

Die saure wässrige Schicht (b) wurde mit Tierkohle filtriert, alkalisch gestellt und mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb eine schmierige, basisch reagierende und an der Luft leicht oxydable Masse. Diese gibt ein Pikrat, das nach Umkristallisation aus Alkohol bei 114–115° schmilzt; mit dem Pikrat von  $\beta$ -Diäthylamino-propiofenon (Smp. 115–116°)<sup>1)</sup> zeigt dieses keine Schmelzpunktsdepression.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Frl. Dr. M. Schaerer) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wird die Synthese von Diaryl-alkenylaminen beschrieben. Auf Grund der Darstellungsmethode, des Hydrierungsverlaufes und der oxydativen Abbaureaktion wird den neuen Verbindungen die Konstitution von  $\alpha$ -(Aminoalkyl)-stilbenen gegeben.

Im Gegensatz zu einigen isomeren  $\Delta^2$ -1,2-Diaryl-4-dialkylamino-butenen zeigten die  $\alpha$ -(Dialkylaminoalkyl)-stilbene nur eine schwache Antihistaminwirkung.

Pharmazeutisch-wissenschaftliche Laboratorien  
(Leitung Dr. W. Hentrich) der J. R. Geigy AG., Basel.

---

## 155. Über die chemischen und biologischen Eigenschaften einiger $\alpha$ -Aminoketone

von F. E. Lehmann, A. Bretscher, H. Kühne, E. Sorkin, M. Erne und H. Erlenmeyer.

(31. V. 50.)

Von den verschiedenen Verbindungen, die als strukturanalog mit natürlichen Aminosäuren aufzufassen sind, interessierte uns die Gruppe von Verbindungen, die formal aus den Aminosäuren durch Ersatz der OH-Gruppe durch die isostere CH<sub>3</sub>-Gruppe abzuleiten sind. Einige solcher  $\alpha$ -Aminoketone sind, wie wir bereits kurz berichteten<sup>2)3)</sup>, biologisch wirksam. Neuerdings zeigten S. Kaufman & H. Neurath<sup>4)</sup>, dass das DL-1-Phenyl-2-acetamino-butanon-(3) eine durch Chymotrypsin bewirkte Spaltung spezifisch hemmt, wobei die Autoren auf Grund der beobachteten Möglichkeit, diese Hemmung spezifisch zu beeinflussen, die Wirkung als eine „competitive inhibition“ deuten.

Um über die Eigenschaften solcher Aminoketone weitere Erfahrungen zu gewinnen und um über die für solche Wirkungen verantwortlichen Struktur Faktoren etwas zu erfahren, haben wir neben anderen bereits beschriebenen Verbindungen dieser Reihe einige weitere

<sup>1)</sup> F. F. Blicke & J. H. Burckhalter, Am. Soc. **64**, 451 (1942).

<sup>2)</sup> H. Erlenmeyer & H. Kühne, Helv. **32**, 370 (1949).

<sup>3)</sup> H. Erlenmeyer & F. E. Lehmann, Exper. **5**, 472 (1949).

<sup>4)</sup> J. Biol. Chem. **181**, 623 (1949).

Verbindungen aus dieser Gruppe synthetisiert. Tabelle I enthält die in diesem Zusammenhang hergestellten  $\alpha$ -Aminoketone unter gleichzeitiger Angabe der entsprechenden Aminosäuren<sup>1)</sup>.

Tabelle I.

Nr.	Formel des $\alpha$ -Aminoketons	Smp.	Entsprechende Aminosäure
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl	154—155°	Leucin
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COC}_2\text{H}_5$ , HCl	171—172°	Leucin
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COC}_5\text{H}_{11}$ , HCl	132—135°	Leucin
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ , HCl	210—212°	Leucin
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl	153,5—154°	Valin
VI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl	137—138°	Isoleucin
VII	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl	133—135°	Methionin
VIII	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl	133—134°	Norleucin
IX	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl 2)	164—165°	Tyrosin
X	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl 2)	124—125°	Phenylalanin
XI	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COCH}_3$ , HCl	104°	Alanin

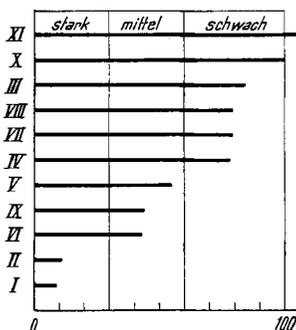
Von den Ergebnissen der biologischen Prüfung, über deren Methodik ausführlich an anderer Stelle berichtet werden soll, seien hier die Wirkungen erwähnt auf das Regenerationswachstum der amputierten Schwanzspitze der Xenopuslarve. Tabelle II enthält die mit den Aminoketonen I—XI im Zehntage-Versuch bei einer Konzentration von 1:16000 beobachteten maximalen Hemmwerte. Angegeben ist die Länge des Regenerats in % der Kontrollen.

<sup>1)</sup> Wurden für die Darstellung optisch aktive Aminosäuren verwendet, so waren die entsprechenden Aminoketone optisch inaktiv.

<sup>2)</sup> P. A. Levene & R. E. Steiger, J. biol. Chem. **79**, 95 (1928).

Das unterschiedliche Verhalten der geprüften Aminoketone kann als Hinweis dafür bewertet werden, dass die Wirkung strukturspezifisch ist. Jedoch liegen noch gar keine Anhaltspunkte vor, dass die Wirkung in irgendeiner Weise in Beziehung zu dem Stoffwechsel der entsprechenden Aminosäuren steht.

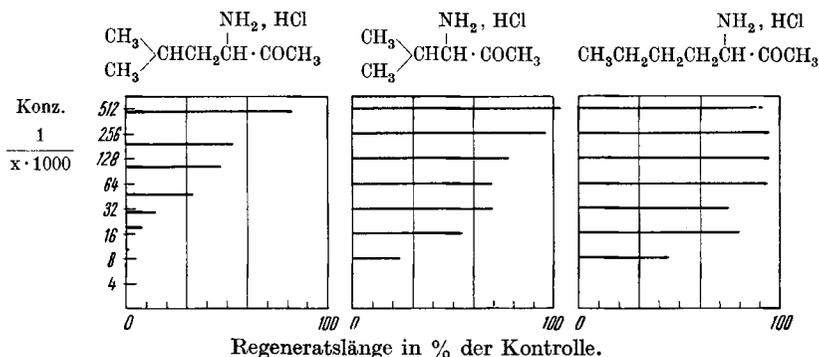
**Tabelle II.**  
Hemmung (Konz. 1:16 000).



Länge des Regenerates in % der Kontrolle.

Tabelle III zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung für die Verbindungen I, V und VIII.

**Tabelle III.**



Spezifisch ist auch die früher beschriebene antimitotische Wirkung, die mit dem dem Tyrosin entsprechenden 1-p-Oxyphenyl-2-aminobutanon-(3) (IX) in verschiedenen Testen zu ermitteln war. Die Verbindungen I—VIII sowie X und XI zeigten bei solchen Versuchen keine antimitotische Wirkung.

Die Darstellung<sup>1)</sup> der sich vom Leucin ableitenden  $\alpha$ -Aminoketone (I, II und III) erfolgte durch Umsetzung des Leucins mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid bzw. Capronsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin<sup>2)</sup>. Die hierbei erhaltenen acylierten

<sup>1)</sup> Siehe auch Diss. H. Kühne, Basel (1950).

<sup>2)</sup> P. A. Levene & R. E. Steiger, J. Biol. Chem. **74**, 689 (1927); **79**, 95 (1928); H. D. Dakin & R. West, J. Biol. Chem. **78**, 91, 757 (1928); R. H. Wiley, J. Org. Chem. **12**, 43 (1947); Am. Soc. **70**, 2005 (1948); Am. Soc. **72**, 1626 (1950). Über den möglichen Reaktionsverlauf siehe z. B. J. Attenburrow, G. F. Penny & D. F. Elliot, Soc. **1948**, 310; G. H. Cleland & E. Niemann, Am. Soc. **71**, 841 (1949); siehe aber R. H. Wiley, Science **111**, 259 (1950).





wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand im Hochvakuum dreimal destilliert. Sdp. 121—122°/0,5 mm. Ausbeute 50% d. Th.

5,060 mg Subst. gaben 12,250 mg  $\text{CO}_2$  und 4,755 mg  $\text{H}_2\text{O}$

5,360 mg Subst. gaben 0,331  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (30°, 738 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$  Ber. C 66,29 H 10,26 N 7,03%

Gef. „ 66,07 „ 10,52 „ 6,76%

#### DL-4-Amino-6-methyl-heptanon-(3)-hydrochlorid (II).

6 g reinstes DL-4-Propionyl-amino-6-methyl-heptanon-(3) wurden in 75  $\text{cm}^3$  konz. HCl gelöst und 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Es wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Toluol versetzt und nochmals im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther behandelt und die sich abscheidende, voluminöse Kristallmasse (3,5 g = 65% d. Th.) aus sehr wenig Alkohol unter Ätherzusatz umkristallisiert. Nadeln vom Smp. 171—172°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

4,060 mg Subst. gaben 7,95 mg  $\text{CO}_2$  und 3,59 mg  $\text{H}_2\text{O}$

4,970 mg Subst. gaben 0,342  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (19°, 739 mm)

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ONCl}$  Ber. C 53,47 H 10,10 N 7,80%

Gef. „ 53,44 „ 9,90 „ 7,82%

#### DL-9-Methyl-7-caproylamino-decanon-(6).

15 g DL-Leucin, 230 g Capronsäureanhydrid und 100 g Pyridin wurden 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die bei 160—170°/0,1 mm übergehende Hauptfraktion wurde nochmals destilliert. Sdp. 145—146°/0,05 mm. Ausbeute 40 g (60% d. Th.).

4,210 mg Subst. gaben 0,177  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (21°, 738 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$  Ber. N 4,94% Gef. N 4,74%

#### DL-9-Methyl-7-amino-decanon-(6)-hydrochlorid (III).

10 g DL-9-Methyl-7-caproylamino-decanon-(6) wurden mit 100  $\text{cm}^3$  HCl und 50  $\text{cm}^3$  Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und die erkaltete Lösung ausgeäthert. Die saure Lösung wurde sodann im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand, das rohe Hydrochlorid der gesuchten Verbindung, in Aceton aufgenommen, unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde schliesslich aus wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von absolutem Äther umkristallisiert. Smp. 132—135°.

4,588 mg Subst. gaben 9,85 mg  $\text{CO}_2$  und 4,39 mg  $\text{H}_2\text{O}$

5,655 mg Subst. gaben 0,318  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (23°, 743 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{ONCl}$  Ber. C 59,57 H 10,91 N 6,32%

Gef. „ 58,57 „ 10,70 „ 6,34%

#### DL-1-Phenyl-2-phtalimido-4-methyl-pentanon-(1).

52 g DL-Phtalimido-leucin wurden auf dem Wasserbad mit 42 g  $\text{PCl}_5$  zusammengesmolzen, wobei unter starker HCl-Entwicklung eine gelbe Lösung entstand. Nach dem Abdestillieren von  $\text{POCl}_3$  im Vakuum wurde der Rückstand in 500  $\text{cm}^3$  Benzol aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von 48 g sublimiertem Aluminiumchlorid 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 5-n. Salzsäure angesäuert, mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand ausgeäthert. Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung lieferte nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Alkohol 55 g (80% d. Th.) farblose Kristalle vom Smp. 103—104°.

3,790 mg Subst. gaben 10,420 mg  $\text{CO}_2$  und 1,954 mg  $\text{H}_2\text{O}$

5,625 mg Subst. gaben 0,219  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (27°, 736 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$  Ber. C 74,75 H 5,96 N 4,36%

Gef. „ 75,03 „ 5,77 „ 4,29%

## DL-1-Phenyl-2-o-carboxybenzoylamino-4-methyl-pentanon-(1).

13 g DL-1-Phenyl-2-phthalimido-4-methyl-pentanon-(1) wurden mit 40 cm<sup>3</sup> 17-proz. Kalilauge auf dem Wasserbad erhitzt. Nach etwa 10 Minuten hatten sich zwei Schichten gebildet, die nach Zusatz von etwas Wasser verschwanden. Die mit Salzsäure versetzte Lösung lieferte eine harzige Masse, die nach und nach kristallin erstarrte. Die so gewonnene freie Säure wurde zur Analyse mehrmals aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Smp. 148—149°.

5,00 mg Subst. gaben 0,192 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 740 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N Ber. N 4,13% Gef. N 4,31%

## DL-1-Phenyl-2-amino-4-methyl-pentanon-(1)-hydrochlorid (IV).

24 g DL-1-Phenyl-2-o-carboxybenzoylamino-4-methyl-pentanon-(1) wurden in 240 cm<sup>3</sup> konz. HCl gelöst und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Man verdünnte die noch warme Lösung mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser, liess erkalten und filtrierte vom Ungelösten ab. Der Niederschlag wurde unter Erwärmen in 300 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und erneut filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingedampft und die erhaltene weisse Kristallmasse zur vollständigen Entfernung der Phtalsäure mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 8 g (50% d. Th.). Das Aminoketon-hydrochlorid bildete verfilzte, leichte, weisse Nadeln vom Smp. 210—212° (vorheriges Sintern).

3,269 mg Subst. gaben 7,592 mg CO<sub>2</sub> und 2,381 mg H<sub>2</sub>O

6,619 mg Subst. gaben 0,379 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (27°, 736 mm)

2,60 mg Subst. verbrauchten 1,64 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> (f = 0,250)

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ONCl Ber. C 63,28 H 7,97 N 6,15 Cl 15,57%

Gef. „ 63,38 „ 8,15 „ 6,31 „ 15,77%

## DL-4-Methyl-3-acetylaminohexanon-(2).

5 g DL-Isoleucin wurden mit je 30 cm<sup>3</sup> Pyridin und Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach 12 Stunden war die CO<sub>2</sub>-Entwicklung praktisch beendet (Gef. 969 mg CO<sub>2</sub> = 57% d. Th.). Die Aufarbeitung erfolgte durch Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp. 92—94°/0,4 mm. Ausbeute 2,8 g (43% d. Th.).

4,073 mg Subst. gaben 9,39 mg CO<sub>2</sub> und 3,42 mg H<sub>2</sub>O

6,610 mg Subst. gaben 0,456 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 746 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 63,13 H 10,00 N 8,18%

Gef. „ 62,90 „ 9,40 „ 7,91%

Das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon der obigen Verbindung schmolz bei 183—184° und kristallisierte aus Alkohol.

4,430 mg Subst. gaben 8,32 mg CO<sub>2</sub> und 2,30 mg H<sub>2</sub>O

3,930 mg Subst. gaben 0,690 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 744 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 51,27 H 6,02 N 19,93%

Gef. „ 51,25 „ 5,82 „ 19,75%

## DL-4-Methyl-3-amino-hexanon-(2)-hydrochlorid (VI).

2 g DL-4-Methyl-3-acetylaminohexanon-(2) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und vom Ammonchlorid (150 mg) abfiltriert. Aus der alkoholischen Lösung wurde durch Ausfällen mit absolutem Äther ein sehr hygroskopischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 80—90°/0,2 mm gereinigt. Smp. 137—138°.

4,770 mg Subst. gaben 8,85 mg CO<sub>2</sub> und 4,13 mg H<sub>2</sub>O

4,320 mg Subst. gaben 0,323 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 737 mm)

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>ONCl Ber. C 50,75 H 9,74 N 8,46%

Gef. „ 50,63 „ 9,69 „ 8,45%

## DL-3-Amino-4-methyl-pentanon-(2)-hydrochlorid (V).

a) Aus DL-Valin. 15 g DL-Valin wurden mit 45 cm<sup>3</sup> Pyridin und 90 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 24 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde mit viel Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand (3 g) wurde im Hochvakuum destilliert (Badtemperatur 120—160°). Ausbeute 1,8 g.

Zur Verseifung wurde diese Menge mit 18 cm<sup>3</sup> konz. HCl 1 ½ Stunden am Rückfluss gekocht und die salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig warmem absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit absolutem Äther versetzt und vom sogleich ausfallenden Niederschlag abgesaugt (120 mg Ammoniumchlorid). Das Filtrat lieferte nach mehrstündigem Stehen bei -10° farblose Kristalle, die wiederholt aus Alkohol und Äther umkristallisiert wurden. Smp. 153,5—154°.

4,238 mg Subst. gaben 7,312 mg CO<sub>2</sub> und 3,485 mg H<sub>2</sub>O

4,170 mg Subst. gaben 0,346 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 733 mm)

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ONCl Ber. C 47,50 H 9,31 N 9,28%

Gef. „ 47,08 „ 9,10 „ 9,20%

## b) Aus 4-Methyl-pentanon-(2).

3-Isonitroso-4-methyl-pentanon-(2)<sup>1)</sup>. In einem 4-Hals-Schliffkolben mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurde durch eine Lösung von 90 g 4-Methyl-pentanon-(2) in 450 cm<sup>3</sup> Äther ein lebhafter Strom trockener Salzsäure geleitet. Unter starkem mechanischem Rühren liess man nun 117 g Amylnitrit so langsam zutropfen, dass die Lösung stets schwach siedete. Nach Beendigung des Zutropfens (ca. 1 Stunde) leitete man unter weiterem Rühren noch während ½ Stunde HCl-Gas ein und liess dann die gelbe Lösung über Nacht stehen. Hierauf wurde sechsmal mit je 130 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge ausgezogen und die vereinigten Auszüge in eine Mischung von 200 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 150 g Eis gegossen. 25 g fast farbloser Kristalle vom Smp. 74—75°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther schmolzen die farblosen Kristalle bei 76—78°.

## Reduktion zum α-Aminoketon.

1. Katalytisch. 2,6 g 3-Isonitroso-4-methyl-pentanon-(2) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1,5 cm<sup>3</sup> konz. HCl mit 2 g Pd-Tierkohle (10-proz.) als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde wie üblich aufgearbeitet. Das durch Kristallisieren aus wenig Alkohol unter Ätherzusatz erhaltene Hydrochlorid schmolz bei 141—143°. Ausbeute 1,9 g (62%). Nach wiederholtem Umkristallisieren schmolz die Verbindung bei 150—151°.

2. Chemisch. In eine Lösung von 50 g SnCl<sub>2</sub> in 70 cm<sup>3</sup> konz. HCl (d = 1,19) wurden allmählich unter Umschütteln 10 g des Isonitroso-ketons eingetragen. Bei zu starker Erwärmung der Lösung wurde jeweils kurz mit kaltem Wasser gekühlt. Dann wurde mit 25 g Zinn 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde hierauf mit 1 Liter heissem Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt, der Zinnsulfid-Niederschlag mit ½ Liter H<sub>2</sub>O aufgeköcht, abgenutscht und mit kleinen Portionen heissem Wasser (500 cm<sup>3</sup> insgesamt) ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum bis auf ca. 7 cm<sup>3</sup> eingedampft. Beim Erkalten fiel ein Niederschlag aus (1,7 g), der nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol—absolutem Äther bei 130° schmolz. Ausbeute 1 g. Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen und Umkristallisieren 0,2 g des gesuchten Aminoketons vom Smp. 151°. Die Verbindung gab in der Mischprobe mit dem unter a) beschriebenen Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

## DL-5-Methylthio-3-acetylamino-pentanon-(2).

3 g DL-Methionin wurden mit je 18 cm<sup>3</sup> Pyridin und Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit konnte keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr fest-

<sup>1)</sup> B. Westenberger, B. 16, 2991 (1883).

gestellt werden. Das Reaktionsgemisch wurde kurze Zeit sauer und alkalisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Beisaurer Reaktion lässt sich hierbei stets etwas Abscheidung von Schwefel im Destillat feststellen. Bei der Extraktion des Destillationsrückstandes mit Butanol konnte nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum eine zähe, schwarzbraune, nicht kristallisierende Masse erhalten werden (Geruch nach Mercaptan). Destillation im Hochvakuum lieferte ein hellgelb gefärbtes zähflüssiges Öl, das sich bei längerem Stehen verfärbte. Sdp. 125–127°/0,3 mm. Ausbeute 2,5 g (65% d. Th.).

	3,980 mg Subst. gaben 7,18 mg CO <sub>2</sub> und 2,76 mg H <sub>2</sub> O
	7,000 mg Subst. gaben 0,442 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 746 mm)
	5,31 mg Subst. verbrauchten 2,77 cm <sup>3</sup> 0,02-n. Jod-Lösung
C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> NS	Ber. C 50,76 H 7,99 N 7,40 S 16,94%
	Gef. „ 49,22 „ 7,76 „ 7,27 „ 16,72%

Das Semicarbazon obiger Verbindung wurde aus Methanol umkristallisiert und schmolz bei 185–186°.

	5,175 mg Subst. gaben 8,25 mg CO <sub>2</sub> und 3,41 mg H <sub>2</sub> O
	3,200 mg Subst. gaben 0,630 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (21°, 749 mm)
	6,552 mg Subst. verbrauchten 2,66 cm <sup>3</sup> 0,02-n. Jod-Lösung
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S	Ber. C 43,88 H 7,37 N 22,75 S 13,02%
	Gef. „ 43,51 „ 6,88 „ 22,53 „ 13,02%

#### DL-5-Methylthio-3-aminopentanon-(2)-hydrochlorid (VII).

4,5 g des acetylierten  $\alpha$ -Aminoketons wurden mit 40 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die mit fester Soda unter Eiskühlung teilweise neutralisierte Lösung (pH = 5) wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Man nahm den gelblichen Rückstand in absolutem Alkohol auf, filtrierte vom Ungelösten ab, engte die Lösung stark ein und versetzte mit Petroläther. Smp. 133–135°. Ausbeute 2,5 g (= 58% d. Th.).

	4,497 mg Subst. gaben 6,43 mg CO <sub>2</sub> und 3,16 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ONClS	Ber. C 39,23 H 7,68% Gef. C 39,04 H 7,87%

#### DL-3-Acetylamino-heptanon-(2).

5 g DL-Norleucin wurden mit je 3 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und Pyridin 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Entwickelte Menge CO<sub>2</sub>: 1,3 g (entsprechend 77,5% d. Th.). Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig Xylol aufgenommen, die Lösung nochmals eingedampft und der Kolbeninhalt der Hochvakuumdestillation unterworfen. Die Verbindung stellt ein farbloses Öl dar vom Sdp. 105–107°/0,2 mm. Ausbeute 4,8 g (74% d. Th.).

	3,685 mg Subst. gaben 8,470 mg CO <sub>2</sub> und 3,07 mg H <sub>2</sub> O
	6,170 mg Subst. gaben 0,429 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 746 mm)
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 63,13 H 10,00 N 8,18%
	Gef. „ 63,19 „ 9,83 „ 7,95%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der obigen Verbindung schmolz bei 184–185° und kristallisierte aus Alkohol.

	4,571 mg Subst. gaben 8,56 mg CO <sub>2</sub> und 2,50 mg H <sub>2</sub> O
	2,90 mg Subst. gaben 0,505 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 741 mm)
C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> N <sub>5</sub>	Ber. C 51,27 H 6,02 N 19,93%
	Gef. „ 51,11 „ 6,12 „ 19,64%

#### 3-Amino-heptanon-(2)-hydrochlorid (VIII).

3 g 3-Acetylamino-heptanon-(2) wurden auf dem Wasserbad 2 Stunden mit 12 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure behandelt. Bei Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum wurde ein kristalliner Rückstand erhalten, der aus wenig absolutem Alkohol unter Ätherzusatz

umkristallisiert das bei 133—134° schmelzende Hydrochlorid des gesuchten  $\alpha$ -Aminoketons lieferte. Ausbeute 1,9 g (65% d. Th.).

4,398 mg Subst. gaben 8,16 mg CO<sub>2</sub> und 3,81 mg H<sub>2</sub>O

5,590 mg Subst. gaben 0,416 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 741 mm)

C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ONCl	Ber. C	50,75	H	9,74	N	8,46%
	Gef. „	50,63	„	9,69	„	8,40%

Für die Hilfe bei der Herstellung mehrerer Verbindungen danken wir Herrn Dr. B. Prijs.

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

### Zusammenfassung.

Es wird über die Eigenschaften einiger nach verschiedenen Methoden hergestellter  $\alpha$ -Aminoketone berichtet. Die Verbindungen zeigen z. T. im Regenerationstest an der Xenopuslarve eine bemerkenswerte Aktivität.

Abteilung für Zoophysiologie des Zoologischen Institutes  
der Universität Bern und Anstalt für anorganische Chemie  
der Universität Basel.

## 156. Über das Geliervermögen von Polygalacturonsäuremethylester

von H. Deuel, G. Huber und R. Leuenberger.

(2. VI. 50.)

Über die Bedeutung der freien Carboxylgruppen des Pektins für dessen Geliervermögen ist nichts Genaueres bekannt. Es sind daher Gelierversuche mit Pektin, bei dem alle Carboxylgruppen mit Methanol verestert sind, von Interesse. Aus pflanzlichem Material konnte bisher derartiges, neutrales Pektin nicht isoliert werden. Eggenberger<sup>1)</sup> gewann aus unreifen Waldhöffler-Äpfeln eine Pektinfraktion mit einem Veresterungsgrad von 83,6%. Schlubach & Hoffmann-Walbeck<sup>2)</sup> gelang es, aus Apfelfleisch unter schonenden Bedingungen ein Pektin mit einem Veresterungsgrad von 92% zu extrahieren. — Für die vorliegenden Gelierversuche wurde eine völlig veresterte Polygalacturonsäure verwendet, die durch Einwirkung von Diazomethan auf Pektin hergestellt wurde.

In der Literatur finden sich viele Angaben über die Methylierung der Carboxylgruppen des Pektins. Die Veresterungen von Ag-Pektat mit Methyljodid und Methanol<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> W. Eggenberger, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **59**, 91 (1949).

<sup>2)</sup> H. H. Schlubach & H. P. Hoffmann-Walbeck, Makromol. Ch. **4**, 5 (1949).

<sup>3)</sup> H. W. Buston & H. R. Nanji, Biochem. J. **26**, 2090 (1932); S. Ono, J. Taihoku Soc. Agr. For. **3**, 98 (1938), Ref. Pharm. Abstr. **6**, 282 (1940); Bull. Agr. For. Taihoku Imp. Univ. **1**, 1 (1940).