Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone;

von

Rudolf Leuckart.[1])

Durch eine Reihe von Untersuchungen, welche in Gemeinschaft mit den Herren E. Bach[2]), A. Süllwald[3]), H. Lampe[4]) und H. Janssen in den Jahren 1883—1888 im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt wurden und über welche sich Mittheilungen bereits an anderen Orten[5]) finden, ist festgestellt worden, dass Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe beim Erhitzen mit Ammoniumformiat durch das hierbei frei werdende Kohlenoxyd reducirt und, indem Ammoniak sich an dieselben anlagert, in die entsprechenden Basen übergeführt werden können. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat Benzylamin

$$C_6H_5CHO + HCOONH_4 = C_6H_5CH_2 . NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

Neben dieser Verbindung werden aber auch noch Formylbenzylamin, $C_6H_5CH_2NH.CHO$, Dibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NH$, Formyldibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2N.CHO$, und in reichlichster Menge endlich Tribenzylamin $(C_6H_5CH_2)_3N$ gewonnen.

In gleicher Weise werden ferner Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ in Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH_2$; Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ in Phenyläthylamin $C_6H_5CH . NH_2 . CH_3$; Desoxybenzoïn $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ in symmetrisches Diphenyläthylamin

$$C_6H_5CH_2 . CH . NH_2 . C_6H_5;$$

Campher $C_{10}H_{16}O$ in Bornylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, und endlich Carvol $C_{10}H_{14}O$ in Carvylamin $C_{10}H_{15}NH_2$ übergeführt.

Nachdem so die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction an einer Reihe von Aldehyden und Ketonen der aro-

---

[1]) Nach den hinterlassenen Aufzeichnungen R. Leuckarts mitgetheilt von **K. Buchka.**

[2]) Siehe dessen Inaug.-Dissert., Zeitz 1888.

[3]) Desgl. Göttingen 1888.

[4]) Desgl Göttingen 1889.

[5]) Siehe Nachr. v. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1883, 226; Ber. **18,** 2341; **19,** 2128; **20,** 104; **22,** 1409 u. 1851.

matischen Reihe festgestellt war, musste es von Interesse erscheinen, auch die Diketone der aromatischen Reihe, sowie Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe in den Kreis dieser Untersuchungen hineinzuziehen.

Hierbei ergab es sich, dass auch die aromatischen Diketone beim Erhitzen mit dem Ammoniumformiat zunächst offenbar reducirt werden; denn es lässt sich z. B. bei der Umsetzung des Benzils die Entstehung von Benzaldehyd nachweisen. Indem aber nicht einfach Ammoniak sich anlagert und so eine primäre Base gebildet wird, sondern vielmehr zwei Moleküle Ammoniak entweder mit 1 Mol. des Diketons und 1 Mol. des entstandenen Benzaldehydes, oder aber mit 2 Mol. Diketon sich vereinigen, enstehen stickstoffhaltige, hochmolekulare Condensationsprodukte, welche auf anderen Wegen schon früher durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Diketone erhalten waren, und deren Zusammensetzung besonders durch die Untersuchungen von Japp (siehe unten) aufgeklärt ist. In gleicher Weise wie die aromatischen Diketone verhält sich auch das Benzoïn.

Während diese Reactionen verhältnissmässig glatt verlaufen, tritt indessen anscheinend beim Erhitzen aliphatischer Aldehyde und Ketone mit Ammoniumformiat eine weniger einfache Umsetzung ein, und es werden stark basische Verbindungen gebildet, welche zu den Pyridinderivaten in naher Beziehung zu stehen scheinen.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Hrn. A. Süllwald ausgeführt worden.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzil.

Ammoniumformiat und Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, wirken erst bei höherer Temperatur auf einander ein. Es ist deswegen zweckmässig, beide Verbindungen ($2^1/_2$ Theil Ammoniumformiat, 1 Theil Benzil) ungefähr 5 Stunden lang im Kölbchen mit Steigrohr auf 215°—220° zu erhitzen. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 113° schmelzen (Ausbeute: 70% des angewandten Benzils).

Analyse:

1. 0,1782 Grm. Substanz gaben 0,556 Grm. Kohlensäure und 0,0847 Grm. Wasser.

2. 0,1332 Grm. Substanz gaben 0,4156 Grm. Kohlensäure und 0,0651 Grm. Wasser.

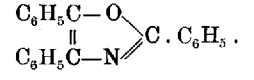
3. 0,164 Grm. Substanz gaben 7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 762 Mm. Druck.

4. 0,1441 Grm. Substanz gaben 5,95 Ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 758 Mm. Druck.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{21}H_{15}NO$:
C	84,53	85,09	—	—	84,84 %
H	5,27	5,43	—	—	5,05 „
N	—	—	5,05	4,86	4,71 „ .

Die so erhaltene Verbindung, welche in den üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, und von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst wird, ist gegen starke Säuren wie gegen Basen ausserodentlich beständig. Erst bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° tritt ein Zerfall in Benzaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak ein.

Nach allem diesem erweist sich der vorliegende Körper als identisch mit dem „Azobenzil“ Zincke's, welches dieser Forscher aus Benzil und wässrigem Ammoniak darstellte[1]), und welches später Zincke[2]) durch Behandeln des schon von Laurent[3]) erhaltenen Imabenzils, $C_{42}H_{32}N_2O_4$, mit concentrirter Schwefelsäure (neben Benzil und Benzaldehyd) gewann, und mit dem gleichfalls zuerst von Laurent dargestellten Benzilam identificirte. Zincke nimmt für diese Verbindung die Formel $C_{42}H_{32}N_2O_2$ an, während Japp[4]) die Formel $C_{21}H_{15}NO$ vertritt und dem Azobenzil die folgende Constitutionsformel zuschreibt:



Die Analyse kann zwischen den beiden in Frage stehenden Formeln natürlich nicht entscheiden. Legt man aber die

[1]) Ann. Chem. **34**, 190.

[2]) Ber. **16**, 889.

[3]) Dies. Journ. **35**, 461.

[4]) Ber. **15**, 2410.

Formel von Japp zu Grunde, so erklärt sich die Bildung des Azobenzils aus dem Benzol und Ammoniumformiat in ungezwungener Weise. Es ist dann anzunehmen, dass das Benzil durch theilweise Reduction in Benzaldehyd gespalten wird, und dass sich sodann, wie schon Japp ausführt a. a. O., 1 Mol. unverändertes Benzil, 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Ammoniak nach folgender Gleichung mit einander umsetzen:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + C_6H_5.CHO + NH_3 = \begin{matrix} C_6H_5C-O \\ \| \\ C_6H_5C-N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5 + 2H_2O.$$

Neben dem Azobenzil wird bei dieser Reaction in kleiner Menge Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$, gebildet, das in den Mutterlaugen von dem zuerst ausgeschiedenen Azobenzil verbleibt, und durch seinen Schmelzpunkt als solches erkannt wurde.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzoïn.

Beim Erhitzen von Benzoïn, $C_6H_5CH.OH.COC_6H_5$, mit Ammoniumformiat auf 230° wird in fast quantitativer Menge ein in Alkohol nahezu unlöslicher Körper erhalten, welcher in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, aus heissem Nitrobenzol oder Nitrotoluol umkrystallisirt, in farblosen, schön glänzenden Nadeln gewonnen wird, Schmelzp. 245°. Die Verbindung ist unzersetzt sublimirbar, ausserordentlich beständig, und in alkoholischer Salzsäure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe löslich. Aus beiden Lösungen wird sie durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Analyse:

1. 0,2427 Grm. Substanz gaben 0,7757 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

2. 0,186 Grm. Substanz gaben 11,11 Ccm. feuchten Stickstoff bei 10° und 763 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{28}H_{20}N_2$:
C	87,16	—	87,50 %
H	5,49	—	5,21 „
N	—	7,21	7,29 „.

Die Verbindung ist identisch mit dem „Benzoïnimid“, welches Erdmann[1]) zuerst bei der Darstellung von Benzoïnam,

[1]) Ann. Chem. **135**, 181.

$C_{28}H_{24}N_2O$ aus Benzoïn und alkoholischem Ammoniak in kleiner Menge als Nebenprodukt erhielt, und für welches er die Formel $C_{14}H_{11}N$ aufstellte. Nach den Untersuchungen von Japp[1]) dagegen ist dieser von ihm „Ditolanazotid" benannten Verbindung die verdoppelte Formel $C_{28}H_{20}N_2$ und folgende Constitution zuzuschreiben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{-}N{-}CC_6H_5 \\ \quad\| \quad | \quad \| \\ C_6H_5C{-}N{-}CC_6H_5 \end{array}.$$

Die ausserordentlich grosse Beständigkeit der Verbindung kann allerdings als Stütze für diese Annahme aufgeführt werden; und die Entstehung des Ditolanazotides aus dem Benzoïn bei der Einwirkung von Ammoniumformiat ist gleichfalls mit dieser Formel wohl vereinbar. Die Reaction würde dann so verlaufen, dass zunächst das Benzoïn unter der Einwirkung des Ammoniumformiates, analog dem Verhalten anderer Ketone, vorübergehend in eine Base übergeführt wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.OH \\ \quad | \\ C_6H_5CO \end{array} + HCOONH_4 = \begin{array}{l} C_6H_5CH.OH \\ \quad | \\ C_6H_5CH.NH_2 \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Indem sodann zwei Moleküle dieser Verbindung sich unter Austritt von Wasser und von Wasserstoff mit einander vereinigen, wird das Ditolanazotid gebildet:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH.OH \\ \quad | \\ C_6H_5CH.NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} H_2N.HCC_6H_5 \\ \quad | \\ HO.HCC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5C{-}N{-}CC_6H_5 \\ \quad\| \quad | \quad \| \\ C_6H_5C{-}N{-}CC_6H_5 \end{array} + 2H_2O + 3H_2.$$

Neben dem Ditolanazotid entsteht bei dieser Reaction in kleiner Menge noch Lophin, sowie Benzaldehyd.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Phenanthrenchinon.

Die Umsetzung des Phenanthrenchinons, $\begin{array}{l} C_6H_4CO \\ \quad | \\ C_6H_4CO \end{array}$, mit dem Ammoniumformiat wird am besten in geschlossenen Röhren durch Erhitzen auf 240°—250° ausgeführt. Das erhaltene Rohprodukt wird zuerst mit heissem Wasser ausgelaugt, und der hinterbleibende, in Alkohol äusserst wenig lösliche Rück-

[1]) Chem. Soc. 1886, **1**, 825 u. 843.

stand aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, grünlich glänzende Nädelchen, die beim Zerreiben ein gelbrothes Pulver bilden. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die erhaltene Verbindung ist unzersetzt sublimirbar, unlöslich oder nur wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln, und wird von concentrirter Schwefelsäure mit anfangs rother, dann intensiv blauer Farbe gelöst. Wasser scheidet den Körper unverändert aus der Lösung wieder aus.

Analyse:

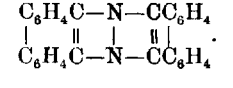
1. 0,1078 Grm. Substanz gaben 0,3493 Grm. Kohlensäure und 0,0464 Grm. Wasser.

2. 0,1337 Grm. Substanz gaben 0,4336 Grm. Kohlensäure und 0,0553 Grm. Wasser.

3. 0,2076 Grm. Substanz gaben 13,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 11° und 765 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{28}H_{16}N_2$:
C	88,53	88,44	—	88,04 %
H	4,78	4,43	—	4,21 „
N	—	—	7,63	7,36 „ .

Die Verbindung ist identisch mit dem Diphenanthrenazotid, $C_{28}H_{16}N_2$, welches Graebe[1]) zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon neben einer anderen Verbindung, $C_{14}H_{11}NO_2$, erhielt. Der gleiche Körper wurde später von Anschütz und Schulz[2]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Ammoniak auf höhere Temperatur, sowie von v. Sommaruga[3]) durch Erhitzen einer mit trockenem Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon neben anderen Produkten gewonnen. Wie Japp[4]) dann später ausführte, entsteht das Diphenanthrenazotid auch bei der Destillation des Ditolanazotides (s. oben) mit Natronkalk; und Japp stellt deswegen für das Diphenanthrenazotid die folgende Constitutionsformel auf:



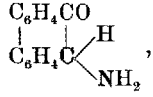
[1]) Ber. **7**, 785.

[2]) Ann. Chem. **196**, 54.

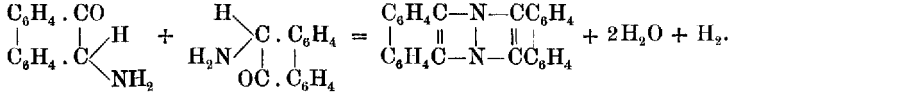
[3]) Wien. Mon. **1**, 145.

[4]) Chem. Soc. 1886, **1**, 843 ff.

Seine Entstehung aus dem Phenanthrenchinon und Ammoniumformiat lässt sich dann ungezwungen so deuten, dass man annimmt, das Phenanthrenchinon sei zunächst nach Analogie der einfachen aromatischen Aldehyde und Ketone (sowie des Benzoïns) durch das Ammoniumformiat in die folgende Verbindung übergeführt:



und zwei Moleküle dieser Verbindung hätten sich dann unter Austritt von Wasser und Wasserstoff mit einander vereinigt:



Die ausserordentlich grosse Beständigkeit der Verbindung macht es allerdings wahrscheinlich, dass hier eine mehrfach ringförmig geschlossene Verbindung entstanden ist.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Anthrachinon.

Während bei den bisher beschriebenen Reactionen stickstoffhaltige, kohlenstoffreiche Verbindungen erhalten wurden, gelang es nicht, das Anthrachinon in ein ähnliches Condensationsprodukt überzuführen. Vielmehr bildet sich beim Erhitzen des Anthrachinons mit Ammoniumformiat auf 250° ausschliesslich Anthracen, das durch seinen Schmelzpunkt, die Bildung der charakteristischen rothen Pikrinsäureverbindung, sowie durch die Analyse als solches erkannt wurde.

0,1569 Grm. Substanz gaben 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,829 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}$:
C	94,38	94,38 %
H	5,87	5,62 „ .

Es hat das Ammoniumformiat hier mithin lediglich reducirend gewirkt.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Aceton.

Während es nicht gelingen wollte, durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf den gewöhnlichen Aldehyd einheitliche Verbindungen zu gewinnen, wurde mit etwas besserem Erfolge die Umsetzung des Ammoniumformiates mit Aceton untersucht. Aceton wurde mit der anderthalbfachen Menge Ammoniumformiat 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° bis 210° erhitzt. Das erhaltene, gelbbraun gefärbte Oel, welches einen betäubenden, coniinähnlichen Geruch zeigte, wurde nach dem Versetzen mit Natronlauge der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging eine fast farblose Flüssigkeit über, welche, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, sich immer dunkler färbte. Die aus der eingeengten salzsauren Lösung durch Natronlauge wieder ausgeschiedenen Basen wurden mittelst Aether ausgeschüttelt, über Aetznatron getrocknet, und nach dem Verdunsten des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen (Ausbeute an Rohprodukt: 20% des angewandten Acetons). Bei sorgfältiger Destillation gelang es, drei Fractionen von einander zu trennen: von 155° bis 156°, von 195°—200° und von 260°—270°.

1. Die Fraction 155°—156° ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, bewegliches Oel, von stark basischen Eigenschaften, und schwachem Alkaloidgeruch.

Analyse:

1. 0,1239 Grm. Substanz gaben 0,3481 Grm. Kohlensäure und 0,1374 Grm. Wasser.

2. 0,1434 Grm. Substanz gaben 0,403 Grm. Kohlensäure und 0,1549 Grm. Wasser.

3. 0,1292 Grm. Substanz gaben 12,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 748 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_8H_{15}N$:
C	76,63	76,63	—	76,80 %
H	12,35	12,00	—	12,00 „
N	—	—	11,48	11,20 „

Die Ausbeute an dieser Fraction beträgt etwa 9% des angewandten Acetons. Das frisch destillirte Oel färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb; mit Metallsalzlösungen giebt es zum Theil gefärbte Niederschläge; so mit Quecksilber-

chlorid einen gelben, mit Kobaltchlorid einen rothvioletten, mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit Zinnchlorid und Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Das salzsaure Salz, $C_8H_{15}N.HCl$, wird erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base, und giebt, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, farblose Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

Analyse:

0,1764 Grm. Substanz gaben 0,1492 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N.HCl$:
Cl	21,14	21,98 % .

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, orangefarbene Nadeln, die in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Wasser nur schwierig löslich sind, und, auf 204° erhitzt, sich zersetzen.

Die Analyse ergab einen nur annähernd stimmenden Werth:
0,3595 Grm. Substanz gaben 0,1041 Grm. Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$:
Pt	28,96	29,7 % .

2. Die Fraction 195°—200° ist ein gelbes, allmählich sich bräunendes Oel, von äusserst heftigem, betäubendem Geruche, und sehr stark basisch. Es ist bedeutend weniger in Wasser löslich als die niedriger siedende erste Fraction. Mit Kobaltchlorür giebt es einen grünen, mit Eisenchlorid einen braunen, mit Quecksilberchlorid einen weissgelben Niederschlag.

Analyse:

1. 0,1206 Grm. Substanz gaben 0,3477 Grm. Kohlensäure und 0,1329 Grm. Wasser.

2. 0,1179 Grm. Substanz gaben 10,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 743 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{19}N$:
C	78,63	—	78,43 %
H	12,24	—	12,42 „
N	—	9,67	9,15 „ .

3. Die Fraction 260°—270° bildet ein gelbbraunes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, stark basische Eigenschaften, und gleichfalls heftigen Geruch zeigt.

Analyse:

1. 0,1231 Grm. Substanz gaben 0,3542 Grm. Kohlensäure und 0,1349 Grm. Wasser.

2. 0,1979 Grm. Substanz gaben 16,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 749 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{19}N$:
C	78,47	—	78,43 %
H	12,17	—	12,42 „
N	—	9,57	9,15 „ .

Es sind also bei der Einwirkung des Ammoniumformiates auf das Aceton neben anderen, nicht isolirten Verbindungen, drei Basen, die eine von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$, die beiden anderen, einander isomeren, von der Formel $C_{10}H_{19}N$ erhalten worden. Die Annahme liegt nahe, dass diese Verbindungen Glieder einer homologen Reihe von Basen sind, welche in naher Beziehung zu den Pyridinbasen, resp. zu deren Reductionsproducten stehen. Denn die Formel $C_8H_{15}N$ würde einem Tetrahydrocollidin entsprechen. Für diese nahe Verwandtschaft mit den Pyridinbasen spricht aber nicht nur die gefundene Zusammensetzung, sondern auch noch eine Reihe von anderen Umständen. So der stark basische Charakter der aus dem Aceton gewonnenen Verbindungen; ihr eigenthümlich betäubender, coniinähnlicher Geruch, wie er sich in gleicher Weise auch bei den der Base $C_8H_{15}N$ isomeren, von Wertheim[1]) zuerst beobachteten, von A. W. Hofmann[2]) eingehend untersuchten Coniceïnen, ferner bei dem gleichfalls isomeren, von Schiff[3]) zuerst dargestellten Paraconiin, bei dem homologen Triacetonin[4]), $C_9H_{17}N$, und bei anderen, hierher gehörigen Basen findet.

Vor Allem aber deutet auch die Entstehungsweise der beschriebenen Verbindungen auf eine Zugehörigkeit derselben zur Pyridinreihe. Denn es ist bekannt, dass verschiedentlich aus dem Aceton bei der Einwirkung von Ammoniak Pyridinverbindungen, resp. Reductionsprodukte derselben erhalten

[1]) Ann. Chem. **127**, 75.

[2]) Ber. **18**, 5; **16**, 558 u. 590; **18**, 109.

[3]) Ann. Chem. **157**, 352 u. **166**, 188.

[4]) Vergl. E. Fischer, Ber. **16**, 649 u. 1604; **17**, 1789.

worden sind. So gehören die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton, oder auf ein Gemisch von Aceton und einem Aldehyd, z. B. Acet- oder Benzaldehyd, entstehenden, sauerstoffhaltigen Acetonbasen nach den Untersuchungen von Heintz[1]) und E. Fischer[2]) zu den Hexahydroderivaten des Pyridins. Ferner stellte Dürkopf[3]) durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Aceton das α-γ-α-Trimethylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_3$ dar, und endlich soll nach Engler und Riehm[4]) auch beim Erhitzen des zum Aceton in naher Beziehung stehenden Mesityloxydes mit Ammoniak ein Trimethylpyridin sich bilden.

Unter diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass auch beim Erhitzen des Acetons mit Ammoniumformiat reducirte Pyridinbasen entstanden sind. Der Siedepunkt der Base $C_8H_{15}N$ (155°—156°) liegt auch dem Siedepunkte des isomeren α-Conicеïns (158°) sehr nahe; gegen eine Identität beider Verbindungen spricht aber der Umstand, dass das α-Conicеïn bei 35° krystallinisch erstarrt, während die aus dem Aceton und Ammoniumformiat erhaltenen Basen in keiner Weise durch Abkühlung zum Erstarren gebracht werden konnten.

Einer weiteren Untersuchung der hier erhaltenen eigenthümlichen Basen, und einer Aufklärung ihrer Zusammensetzung, stellte sich ihre immerhin schwierige Beschaffung in grösseren Mengen hindernd in den Weg.

Jedenfalls ergiebt sich aber aus diesen Versuchen, dass auch bei der Einwirkung auf das Aceton das Ammoniumformiat wie freies Ammoniak, und gleichzeitig auch reducirend gewirkt hat. Dass schliesslich hier der Verlauf der Umsetzung ein ganz anderer wird als bei den einfachen Aldehyden und Ketonen der aromatischen Reihe, ist durch die besondere Natur der Ketone der aliphatischen Reihe bedingt.

---

[1]) Ann. Chem. **174**, 166; **178**, 325; **189**, 214; **191**, 122 u. s. w.
[2]) Ber. **16**, 2236 u. **17**, 1794.
[3]) Das. **21**, 2713. [4]) Das. **19**, 40 u. Ann. Chem. **238**, 1.