

Ganz ähnlich wie das Hexahydro-diphenylenoxyd wird auch sein Nitroderivat (IX.) von der Chromsäure abgebaut. Die γ -[m' -Nitro-*o*-oxy-benzoyl]-valeriansäure ist in Wasser ganz unlöslich und wird aus Alkohol in schönen, gelben Nadelchen vom Schmp. 116° erhalten.

0.3512 g Sbst.: 19.6 ccm N (23° , 761 mm).

$C_{12}H_{13}O_6N$. Ber. C 53.91, H 4.90, N 6.41.

Gef. » 53.58, » 5.31, » 6.44.

Von der *o*-Oxybenzoyl-valeriansäure aus kann man zu ihr nicht gelangen: Man bekommt auch beim vorsichtigen Nitrieren ein Derivat, das zwar ähnlich (bei 121°) schmilzt, aber deutlich verschieden ist und 2 Nitrogruppen enthält.

415. Julius v. Braun und Erich Hahn: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, III.: Phenetidin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

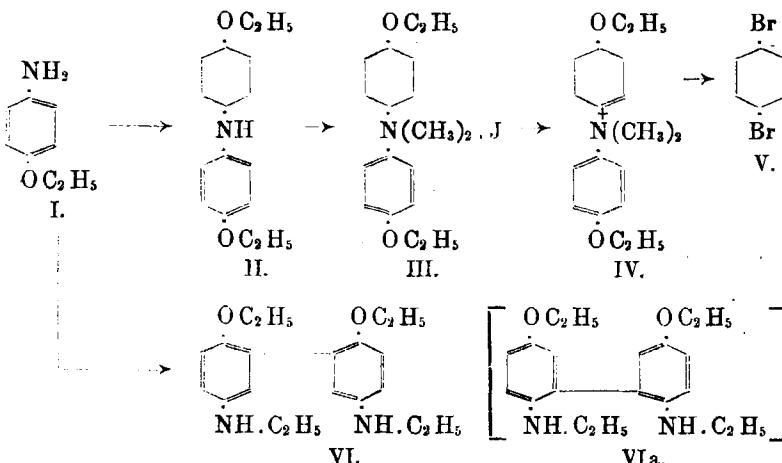
(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Phenetidin wird durch molekularen Wasserstoff bei Gegenwart von Platin nach Skita und Rolfs unter Eliminierung des Sauerstoffs zu Hexahydro-anilin reduziert¹). Nachdem die beim *o*-Diphenol beschriebenen Versuche²⁾ gezeigt hatten, daß ein Äther-Komplex, einmal gebildet, gegen Wasserstoff, wenn er unter den dort beschriebenen Bedingungen durch Nickelsalze aktiviert wird, relativ beständig ist, nachdem wir dann dasselbe auch beim Anisol fanden, traten wir der Reduktion einer Ätherbase, nämlich des Phenetidins (I.) nahe, in der Hoffnung, daß es uns vielleicht gelingen wird, lediglich den aromatischen Kern mit Wasserstoff zu beladen und die Äthoxylgruppe intakt zu lassen. Im ganzen ist das auch der Fall, wenn auch die Reaktion einen etwas komplizierteren Verlauf nimmt, der sich schon durch ergiebiges Auftreten von Ammoniak bemerkbar macht. Während ein großer Teil der Base der Hydrierung ganz entgeht, wird etwa der vierte Teil in eine ziemlich konstant siedende, scheinbar einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{25}O_2N$ (II.) verwandelt, die aber in Wirklichkeit aus zwei einander sehr ähnlichen Isomeren besteht. Das eine konnten wir in einer zur

¹⁾ B. 53, 1242 [1920].

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

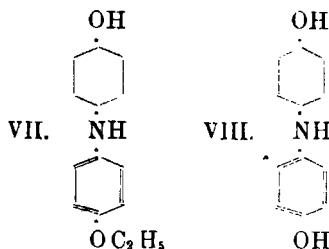
Untersuchung genügenden Menge fassen, und es gelang uns durch den Hofmannschen Abbau (III., IV., V.) zu zeigen, daß es sich um ein Produkt II. handelt, das aus je einem hexahydrierten und einem unveränderten Phenetidin-Molekül unter Ammoniak-Austritt gebildet wird.



Das zweite Isomere, das den Stickstoff gleichfalls in sekundärer Bindung enthält, ist zweifellos als **raumisomer** zu betrachten: welche von den Verbindungen der *trans*- und welche der *cis*-Konfiguration entspricht, ist wohl kaum mit Sicherheit festzustellen; wahrscheinlich weist, wie in vielen ähnlichen Fällen, die höher schmelzende die *trans*-, die niedriger schmelzende die *cis*-Konfiguration auf.

Als Nebenprodukt, welches wir nur 2-mal in etwas größerer Menge fassen konnten, tritt eine Verbindung $C_{20}H_{28}O_2N_2$ auf, der wir aus im experimentellen Teil mitgeteilten Gründen die Formel VI. oder VIa. erteilen, die ihre Entstehung offenbar einem komplizierteren Prozeß (der Hydrolyse von Äthoxylgruppen, Äthylierung der Aminogruppen und dehydrierender Kupplung zweier Moleküle) verdankt, im übrigen aber die Isolierung der Basen II. nicht weiter stört.

Was für das Phentidin gilt, wird wohl für manche anderen Äther-basen vom selben Typus gelten; und da eine der Umwandlungen von II. darin besteht, daß daraus durch Verseifung ein oder zwei Äthylreste leicht entfernt werden können, unter Bildung der Verbindungen VII. und VIII. so ersieht man, wie zahlreiche Typen von sauerstoff-haltigen Aminen mit dem neuen experimentellen Hilfsmittel sich voraussichtlich werden gewinnen lassen.



Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung des Phenetidins, das nur durch einmalige Fraktionierung gereinigt zu werden braucht, haben wir bei Gegenwart wechselnder Mengen Tetralin vorgenommen, ohne daß dadurch die Reaktion in sichtbarer Weise beeinflußt wurde. Die Aufnahme von Wasserstoff, die am besten bei 220—230° durchgeführt wird, ist eine ziemlich langsame und beträgt am Anfang rund 6—7 Atm. in der Stunde. Allmählich nimmt die Geschwindigkeit noch mehr ab, und man unterbricht den Versuch, wenn sie auf ca. 1 Atm. pro Stunde sinkt. Die dann am Manometer abgelesene Abnahme, die aber wegen der gleichzeitig auftretenden Abspaltung von Ammoniak nicht der tatsächlichen Wasserstoff-Absoption entspricht, beträgt nur einen Teil der für Hexahydrophenetidin erforderlichen Menge Wasserstoff.

Beim Fraktionieren des Inhalts des Autoklaven, in dem intensiver Ammoniak-Geruch herrscht, gehen bis 150° (11 mm) Tetralin und etwa 70% des angewandten Phenetidins über, bis über 200° eine geringe Zwischenfraktion und bei 210—230° eine nicht ganz dem dritten Teil des Phenetidins entsprechende Menge als dickes, gelbes Öl (A₁). Der dann verbleibende Rückstand (B), welcher die Verbindung VI. enthält, ist in der Regel sehr gering und trat unter 5 Versuchen, die wir mit je 200 g Phenetidin ausführten, nur bei zweien in etwas reichlicherer Menge auf; da die Versuche alle unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind, auch die Katalysator-Substanz, die uns hierfür — ebenso wie für unsere anderen Reduktionsversuche — das Rodlebener Tetralin-Werk in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt hatte, dieselbe war, so ist es uns nicht möglich zu sagen, welchem Umstand die Abweichung zu verdanken ist.

Dieselbe Unklarheit gilt auch für die Zusammensetzung der Fraktion A. Sie läßt sich durch 2-malige Destillation von kleinen Mengen Vorlauf und Rückstand befreien und siedet dann in den engen Grenzen 208—216° (11 mm). Die Ausbeute beträgt dann rund den vierten Teil des Phenetidins. In Eis erstarrt das gelbe zähe Öl nach 24-stündigem Stehen ziemlich vollständig, schmilzt aber wieder bei Handwärme; in allen organischen Lösungsmitteln, bis auf eiskaltem Petroläther, ist es spielend leicht und restlos löslich. Löst man es unter schwachem Erwärmen in der gleichen Gewichtsmenge Petroläther und kühlte auf —15° ab, so beginnt alsbald

die Abscheidung einer feinkristallinischen Masse, die nach 3 Stdn. keine Vermehrung mehr erfährt. Man wäscht mit wenig eiskaltem Petroläther und erhält so eine völlig trockne Krystallmasse (A_1), die bei $78-79^\circ$ schmilzt und beim zweiten Umkristallisieren aus Petroläther den Schmp. unverändert beibehält. Das Filtrat von A_1 wird zur Befreiung von Petroläther im Vakuum überdestilliert und in Eis-Kochsalz abgekühlt, wobei das Öl zu einer von etwas Öl durchtränkten Masse erstarrt. Es wird auf eisgekühltem Ton abgepreßt und die nur noch schwach gelb gefärbte, feste Substanz nochmals im Vakuum überdestilliert. Das Destillat erstarrt nach einem Stehen restlos zu einer nunmehr völlig farblosen Krystallmasse (A_2) vom Schmp. $37-38^\circ$, die ihren Schmp. auch beim Auskristallisieren aus ganz wenig Petroläther nicht weiter ändert. Da auch die Derivate von A_1 und A_2 vollkommen einheitlich sind, kann man wohl annehmen, daß beide Stoffe reine Individuen und nicht Gemische darstellen.

Was nun die Mengen von A_1 und A_2 anbelangt, so lieferte ein einziger Reduktionsversuch A_1 in einer Ausbeute von rund 30% von A; bei allen anderen Versuchen wurde fast ausschließlich A_2 erhalten, während die Menge von A_1 auf 2-3% sank. Ebensowenig wie bei B vermögen wir zu sagen, auf welche scheinbar minimalen Einflüsse diese Verschiebung des relativen Mengenverhältnisses zurückzuführen ist.

Sowohl die hoch- wie die niedrigschmelzende Verbindung sind ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach als

p, p'-Diäthoxy-hexahydrodiphenylamin (II.)
aufzufassen.

Höherschmelzende Verbindung: Die bisher isolierte Menge, von der leider durch einen unglücklichen Zufall ein beträchtlicher Teil noch verloren ging, reichte nur zur Analyse und zum Nachweis der sekundären Natur des Stickstoffs, nicht aber, wie bei der niedrigschmelzenden Verbindung, zum Abbau. Siedepunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Analogie bei den Salzen im Vergleich zur niedrigschmelzenden Verbindung lassen aber keinen Zweifel darüber, daß es sich um zwei fast identische Verbindungen handelt, deren Molekularbau nur eine ganz geringfügige Verschiedenheit — wahrscheinlich die der *cis*- und *trans*-Isomerie — aufweisen kann.

0.2073 g Sbst.: 0.5554 g CO_2 , 0.1834 g H_2O . — 0.1217 g Sbst.: 6.70 ccm N (22° , 759 min).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 72.95, H 9.57, N 5.32.
Gef. » 73.09, » 9.90, » 5.41.

Das Chlorhydrat, Pikrat und Pikronat erwiesen sich als ölig. Bei mehrstündigem Kochen mit etwas überschüssigem Jodmethyl und Soda in wässriger, mit einigen Tropfen Holzgeist versetzter Lösung erhält man eine klare Flüssigkeit, aus der konz. Lauge das quartäre Jodid als bald völlig erstarrendes Öl fällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, der es in der Wärme leicht löst, stellt es farblose, bei 156° schmelzende Krystallchen dar und ist um 2 Methylgruppen reicher als die Ausgangsbase.

0.2007 g Sbst.: 0.3815 g CO₂, 0.1345 g H₂O. — 0.2401 g Sbst.: 0.1333 g AgJ.
 $C_{18}H_{30}O_3N$. Ber. C 51.84, H 7.21, J 30.27.
 Gef. » 51.84, » 7.49, » 30.01.

Bei kurzem Erwärmen der Base mit Essigsäure-anhydrid und Einfüßen in kaltes Wasser erhält man die sehr bald erstarrende Acetylverbindung, deren Abscheidung durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit vervollständigt wird. Man krystallisiert am besten aus Petroläther, der die Verbindung recht schwer löst, um und erhält schöne, farblose, schleifstein-ähnliche Krystalle vom Schmp. 84° (Mischprobe mit der Base: 53°).

0.1669 g Sbst.: 0.4327 g CO₂, 0.1380 g H₂O.
 $C_{18}H_{27}O_3N$. Ber. C 70.77, H 8.92.
 Gef. » 70.73, » 9.25.

Niedrigschmelzende Verbindung: Die Analyse führt hier gleichfalls zur Formel $C_{16}H_{25}O_2N$, die wir aber, wie schon in der Einleitung erwähnt, weitgehend zu zergliedern imstande waren.

0.1904 g Sbst.: 0.5075 g CO₂, 0.1641 g H₂O.
 $C_{16}H_{25}O_2N$. Ber. C 72.95, H 9.57.
 Gef. » 72.73, » 9.64.

Das Chlorhydrat, Pikrat und Pikrolonat sind genau so ölig, wie bei der hochschmelzenden Base. Die Acetylverbindung wird zunächst als ein auch bei andauerndem Abkühlen nicht erstarrndes Öl erhalten, das aber nach dem Überdestillieren im Vakuum (es siedet unter 18 mm bei 235—240°) durch längeres Stehen in der Kälte zur restlosen Krystallisation gebracht werden konnte. Der Schmp. liegt dann — genau wie in der isomeren Reihe — nur 5° höher als der der Base selber, nämlich bei 42—43°; ein Gemisch der beiden Stoffe verflüssigt sich bei Zimmertemperatur sofort.

0.1041 g Sbst.: 0.2692 g CO₂, 0.0815 g H₂O.
 $C_{18}H_{27}O_3N$. Ber. C 70.77, H 8.92.
 Gef. » 70.55, » 8.76.

Gut krystallisiert kann man auch die Nitrosoverbindung erhalten, die sich sofort fest, rotgelb gefärbt, abscheidet und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther, worin sie ziemlich leicht löslich ist, bei 78° schmilzt.

0.1546 g Sbst.: 0.3709 g CO₂, 0.1156 g H₂O.
 $C_{16}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 65.71, H 8.28.
 Gef. » 65.46, » 8.37.

Im Gegensatz zur hochschmelzenden Verbindung liefert das niedrigschmelzende Diäthoxy-hexahydrodiphenylamin ein ungemein hygroskopisches quartäres Jodmethyle. Es wird, wenn man in der vorhin beschriebenen Weise verfährt, mit Alkali als Öl gefällt, kann zwar, wenn man es in Chloroform aufnimmt, Äther bis zur Fällung zusetzt und kalt stehen läßt, in Form von schönen, verfilzten Nadeln erhalten werden, diese zerfließen aber in Berührung mit Luft so schnell, daß wir auf Schmelzpunkts-Bestimmung und Ana-

lyse verzichten mußten. Auch das dem Jodid entsprechende Chlorid ist zerfließlich, liefert aber ein wohlcharakterisiertes Platin-salz, das erst in amorpher Form ausfällt, sich aber beim Reiben in ein feinkristallinisches, orange-rotes Pulver verwandelt.

0.1037 g Sbst.: 0.1656 g CO_2 , 0.0593 g H_2O . — 0.1086 g Sbst.: 0.0214 g Pt.
 $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. C 43.54, H 6.09, Pt 19.67.
 Gef. » 43.56, » 6.40, » 19.71.

Die Spaltung der dem quartären Jodid entsprechenden Base kann schon durch Kochen des Jodids mit konz. Lauge durchgeführt werden; sauberer arbeitet man aber, wenn man es erst in der üblichen Weise mit Silberoxyd umsetzt und die freie Ammoniumbase der Spaltung unterwirft. Dabei werden, was für die Konstitutions-Ermittlung maßgebend war, Δ^3 -Tetrahydro-phenetol und *N*-Dimethyl-phenetidin (IV.) gebildet, daneben aber auch in noch größerem Betrage (85%) unter Abtrennung von Methylalkohol die Methylbase $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ erzeugt.

Die Zersetzung der Ammoniumbase setzt schon beim Konzentrieren der wäßrigen Lösung ein, so daß man das Destillat auffangen muß, und verläuft nach dem Abdampfen des Wassers vollkommen glatt, ohne daß ein Rückstand zurückbleibt. Man äthert aus und trennt in der üblichen Weise durch verd. Säure die Produkte der Spaltung.

Die ätherische Lösung des Neutralteils wird über Chlorcalcium getrocknet, der Äther vorsichtig mit einem Linnemann-Aufsatze abdestilliert und der Rückstand unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Nach einem ganz geringen Vorlauf geht das meiste bei 150—165° über und verflüchtigt sich beim nochmaligen Fraktionieren fast restlos zwischen 158—160°.

0.0821 g Sbst.: 0.2285 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .
 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 76.13, H 11.19.
 Gef. » 75.93, » 11.23.

Das Δ^3 -Tetrahydro-phenetol stellt eine leichtbewegliche, intensiv — erfrischend und zugleich beißend — riechende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute beträgt 15% der Theorie.

Erhitzt man den ungesättigten Äther mit der 10-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Rohr auf 80°, nimmt das abgeschiedene schwere Öl mit Äther auf und läßt den Äther verdunsten, so erhält man eine von bromhaltigem Öl durchtränkte, bromhaltige Krystallmasse. Sie zeigt nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 113° des *trans*-1,4-Dibrom-cyclohexans (V.)¹⁾, der sich auch beim Umkry-

¹⁾ Bayer, A. 278, 107 [1894].

stallisieren aus Äther nicht ändert. Das Öl stellt zweifellos die *cis*-Modifikation dar.

0.0863 g Sbst.: 0.1339 g Ag Br.

$C_6H_{10}Br_2$. Ber. Br 66.06. Gef. Br 66.03.

Die basischen Produkte der Spaltung destillieren in einem weiten Intervall: von 160° bis 215° unter 17 mm. Durch fraktionierte Destillation kann man sie in zwei Teile zerlegen: einen kleinen, um 170° herum siedenden, dessen Siedetemperatur allmählich auf 195° ansteigt, und — nach einem kleinen Zwischenlauf — einen zweiten, bedeutenden, und sehr konstant bei 212—215° siedenden.

Der niedriger siedende Teil, dessen Menge auch rund 15% der Theorie beträgt, erstarrt sofort beim Impfen mit einer Spur *N*-Dimethyl-phenetidin und schmilzt dann bei der richtigen Temperatur 35—36°.

Zur weiteren Identifizierung wurde daraus und gleichzeitig aus synthetisch dargestelltem Dimethyl-phenetidin das Pikrat dargestellt. Es krystallisierte in beiden Fällen sehr schön aus Alkohol und schmolz bei 142°.

0.0861 g Sbst.: 11.2 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{16}H_{18}O_8N_4$. Ber. N 14.25. Gef. N 14.39.

Der höher siedende Teil, dessen Menge 85% des quartären Hydroxyds entspricht, erstarrt beim Abkühlen sehr leicht und schmilzt dann bei 40°. Beim Vermischen mit Diäthoxy-hexahydrodiphenylamin findet sofortige Verflüssigung statt.

0.1739 g Sbst.: 0.4675 g CO_2 , 0.1544 g H_2O .

$C_{12}H_{27}O_2N$. Ber. C 73.59, H 9.82.

Gef. » 73.34, » 9.94.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die tertiäre Base zum quartären Ausgangsiodid; mit Salzsäure, Pikrinsäure, Pikrolonsäure bildet sie genau wie das entsprechende sekundäre Amin nur ölige Salze.

p-Äthoxyphenyl-*p*'-oxycyclohexyl-amin (VII.).

Im Diäthoxy-hexahydrodiphenylamin und ebenso in seinem *N*-Methylderivat kann man mit konz. Salzsäure schon bei Wasserbad-Temperatur die Äthergruppen verseifen, wobei die hydroaromatische zuerst angegriffen wird.

Erwärmst man die sekundäre Base mit der 15-fachen Menge Säure 12 Stdn. auf dem Wasserbade, macht alkalisch und äthert aus, so geht in den Äther die in der Überschrift genannte Verbindung (VII.), welche nach dem Abdampfen des Äthers fest wird, aber noch etwas klebrige Beschaffenheit zeigt. Sie ist in allen Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther, spielend leicht löslich und kann am besten durch mehrfaches Ausziehen mit sieden-

dem Petroläther, Konzentrieren der Auszüge und 1-tägiges Stehenlassen in Eis rein gewonnen werden. Sie krystallisiert dann in sternförmig vereinigten, farblosen, schmalen Blättchen vom Schmp. 84—85°.

0.1240 g Sbst.: 0.3234 g CO₂, 0.1004 g H₂O.
 $C_{14}H_{21}O_2N$: Ber. C 71.43, H 9.00.
 Gef. » 71.15, » 9.06.

Zum Nachweis des Vorhandenseins der Hydroxyl- neben der Imino-Gruppe eignet sich gut die Bis-*p*-nitrobenzoyl-Verbindung, die sich leicht nach Schotten-Baumann bildet, in Alkohol schwer löslich ist und sich daraus in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 192° abscheidet.

4.691 mg Sbst.: 10.79 mg CO₂, 2.24 mg H₂O.
 $C_{28}H_{27}O_8N_3$: Ber. C 63.02, H 5.10.
 Gef. » 62.75, » 5.34.

Beim Destillieren der Base im Vakuum beobachtet man deutlich eine Abspaltung von Wasser; es geht (unter 16 mm im wesentlichen zwischen 220° und 230°) ein Produkt als zähes, schwach gelb gefärbtes Öl über, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, dem Verhalten und der Zusammensetzung zufolge im wesentlichen aus *p*-Äthoxyphenyl-tetrahydrophenylamin, C₈H₅O.C₆H₄.NH.C₆H₉, bestand, aber noch etwas Ausgangsmaterial enthielt. Wir haben es fürs erste aus Mangel an Material nicht ganz rein fassen können.

Ähnlich dem Diäthoxy-hexahydrodiphenylamin verhält sich sein *N*-Methylderivat. Das *p*-Äthoxyphenyl-methyl-*p*'-oxy-cyclohexyl-amin, C₈H₅O.C₆H₄.N(CH₃).C₆H₁₀.OH, wird beim Verdunsten des Äthers schnell fest, ist auch in allen Lösungsmitteln außer in Petroläther leicht löslich und schmilzt in reiner Form bei 72°.

0.0980 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0826 g H₂O.
 $C_{15}H_{28}O_2N$: Ber. C 72.24, H 9.30.
 Gef. » 72.15, » 9.63.

Das *p*-Nitrobenzoyl-Derivat löst sich in Alkohol ziemlich leicht und stellt ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 189° dar.

0.1316 g Sbst.: 8.3 ccm N (18°, 757 mm).
 $C_{32}H_{26}O_5N_2$: Ber. N 7.03. Gef. N 7.12.

p-Oxyphenyl-*p*'-oxy-cyclohexyl-amin (VIII.) bildet sich zum Teil schon unter den Bedingungen, unter denen das Alkamin VII. entsteht und kann natürlich durch längere Einwirkung von Salzsäure in ergiebigerem Maße gefaßt werden. Es

wird aus der klaren alkalischen Lösung durch genaues Neutralisieren mit Säure als fester Niederschlag gefällt, der mit mehr Säure wieder in Lösung geht und durch Soda-Zusatz abgeschieden wird. Nach dem Reinigen mit Äther schmilzt es etwa um so viel Grad höher über der Verbindung VII., wie diese über der Verbindung II. schmilzt, nämlich bei 136—137°.

0.0910 g Sbst.: 0.2322 g CO₂, 0.0682 g H₂O.
 $C_{12}H_{17}O_2N$. Ber. C 69.52, H 8.27.
 Gef. » 69.61, » 8.14.

Verbindung C₂₀H₂₈O₂N₂ (VI.).

Wenn man den nach dem Überdestillieren des Diäthoxy-hexahydrodiphenylamins zurückbleibenden, meistens sehr geringen Rückstand noch bis 290° (16 mm) erwärmt, wobei einige Tropfen überdestillieren, dann erkalten läßt, in heißem Alkohol löst und abkühlt, so krystallisieren dunkel rotviolett gefärbte Nadeln, die nicht frei von harzigen Beimengungen sind und unscharf bei 140—148° schmelzen. Zur Reinigung eignet sich besser als Alkohol Benzol, das den Stoff leichter löst, aus dem aber ein 5-maliges Unkristallisieren nötig ist, bevor die Farbe verschwindet und der Schmp., der dann bei 169—170° liegt, konstant bleibt. Die Verbindung ist in reiner Form in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, in heißem sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in Benzol und Aceton, noch leichter in Chloroform; verd. Säuren lösen erst im Überschuß auf.

0.1337 g Sbst.: 0.3596 g CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{20}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 73.13, H 8.59, N 8.53.
 Gef. » 73.36, » 8.35, » 9.01.

0.2900 g Sbst. in 22.5 g Benzol: $\Delta = 0.10^\circ$.

$C_{20}H_{28}O_2N_2$. Mol.-Gew. Ber. 328. Gef. 331.

Mit salpetriger Säure erhält man in schwefelsaurer Lösung eine in Äther schwer lösliche Fällung, die aus Äther in Form blaßgelb gefärbter Krystalle vom Schmp. 190° krystallisiert und zwei Nitroreste enthält.

0.1128 g Sbst.: 0.2566 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 12.65 ccm N (27°, 750 mm).

$C_{20}H_{26}O_4N_4$. Ber. C 62.15, H 6.78, N 14.50.
 Gef. » 62.06, » 6.84, » 14.15.

Beim $\frac{1}{2}$ -stündigen Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade wird die in Alkohol ziemlich leicht lösliche Acetylverbindung vom Schmp. 240° gebildet, die auch zwei Acetylreste enthält.

0.1337 g Sbst.: 0.3128 g CO₂, 0.0923 g H₂O.
 $C_{24}H_{32}O_4N_2$. Ber. C 69.86, H 7.82.
 Gef. » 69.95, » 7.72.

Mit alkoholischer Salzsäure erhält man das in Alkohol sehr schwer lösliche Dichlorhydrat, das sich bei 290° zersetzt und beim Trocknen im Vakuum schon bei 100° etwas Salzsäure verliert.

0.1328 g Sbst.: 0.0916 g Ag Cl.

$C_{20}H_{20}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 17.62. Gef. Cl 17.06.

Aus der Gesamtheit dieser Tatsachen folgt, daß in dem Molekül $C_{20}H_{23}O_2N_2$ zwei aromatisch gebundene sekundäre Stickstoffatome enthalten sind, und da in dem Molekül neben den aromatischen Kernen auch die Äthoxylreste des Phenetidins zweifellos noch vorhanden sind, so bleibt für die Gruppierung am Stickstoff bloß die Möglichkeit einer Beladung des N mit Äthylgruppen übrig, so daß man die Formel $C_{20}H_{28}O_2N_2$ jedenfalls in $(C_2H_5O)_2(C_2H_5.NH)_2C_{12}H_6$, d. h. in $(C_2H_5O)_2(C_2H_5.NH)_2(C_6H_5)_2$ zergliedern muß. Man hat also zwei miteinander verbundene *N*-Äthylphenetidin-Moleküle $[C_2H_5O.C_6H_5.NH.C_2H_5]_2$ vor sich, die wohl entweder nach Art des Formelbildes VI. oder des Formelbildes VIa. verknüpft sein können. Wir werden eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln nicht eher herbeiführen können, als bis uns die katalytische Hydrierung des Phenetidins wieder zufällig eine etwas größere Menge der Substanz in die Hände gespielt haben wird.

**416. Julius v. Braun, Adolf Petzold und Jon Seemann:
Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von
Nickelsalzen, IV.: Chinolin-Basen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Die katalytische Hydrierung des Chinolins ist schon von verschiedenen Seiten durchgeführt worden. Ipatiew¹⁾ erhielt daraus in seinem Druckrohr bei Gegenwart von Nickeloxyd sowohl Tetrahydro- als auch Dekahydro-chinolin, nach der Methode von Sabatier gewann Darzens²⁾ das Tetra-, Sabatier selber in Gemeinschaft mit Murat³⁾ das Dekahydro-chinolin, Skita endlich zeigte gemeinsam mit W. A. Meyer⁴⁾, daß beide Hydrierungsprodukte auch mit Hilfe kolloidalen Platins gewonnen werden können. Die am Chinolin gesammelten Beobachtungen wurden schließlich noch von den drei französischen Chemikern auch auf das 1-Methyl- und 6-Methyl-chinolin ausgedehnt.

¹⁾ B. 41, 991 [1908].

²⁾ C. r. 149, 1001 [1909].

³⁾ C. r. 158, 309 [1914].

⁴⁾ B. 45, 3589 [1912].