

Umkrystallisieren aus Aceton schmolz die Säure (1.4 g) bei 78.3—78.8°, die letzte Mutterlaugen-Substanz bei 78.1—78.8°.

Die umkrystallisierte Säure wurde nun mit Lithiumacetat fraktioniert gefällt, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Fraktion Nr.	1	2	3	4	5	6 (lösl. Rückst.)
Schmp. °	78.0—78.8	78.0—78.8	78.0—78.4	78.0—78.4	78.0—78.4	76.0—77.2
Mol.-Gew. (titr.)	381; 384	—	382; 382	—	382; 384	—

Da aus der Übereinstimmung der Schmelzpunkte und Molekulargewichte der 5 Fällungen auf das Vorliegen einer einheitlichen, nur ganz wenig verunreinigten Pentakosansäure $C_{25}H_{50}O_2$ (Mol.-Gew. 382.4) geschlossen werden konnte, wurden diese 5 Fraktionen vereinigt und einmal aus Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 1.2 g, Schmp. 78.4—78.8°.

Mikro-elementaranalyse: 4.320 mg Subst.: 12.395 mg CO_2 , 5.015 mg H_2O .

$C_{25}H_{50}O_2$. Ber. C 78.46, H 13.18.

$C_{26}H_{52}O_2$. Ber. C 78.71, H 13.22. Gef. C 78.28, H 12.99.

Trotzdem auch hiernach eine einheitliche Pentakosansäure¹⁰⁾ vorzuliegen schien, wurde noch versucht, die Säure durch Destillation bei 0.18 bis 0.2 mm zu zerlegen. Hierbei lieferten 1.2 g Säure vom Schmp. 78.4—78.8° 0.77 g Destillat vom Mol.-Gew. 383 und Schmp. 78.5—79° und 0.35 g Rückstand a vom Schmp. 79.5—80.5°. Das Destillat ergab bei nochmaliger Destillation 0.2 g Destillat vom Mol.-Gew. 380 und 382 und Schmp. 78—78.2°, sowie 0.5 g Rückstand b vom Schmp. 78.4—78.8°. Der erste Rückstand a zeigte nach Entfernung von Spuren unverseifbarer Bestandteile und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Benzol Schmp. 81—82.4° und Mol.-Gew. 390.

Aus der scheinbar einheitlichen Pentakosansäure ließen sich also noch Anteile von höherem Schmelzpunkt und Molekulargewicht abscheiden, wodurch das tatsächliche Vorliegen einer Pentakosansäure doch in Frage gestellt wird. Auch dieser Punkt kann erst weiter geprüft werden, wenn neue und größere Ausgangsmengen verarbeitet werden.

24. Erwin Ferber: Über die Existenz des Dihydro- und Oktohydro-*p*-indols.

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1928.)

J. v. Braun und W. Gawrilow¹⁾ glauben durch eine eingehende Untersuchung den Nachweis geführt zu haben, daß das *p*-Amino-phenäthylchlorid, $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.Cl$, unter bestimmten Bedingungen in *p*-Dihydro-indol $HN.C_6H_4.CH_2.CH_2$ übergeht. Damit wäre ein vereinzelt dastehender *para*-Ringschluß durchgeführt, da alle Versuche nicht *ortho*-

¹⁰⁾ Auch der Schmelzpunkt paßt zu den meisten Literatur-Angaben (77—78°) über die Säure $C_{25}H_{50}O_2$, soweit diese Säure in Wachsen (Bienenwachs, Montanwachs) aufgefunden worden sein sollte. Dagegen zeigte die von Levene und Taylor (l. c.) synthetisierte Säure den Schmp. 84—85°.

¹⁾ B. 45, 1274 [1912].

ständige Kohlenstoffatome des Benzols durch einen 2- oder 3-gliedrigen Brückenring zu verknüpfen, bisher erfolglos verliefen²⁾. Die Richtigkeit dieses v. Braunschen Befundes war von R. Willstätter³⁾ auf Grund eigener Beobachtungen in der Tropin-Reihe und aus spannungs-theoretischen Gründen angezweifelt worden. Eine Entscheidung auf experimenteller Grundlage stand bisher noch aus.

Im Hinblick auf das erhebliche wissenschaftliche Interesse, welches solche *para*-Ringschlüsse, zumal für stickstoff-haltige Ringe besitzen, und im Verfolg einer Arbeit, welche das Studium derartiger perhydrierter stickstoff-haltiger Ringe bezweckt, habe ich es unternommen, eine Entscheidung über die Existenz des *p*-Dihydro-indols herbeizuführen. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob sich ein *para*-Ringschluß im perhydrierten System durchführen ließe. Die Aussichten für das Zustandekommen eines derartigen Ringsystems waren von vornherein aus spannungs-theoretischen Gründen sowohl, wie aus der Tatsache der Existenz solcher Ringe in einigen Alkaloiden als die günstigeren zu beurteilen.

Es war somit erste Aufgabe, die eingangs erwähnte Arbeit J. v. Brauns kritisch nachzuarbeiten und darüber hinaus das *p*-Perhydro-indol durch Ringschluß zu synthetisieren. Auf Grund meiner Arbeitsergebnisse komme ich zu dem Schluß, daß das *p*-Dihydro-indol sich auf dem von v. Braun eingeschlagenen Wege nicht herstellen läßt. Trotz der mit ersichtlich großer Vorsicht durchgeführten Versuche scheint v. Braun lediglich das *o*-Dihydro-indol in Händen gehabt zu haben. Letzteres bildet sich, wie ich im experimentellen Teil ausführen werde, außerordentlich leicht schon bei der Wasserdampf-Destillation des *o*-Amino-phenäthylchlorids.

Auch die Beobachtung v. Brauns, daß bei der Nitrierung des Phenäthylchlorids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, bei -15° ausschließlich das *p*-Nitrophenäthylchlorid entsteht⁴⁾, ist irrtümlich. Es bildet sich dabei nämlich zu etwa 30% die isomere Orthoverbindung⁵⁾ und außerdem eine nicht näher untersuchte Dinitroverbindung vom Schmp. 136° , die nach Lage der Dinge nichts anderes als 2,4-Dinitro-phenäthylchlorid sein kann. Die Chlorhydrate des *p*- und des *o*- β -Chloräthyl-anilins werden mit dem Schmp. 205° beschrieben; ich habe festgestellt, daß das salzsaure *o*-Chloräthyl-anilin bei 205° schmilzt, das salzsaure *p*-Chloräthyl-anilin jedoch bei $209-210^\circ$. Die Differenzen finden ihre Erklärung vielleicht darin, daß ich das bei der Reduktion mit Zinnchlorür entstehende *p*-Amino-phenäthylchlorid durch Abscheidung in Form des schwierig, dann aber schön krystallisierenden Zinndoppelsalzes weitgehendst reinigen konnte. Das daraus erhaltene reine *p*-Amino-phenäthylchlorid weist demzufolge auch andere Eigenschaften auf: Die freie Base läßt sich sowohl in ätherischer wie alkohol. Lösung stundenlang kochen, ohne daß eine Veränderung eintritt; selbst Erhitzen mit Ätzkali (1,2%) enthaltendem Alkohol während mehrerer Stunden ist ohne die gewünschte Einwirkung. Bei der von v. Braun angewandten Ringschluß-Methode⁶⁾ blieb das *p*-Amino-phenäthylchlorid stets unverändert und konnte quantitativ zurückgewonnen werden. Eingriffe stärkerer Natur, wie Erhitzen der Base über 110° oder Erhitzen mit stärkerem

²⁾ siehe u. a. J. Stanley Kipping, B. **21**, 28 [1888]; W. Manoukian, B. **34**, 2082 [1901].

³⁾ A. **422**, 25 [1921].

⁴⁾ l. c. S. 1278; B. **46**, 1513 [1913].

⁵⁾ s. a. A. F. Holleman, C. **1915**, II 695.

⁶⁾ l. c. S. 1284 ff.

Alkali, führen stets zu den von v. Braun⁷⁾ beschriebenen, amorphen, hochmolekularen Umwandlungsprodukten der extramolekularen Kondensation.

Das zu rund 30% bei der Nitrierung des Phenäthylchlorids entstehende *o*-Nitroderivat ergibt nach der Reduktion das *o*-Amino-phenäthylchlorid, dessen Chlorhydrat scharf bei 205° schmilzt. Die freie Base führt sowohl nach der v. Braunschen Ringschluß-Methode, wie besonders leicht und quantitativ durch Wasserdampf-Destillation zum *o*-Dihydro-indol, dessen Eigenschaften sich mit den von Willstätter und Jaquet⁸⁾ angegebenen decken.

Die Nitrierung des β -Phenyl-äthylacetats bei -15° führt in 86-proz. Ausbeute zu einem Gemisch von *o*- und *p*-Nitro-phenäthylacetat, aus welchem nach der Verseifung der *p*-Nitro-phenäthylalkohol in einer Ausbeute von 74% d. Th. und mit dem Schmp. 60–61° gewonnen wird⁹⁾. Daß die *para*-Verbindung hier vorliegt, wurde nachgewiesen durch Überführung des reinen *p*-Nitro-phenäthylchlorids (nach v. Braun¹⁰⁾ und Barger¹¹⁾ hergestellt) in den *p*-Nitro-phenäthylalkohol und umgekehrt, ferner durch die alkalische Oxydation des erhaltenen *p*-Nitro-phenäthylalkohols mit Permanganat, welche zu der bei 237.5° schmelzenden (Literatur Angabe: 238°) *p*-Nitro-benzoesäure führte. Durch Reduktion des Nitro-alkohols, am besten mit Zinkstaub in Gegenwart von Calciumchlorid¹²⁾, erhält man in guter Ausbeute (90% d. Th.) den *p*-Amino-phenäthylalkohol, dessen Konstitution überdies durch Überführung in das bei 92–93° schmelzende Tyrosol sichergestellt werden konnte. Da primäre Amine als Zwischenkörper bei der Vergärung von Amino-säuren anzunehmen sind¹³⁾, so versuchte ich, auf phytochemischem Wege die Umwandlung des *p*-Amino-phenäthylalkohols in das Tyrosol zu erreichen. Aber sowohl bei direktem Zusatz des Amino-alkohols zum Gäransatz, wie auch nach dem sog. Zulauf-Verfahren¹⁴⁾ wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. In diesem Falle (aromatisches Amin) wirkt demnach die Aminogruppe nicht als Akzeptor für den aktiven Wasserstoff. Damit steht im Einklang die Beobachtung, daß durch den Prozeß der phytochemischen Reduktion Nitrobenzol zwar in Anilin übergeführt wird, letzteres aber das Endprodukt der Reduktion darstellt¹⁵⁾.

Der beabsichtigte Ringschluß ist bis jetzt auch mit dem Hexahydro-*p*-amino-phenäthylchlorid nicht gelungen. Immerhin führte die Durchführung des Versuchs zu einer Reihe von interessanten Körpern, die nachfolgend beschrieben werden. Es sei erwähnt, daß sämtliche Hydrierungen nach der Skitaschen Methode durchgeführt wurden, die sich in allen Fällen hervorragend bewährte. Die übliche Skitasche Apparatur wurde abgeändert, sie wird im experimentellen Teil kurz beschrieben.

⁷⁾ B. 45, 1284 [1912]. ⁸⁾ B. 44, 2158 [1911] (durch Hydrieren von Indol in einer Ausbeute von 24% gewonnen).

⁹⁾ P. S. Pistschimuka, C. 1922, III 1303, welcher den *p*-Nitro-phenäthylalkohol in 35-proz. Ausbeute aus dem *p*-Nitro-phenäthylamin darstellte, gibt den Schmp. 64° an.

¹⁰⁾ B. 45, 1274 [1912], 46, 1513, 3050 [1913].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 95, 2196.

¹²⁾ vergl. Deutsch. Reichs-Pat. 83544; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 50.

¹³⁾ R. $\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

¹⁴⁾ s. H. Lüers und J. Mengele, Biochem. Ztschr. 179, 238 [1926].

¹⁵⁾ C. Neuberg und G. Gorr, Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden IV, 1, 645 [1927].

Bei der katalytischen Hydrierung des *p*-Amino-phenäthylchlorids, wie bei der direkten Hydrierung des *p*-Nitro-phenäthylchlorids wird als Hauptprodukt das *p*-Amino-hexahydro-phenäthylchlorid gewonnen. Daß das Cl-Atom im Verlauf der Hydrierung nicht ionisiert und in Form von Salzsäure abgespalten wird, erscheint auffällig der Tatsache gegenüber, daß Busch und Stöve¹⁶⁾, ferner Rosenmund und Zetzsche¹⁷⁾ auf die katalytische Hydrierung halogen-haltiger organischer Körper eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Halogene aufgebaut haben. Rosenmund arbeitet hierbei in neutralen oder alkalischen Medium, während hier bei stark salzsaurer Reaktion gearbeitet wurde. Meines Wissens ist dies der erste Fall einer Perhydrierung eines chlor-haltigen Körpers, ohne daß das Chlor in nennenswertem Grade abgespalten wird. Diese Hydrierungsmethode dürfte auch bei der Hydrierung anderer chlor-haltiger Körper mit Erfolg herangezogen werden.

Eine geringe Dehalogenierung findet allerdings auch hier statt. Unter den gegebenen Arbeits-Bedingungen vereinigen sich nämlich unter Abspaltung des Chloratoms je 2 Mol. der Substanz, wobei in 6.5-proz. Ausbeute (bezogen auf angewandtes *p*-Nitro-phenäthylchlorid) *p,p'*-Diamino-perhydro-diphenyl-butan (α, δ -Bis-[*p*-amino-cyclohexyl]-butan), $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2$, entsteht. Die Umsetzung stellt ein Analogon der Wurtz-Fittigschen Synthese dar; auch hier wird das Halogen durch den Metall-Charakter besitzenden Wasserstoff abgespalten, darnach tritt eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung ein. Als weiteres Reaktionsprodukt bildet sich stets eine gewisse Menge einer tertiären Base, welche nicht weiter untersucht wurde.

Das *p*-Amino-hexahydro-phenäthylchlorid besitzt eine bemerkenswert aggressive Wirkung auf die Haut. Kleinste Mengen bewirken heftigen Juckreiz, nach einigen Tagen tritt, ohne daß eine Verätzung zu bemerken wäre, Blasenbildung ein. Der beabsichtigte Ringschluß ist bis jetzt noch nicht geglückt. Alle bisher angewandten Methoden führen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff stets zu einem festen Produkt von dreifachem Molekulargewicht: $[-\text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 -]_3$.

Schließlich wurde noch die katalytische Reduktion des *p*-Amino-phenäthylalkohols, sowie die des *p*-Nitro-phenäthylalkohols zu dem bis jetzt noch nicht beschriebenen *p*-Amino-hexahydro-phenäthylalkohol durchgeführt und dessen Eigenschaften festgelegt.

Beschreibung der Versuche.

Der als Ausgangsmaterial dienende β -Phenyl-äthylalkohol, welcher mir in dankenswerter Weise von der Firma Schimmel & Co. zu ermäßigtem Preise zur Verfügung gestellt wurde, war von hoher Reinheit und wurde demzufolge direkt zu den Umsetzungen verwendet.

β -Phenyl-äthylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Zur Herstellung des Chlorids wurde in eisgekühlten Phenäthylalkohol trocknes Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde die Mischung auf mehrere Einschlußröhren verteilt. Diese können ohne Gefahr des Springens bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Volumens angefüllt werden. Die Röhren werden

¹⁶⁾ B. 49, 1063 [1916].

¹⁷⁾ B. 51, 578 [1918].

nun 3–4 Stdn. auf 140–160° erhitzt; ihr Inhalt besteht dann aus 2 scharf getrennten Schichten. Nach Abtrennung der wäßrigen Schicht im Scheidetrichter wird die Operation (Sättigung mit Salzsäuregas usw.) nochmals wiederholt. Hierauf wird im Vakuum destilliert. Der Vorlauf beträgt nur einige ccm, das reine β -Phenyl-äthylchlorid geht bei einem Druck von 23 mm als konstant bei 96° siedende, farblose, ölige Flüssigkeit über¹⁸⁾.

β -[Nitro-phenyl]-äthylchlorid, $O_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.Cl$.

40 g β -Phenyl-äthylchlorid werden unter guter Kühlung innerhalb 4–5 Stdn. in 200 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) in dem Maße unter Rühren eingetropft, daß die Temperatur nicht über –14° steigt. Nach dem Eintragen wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei –15° stehen gelassen und sodann mit viel Eis verdünnt. Das von der wäßrigen Flüssigkeit im Scheidetrichter abgetrennte Öl wird mit Wasser wiederholt ausgewaschen. Durch Ausäthern der säure-haltigen Flüssigkeit und der Waschwässer gewinnt man noch einen kleinen Anteil von Öl. Ausbeute an Nitrokörpern 87% d. Th.

Beim Fraktionieren geht innerhalb 165–175°/21 mm ein hellgelbes Öl über (24% d. Th.); der von 175–180°/21 mm siedende Anteil wird gesondert aufgefangen. Gegen Ende der Destillation setzt sich in den Leitungsröhren eine geringe Menge eines gelblich weißen, festen Körpers ab, welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisiert; Schmp. 136°. Es liegt hier das β -[2.4-Dinitro-phenyl]-äthylchlorid vor¹⁹⁾.

Die Fraktion II (von 175–180° siedend) erstarrt nach dem Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung zu langen, schwach gelblichen Krystallnadeln, welche nach dem Abpressen auf Ton, in Übereinstimmung mit Barger²⁰⁾ und v. Braun²¹⁾, bei 48–49° schmelzen. Ausbeute an krystallisiertem β -[*p*-Nitro-phenyl]-äthylchlorid wechselnd zwischen 30 und 40% d. Th. Der flüssig bleibende Anteil besteht aus einem Gemisch von *para*- und *ortho*-Nitrokörper. Die Fraktion I (von 165–175° siedend) ist fast reines β -[*o*-Nitro-phenyl]-äthylchlorid, wie aus seiner Überführung in *o*-Dihydro-indol (s. später) hervorgeht. Das *p*-Nitro-phenäthylchlorid vom Schmp. 48–49° wurde mit alkalischer, 5-proz. Permanganat-Lösung oxydiert. Die in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltene *p*-Nitro-benzoesäure schmilzt scharf bei 237.5° (*o*-Nitro-benzoesäure schmilzt bei 147°).

0.143 g Sbst.: 10.16 ccm N (21°, 719 mm).

$C_8H_8O_2NCl$. Ber. N 7.55. Gef. N 7.68.

β -[*p*-Amino-phenyl]-äthylchlorid, $H_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.Cl$.

Um reines *p*-Amino-phenäthylchlorid zu erhalten, geht man von dem krystallisierten *p*-Nitro-phenäthylchlorid aus. Je 18.5 g desselben werden in kleinen Anteilen in eine Zinnchlorür-Lösung, bestehend aus 70 g krystallisiertem Zinnchlorür und 160 ccm Salzsäure (37-proz.), unter Schütteln eingetragen und das Verschwinden der Öltropfen jeweils abgewartet. Die sich

¹⁸⁾ s. a. Beilstein V, 354; C. 1921, I 507; v. Braun, B. 45, 1268; C. 1924, I 1182.

¹⁹⁾ Die Anwesenheit von 2 metaständigen Nitrogruppen wurde nach deren Reduktion und nachfolgendem Nitrit-Zusatz durch die Bildung eines braunen Amino-azofarbstoffes nachgewiesen. Eine nähere Untersuchung lag nicht im Plan.

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 95, 2196.

²¹⁾ B. 45, 1274 [1912], 46, 1513, 3050 [1913].

stark erwärmende Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, dann läßt man erkalten und kühlt längere Zeit auf -10° ab. Das Zinndoppelsalz krystallisiert dann in gelblich-weißen Krystallnadeln aus; Ausbeute 88–90% d. Th. Nach dem Abnutschen auf einer Glasfilterplatte verarbeitet man es wie folgt: 17 g des Zinndoppelsalzes werden mit 150 ccm Kaliumcarbonat-Lösung (10-proz.) versetzt und Ätznatron-Lösung bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zugesetzt. Dann wird die trübe Flüssigkeit mit eisgekühltem Äther (150 ccm in mehreren Anteilen) vorsichtig ausgeäthert. Der ätherischen Lösung setzt man hierauf 20 ccm rauchende Salzsäure, verdünnt mit 50 ccm Wasser, zu, wodurch sofort ein dicker Krystallbrei von salzsaurem *p*-Amino-phenäthylchlorid ausfällt. Die wäßrige Mutterlauge engt man nach Entfärbung mit Bayer-Kohle auf dem Wasserbade ein, wodurch man noch eine beträchtliche Menge des Produktes erhält. Ausbeute 75–80% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser erhält man das Chlorhydrat in großen, wohl ausgebildeten, fast farblosen Krystallnadeln. Schmp. $209-210^{\circ}$ (zersetzt sich etwa 2° oberhalb des Schmelzpunktes).

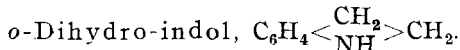
0.2196 g Sbst.: 0.3292 g AgCl. — $C_8H_{11}NCl_2$. Ber. Cl 36.98. Gef. Cl 37.17.

Das Platinsalz fällt beim Mischen der salzsauren wäßrigen Lösung der *para*-Base mit einer Platinchlorid-Lösung (1:10) als orangeroter Niederschlag aus. Nach Lösen in heißem Wasser krystallisiert es in feinen, orangegefärbten Nadeln aus. Schmp. 192 bis 193° (nach vorhergehender Schwärzung)²²⁾.

Bei den wiederholt unternommenen Ringschluß-Versuchen wurde in erster Linie nach der v. Braunschen Vorschrift verfahren: Die Base wurde in der 20-fachen Menge Äther gelöst, dieser auf dem Wasserbade langsam abdestilliert und der Rückstand $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80° erwärmt. Eine Krystall-Abscheidung konnte auch nach langem Abkühlen auf Eis nicht erzielt werden. Hingegen konnte das *p*-Amino-phenäthylchlorid in allen Fällen nahezu quantitativ in Form des Chlorhydrats zurückgewonnen werden. Ebenso negativ verliefen viele Versuche unter verschärften Bedingungen.

Davon seien herausgegriffen: 1. $\frac{1}{20}$ Mol. des Chlorhydrats der Base, mit $\frac{1}{20}$ Mol. Natrium (gelöst in 400 ccm Alkohol) 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, ergab keine Umsetzung (Nachweis durch unveränderten Schmelzpunkt des Chlorhydrats). 2. Derselbe Ansatz, jedoch mit der doppelten Menge Ätzkali, ergab während 4-stdg. Kochens eine geringe Ammoniak-Entwicklung. Der Schmelzpunkt der als Chlorhydrat abgeschiedenen Krystallmasse lag bei 204° . 3. Die freie Base, auf $100-115^{\circ}$ im Ölbad erhitzt, ergab die von v. Braun beschriebenen hochmolekularen Produkte der extramolekularen Kondensation²³⁾.

In keinem Falle konnte die Bildung einer sekundären Base festgestellt werden.



Der flüssig bleibende Anteil bei der Herstellung des *p*-Nitro-phenäthylchlorids (s. ds.) besteht zum größten Teil aus β -[*o*-Nitro-phenyl]-äthylchlorid. Nach der Reduktion, die ebenso wie diejenige des *para*-Produktes durchgeführt wird, erhält man nach der unter Eiskühlung erfolgten Isolierung das freie β -[*o*-Amino-phenyl]-äthylchlorid als farbloses Öl, dessen

²²⁾ J. v. Braun gibt für das Platindoppelsalz der *ortho*-Verbindung den Schmp. 195° , für das der *para*-Verbindung den Schmp. 192° an.

²³⁾ B. 45, 1284 [1912].

Chlorhydrat bei 205° schmilzt. Beim Abdestillieren des Äthers aus einer ätherischen Lösung des Amino-chlorids entsteht unter Ringschluß (vergl. die v. Braunsche Ringschluß-Methode) stets eine gewisse Menge des *o*-Dihydro-indols.

Zu seiner Herstellung ist es nicht nötig, das *o*-Amino-phenäthylchlorid zu isolieren. Man versetzt vielmehr die salzsaure Reduktionsflüssigkeit mit überschüssiger verdünnter Natronlauge und treibt die Base mit Wasserdampf über. Während dieser Operation tritt Ringschluß ein. Das Dihydro-indol geht als farbloses Öl über. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

o-Dihydro-indol ist ein leicht mit Wasserdämpfen flüchtiges, farbloses Öl, das, den Angaben von Willstätter²⁴⁾ und v. Braun²⁵⁾ entsprechend, bei 228—230° siedet. Die Identität wurde durch das in silberglänzenden Blättchen krystallisierende Nitroso-indol²⁶⁾ (Schmp. 81—82°) und durch das feine, haarförmig gebogene Krystalle bildende Pikrat (Schmp. 172°, aus Alkohol) nachgewiesen. Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat der Base bildet lange, farblose, im Vakuum verwitternde und sublimierende Krystallnadeln; Schmp. 219° (subl.). Die Benzolsulfonylverbindung schmilzt bei 130—132°.

β -[*p*-Nitro-phenyl]-äthylalkohol, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

50 g β -Phenyl-äthylacetat²⁷⁾ werden in 200 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) bei -15° so langsam eingetropft, daß die Temperatur nicht über -12° steigt. Nach Beendigung der Operation läßt man die Mischung noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei der angegebenen Temperatur stehen, verdünnt dann durch Zusatz von Eis auf das 3-fache Volumen und äthert aus. Die Äther-Lösung wird wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und das restierende gelbe Öl auf dem Wasserbade und schließlich durch kurzes Erhitzen auf 105° entwässert. Ausbeute an Öl 55 g (entspr. 86% d. Th.).

Zum Zwecke der Verseifung des gebildeten Nitro-phenäthylacetats werden 55 g Nitroprodukt mit 100 ccm 2% Salzsäure-Gas enthaltendem Methylalkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wird mit Tierkohle entfärbt und der Methylalkohol mitsamt dem gebildeten Methylacetat abdestilliert. Das restierende gelbe Öl wird durch Abkühlen auf -10° zur Krystallisation gebracht. Es hinterbleibt ein dickes, mit bräunlichem Öl durchsetztes Krystallgemenge, aus welchem sich nach dem Abpressen auf Ton fast weiße Krystalle gewinnen lassen. Durch Umlösen aus verd. Alkohol erhält man den β -[*p*-Nitro-phenyl]-äthylalkohol in farblosen Nadelchen. Schmp. 60—61°²⁸⁾. Ausbeute 74% d. Th.

Benzoylderivat, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; Schmp. 105.5°. Weiße Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Zum Konstitutions-Beweis wurde der *p*-Nitro-phenäthylalkohol aus dem reinen *p*-Nitro-phenäthylchlorid (s. o.) hergestellt. Zu diesem Zwecke wird 1 Mol. *p*-Nitro-phenäthylchlorid mit 2 Mol. Kalium-

²⁴⁾ Willstätter und Jaquet, B. **51**, 777 [1918] (durch katalytische Hydrierung von Indol in 24-proz. Ausbeute erhalten); s. f. B. **44**, 2158 [1911].

²⁵⁾ l. c., S. 1285.

²⁶⁾ Scheidet sich in krystallisierter Form bei Zugabe von Nitrit zu einer sauren Lösung der Base ab. ²⁷⁾ Von Schimmel & Co. bezogen.

²⁸⁾ P. S. Pistschumika, C. **1922**, III 1303, gibt den Schmp. zu 64° an. Es wurde von ihm aus salzsaurem *p*-Nitro-phenäthylamin in 35% d. theoret. Ausbeute hergestellt.

acetat und 100 ccm Alkohol 4 Stdn. im Autoklaven unter Zusatz von Kupferpulver auf 130° erhitzt. Es hatten sich 6.08 g KCl abgeschieden, was einem Umsatz von 81% entspricht. Nach dem Verseifen des gebildeten *p*-Nitrophenäthylacetats mit salzsäurehaltigem Methylalkohol (s. o.) erhält man den *p*-Nitrophenäthylalkohol in Form weißer Nadeln; Schmp. 60–61°. Da hier von einem *p*-Nitrophenäthylchlorid bekannter Konstitution ausgegangen wurde, ist auch die Konstitution des auf anderem Wege gewonnenen *p*-Nitroalkohols gesichert.

β -[*p*-Amino-phenyl]-äthylalkohol, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Die Reduktion des *p*-Nitrophenäthylalkohols kann in guter Ausbeute mittelst Zinnchlorürs nach dem üblichen Verfahren erfolgen. Viel einfacher läßt sich aber die Reduktion mittelst Zinkstaubs in Anwesenheit von Calciumchlorid durchführen. Zu diesem Zweck werden 10 g *p*-Nitrophenäthylalkohol langsam in ein siedendes Gemisch von 40 g Zinkstaub, 4 g Calciumchlorid (sicc.) und 200 ccm Wasser eingetragen. Nach dem Eintragen kocht man noch $\frac{1}{2}$ Sde., filtriert heiß und wäscht mit kochendem Wasser nach. Das Filtrat wird mit der eben hinreichenden Menge Soda-Lösung entkalkt und heiß filtriert. Durch Einengen im Vakuum erhält man ein Krystallpulver, aus welchem man mittelst absol. Alkohols den *p*-Amino-phenäthylalkohol auszieht. Aus der eingeengten alkoholischen Lösung krystallisiert er in weißen Nadeln; Schmp. 108°²⁹⁾. Ausbeute 90% d. Th.

Dibenzoylderivat, $\text{C}_6\text{H}_9\text{ON}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$: Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Weiße Krystallnadeln. Schmp. 136°. Eignet sich zum Abscheiden geringer Mengen des Alkohols aus verd. Lösungen.

Das Chlorhydrat der Base krystallisiert in derben, fast farblosen Prismen; Schmp. 163°.

0.195 g Sbst.: 0.159 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Ber. Cl 20.46. Gef. Cl 20.17.

Tyrosol, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Der Ersatz der Aminogruppe im *p*-Amino-phenäthylalkohol durch die Hydroxylgruppe über die Diazoniumverbindung nach dem üblichen Umkochverfahren gelingt nur in schlechter Ausbeute wegen der Bildung harziger Produkte. In weit besserer Ausbeute kann man jedoch das Tyrosol erhalten, wenn man gleiche Teile salzsauren *p*-Amino-phenäthylalkohols und Natriumnitrit, gelöst in der 50-fachen Menge Wasser, zu einer auf 90° erwärmten Kupfersulfat-Lösung langsam zulaufen läßt und dann noch $\frac{1}{2}$ Sde. auf dem Wasserbade erhitzt. Man macht sodann mit Natronlauge deutlich alkalisch, filtriert, engt im Vakuum stark ein, setzt das Tyrosol durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit und äthert etwa 15-mal aus. Nach Behandlung mit Bayer-Kohle gewinnt man dann das Tyrosol in einer Ausbeute von rund 65% d. Th. in Form farbloser Krystallnadelchen. Das Tyrosol wurde durch den Schmp.³⁰⁾ 92–93°, ferner durch sein Dibenzoylderivat³¹⁾ vom Schmp. 111° identifiziert. Der interessante Körper dürfte so wohl am leichtesten synthetisch zu gewinnen sein.

²⁹⁾ Wohl irrtümlich gibt P. S. Pistschimuka (l. c.) den Schmp. der Base zu 171° an.

³⁰⁾ Ehrlich, B. 40, 1047 [1907].

³¹⁾ Ehrlich, l. c.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, wurde die Umwandlung des *p*-Amino-phenäthylalkohols in das Tyrosol auch auf phytochemischem Wege versucht. Zu diesem Zwecke wurden 2 Gäransätze angesetzt, die sich dadurch unterschieden, daß bei dem einen die volle Menge des *p*-Amino-alkohols zu der in lebhafter Gärung befindlichen Zucker-Lösung gesetzt wurde, während bei dem zweiten Versuch der gelöste Amino-alkohol im Laufe von 24 Stdn. langsam zugetropft wurde³²⁾. Der Gäransatz bestand aus 400 g Rohrzucker, 3 l Wasser und 40 g Preßhefe. Vergärungs-Temperatur 27°. Nach 2 Tagen war der Zucker vollständig vergoren. Es wurden sodann nochmals 200 g Zucker zugesetzt, wodurch wieder Gärung eintrat. Eine Giftwirkung des *p*-Amino-phenäthylalkohols war in keinem Falle zu bemerken. Nach weiteren 2 Tagen war die Vergärung nahezu beendet (Fehlingscher Nachweis sehr schwach positiv). Zwecks Aufarbeitung wurde die Hefe von der Flüssigkeit abgetrennt, das Filtrat im Vakuum zur Sirup-Konsistenz eingedampft, die 6-fache Menge Alkohol zwecks Ausfällung von Eiweißstoffen zugesetzt, gefiltert und der Alkohol wieder im Vakuum abgetrieben. Es hinterblieb eine rotbraune, sirupöse Flüssigkeit, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure 18-mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt wurde. Eine kleine Probe der Äther-Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers gut ausgebildete, farblose Krystallnadelchen, deren Schmp. jedoch über 100° lag. Die Substanz hatte Säure-Charakter. Es wurde deshalb die gesamte Äther-Lösung mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, wodurch die Säuren ausgeschieden wurden, dann die Äther-Lösung über Glaubersalz getrocknet und der Äther abgetrieben. Es hinterblieb in geringer Menge ein brauner Sirup, aus welchem sich auch nach dem Verseifen (vermutliche Veresterung durch die Gärung gebildeter Säuren) Tyrosol nicht isolieren ließ.

Nachfolgende Hydrierungen wurden nach dem Verfahren von Skita (s. theoret. Teil) mit abgeänderter Apparatur durchgeführt.

Diese sei hier kurz beschrieben: Eine 1-l-Glasflasche mit Schliffstück, das überdies noch durch 2 längere Schrauben mit Hilfe eines den Flaschenhals und eines das Schliffstück umfassenden Messingkörpers durch Schraubenmuttern eingepreßt werden konnte, liegt in geneigter Lage in einer Schüttelmaschine. Das Schliffstück wurde zwecks vollkommener Abdichtung mit einer bei etwa 80° schmelzenden Kolophonium-Wachsmischung eingekittet. Vom Schliffstück führt ein gedichteter Druckschlauch zu einem 6 l fassenden Druckkessel, der direkt aus der Wasserstoff-Bombe nach Bedarf aufgefüllt werden konnte. Der Druckkessel trägt ein auf 5 Atm. geeichtes Quecksilber-Manometer, mit dessen Hilfe die Druckabnahme, und somit der Wasserstoff-Verbrauch, festgestellt werden konnte. Die Hydrierungs-Temperatur konnte nach Belieben gewählt werden, da die Hydrierungs-Flasche in einer mit Asbest ausgekleideten und mit elektrischer Heizung versehenen Kupferhülse ruht³³⁾. Die geschilderte Apparatur ist betriebssicher und hat sich hervorragend bewährt.

β -[*p*-Amino-cyclohexyl]-äthylchlorid
(Hexahydro-*p*-amino-phenäthylchlorid), $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$.

Wurde sowohl durch Hydrierung des *p*-Amino- als des *p*-Nitro-phenäthylchlorids gewonnen; in der Hauptsache wurde dabei dasselbe Produkt erhalten, weshalb hier nur die Herstellung aus dem Nitrokörper beschrieben sei. Bei der Hydrierung wurde das Impfverfahren angewandt.

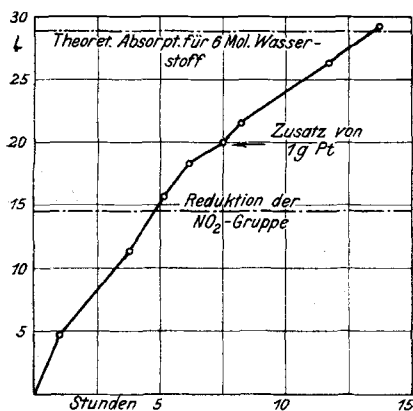
Hydrier-Ansatz: *p*-Nitro-phenäthylchlorid 37,2 g ($\frac{1}{5}$ Mol.), Eisessig 40 ccm, Wasser 100 ccm, konz. Salzsäure 40 ccm, Pt-Kolloid 20 ccm = 0,2 g Pt, Pt-Chlorid 10 ccm = 1,0 g Pt, Gummi-Lösung (1:10) 25 ccm.

³²⁾ Literatur s. im theoret. Teil.

³³⁾ Ich möchte an dieser Stelle dem Vorstand des Chem.-techn. Laboratoriums Hrn. Prof. Dr. H. Bucherer für seine tatkräftige Hilfe bei der Beschaffung der Apparatur meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Die Hydrierung wurde unter einem Überdruck von 2.5 Atm und bei einer Temperatur von 50° durchgeführt. Nach ca. 7½ Std. wurde die Hydrierungs-Geschwindigkeit geringer, weshalb nochmals 1.0 g Pt in Form von Platinchlorid zugegeben wurde. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 13¾ Std. beendet und betrug 29.29 l, gegen 28.84 l d. Th. (beide berechnet auf 20° und 760 mm).

Über die Hydrierung selbst gibt nachstehende Absorptions-Zeit-Kurve Aufschluß.



Bei den angegebenen Konzentrations-Verhältnissen krystallisiert während der Hydrierung ein weißer Körper aus. Nach Beendigung der Operation wird dieser Körper mitsamt dem ausgeflockten Platin abfiltriert und der feste Rückstand wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, bis nurmehr das Platin zurückbleibt. Aus den vereinigten Auszügen krystallisiert der Körper beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Die Untersuchung ergab, daß Perhydrierung und unter Chlor-Abspaltung eine C—C-Verknüpfung stattgehabt hat³⁴⁾. Es resultiert das Chlorhydrat des

α, δ -Bis-[*p*-amino-cyclohexyl]-*n*-butans (*p, p'*-Diamino-perhydro-diphenyl-butans), $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{NH}_2$,

in einer Ausbeute von 6.5 % (bezogen auf das angewandte *p*-Nitro-phenäthylchlorid). Das Chlorhydrat bildet weiße, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln; Schmp. 207°. Aus der kalten, wäßrigen Lösung wird das Salz durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt, da es in verd. Salzsäure sehr schwer löslich ist. Phosphorwolframsäure gibt eine weiße, amorphe Fällung. Die freie Base ist in Äther leicht löslich. Sie bildet ein gelbliches, dickes Öl von charakteristischem basischem Geruch. Sie ist eine starke Base, zieht Kohlensäure aus der Luft an und bläut Lackmus; Sdp.₇₆₀ ca. 312° unt. Zers.

0.097 g Sbst.: 0.0848 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 21.8. Gef. Cl 21.63.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: I. 0.0318 g Sbst. in 0.3471 g Campher: Δ 14°. — II. 0.0484 g Sbst. in 0.6554 g Campher: Δ 12°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2$. Ber. M 252. Gef. M 262, 246, im Mittel 254.

$n_D^{18} = 1.5077$; $d_4^{19} = 0.9774$; Mol.-Refr. gef. 76.9, ber. 78.5.

Das essig-salzsäure Filtrat wird zwecks Isolierung der leichter löslichen Hydrierungsprodukte im Vakuum auf etwa die Hälfte seines Volumens eingengt, wodurch der große Säure-Überschuß zum größten Teil entfernt wird. Dabei fällt neuerdings eine kleine Menge des salzsauren Bis-*p*-amino-cyclohexyl-butans in unreinerer Form aus.

Behufs Abscheidung tertiärer Amine³⁵⁾, welche in untergeordneter Menge stets bei der Hydrierung auftraten, wird die eingengte kongosaure

³⁴⁾ s. im theoret. Teil.

³⁵⁾ s. H. Skita und W. Berendt, B. 52, 1519 [1919].

Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge einer 10-proz. Ferrocyankalium-Lösung in der Kälte versetzt, wobei ein voluminöser, weißer Niederschlag entsteht. Dieser setzt sich rasch in pulvriger Form ab und wird abfiltriert. Wegen der geringen vorliegenden Menge an tertiären Aminen wurde auf eine eingehende Untersuchung verzichtet. Es wurde lediglich festgestellt, daß die freie Base (eventuell Gemisch) ein stark basisch riechendes, dickes und sich an der Luft rasch dunkel färbendes Öl darstellt.

Nach dem Abtrennen der tertiären Amine übersättigt man das eisgekühlte Filtrat mit kalter 10-proz. Natronlauge, wobei sich ein helles Öl von betäubendem Basen-Geruch abscheidet. Da sich die Flüssigkeit rasch rot färbt, wird tunlichst schnell mit eisgekühltem Äther ausgeschüttelt, welche Operation wegen der erheblichen Wasser-Löslichkeit der Basen 8—12-mal zu wiederholen ist. Die ätherische Lösung zeigt für Lackmus starke Alkalität und enthält primäre und sekundäre Amine. Die Trennung derselben wurde auf Grund ihrer verschiedenen Basizität vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die ätherische Lösung wiederholt mit kleinen Mengen einer $n/5$ -Salzsäure so oft fraktioniert ausgeschüttelt, bis die ätherische Lösung auf Lackmus eben neutral reagierte. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt in geringer Menge ein gelbliches, schwach basisches Öl, welches, wie die Aufarbeitung ergab, nahezu völlig aus unverändertem *p*-Aminophenäthylchlorid bestand, dessen isoliertes salzsaures Salz scharf bei 209—210° schmilzt und sich etwa 2° oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt. Der Misch-Schmelzpunkt mit reinem salzsaurem *p*-Aminophenäthylchlorid ergab keine Depression.

0.0446 g Sbst.: 0.0661 g AgCl

$C_8H_{11}NCl_2$. Ber. Cl 36.98. Gef. Cl 36.72.

Die salzsaure Lösung der Amine wird im Vakuum stark eingengt, die freien Basen nach Abscheidung mit 10-proz. Natronlauge sofort mit eisgekühltem Äther wiederholt ausgeschüttelt und schließlich der Äther abdestilliert. Es resultiert ein gelbliches, viscoses Öl, welches sich an der Luft rasch dunkel färbt und einen betäubenden, coniin-ähnlichen Geruch besitzt, welcher Kopfschmerzen verursacht. Es liegt hier, wie der analytische Befund zeigt, das erwartete

β -[*p*-Amino-cyclohexyl]-äthylchlorid, $H_2N.C_6H_{10}.CH_2.CH_2.Cl$, in ziemlicher Reinheit vor. Die Verunreinigung besteht in einer geringen, bisher nicht abtrennbaren Menge eines Körpers mit aromatischen Eigenschaften: nach dem Diazotieren und der Kuppelung mit alkalischer R-Salz-Lösung tritt eine zarte Rotfärbung auf; Sdp. ca. 136°, wobei die Substanz beim Abkühlen in einen erstarrenden, weißen Körper übergeht.

0.2245 g Sbst.: 0.486 g CO_2 , 0.2009 g H_2O . — 0.2712 g Sbst.: 0.2324 g AgCl.

$C_8H_{11}NCl$. Ber. C 59.41, H 9.98, Cl 21.94. Gef. C 59.04, H 10.01, Cl 21.20.

$d_4^{20} = 1.0332$, $n_D^{20} = 1.5036$; Mol.-Refr. Ber. 45.2, gef. 44.7.

Das Chlorhydrat und Pikrat konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden, dagegen entsteht das Platindoppelsalz leicht beim Zusammenbringen verdünnter angesauerter Lösungen der Base und Platinchlorid als gelblich-weißer Niederschlag. Durch Erwärmen wird er in Lösung gebracht; beim Abkühlen krystallisiert dann das Platindoppelsalz in Form eines feinkrystallinischen, gelblichweißen Pulvers aus, welches nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und scharfem Trocknen (1 Stde. bei 120°) zur Analyse gebracht wurde; Schmp. 231° unt. Zers.

0.0624 g Subst.: 0.01644 g Pt.

PtCl_4 , $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NCl}_2)_2$. Ber. Pt 26.62. Gef. Pt 26.34.

Das Produkt der intramolekularen Kondensation, das gewünschte Perhydro-*p*-indol, konnte bisher nicht erhalten werden, stets bilden sich Produkte der extramolekularen Kondensation.

Erhitzt man z. B. *p*-Amino-hexahydro-phenäthylchlorid im Ölbade 2 Stdn. auf 180–200° (Ölbade-Temp.), so vollzieht sich unter Aufblähen der Masse eine lebhaft Reaktion. Es hinterbleibt ein fester, gelblicher Körper, der mit einer weißen, krystallisierten Substanz durchsetzt ist. Salzsäure wird nicht abgespalten. Zur Reinherstellung des Reaktionsproduktes wäscht man mit Äther; dann wird die Masse mit heißem Wasser aufgenommen, wodurch völlige Lösung eintritt. Die wäßrige, schwach salzsaure Lösung des Reaktionsproduktes zeigt folgende Reaktionen: Verd. Salpetersäure erzeugt einen weißen, voluminösen Niederschlag, Chromsäure einen rotbraunen Niederschlag, Eisenchlorid eine rote Färbung. Das Pikrat, ein gelber amorpher Niederschlag, schmilzt unscharf bei 143°. Phosphorwolframsäure erzeugt einen weißen Niederschlag, salpetrige Säure zuerst intensiv rote Färbung, dann Abscheidung roter Flocken. Alkalien scheiden die freie Base in Form weißer Flocken ab, die in heißem Wasser löslich sind. Das Reaktionsprodukt mit salpetriger Säure (Nitrosamin-Bildung) weist auf ein sekundäres Amin hin; der Beweis wurde durch die Eigenschaften der *p*-Toluolsulfonylverbindung erbracht. Diese bildet ein graues, amorphes Pulver, welches in Säuren und Alkalien unlöslich ist und ab 143° unscharf und unt. Zers. schmilzt.

Die freie Base bildet weiße Flocken: sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Äther; leicht löslich in Chloroform und daraus durch Ligroin fällbar. Krystallisation konnte nicht erzielt werden. Durch Salzsäure tritt vollkommene Lösung ein. Nach der Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung (nach Rast) liegt hier ein trimolekulares Produkt der Konstitution $[-\text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-]_3$ vor.

0.1436 g Subst.: 0.401 g CO_2 , 0.1572 g H_2O . — 0.0148 g Subst. in 0.7368 g Campher: Δ 2.2°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_3$. Ber. C 76.72, H 12.08, M 375.4. Gef. C 76.16, H 12.25, M 365.3.

β -[*p*-Amino-cyclohexyl]-äthylalkohol, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

10.6 g salzsaurer *p*-Amino-phenäthylalkohol werden zwecks Hydrierung in 200 ccm Wasser, 10 g Eisessig, 10 ccm konz. Salzsäure gelöst, dann 10 ccm Gummi-Lösung (1 : 10), 20 ccm Pt-Kolloid (1 : 100) und schließlich 10 ccm Platinchlorid-Lösung (1 : 10) zugesetzt. Die Hydrierung wurde unter einem Überdruck von 1.5 Atm. bei 60° durchgeführt. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 10 Stdn. vollendet und betrug 4340 ccm, gegen 4107 ccm d. Th. Die Hydrierung verläuft ziemlich träge und muß immer wieder durch Zusatz frischer Mengen von Pt-Chlorid angeregt werden; so mußten noch 2 g Pt in Form von Pt-Chlorid zugesetzt werden, um die völlige Hydrierung durchzusetzen. Es bestätigt sich auch hier die Anschauung von Skita³⁶⁾ und Bredig, nach welcher die Aniline als Katalysatoren-Gifte zu bezeichnen sind, die sowohl Nickel- wie auch Edelmetall-Katalysatoren stark inaktivieren.

Die saure Hydrierungs-Flüssigkeit wurde in ganz analoger Weise, wie beim *p*-Amino-hexahydro-phenäthylchlorid beschrieben, aufgearbeitet, so

³⁶⁾ B. 52, 1521 [1919].

daß sich eine nähere Erläuterung hier erübrigt. Auch die Reinigung und Abtrennung gebildeter sekundärer Basen durch fraktioniertes Ausschütteln mit $n/5$ -Salzsäure bewährte sich hier. Der so erhaltene *p*-Amino-hexahydro-phenäthylalkohol stellt ein hellgelbes, sirupöses Öl von basischem Geruch dar, das in der Kältemischung zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, welche bei 77° zu schmelzen beginnt und bei 85° durchgeschmolzen ist. Trotz wiederholt vorgenommener Reinigung ließ sich das Schmelzpunkts-Intervall nicht einengen; es dürfte somit eine Mischung der beiden voraussehbaren *cis-trans*-Isomeren vorliegen. Der Amino-alkohol ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das Pikrat ist ölig, das Chlorhydrat zeigt keine Neigung zur Krystallisation, Phosphorwolframsäure erzeugt einen voluminösen, weißen Niederschlag.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schluß dem Vorstande des Chem.-techn. Laboratoriums in München, Hrn. Prof. Dr. H. Bucherer, auch an dieser Stelle für die Unterstützung, die er meiner Arbeit durch Bereitstellung der benötigten Chemikalien angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

25. Alexander Schönberg: Vergleich der Dissoziations-Tendenz polymerer Thio-ketone mit der Dissoziations-Tendenz entsprechender Verbindungen der Äthan-Reihe. (11. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 6. November 1928.)

Kürzlich haben A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel²⁾ eine Anzahl bisher unbekannter Thio-ketone dargestellt und ihre Polymerisations-Fähigkeit untersucht. Hierdurch ist es möglich geworden, sowohl eine Übersicht über die Beziehungen zwischen Konstitution und Polymerisations-Fähigkeit der Thio-ketone zu geben, als auch die Dissoziations-Fähigkeit polymerer Thio-ketone — es handelt sich um Verbindungen der Trithian-³⁾ und der Dimethylen-1,3-disulfid-Reihe³⁾ — mit der Dissoziations-Fähigkeit entsprechender Verbindungen der Äthan-Reihe zu vergleichen.

Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse.

Wir gehen bei unserer Untersuchung vom Triphenyl-methyl und vom Diphenyl-thioketon, $(C_6H_5)_2C:S$, aus und wollen feststellen, wie die Poly-

¹⁾ 10. Mitteilung: B. **61**, 2175 [1928].

²⁾ vergl. B. **61**, 1375 [1928].

³⁾ Trithian: $H_2C \begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad S \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \quad CH_2 \end{array}$

Dimethylen-1,3-disulfid: $H_2C \begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array} CH_2$