

0.1049 g Sbst.: 0.1761 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O, 0.1172 g Ba SO<sub>4</sub>.  
 $C_9H_{11}N_5S$ . Ber. C 45.9, H 5.3, N 15.3. Gef. C 45.8, H 5.3, N 15.4.

**S-Methyläther:** Aus der alkalischen Lösung des Phenylguanylthiocarbazids mit Dimethylsulfat. Weiße, seidige Nadeln aus Benzol. Stark basisch. Sintert bei etwa 115° unter Übergang in festes Phenylguanazol.

0.1035 g Sbst.: 0.1834 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O, 0.1084 g Ba SO<sub>4</sub>.  
 $C_9H_{13}N_5S$ . Ber. C 48.4, H 5.9, S 14.4. Gef. C 48.3, H 5.7, S 14.4.

Wird der Methyläther in verd. Essigsäure gelöst, überschüssige Kaliumferricyanidlösung zugegeben und unter Kühlung ammoniakalisch gemacht, so fällt die entsprechende offene Azoverbindung (untersucht von Hrn. Ecker) als tiefroter Niederschlag. Aus Benzol rote Nadelchen, Schmp. 110°. Löst sich, wie der in voranstehender Mitteilung beschriebene basische Azostoff, in wäßrigen Säuren unter fast sofortiger Entfärbung. Bei der thermischen Zersetzung tritt, außer Methyldisulfid, ein geringes gelbes Sublimat auf, das schwefelfrei und basisch ist und bei 196–198° schmilzt.

0.1297 g Sbst.: 0.2136 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O, 0.1399 g Ba SO<sub>4</sub>. — 0.2015 g Sbst.: 54.4 ccm N (19°, 757 mm korrig.).

$C_9H_{11}N_5S$ . Ber. C 48.9, H 5.0, S 14.5, N 31.7. Gef. C 48.7, H 5.0, S 14.8, N 31.4.

**4-Phenyl-guanazol:** Der Methyläther (Rohprodukt) wird mit wenig Wasser gekocht, bis alles unter Abspaltung von Methylmercaptan gelöst ist, dann nötigenfalls filtriert und bis fast zur Trockne eingedampft (Wasserbad) und der Rückstand aus feuchtem Aceton umkristallisiert. So erhält man das 4-Phenyl-guanazol als derbe, farblose, krallwasser-haltige Prismen. Bei etwas über 100° wird das Krallwasser unter Schrumpfen abgegeben; Schmp. in jedem Falle 226–228°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Stark basisch; mit Salpetersäure relativ schwerlösliches Nitrat vom Schmp. 212° u. Zers. (Triazolbase!) in Natronlauge nicht löslicher als in Wasser. Bildung des isomeren Anilido-imino-urazols tritt bei der Synthese, obschon theoretisch möglich, nicht ein.

0.2012 g wasserhaltige Sbst. verloren bei 105°: 0.0206 g.

$C_8H_9N_5 + H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 9.3. Gef. H<sub>2</sub>O 10.2.

0.1050 g wasserfreie Sbst.: 0.2116 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.1102 g Sbst.: 39.2 ccm N (19°, 732 mm).

$C_8H_9N_5$ . Ber. C 54.8, H 5.2, N 40.0. Gef. C 55.0, H 5.2, N 40.1.

### 328. Julius v. Braun, Georg Blessing und Friedrich Zobel: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickel-salzen, VI.: Nitrile.

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

(Eingegangen am 11. Juni 1923.)

Wenn man Nitrile in Dampfform in Gegenwart von feinverteiltem Nickel katalytisch hydriert, so entstehen bekanntlich nebeneinander primäre, sekundäre und tertiäre Basen; die gleichzeitige Bildung von primärem und sekundärem Amin stellten auch in wäßrig-alkoholischer Lösung bei der Reduktion mit durch Palladium aktiviertem Wasserstoff vor 14 Jahren Paal und Gerum<sup>1)</sup> am Beispiel des allerdings nur in sehr

<sup>1)</sup> B. 42, 1553 [1909].

kleinem Maßstab untersuchten Benzonitrils fest, und vor kurzer Zeit endlich, als unsere im folgenden beschriebenen Versuche im wesentlichen abgeschlossen waren, lernten wir durch eine Veröffentlichung in den *Helvetica chimica acta*<sup>1)</sup> eine kleine Untersuchung von Rupe und Glenz kennen, worin auf die in Gegenwart von Nickel in wäßrig-alkoholischer Lösung stattfindende Bildung von viel sekundärer und wenig primärer Base aus Amyl-, Benzyl- und Phenyläthylcyanid hingewiesen wird.

Orientierende Versuche über die Druck-Hydrierung von Nitrilen in Gegenwart von Nickel, bei denen wir feststellen konnten, daß hierbei wohl primäre und sekundäre, nicht aber in nachweisbarer Menge tertiäre Amine entstehen, haben uns veranlaßt, den Vorgang auf etwas breiterer Grundlage zu prüfen, wobei wir einerseits zu ermitteln hofften, ob eine Variation der äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittel und Konzentration) die Reaktion in gesetzmäßiger Weise in der Richtung des primären oder sekundären Amins verschiebt und andererseits eine plausible Erklärung für die Bildung der sekundären Basen zu finden hofften, welche, wie schon Paal und Gerum hervorgehoben haben, wohl nicht in einer einfachen Ammoniakabspaltung besteht.

Unsere sehr zahlreichen Versuche, an denen sich auch Hr. Dr. G. Lemke und Fräulein Dr. A. Nelken gelegentlich beteiligt haben und bei denen verschiedene Klassen von Nitrilen berücksichtigt wurden, zeigten vor allem, daß die von uns benutzte Apparatur die Nitrile schnell und glatt (mit Ausbeuten bis zu 80%, oft bis zu 95%) zu reduzieren gestattet, und daß nur bei aliphatischen Nitrilen, vor allem der niederen Reihen, die Reduktion nach kurzer Zeit, vermutlich wegen der Lähmung des Katalysators durch geringfügige Zersetzungprodukte, zum Stillstand kommt. Einen Einfluß des Druckes auf die Art der Reduktionsprodukte konnten wir — ebenso wie bei Reduktionsversuchen in der Chinolin-Reihe<sup>2)</sup> — nicht feststellen, und auch der Temperatur-Einfluß erwies sich als nicht sehr bedeutend und außerdem schwankend. Um diesen Faktor nach Möglichkeit auszuschalten, wurden unsere Versuche, von denen die wichtigsten in der folgenden Zusammenstellung (Tabelle 1) wiedergegeben sind, fast durchweg bei 115—125° ausgeführt; nur bei den beiden Naphthonitrilen waren wir wegen zu langsamer Wasserstoff-Aufnahme genötigt, auf 180—190° heraufzugehen.

Zwei Faktoren nun, deren Einfluß sich außerordentlich stark bemerkbar macht, sind die Natur des Lösungsmittels und die Konzentration<sup>4)</sup>. Es zeigte sich vor allem, daß die Gesamtsumme der Reduktionsprodukte immer etwas wächst, wenn man von Kohlenwasserstoffen wie Tetra- oder Dekahydro-naphthalin, die gleich wirken, zu sauerstoffhaltigen Verbindungen, Alkoholen oder Äthern, übergeht, und daß durch eine Variation eines solchen sauerstoff-haltigen Lösungsmittels eine außerordentlich starke Verschiebung der Ausbeute in der Richtung entweder der primären oder der sekundären Base erreicht werden kann<sup>5)</sup>. Allen Lösungsmitteln ist ferner gemeinsam, daß steigende Konzentration die

<sup>2)</sup> 5, 937 [1922].      <sup>3)</sup> B. 56, 1338 [1923].

<sup>4)</sup> Die in den Spalten der einzelnen Lösungsmittel angeführten Zahlen bedeuten die bei jedem Versuch angewandten Konzentrationen.

<sup>5)</sup> vergl. z. B. die Versuche 7 und 9; 12 und 16, 18, 19; 20 und 21; 22 und 23, 29.

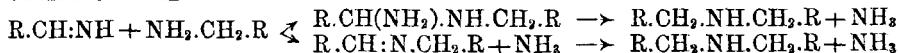
Tabelle 1.

Tabelle 2.

Nr. des Ver- suches	Nitril	Lösungsmittel	Gemischte sekundäre Base
39.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .
40.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
41.	"		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> NH.C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> .CH <sub>3</sub> (m)
42.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CN		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH.C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> .
43.	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
44.	"	CH <sub>3</sub> (p)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> (p)
45.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> [CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .NH.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .

Bildung der primären Base, oft in sehr erheblichem Maße begünstigt<sup>6).</sup> Das gibt erstens die praktisch wichtige Möglichkeit der vorzugsweisen Darstellung eines primären oder sekundären Amins aus einem Nitril und führt weiterhin zum Schluß, daß ein einfacher Ammoniak-Austritt aus 2 Mol. primären Amins tatsächlich, wie es schon Paal und Gerum (l. c.) angenommen hatten, nicht zur Erklärung der Bildung eines sekundären Amins herangezogen werden kann.

Während nun nach Paal und Gerum (die mit Benzonitril arbeiteten) der Reduktionsvorgang in einer primären Bildung von Benzalimin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:NH, dessen Hydrolyse zu Ammoniak und Benzaldehyd, Vereinigung dieser zwei Stoffe zu Hydrobenzamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und endlich dessen Reduktion zu Mono- und Dibenzylamin besteh, muß, vom Augenblick an, wo auch in indifferenten Lösungsmitteln der gleiche Reduktionsvorgang festgestellt ist, der Aldehyd als Zwischenstufe wegfallen, und es drängt sich die Vermutung auf, daß von einem Imin, R.CH:NH, das zweifellos als primäres Produkt zu betrachten ist, die weitere einfache H<sub>2</sub>-Aufnahme zum primären Amin, R.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, die mit einem primären Amin erfolgende Anlagerung oder Kondensation<sup>7)</sup> zum sekundären Amin herüberleiten muß:

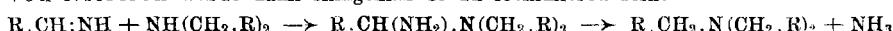


Je konzentrierter die Lösung sein wird, um so häufiger wird der hineingeprägte Wasserstoff auf 1 Mol. R.CH:NH stoßen und es in primäres Amin verwandeln, um so mehr die Ausbeute an sekundärem Amin abnehmen<sup>8).</sup>

<sup>6)</sup> vergl. z. B. die Versuche 5 und 6, 16 und 17, 23 und 24, 27 und 28.

<sup>7)</sup> Nach Art der von Busch, B. 29, 2143 [1896], für Benzalimin und Anilin festgestellten Kondensation zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + NH<sub>3</sub>.

<sup>8)</sup> Die Entstehung des tertiären Amins bei der Dampf-Hydrierung von Nitrilen würde dann sinngemäß so zu formulieren sein:



Auf der Suche nach einer festeren Begründung dieses Erklärungsversuchs stießen wir nun auf zwei Tatsachen, die ihn wohl zu stützen imstande sind und überdies eine in präparativer Hinsicht interessante Erweiterung der Druck-Hydrierung ergaben.

Vergleicht man erstens miteinander die isomeren Substitutionsprodukte des Benzonitrils, so zeigt sich, daß unter gleichen Bedingungen *o*-Tolunitril weniger sekundäre Base als *m*- und *p*-Tolunitril, *o*-Methoxy-tolunitril weniger als *p*-Methoxy-tolunitril,  $\alpha$ -Tetralylcyanid weniger als  $\beta$ -Tetralylcyanid liefert: der zu erwartende Einfluß der sterischen Hinderung tritt hier klar zutage.

Verwendet man ferner als Lösungsmittel Alkohole mit besonders beweglichem Hydroxyl  $R' \cdot OH$ , so werden aus einem Nitril  $R \cdot CN$  außer den zwei Basen  $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$  und  $(R \cdot CH_2)_2NH$  noch gemischte Basen  $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R'$  gebildet, deren Entstehung wohl nur im Sinne der Umsetzung:

$R \cdot CH \cdot NH + R' \cdot OH \rightarrow R \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot R' \rightarrow R \cdot CH \cdot N \cdot R' \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R'$  gedeutet werden kann, so daß die Bildung der symmetrischen und unsymmetrischen sekundären Amine auf die gleiche Grundlage gestellt wird<sup>9)</sup>.

Wie aus der in Tabelle 2 gegebenen Zusammenstellung ersichtlich ist, sind es der Benzylalkohol und das Cyclohexanol nebst ihren Methylderivaten, die sich für diese neuartige Synthese unsymmetrischer sekundärer Basen eignen; für beide Klassen von Alkoholen weiß man, daß sie besonders reaktionsfähig sind<sup>10)</sup>, und zweifellos werden noch weitere Vertreter dieser zwei Typen, event. noch anderer Typen sich als geeignet für die Reaktion erweisen. Eine Verfeinerung der Arbeitsmethodik wird vielleicht sogar erlauben, genauer die Hydroxylbeweglichkeit verschiedener Alkohole auf dieser Grundlage zu vergleichen und sie gegeneinander abzustufen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>11)</sup>.

Die im Folgenden beschriebenen Reduktionen wurden alle in ganz ähnlicher Weise ausgeführt: Das Nickelsalz wurde im Rührautoklaven in Gegenwart des gerade gewünschten Lösungsmittels zu Nickel reduziert, nach dem Erkalten und eventuellen Absaugen eines Teils des Lösungsmittels im Vakuum das Nitril mit so viel Lösungsmittel hineingesaugt, daß eine Lösung von bestimmter Konzentration entstand, und die Reduktion bei einem Durchschnittsdruck von 20 Atm. Wasserstoff und einer zwischen

---

sie tritt hier im Gegensatz zur Druck-Hydrierung in meßbarem Umfang in die Erscheinung, weil die  $H_2$ -Konzentration eine viel geringere ist und der Aufeinanderwirkung von  $R \cdot CH \cdot NH$  und primärer oder sekundärer Base mehr Spielraum gelassen wird.

<sup>9)</sup> In einer soeben (A. 431, 187 [1923]) erschienenen Arbeit hat K. Kindler die hübsche Beobachtung gemacht, daß auch bei der Reduktion von Amiden und Thio-amiden mit nascierendem Wasserstoff in alkalischem oder neutralem Medium neben primären sekundäre und spurenweise tertiäre Basen entstehen; er führt die Reaktion auf intermediäre Bildung von Carbinolen oder  $R \cdot CH(OH) \cdot NH_2$  oder Aldiminien  $R \cdot CH \cdot NH$  zurück, die sich mit primären Basen zu  $R \cdot CH(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R$  und dann zu  $R \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot R$  und  $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R$  umsetzen, so daß seine und unsere Beobachtungen sich gegenseitig in sehr erwünschter Weise unterstützen.

<sup>10)</sup> Bezuglich des Cyclohexanols vergl. die kürzlich mitgeteilten schönen Versuche von Schrauth, B. 56, 260 [1923].

<sup>11)</sup> vergl. die Einzelheiten in den Dissertationen von G. Blessing und F. Zobel (Frankfurt a. M. 1923).

110—130° liegenden Temperatur<sup>12)</sup> so lange durchgeführt, bis keine merkliche Wasserstoff-Absorption mehr stattfand. Durchschnittlich waren für die Aufnahme von 11 Wasserstoff 3—5 Min. erforderlich, in einigen Fällen stieg die Geschwindigkeit auf 2 Min. pro Liter, in einigen sank sie auf 6 Min. Nach beendeter Reduktion wurde der Autoklaveninhalt mit Äther verdünnt, vom Nickel filtriert, die basischen Produkte wurden mit ätherischer Salzsäure gefällt oder mit verd. Säure ausgeschüttelt, mit Alkali freigemacht und durch fraktionierte Destillation getrennt. Diese einfache Trennung führte überall da glatt zum Ziel, wo das Lösungsmittel sich nicht an der Reaktion beteiligte. Beim Arbeiten mit einem der auf S. 1991 zusammengestellten reaktionsfähigen Alkohole R'.OH entstanden aus einem Nitril RCN stets drei Basen: R.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, R.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.R und R.CH<sub>2</sub>.NH.R', und durch fraktionierte Destillation ließ sich nur die primäre glatt absondern. Um die zwei sekundären von einander zu trennen, mußte zuweilen neben sorgfältigem Fraktionieren noch ein oft recht mühsames Umkristallisieren der Salze zu Hilfe genommen werden.

Nitrile, wie Acetonitril und Propionitril wollen wir in unsere Zusammenstellung nicht hineinnehmen; die Wasserstoff-Absorption kommt so schnell zum Stillstand, daß nur ein Bruchteil der erwarteten Menge des Amins resp. der zwei Amine gebildet wird und man kein klares Bild vom Gang der Hydrierung entwerfen kann.

#### Octylsäurenitril, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>.CN (Versuche 1 u. 2).

Aus *n*-Heptylalkohol über das *n*-Heptylbromid gewonnenes *n*-Heptylcyanid vom Sdp. 87—88° unter 15 mm nimmt bei der Reduktion den Wasserstoff zuerst sehr flott auf, bis, nachdem knapp die Hälfte der berechneten Menge aufgenommen worden ist, eine Stockung erfolgt, die auch durch Heraufgehen mit der Temperatur bis 170° nicht beseitigt werden kann. Das *n*-Octylamin (Sdp. 72—73° unter 14 mm) und das Di-*n*-octylamin (Sdp. 175° unter 14 mm) können sehr glatt von einander getrennt und rein erhalten werden.

Octylamin: 0.1973 g Sbst.: 0.5374 g CO<sub>2</sub>, 0.2616 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 74.34, H 14.82. Gef. C 74.30, H 14.84.

Di-octylamin: 0.13337 g Sbst.: 0.3892 g CO<sub>2</sub>, 0.1748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>N. Ber. C 79.58, H 14.62. Gef. C 79.41, H 14.63.

Die schon mehrfach in der Literatur beschriebene primäre Base wurde durch ihr in Wasser und Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat (Schmp. 198°) und den sich leicht bildenden Phenylsulfoharnstoff, der nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 55° schmilzt (ber. 10.6 N, gef. 10.75 N), charakterisiert. Zur Charakteristik der sekundären Base diente das in Wasser sehr schwer lösliche Chlorhydrat vom Schmp. 238°.

#### γ-Phenoxy-*n*-buttersäurenitril, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.CN (Versuche 3 u. 39).

Von den bei der Reduktion des γ-Phenoxybutyronitrils<sup>13)</sup> in Tetralin- oder Dekalin-Lösung entstehenden zwei Aminen ist das δ-Phenoxybutylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>, vom Sdp. 140° unter 12 mm schon lange bekannt<sup>14)</sup>.

<sup>12)</sup> Wegen der zwei Ausnahmen vergl. S. 1996.

<sup>13)</sup> Bezüglich der Darstellung vergl. B. 39, 4119 [1906].

<sup>14)</sup> B. 24, 3231 [1891].

Das Di- $\delta$ -phenoxybutyl-amin,  $(C_6H_5O.[CH_2]_4)_2NH$ , siedet um mehr als  $100^\circ$  höher ( $266^\circ$  unter 15 mm) und kann schon beim ersten Fraktionieren des Reduktionsproduktes so rein gefaßt werden, daß es beim Abkühlen restlos erstarrt. Es stellt eine farblose Krystallmasse vom Sdp.  $51\text{--}52^\circ$  dar, löst sich leicht in Alkohol und Äther, dagegen schwer in Petroläther.

0.1016 g Sbst.: 0.2848 g  $CO_2$ , 0.0782 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{27}O_2N$ . Ber. C 76.63, H 8.69. Gef. C 76.51, H 8.61.

Das Chlorhydrat — perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp.  $165^\circ$  — ist in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich.

0.1602 g Sbst.: 0.0751 g  $AgCl$ .

$C_{20}H_{28}O_2NCl$ . Ber. Cl 10.1. Gef. Cl 10.3.

Die Nitrosoverbindung krystallisiert gut aus Alkohol und schmilzt bei  $50^\circ$ .

0.1159 g Sbst.: 8.22 ccm N ( $19^\circ$ , 770 mm).

$C_{20}H_{26}O_3N_2$ . Ber. N 8.19. Gef. N 8.24.

Das Pikrat, die Acetyl- und die Benzoylverbindung konnten wir nur in öliger Form fassen.

Wie sich das  $\delta$ -Phenoxybutyl-amin in  $\delta$ -Brombutyl-amin, Br. $[CH_2]_4.NH_2$ , verwandeln läßt, so läßt sich das Di- $\delta$ -phenoxybutyl-amin glatt in Di- $\delta$ -brombutyl-amin, (Br. $[CH_2]_4)_2NH$ , umwandeln: Man erwärmt mehrere Stunden mit rauchender Bromwasserstoffssäure in der Wasserbad-Kanone, äthert das gebildete Phenol aus, dampft ein und krystallisiert den etwas gefärbten Rückstand, das Bromhydrat der zweifach gebromten Base, erst aus Aceton, dann aus Aceton-Essigester um, wobei man farblose, bei  $200^\circ$  schmelzende Blättchen erhält.

0.1038 g Sbst.: 0.1579 g  $AgBr$ .

$C_8H_{17}NBr_3$ . Ber. Br 65.16. Gef. Br 64.75.

Die Base, deren Nitrosoverbindung nicht zum Krystallisieren zu bringen war, verändert sich im freien Zustande intramolekular in zwei nacheinander folgenden Phasen so schnell, daß das Produkt der in der ersten Phase erfolgenden intramolekularen Alkylierung, das  $N$ - $\delta$ -Brombutyl-pyrrolidin,  $[CH_2]_4>N.[CH_2]_4.Br$ , auch bei guter Kühlung nicht gefaßt werden kann. Versetzt man die wäßrige Lösung des Bromhydrats mit genau 2 Mol: NaOH, so wird die Lösung fast momentan neutral und klar; und wenn man eindampft, den trocknen Rückstand mit Chloroform auszieht und Äther zusetzt, so erhält man das sofort reine, sehr hygroscopische Bis-pyrrolidiniumbromid<sup>15)</sup> vom Schmp.  $256\text{--}258^\circ$ .

0.2072 g Sbst.: 0.1881 g  $AgBr$ .

$C_8H_{17}NBr_3$ . Ber. Br 65.16. Gef. Br 64.75.

Reduziert man  $\delta$ -Phenoxy-*n*-butyronitril in Cyclohexanol, so erhält man ein basisches Produkt, von dem ein Teil (37%) im Vakuum um  $140^\circ$ , ein Teil (30%) um  $265^\circ$  und endlich ein dritter Teil (15%) als mittlere Fraktion zwischen 160 und  $200^\circ$  übergeht. Diese für eine 25-proz. Konzentration gefundenen Mengenverhältnisse erlitten eine nur geringe Verschiebung, als wir bei einem weiteren Versuch mit der Konzentration auf 17% heruntergingen. Das in der mittleren Fraktion enthaltene Cyclohexyl- $\gamma$ -phenoxybutyl-amin,  $C_6H_5O.[CH_2]_4.NH.C_6H_{11}$ , läßt sich durch fraktionierte Destillation nicht völlig rein herausarbeiten, man kommt aber gut zum Ziel, wenn man in ätherischer Lösung das Pikrat fällt,

<sup>15)</sup> vergl. J. v. Braun, B. 49, 973 [1916].

dieses so oft (etwa dreimal) aus Alkohol umkristallisiert, bis es den scharfen Schmp.  $110^{\circ}$  zeigt und dann mit Alkali zerlegt. Die Base siedet dann unter 16 mm scharf bei  $177-179^{\circ}$  und stellt ein farbloses, basisch riechendes Öl dar.

0.1185 g Sbst.: 0.3351 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O N. Ber. C 77.6, H 10.19. Gef. C 77.2, H 9.90.

Sie liefert ein sehr zerfließliches Chlorhydrat, eine ölige Nitrosoverbindung und das soeben erwähnte, gut kristallisierte Pikrat (ber. N 11.8, gef. N 12.2).

### Benzonitril, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CN (Versuche 4—9, 40 u. 41).

Die Trennung und Charakterisierung der bei der Reduktion des Benzonitrils in Tetralin, Dekalin, Amylalkohol und Amyläther entstehenden zwei Basen: Benzylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> (Sdp. 75—80° unter 13 mm) und Dibenzylamin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (Sdp. 160—165° unter 13 mm) ist so einfach, daß eine nähere Beschreibung überflüssig erscheint. Für die präparative Darstellung des Benzylamins dürfte die katalytische Hydrierung des Benzonitrils in Gegenwart von wenig Dekalin oder Amylalkohol — sie erfolgt in beiden Fällen so schnell, daß in 1 Stde. bei  $110^{\circ}$  50 g bequem hydriert werden — wohl den zur Zeit besten Weg darstellen.

Reduziert man Benzonitril in Cyclohexanol, so erhält man beim Fraktionieren des Basengemenges zwischen 90° (13 mm) und 160° eine aus Cyclohexyl-benzyl-amin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, bestehende Zwischenfraktion, die man auf Kosten des Dibenzylamins mit steigender Menge des Lösungsmittels sehr anwachsen lassen kann. Bei 16-proz. Konzentration entspricht ihre Menge 35% des Niurils, während die des Benzylamins 24% und die des Dibenzylamins nur 11% beträgt. Die Hauptmenge der neuen gemischten Base siedet beim nochmaligen Fraktionieren unter 15 mm bei 145—147° und erweist sich als rein.

0.1001 g Sbst.: 0.3022 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O. — 0.1056 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 764 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 82.47, H 10.12, N 7.40. Gef. C 82.36, H 10.48, N 7.25.

Das in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 284°, die Nitrosoverbindung bei 43°, die — langsam erstarrende — Benzolsulfonylverbindung bei 90°.

Wendet man ein alkyliertes Cyclohexanol an — wir verwandten das relativ leicht zugängliche inaktive *m*-Methyl-cyclohexanol — so kommt man zu ähnlichen Ergebnissen, nur ist, da sich der Siedepunkt der gemischten sekundären Base nach oben verschiebt, die saubere Trennung der Produkte schwieriger. Immerhin konnten wir auch hier durch einfache Destillation den dem Benzylamin folgenden Nachlauf (140—170°, 13 mm) so weit trennen, das wir das um 155° (15 mm) siedende *m*-Methyl-cyclohexyl-benzyl-amin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.CH<sub>3</sub>(-m), rein fassen konnten: In 15-proz. Lösung war hier die Menge des primären Amins weit größer (58%) als beim Cyclohexanol, die Menge des Dibenzylamins (rd. 15%) eine Kleinigkeit bedeutender, die des gemischten Amins (rd. 5%) recht gering. Zweifellos kommt in diesen Zahlen die geringere Beweglichkeit des alkoholischen Hydroxyls zum Ausdruck, und es dürfte eine dankbare und mit dem heute zur Verfügung stehenden Material unschwer zu lösende Aufgabe sein, dem Einfluß der mehr oder weniger weit gehenden Belastung des Cyclohexan-Ringes durch Alkylreste auf die Hydroxyl-Reaktionsfähigkeit nachzugehen.

Das methylierte Cyclohexyl-benzyl-amin stellt ein farbloses Öl dar,  
0.1665 g Sbst.: 0.5080 g CO<sub>2</sub>, 0.1500 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 82.69, H 10.42. Gef. C 82.91, H 10.09,

dessen Nitrosoverbindung im Gegensatz zum Dibenzyl-nitrosamin ölig ist. Das aus Alkohol in farblosen Prismen kristallisierende Chlorhydrat schmilzt bei 249° (Mischprobe mit dem bei 255° schmelzenden Dibenzylamin-Salz bei 243—246°) (ber. Cl 15.18, gef. Cl 14.96), das Bromhydrat bei 250° (Mischprobe mit dem bei 257°<sup>16)</sup> schmelzenden Dibenzylamin-Bromhydrat bei 245—248°) (ber. Br 28.12, gef. Br 28.17).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthonitril, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CN<sup>17)</sup> (Versuche 10 u. 11).

Die beiden Naphthonitrile erfordern, wie schon in der Einleitung erwähnt, eine weit höhere (um 190° liegende) Temperatur als alle anderen von uns untersuchten Cyanverbindungen, um mit erträglicher Geschwindigkeit Wasserstoff aufzunehmen. Bernerkenswerter Weise wird aber bei dieser Temperatur der Naphthalin-Kern auch nicht spurenweise angegriffen, und man gewinnt lediglich die beiden Naphthomethyl-amine, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, und die ihnen entsprechenden Di-naphthomethyl-amine, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH. Die ersten entstehen in so vorwiegender Ausbeute, daß dieser Weg zu ihrer Gewinnung viel geeigneter erscheint als der bisher benutzte, der in einer Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die Nitrilgruppe und der Reduktion der gebildeten Thioamide, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CS.NH<sub>2</sub>, mit Zinkstaub und Salzsäure<sup>18)</sup> besteht.

Fraktioniert man das in der  $\alpha$ -Reihe erhaltenen basische Produkt, so destilliert das  $\alpha$ -Naphthomethyl-amin der Hauptmenge nach bei 152—165° (12 mm) mit einem geringen bis 175° folgenden Nachlauf. Das im Destillierkolben zurückbleibende sekundäre Amin zeigt beim weiteren Erhitzen geringe Zersetzungsscheinungen und wird zweckmäßiger ohne Destillation isoliert (vergl. weiter unten). Die primäre Base siedet beim nochmaligen Destillieren völlig konstant bei 155° (12 mm) und erweist sich als einheitlich und rein. Sie wurde durch Umwandlung in das schon bekannte  $\alpha$ -Naphthomethyl-carbinol (Schmp. 60°) und ferner durch folgende teils gar nicht, teils lückenhaft bekannte Derivate charakterisiert:

Chlorhydrat, in kaltem Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslich; Schmp. 262—264° (ber. Cl 18.31, gef. Cl 18.45). Pikrat, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich; Schmp. 223°. Phenylharnstoff, schwer löslich in Alkohol; Schmp. 216°

0.1770 g Sbst.: 0.5080 g CO<sub>2</sub>, 0.0982 g H<sub>2</sub>O. — 0.1350 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 753 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 78.23, H 5.84, N 10.14. Gef. C 78.32, H 6.21, N 10.25.

Acetylverbindung, aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 134° (ber. C 78.35, H 6.58, gef. C 78.05, H 6.84). Benzolsulfoverbindung, schwer löslich in kaltem Alkohol, Schmp. 148°.  $\alpha$ -Naphthomethyl-trimethyl-ammoniumjodid, aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 213° (ber. J 38.80, gef. J 39.03).

Zur Isolierung des Di- $\alpha$ -naphthomethyl-amins, ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, löst man den nach dem Abdestillieren des primären Amins verbleibenden Rückstand in Äther, fällt das Chlorhydrat mit ätherischer Salzsäure, kristallisiert die zunächst etwas dunkle und klebrige Fällung dreimal aus Alkohol um, wobei sie rein weiß wird, und zerlegt mit Alkali. Die sekun-

<sup>16)</sup> Im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben (Spica und Carrara, G. 19, 428).

<sup>17)</sup> Bearbeitet von Dr. K. Moldaenke (Dissertat., Frankfurt a. M. 1922).

<sup>18)</sup> A. W. Hofmann, B. 1, 101 [1868].

däre Base scheidet sich dann sofort schön krystallisiert ab und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Äther, der sie in reiner Form nicht allzu leicht aufnimmt, bei 73—74°.

0.1506 g Sbst.: 0.4895 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.1712 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 756 mm).  
 $C_{22}H_{19}N$ . Ber. C 88.89, H 6.39, N 4.71. Gef. C 88.67, H 6.58, N 5.03.

Das Chlorhydrat ist auch in heißem Wasser nicht leicht löslich und schmilzt bei 239°, das Pikrat bei 202°, die Nitrosoverbindung kommt aus Ligroin in rechteckigen Blättchen vom Schmp. 147° heraus (ber. N 8.59, gef. N 8.81), das Produkt der erschöpfenden Methylierung ( $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.J stellt glänzende, in Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 209—210° dar.

Die bei mittlerer Konzentration (40—50 %) in Dekalin- resp. Tetralin-Lösung von uns ermittelten Ausbeuten an  $\alpha$ -Naphthomethyl- und Di- $\alpha$ -naphthomethyl-amin (70 % resp. 21 %) lassen auf Grund der in anderen Reihen gefundenen Gesetzmäßigkeiten erwarten, daß es bei Anwendung von weniger Lösungsmittel voraussichtlich möglich sein wird, noch mehr  $\alpha$ -Naphthonitril in das primäre Amin zu verwandeln.

Sehr ähnlich und, wie die Tabelle zeigt, nur um wenige Prozente verschoben ist die Ausbeute an den beiden basischen Reduktionsprodukten beim  $\beta$ -Naphthonitril. Ihre Isolierung geschah ganz in derselben Weise wie bei den  $\alpha$ -Verbindungen. Das  $\beta$ -Naphthomethyl-amin siedet unter 12 mm konstant bei 148—149° und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 60°.

Es liefert glatt das  $\beta$ -Naphthomethyl-carbinol vom Schmp. 80°, das bereits bekannte Chlorhydrat vom scharfen Schmp. 269°, ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 226°, eine bei 126° schmelzende Acetylverbindung:

0.1262 g Sbst.: 0.3606 g CO<sub>2</sub>, 0.8744 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{13}ON$ . Ber. C 78.35, H 6.60. Gef. C 77.98, H 6.58,

und ein aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisierendes quartäres Jodmethyлат  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.J vom Schmp. 168° (ber. J 38.80, gef. J 38.90).

Das Di- $\beta$ -naphthomethyl-amin, ( $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, ist in der Kälte sowohl in Äther als auch in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 95°.

0.2504 g Sbst.: 0.8448 g CO<sub>2</sub>, 0.1487 g H<sub>2</sub>O.

$C_{22}H_{19}N$ . Ber. C 88.84, H 6.44. Gef. C 88.47, H 6.39.

Das Chlorhydrat (Schmp. 285°) ist auch in heißem Wasser äußerst schwer löslich, das Pikrat schmilzt bei 126°, die aus Ligroin gut krystallisierende Nitrosoverbindung bei 132°, das quartäre Jodmethyлат ( $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.J bei 217°.

Benzylcyanid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CN (Versuche 12—24, 42, 43, 44).

Wie beim Benzonitril ist beim Benzylcyanid eine quantitative Trennung des im Vakuum um 90° siedenden primären Amins C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> von dem um 190° siedenden sekundären (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH eine äußerst einfache. Die mit dem Benzylcyanid in besonders großer Anzahl ausgeführten Reduktionsversuche zeigen, wie sehr man es durch Variation des Lösungsmittels und der Konzentration in der Hand hat, die Reduktion in der Richtung des primären oder des sekundären Amins fortschreiten zu lassen. Ganz besonders lehrreich in dieser Beziehung sind die Ergebnisse der Versuche 16 und 22. Das  $\beta$ -Phenyläthyl-amin ist in der Literatur bereits so genau beschrieben, daß wir zu seiner Charakteristik kaum noch etwas hinzuzufügen haben. Das Di- $\beta$ -phenyläthyl-amin dagegen ist viel weniger bekannt: Es wird in der älteren Literatur<sup>19)</sup> als ein oberhalb

<sup>19)</sup> Beilstein, II 538.

360° siedendes Öl beschrieben, dessen Chlorhydrat bei 260—265° schmilzt, und Rupe und Glenz sowohl wie Kindler (l. c.), die die Base bei ihren Reduktionsversuchen auch in die Hand bekommen haben, haben sie lediglich in Form ihres salzauren Salzes gefaßt. Es möge daher erwähnt werden, daß die Base, von der wir mehrere Hundert Gramm in der Hand gehabt haben, und deren verschiedene Umsetzungen wir demnächst in anderem Zusammenhang schildern werden, unter 18 mm scharf bei 195° siedet und beim Abkühlen sehr leicht zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 28—30° erstarrt. Ihr Pikrat schmilzt bei 150°, die Nitrosoverbindung bei 53° (ber. N 11.02, gef. N 11.4), der Phenylthioharnstoff bei 113°:

0.1360 g Sbst.: 0.3803 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 76.62, H 6.71. Gef. C 76.30, H 6.65.

Reduziert man Benzylcyanid in Cyclohexanol-Lösung, so erhält man ein kontinuierlich von etwa 80—195° (13 mm) siedendes Basengemenge, von dem ein Hauptteil (reines β-Phenyläthyl-amin) bei 80—85°, ein weiterer Teil (reines β-Phenyläthyl-cyclohexyl-amin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) bei 163—169° übergeht, während der Rest ein etwa gleiches Gemisch dieses letzteren Amins und des Di-β-phenyläthyl-amins darstellt. Die ungefähren Ausbeuten an diesen drei Basen in 15-proz. Lösung betragen 35%, 38% und 10%.

Das neue gemischte Amin ist flüssig und erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht.

0.1650 g Sbst.: 0.5020 g CO<sub>2</sub>, 0.1503 g H<sub>2</sub>O. — 0.1915 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 740 mm). C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 82.71, H 10.42, N 6.89. Gef. C 83.00, H 10.20, N 7.09.

Sein Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 199° leicht löslich in Wasser ist dagegen das Sulfat. Das Pikrat wird leicht von Alkohol aufgenommen und zeigt den Schmp. 154°.

Bei der Reduktion des Benzylcyanids in Benzylalkohol wird, vermutlich wegen der größeren Beweglichkeit des Hydroxyls, neben β-Phenyläthyl-amin nur β-Phenyläthyl-benzyl-amin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und keine nachweisbare Menge Di-β-phenyläthyl-amin gebildet, wenigstens wenn man, wie wir es taten, in 20-proz. Lösung arbeitet. Beide Basen, deren Ausbeuten 61% und 26% betragen, sind sehr leicht von einander zu trennen, da die sekundäre unter 1.5 min bei 186—187° siedet.

0.0948 g Sbst.: 0.2955 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 85.26, H 8.12. Gef. C 85.04, H 8.47.

Das β-Phenyläthyl-benzyl-amin ist flüssig, bildet ein in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 254° (Mischprobe mit Di-β-phenyläthyl-amin-Chlorhydrat vom Schmp. 268°: 140—145°) (ber. Cl 14.32, gef. Cl 14.01), eine bei 142° schmelzende Nitrosoverbindung (ber. N 11.66, gef. N 11.64), eine Benzoylverbindung vom Schmp. 123° und ein Pikrat vom Schmp. 146°.

Wie der Benzylalkohol wirkt als Lösungsmittel auch der p-Methylbenzylalkohol. Neben Phenyläthyl-amin (45% Ausbeute in 20-proz. Lösung) konnten wir nur (und zwar in 28% Ausbeute) das mit dem Di-β-phenyläthyl-amin isomere β-Phenyläthyl-p-methobenzyl-amin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-p), isolieren,

0.1240 g Sbst.: 0.3876 g CO<sub>2</sub>, 0.0975 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 85.35, H 8.55. Gef. C 85.27, H 8.78.

das ganz ähnlich (191—193° unter 14 mm) siedet, aber in den Derivaten verschieden ist. Das Chlorhydrat ist in heißem Wasser etwas löslicher und schmilzt schon bei 238—240°, das Pikrat zeigt den Schmp. 139—141°.

$\beta$ -Phenyläthyl-cyanid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  (Versuche 25, 26, 45).

Von den aus  $\beta$ -Phenyläthyl-cyanid in Dekalin- und in  $\beta$ -Phenyläthyl-alkohol-Lösung entstehenden zwei Basen ist das  $\gamma$ -Phenylpropyl-amin (Sdp. 112—114° unter 18 mm) schon lange bekannt, das Di- $\gamma$ -phenylpropyl-amin,  $(C_6H_5 \cdot [CH_2]_3)_2 NH$ , welches unter 18 mm bei 220—222° siedet und ohne Mühe quantitativ gefaßt werden kann, wurde erst kürzlich von Rupe und Glenz als salzaures Salz, von Kindler auch in freier Form gefaßt. Die Angaben der drei Autoren über die Base und ihre Derivate stimmen mit unseren Beobachtungen ganz überein.

Hydriert man  $\beta$ -Phenyläthyl-cyanid in benzylalkoholischer Lösung, so erhält man ein Basengemenge, aus dem  $\gamma$ -Phenylpropyl-amin (15% Ausbeute beim Arbeiten in 10-proz. Lösung) leicht abgetrennt werden kann. Bei 180—220° (15 mm) erhält man dann einen 45% betragenden Teil, der nach den Analysen aus viel  $\beta$ -Phenylpropyl-benzyl-amin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , und wenig Di- $\gamma$ -phenylpropyl-amin besteht, aus dem es uns aber durch Destillation allein nicht möglich war, die gemischte Base ganz einheitlich zu fassen. Erst als wir den allergrößten, von 180—215° siedenden Teil in verd. Salzsäure heiß lösten und nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen Chlorhydrat der Di- $\gamma$ -phenylpropyl-base filtrierten, konnten wir durch Eindampfen des Filtrats, zweimalige Wiederholung dieser Operation und endlich durch Umkristallisieren aus Aceton-Alkohol das scharf bei 184—185° schmelzende (Mischprobe mit Di- $\gamma$ -phenylpropyl-amin-Chlorhydrat: 155—165°) salzaure Salz der gemischten sekundären Base fassen.

0.0696 g Sbst.: 0.1867 g  $CO_2$ , 0.0516 g  $H_2O$ . — 0.0904 g Sbst.: 4.6 ccm N (21°, 750 mm). — 0.0876 g Sbst.: 0.0488 g Ag Cl.

$C_{16}H_{20}NCl$ . Ber. C 73.39, H 7.8, N 5.35, Cl 13.55. Gef. C 73.20, H 8.3, N 5.70, Cl 13.78.

Die Base selber ist flüssig, ihre Nitrosoverbindung zeigte auch keine Neigung zur Krystallisation.

*o*-, *m*- und *p*-Tolunitril,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (Versuche 27—34).

Bei allen drei Nitrilen war die Trennung der im Vakuum unterhalb von 100° siedenden primären Basen von den entsprechenden, zum Teil noch nicht in der Literatur beschriebenen, sekundären Aminen recht einfach.

Das Di-*o*-methobenzyl-amin, (*o*- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 NH$ , siedet unter 16 mm konstant bei 190° und erstarrt nicht in Eis.

0.1077 g Sbst.: 5.9 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{16}H_{19}N$ . Ber. N 6.22. Gef. N 6.28.

Das in Wasser schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 202°, das in Alkohol leicht lösliche Pikrat bei 133°.

Ebenso flüssig ist das unter 14 mm bei 189—191° siedende Di-*m*-methobenzyl-amin, (*m*- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 NH$ ,

0.1134 g Sbst.: 6.5 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{16}H_{19}N$ . Ber. N 6.22. Gef. N 6.41,

dessen in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat bei 199° schmilzt, und dessen Benzoyleverbindung sich bei 100° verflüssigt.

Die *p*-Verbindung dagegen, (*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, die unter 30 mm bei 220° destilliert, erstarrt — wie reines *p*-Methobenzyl-amin — in Eis sehr leicht<sup>20)</sup>. Es ist in der mehrfach zitierten Arbeit von Kindler auch erwähnt worden.

In ausgezeichneter Ausbeute lassen sich, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, insbesondere die drei den Nitrilen entsprechenden primären Basen fassen und unter ihnen vor allem das *o*-Methobenzyl-amin, das, wie wir in anderem Zusammenhang dennächst zeigen werden, ein für wichtige Umformungen geeignetes Ausgangsmaterial darstellt, sobald man es in größeren Mengen zur Verfügung hat.

#### *o*-Methoxy-*o*- und *p*-tolunitril (Versuche 35 u. 36).

Die Reduktion der beiden Nitrile ist von uns kürzlich<sup>21)</sup> bereits beschrieben worden. Bei einer Wiederholung der Versuche fanden wir (vergl. die Tabelle), daß ganz entsprechend dem Verhältnis des *o*- und *p*-Tolunitrils beim *o*-Methoxy-*o*-tolunitril die Tendenz zur Bildung der primären Base größer als bei der *p*-Verbindung ist.

#### *α*- und *β*-Tetralylcyanid, [CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CN<sup>22)</sup> (Versuche 37 u. 38).

Die beiden isomeren, im aromatischen Kern substituierten Cyanderivate des Tetralins haben wir vor nicht langer Zeit beschrieben<sup>23)</sup> und auch gezeigt, daß man sie mit Natrium und Alkohol, allerdings nur mit schlechter Ausbeute, wie dies meistens bei ähnlichen Reduktionen aromatischer Nitrile der Fall ist, in *ar.-α*- und *ar.-β*-Tetralylmethyl-amin, [CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, überführen kann.

Reduziert man die *α*-Verbindung katalytisch im Rühr-Autoklaven in Tetralin-Lösung, so kann man bei 20-proz. Konzentration die Ausbeute an primärem Amin auf 70% treiben. Nach dem Abdestillieren der Base, die den früheren Siedepunkt (150° unter 14 mm) zeigte, hinterließ ein geringer, in Äther ziemlich schwer löslicher fester Rückstand, der nach dem Abpressen auf Ton und Zerreiben mit wenig Äther den Schmp. 93° und die Zusammensetzung der sekundären Base, ([CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, zeigte.

0.0788 g Sbst.: 3.5 ccm N (25°, 756 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. N 4.59. Gef. N 4.89.

Das in Wasser schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 212°, die gut krystallisierende Nitrosoverbindung bei 90—91°.

Beim *β*-Tetralylcyanid war die Ausbeute an primärem Amin viel geringer, die an sekundärem weit größer. Der nach dem Abdestillieren des *β*-Tetralylmethyl-amins (Sdp. 147° unter 11 mm) zurückbleibende dickölige Rückstand siedet unter 11 mm bei 265—167°, erstarrt in Eis zu einer farblosen Krystallmasse, schmilzt aber schon bei Zimmerwärme.

0.0981 g Sbst.: 0.3113 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. C 86.49, H 8.92. Gef. C 86.57, H 9.28.

Das auch hier sehr schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 245°, das Benzoylderivat bei 241—242°, die aus Ligroin gut krystallisierende Nitrosoverbindung bei 76°.

0.1033 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 8.38. Gef. N 8.56.

Das Resultat steht bezüglich der Ausbeute in bestem Einklang mit den in den zwei vorhergehenden Abschnitten mitgeteilten Ergebnissen.

<sup>20)</sup> Curtius und Propfe, J. pr. [2] 62, 100.

<sup>21)</sup> B. 56, 690 [1923].

<sup>22)</sup> Bearbeitet von Dr. H. Gruber, Dissertat. (Frankfurt 1922).

<sup>23)</sup> B. 55, 1700 [1922].

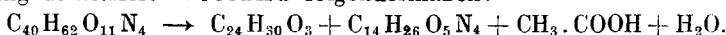
Wir möchten diese Arbeit nicht schließen, ohne den Leitern der J. D. Riedel, A.-G., Berlin, und der Chem. Fabrik J. Schmitz & Co., Düsseldorf, für die sehr reichliche Überlassung wertvollen Materials, ohne das wir unsere mehrfach zur Kontrolle wiederholten, zahlreichen Versuche kaum hätten durchführen können, auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank zu sagen.

### 329. A. Windaus und G. Bandte: Über Digitalinum verum.

[Aus d. Allgem. chem. Univ.-Laboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Juli 1923.)

In seiner Arbeit über das Periplocin hat E. Lehmann<sup>1)</sup> bereits darauf hingewiesen, daß viele Glucoside, die pharmakologisch zur Digitalis-Gruppe gehören, chemisch miteinander nahe verwandt zu sein scheinen. Er schreibt: »Mehr Interesse bieten für uns die Glucoside, die aus einigen Apocyneen und aus der Digitalis purpurea ausgeschieden werden, wie z. B. Ouabain, Strophantin und Digitalin, welche sowohl in ihren pharmakodynamischen als auch chemischen Eigenschaften in vieler Hinsicht eine auffallende Analogie mit dem Periplocin darbieten.« Aus der Arbeit von A. Windaus und L. Hermanns über Cymarin<sup>2)</sup> seien die folgenden Sätze wiedergegeben: »Die zuckerfreien Spaltstücke des Antiarins und Digitoxins sind Oxylactone, wie Cymarigenin, und haben Formeln, die derjenigen des Cymarigenins nahe stehen; so ist Antiarigenin  $C_{21}H_{28}O_5$ , Digitoxigenin  $C_{22}H_{32}O_4$ <sup>3)</sup>, Digitaligenin  $C_{22}H_{30}O_5$ , und Strophantidin (Cymarigenin)  $C_{23}H_{30}O_5$ <sup>4)</sup>. Es scheint, daß diese zuckerfreien Spaltstücke ein sehr ähnliches Kohlenstoffskelett besitzen, das bei den einzelnen Verbindungen nur in verschieden hohem Grade mit Sauerstoff beladen ist. Es tritt also bei den gut untersuchten Herzgiften des Pflanzenreiches eine unerwartet nahe Verwandtschaft zutage. Schließlich sei erwähnt, daß sich auch zwischen dem Cymarigenin und einem Herzgift des Tierreiches, dem Krötengift, gewisse, wenn auch weniger nahe Beziehungen ergeben<sup>5)</sup>. Bufotalin und Cymarigenin sind beide Oxy-lactone und geben in derselben Weise die Cholestan-Probe.« Über die Natur des Krötengiftes haben die letzten Arbeiten Wielands<sup>6)</sup> weitgehende Klärung gebracht. Es zeigte sich, daß dem eigentlichen Giftstoff, dem Bufotoxin, die Formel  $C_{40}H_{62}O_{11}N_4$  zukommt. Schon beim Kochen mit verd. Salzsäure wird aus dem Bufotoxin der Kern des Moleküls als Bufotalien,  $C_{24}H_{30}O_3$ , herausgespalten. Außer Wasser und Essigsäure entsteht dabei Suberyl-arginin. Die Spaltungsgleichung formuliert Wieland folgendermaßen:



<sup>1)</sup> Ar. 235, 157 [1897]. <sup>2)</sup> B. 48, 991 [1915].

<sup>3)</sup> Nach neuen Untersuchungen von Cloetta (A. Pth. 88, 113 [1920]) soll dem Digitoxigenin die Formel  $C_{24}H_{36}O_4$  zukommen.

<sup>4)</sup> Nach Jacobs und Heidelberger besitzt Strophantidin die Formel  $C_{23}H_{32}O_6$  (J. Biol. Chem. 54, 253 [1922]).

<sup>5)</sup> Die Beziehungen zwischen den charakteristischen Bestandteilen der pflanzlichen Herzgifte und des Krötengiftes haben sich seither als viel enger herausgestellt, als damals vermutet wurde. Statt der zuerst angenommenen Formel  $C_{16}H_{20}O_2$  für Bufotalien ist inzwischen die Formel  $C_{24}H_{30}O_3$  bewiesen worden.

<sup>6)</sup> Sitzungsberichte d. Bayerisch. Akadem. d. Wissenschaften 1920, 329 und B. 55, 1789 [1922].