

Quecksilber von Zink.

Diese beiden Metalle können leicht aus der Lösung der Doppelcyanide getrennt werden, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass unter gleichzeitiger Einwirkung von Quecksilber und Cyankalium die Platingschalen sehr leiden. Das erhaltene Quecksilber erwies sich frei von Zink. Es empfiehlt sich, die Elektrolyse während der Nacht auszuführen.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.2501 g Hg Cl ₂ + 2—3 g KCN	72.61 pCt. Hg	0.08—0.04	1.65—1.69	5
0.2655 g » »	73.51 » »	0.03	1.75	14

Quecksilber von Nickel.

Bei Anwendung einer Elektrodenspannung von 1.2—1.6 Volt lässt sich Quecksilber von Nickel quantitativ trennen.

Zu der Quecksilberchloridlösung wurde circa 1 g Nickelammoniumsulfat und 3 g Cyankalium hinzugefügt.

Einwage	Gefunden	Ampère	Volt	Dauer
0.3687 g Hg Cl ₂	73.65 pCt. Hg	0.08—0.03	1.2—1.65	5½ Stdn.
0.3702 » »	73.62 » »	0.05—0.93	1.4—1.5	Nacht
0.3000 » »	73.66 » »	0.05—0.03	1.4—1.5	»

Aachen, 30. Mai 1896.

287. Alfred Einhorn: Ueber die Reduction der Benzylamincarbonsäuren.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München].

(Eingegangen am 6. Mai.)

Seitdem man auf die nahen Beziehungen aufmerksam geworden ist, welche zwischen gewissen hydrirten Benzylaminen und Benzylamincarbonsäuren und dem Tropidin, respective Anhydroegeonin offenbar zu bestehen scheinen, hat es nicht an Bemühungen gefehlt, direct aus dem Benzylamin und seinen Derivaten Reductionsproducte darzustellen. Alle von den verschiedensten Seiten hier und in anderen Laboratorien aufgewandte Mühe zur Erreichung dieses Ziels war bisher vergebens. P. Friedlaender und M. Moseczyc¹⁾), welche sich speciell mit der Reduction der *p*-Dimethylbenzylamincarbonsäure beschäftigt haben, zeigten, dass diese Verbindung mit Natriumamalgam in wässriger und saurer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dimethylamin und *p*-Toluylsäure gespalten wird, und ich kann hinzufügen, dass alle von mir bisher geprüften Benzylamincarbonsäuren sich analog verhalten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1140.

Schon vor dem Erscheinen der interessanten Abhandlung von Friedlaender und Moszcyc hatte ich die Wahrnehmung gemacht, dass die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure — diese Säure diente mir ausschliesslich bei meinen ersten Versuchen — ganz anders verläuft, wenn man mit Natrium in amylalkoholischer Lösung arbeitet. Unter gewissen Umständen, die später genauer präzisiert werden sollen, bilden sich hierbei nämlich in der That hydrirte *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäuren und zwar zwei *cis-trans*-isomere Hexahydro-säuren. Es walten hier also insofern ähnliche Verhältnisse wie bei den Pyridincarbonsäuren ob, als manche der letzteren bei gelinder Reduction mit Natriumamalgam in wässriger Lösung den Stickstoff abspalten und bei energischer Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung vollständig hydrirt werden und die Piperidincarbonsäuren liefern.

Die Isolirung der Hydrirungsproducte der *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure hat mir anfangs ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten verursacht. Da es nach den Erfahrungen der letzten Jahre nahe lag, die Benzylamin carbonsäuren in alkoholischer Lösung mit Natrium zu reduciren, so scheint es mir sehr wahrscheinlich, dass wie anfangs meine eigenen Bemühungen auch die meiner Vorgänger an diesem Punkte scheiterten.

Führt man die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure — das Gleiche gilt für sämmtliche bisher untersuchten analogen Säuren — nicht mit der richtigen Menge Natrium aus, so bleibt ein Theil der *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure unangegriffen. Das Nämliche ist oft der Fall, wenn man zu schnell reducirt oder ungeeignete Mengen Alkohol verwendet. Reducirt man andererseits gewisse Benzylamin carbonsäuren zu lange, so spalten die zuvor gebildeten Hexahydro-säuren den Stickstoff ab und es entstehen stickstofffreie Substanzen.

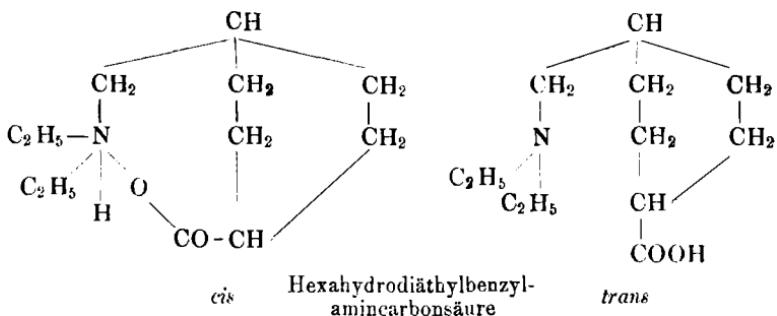
Um zu einheitlichen Reductionsproducten zu gelangen, ist daher in jedem einzelnen Fall ein sehr genaues Ausprobiren der richtigen Reactionsbedingungen erforderlich.

Zur Isolirung der aus der *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure entstandenen Reductionsproducte wurde die amylalkoholische Flüssigkeit mit Wasser durchgeschüttelt, der Amylalkohol von der wässrigen Lösung abgehoben, letztere mit Salzsäure angesäuert, eingedunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt nur dann ein vollständig erstarrender Rückstand, wenn man auf das Einhalten der erwähnten Bedingungen die peinlichste Sorgfalt verwendet hat; anfangs, als mir diese Verhältnisse noch nicht bekannt waren, wurde immer eine sirupöse Masse erhalten. Die Versuche, aus letzterer die hydrirte Säure mit Hülfe von Metallsalzen abzuscheiden, schlugen sämmtlich fehl, das Platindoppelsalz war der leichten Löslichkeit wegen zum gleichen Zweck ebenfalls ungeeignet, nach vielen vergeblichen Be-

mühungen mit anderen Doppelsalzen u. s. w., die ich hier nicht alle anführen will, gelang es schliesslich mit Hölfe des Aurochlorats, nachdem dasselbe etwa 14 Tage lang aus Salzsäure und Wasser systematisch umkristallisiert worden war, die von der Reduction herührende Masse in zwei gut krystallisirende Golddoppelsalze zu zerlegen, von welchen das eine unveränderter, das andere hexahydrirter *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure zugehört.

Die Schmelzpunkte dieser Goldsalze liegen nur wenige Grade auseinander und ich will gleich hinzufügen, dass sich beim weiteren Studium der in die wässrig-alkoholische Flüssigkeit übergehenden hexahydrirten *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure — das Gleiche gilt für alle bis jetzt studirten analogen reducirten Benzylamin carbonsäuren — ergeben hat, dass die Schmelzpunkte ihrer verschiedenartigsten Salze oft, wenn auch nicht durchgehends, sehr nahe bei denen der Salze der nicht hydrirten Säure liegen, wodurch es, zumal in den Anfangsstudien dieser Versuche, ausserordentlich erschwert wurde, überhaupt zu erkennen, dass sich ein Reductionsprocess vollzogen hatte.

Durch die ungenügenden Ausbeuten an reducirter und zurückgewonnener *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure wurde ich dann veranlasst, nach weiteren Reactionsproducten zu fahnden. Dabei ergab sich, dass ausser einer stickstoffreien Substanz, die sich in der alkalischen wässrigen Flüssigkeit vorfindet und über deren Natur ich noch keine Aufklärung zu geben vermag, sich im Amylalkohol noch eine zweite hexahydrirte *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure in nicht unbeträchtlicher Menge vorfindet, die sich nach der Extraction des Alkohols mit verdünnter Salzsäure beim Eindunsten der sauren Flüssigkeit in Form des salzauren Salzes krystallinisch abscheidet. Diese Säure, welche sich aus alkalischer Flüssigkeit mit neutralen Lösungsmitteln extrahiren lässt, hat höchst wahrscheinlich eine betäinartige Constitution und bezeichne ich sie als *cis*-Hexahydrodiäthylbenzylamin carbonsäure, während die isomere, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, demnach als *trans*-Hexahydrodiäthylbenzylamin carbonsäure anzusprechen wäre.



In der Ortho-Reihe ist es bereits gelungen, die entsprechende *trans* Hexahydrodiäthylbenzylamin carbonsäure durch Erhitzen mit amyl-alkoholischem Kali in die *cis*-Verbindung umzulagern, und will ich gleich bemerken, dass die bisher im freien Zustand isolirten *cis*-Hexahydrobenzylamin carbonsäuren basische Oele darstellen, die einen betäubenden Geruch besitzen, der den krystallisirenden *trans*-Verbindungen vollständig abgeht.

Nachdem durch diese Vorarbeiten die reducirten Benzylamin carbonsäuren und ihre Substitutionsproducte, die sich, so weit die bisherigen Erfahrungen reichen, alle auf dem gleichen Wege darstellen und isoliren lassen, leicht zugängliche Körper geworden sind, habe ich in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern schon seit einiger Zeit das Studium dieser interessanten Substanzen auf breitesten Grundlage begonnen. Bis jetzt haben wir unter Anderem die *p*-Benzylamin carbonsäure, die *o*- und *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure, ferner die Phenylamidoessigsäure in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und sind wir mit der Darstellung von Amido-, Oxy- und anderen Derivaten aller dieser Verbindungen beschäftigt, um sie ebenfalls der Reduction zu unterwerfen. Ich richte daher an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir dieses Gebiet eine Zeit lang zur Bearbeitung überlassen zu wollen und führe hier kurz noch die Eigenschaften einiger, der bisher erhaltenen neuen Substanzen an.

cis-Hexahydro-*p*-Benzylamin carbonsäure.

Das salzaure Salz krystallisiert aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 235°. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln, Schmp. 208—209° und das Aurochlorat feine gelbe Nadelchen, Schmp. 215—217°.

Die *o*-Diäthylbenzylamin carbonsäure, welche aus Aceton in zu Büscheln vereinten Nadeln vom Schmp. 105° krystallisiert und deren Platin-, Goldsalz und Pikrat bei 200°, 202° resp. 128° schmelzen, hat Herr Brantl aus dem *o*-Chlormethylbenzamid von Gabriel¹⁾, durch Einwirkung von Diäthylamin und nachheriges Verseifen des *o*-Diäthylbenzylamin carbosäureamids mit Salzsäure dargestellt und reducirt. Sie liefert die *cis*-Hexahydro-*o*-diäthylbenzylamin carbonsäure in Form eines betäubend und zugleich basisch riechenden Oels, dessen salzaures Salz sich aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 236—238° abscheidet. Das Golddoppelsalz bildet kleine Prismen, Schmp. 190° und das Platindoppelsalz schöne orangefarbene Nadeln vom Schmp. 198°.

Die *trans*-Hexahydro-*o*-diäthylbenzylamin carbonsäure krystallisiert aus Aceton in feinen langen Nadeln vom Schmp. 97° und ist geruchlos, das Aurochlorat bildet kleine Nadeln vom Schmp. 115° und das Pikrat scheidet sich aus Sprit in durchscheinenden Krystallen

¹⁾ Diese Berichte 20, 2234.

vom Schmp. 135° ab. Als Nebenproduct entsteht die *o*-Oxymethyl-hexahydrobenzoësäure $C_6H_{10} < \frac{CH_2OH}{COOH}$, Schmp. 113.5°.

Die Reduction der *p*-Diäthylbenzylamin carbonsäure, welche sich aus Mellingshoff's¹⁾ *ω*-Chlor-*p*-toluylsäure und Diäthylamin darstellen lässt, hat Herr Papastavros eingehend studirt. Die Säure selbst bildet salmiakähnliche Krystalle, wenn man sie aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert und schmilzt nach dem Trocknen bei 150°. Das salzaure Salz lässt sich in prachtvollen Prismen erhalten, die 2 Moleküle Krystallwasser binden und schmilzt im trockenen Zustand bei 185°. Das Goldsalz besteht aus gelben flachen Blättchen, Schmp. 156°, und das Platinsalz aus orangefarbenen Prismen, Schmp. 202—208°. Das Pikrat bildet lange gelbe Nadeln, Schmp. 174—176°.

Die *cis*-Hexahydro-*p*-diäthylbenzylamincarbonsäure ist ein bei 275—280° unzersetzt destillirendes farbloses Oel von betäubendem basischem Geruch, ihr salzaures Salz krystallisiert aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether in feinen Nadeln, Schmp. 166—167°.

Das salzaure Salz der *trans*-Hexahydro-*p*-Diäthylbenzylamincarbonsäure scheidet sich aus Methylalkohol und Essigäther in glänzenden Blättchen vom Schmp. 195° ab. Das Golddoppelsalz bildet prismatische Nadeln, Schmp. 162—163°.

Das Pikrat besteht aus gelben Nadeln und schmilzt bei 163—164°.

Mit der Reduction der Phenylamidoessigsäure ist Herr Pfeiffer beschäftigt. Das salzaure Salz der Hexahydrophenylamidoessigsäure krystallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln, die 2 Mol. Alkohol enthalten und schmilzt bei 232°. Beim Studium dieser Reaction sind wir einer bei 133° schmelzenden Verbindung begegnet, die Hexahydro-mandelsäure zu sein scheint und wir hoffen, im Verlaufe dieser Untersuchung auch noch zur Hexahydrophenylessigsäure, zum hydrirten Benzaldehyd, dem Hydrobenzylalkohol und dem hydrirten Benzylamin usw. zu gelangen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch kurz erwähnen, dass es mir bei ganz besonders energischer und anhaltender Reduction des Benzylamins mit Natrium in Amylalkohol gelungen ist, ganz geringe Mengen von vier verschiedenen Reactionsproducten zu erhalten und zu isoliren. Dieselben scheinen theilweise dadurch entstanden zu sein, dass sich der Amylalkohol oder eine Verunreinigung desselben an der Reaction betheiligt hat und werde ich auf diese Verhältnisse später noch zurückkommen. Nach meinen Erfahrungen erscheint es immerhin nicht sehr wahrscheinlich, dass es gelingen dürfte, aus dem Benzylamin direct ansehnliche Mengen hydrirter Benzylamine darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3213.