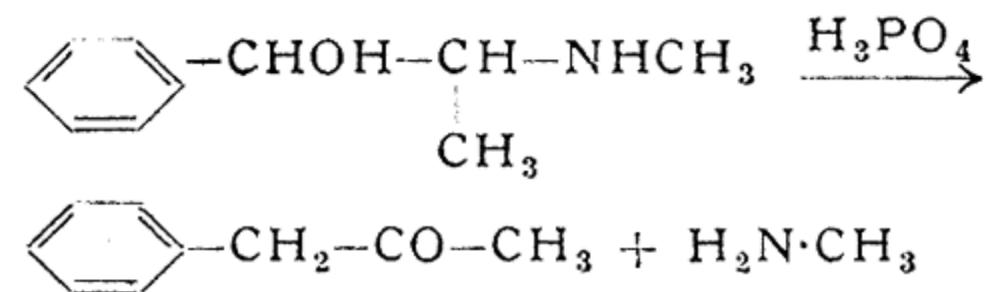


## Zur Kenntnis der Hydramin-Spaltung

Von Priv.-Doz. Dr. H. A U T E R H O F F  
und Apotheker H. J. R O T H

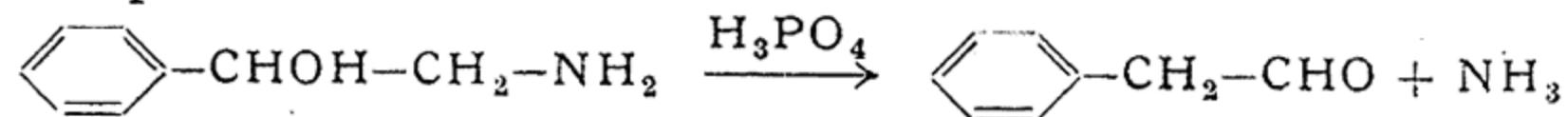
Unter bestimmten Bedingungen werden Verbindungen, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem aromatischen Ring eine alkoholische Gruppe und in  $\beta$ -Stellung eine Amino-Gruppe tragen, in der Weise gespalten, daß sich der Stickstoff als Ammoniak-Derivat löst und die alkoholische Gruppe in eine Keto-Gruppe übergeht. Diese Spaltungsreaktion, von P. Rabe<sup>1)</sup> an China-Alkaloiden wiederholt untersucht, hat in der Reihe der Ephedrin-Abkömmlinge praktische Bedeutung und wird als „Hydramin-Spaltung“ bezeichnet. Am häufigsten führt man sie durch Kochen mit konz. Phosphorsäure aus. Wir fanden, daß unter dem Einfluß von Phosphorsäure die Spaltung aber anders verläuft, als sie üblicherweise formuliert wird. Es entsteht z. B. aus Ephedrin dabei nicht das erwartete Propiophenon, sondern weitgehend Phenylacetone:



Beide Ketone lassen sich leicht als 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazone oder durch ihre UV-Spektren unterscheiden:

Phenylacetone-2,4-dinitro-phenyl-hydraxon: Fp 155,5–156,6 °C; gelb  
Propiophenon-2,4-dinitro-phenyl-hydraxon: Fp 190–191 °C; rot  
UV-Maxima: Phenylacetone:  $\lambda_{\text{m}\mu}$  250,  $\log \epsilon$  2,80; Propiophenon:  $\lambda_{\text{m}\mu}$  240,  $\log \epsilon$  4,09.

Unterwirft man „Norephedrin“ Riedel (= Bisnor-ephedrin) der Phosphorsäure-Spaltung, so entsteht Phenylacetaldehyd und nicht Acetophenon:



Phenylacetaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydraxon: Fp 121–121,5 °C; gelb

Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydraxon: Fp 237–238 °C; rot  
UV-Maxima: Phenylacetaldehyd:  $\lambda_{\text{m}\mu}$  250,  $\log \epsilon$  2,46; Acetophenon:  $\lambda_{\text{m}\mu}$  240,  $\log \epsilon$  4,11.

Eine ähnliche Spaltung haben F. Kröhnke und A. Schulze<sup>2)</sup> beim 1-Phenyl-2-pyridinium-äthanol beschrieben und als „Hydramin-Spaltung zweiter Art“ bezeichnet. Nach unseren Befunden ist diese Spaltung der normale Reaktionsverlauf, wenn man mit Phosphorsäure arbeitet. Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-N}$ -Verbindungen entstehen dabei Aldehyde, aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C-N}$ -Verbindungen  $\beta$ -Ketone.

Zur Hydramin-Spaltung ursprünglich beschriebener Art — also z. B. der Bildung von Propiophenon aus Ephedrin — kommt man durch trockenes Erhitzen des Ephedrin-hydrochlorids, bzw. wenn man beim Erwärmen mit Phosphorsäure zum „Abfangen“ des Propiophenons 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin zusetzt.

<sup>1)</sup> P. Rabe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 350, 180 [1906]; 364, 330 [1909]; 365, 353, 379 [1909].

<sup>2)</sup> F. Kröhnke u. A. Schulze, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1154 [1942].