44%
	Gef. „ 65,03	„ 5,68	„ 4,29%

**DL-Desyl-äthylamin (IV).** 52,5 g Benzil (IX) in 150 cm<sup>3</sup> Dioxan wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 75-proz. wässrigem Äthylamin versetzt und nach Zugabe von 50 g 2-proz. Pd-Kohle bei 35° hydriert. In 5 Std. wurden 6,4 l (ber. 6,25 l) Wasserstoff aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde bei 90° im Vakuum entfernt und der wachsartige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Fraktion 130°/0,5 mm, die noch viel Benzil enthielt, wurde in Butyläther gelöst und mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Zur Entfernung von Äthylamin-hydrochlorid wurde der Niederschlag in Chloroform aufgenommen, filtriert und das Filtrat zur Trockene gedampft. Sodann wurde noch zweimal aus Alkohol-Äther umkristallisiert. Man erhielt 6,5 g **DL-Desyläthylamin-hydrochlorid** (9%) in Form farbloser Kristalle vom Smp. 210—212° (Zers.), Sintern bei 205°.

$C_{16}H_{18}ONCl$	Ber. C 69,68	H 6,58	N 5,08	Cl 12,86%
	Gef. „ 69,71	„ 6,71	„ 5,02	„ 12,90%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel (E. Thommen).

#### SUMMARY.

The following  $\alpha$ -alkylamino-ketones were synthesized by various methods: **DL-3-methylamino-5'-methyl-hexanone-(2)**, **DL-3-methylamino-4-methyl-pentanone-(2)**, **DL-desyl methylamine** and **DL-desyl ethylamine**.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.