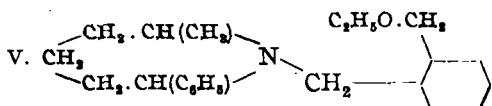


Chloroform-Lösung konnten im ganzen 5.6 g Bromid vom Schmp. 226–227° isoliert werden (30 % d. Th.). In dieser Substanz liegt das β-Bromid von Scholtz vor, dessen Schmp. von Scholtz zu 228° angegeben ist. Durch Behandeln mit Chlorsilber usw. wurde das Chloroplatinat gewonnen, es schmolz bei 257° (Scholtz: 259°).

In der Mutterlauge des β-Bromids konnte ein isomeres Bromid nicht aufgefunden werden; die Mutterlauge enthielt vielmehr nur noch so gut wie ausschließlich ätherlösliche Öle (10 g), aus denen durch Vakuum-Destillation 3.5 g Methyl-phenyl-piperidin abgetrennt werden konnten. Die Hauptmenge ging oberhalb 180° (15 mm) als zähe, gelbe Flüssigkeit über; sie begann nach einigen Tagen, schöne Krystalle abzuscheiden, die sich als halogen-frei erwiesen und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 72° schmolzen. Die Krystalle waren in verd. Salzsäure leicht, in Natronlauge unlöslich, sie sollen wahrscheinlich 1-Aethoxy-2-[2-methyl-6-phenyl-piperidino]-1,2-dimethyl-benzol (V) dar.



0.369 mg Sbst.: 11.115 mg CO<sub>2</sub>, 3.04 mg H<sub>2</sub>O. — 0.366 mg Sbst.: 0.147 ccm N (14°, 713 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>ON (323.4). Ber. C 81.68, H 9.04, N 4.33. Gef. C 82.18, H 9.22, N 4.48.

Das „α-Bromid“ von Scholtz wird erhalten, wenn man von dem in Aceton löslichen Chlorhydrat des 2-Methyl-6-phenyl-piperidins ausgeht. Wir haben uns nicht bemüht, dieses völlig rein zu erhalten, sondern eine bei 191–192° schmelzende Fraktion des Salzes zur Darstellung der Isobase verwendet. 4.3 g Isobase lieferten, genau nach obiger Vorschrift verarbeitet, 1.9 g Bromid, die schön aus Wasser krystallisierten und dann bei 224–225° schmolzen; Scholtz gibt 226° als Schmp. des α-Bromids an. Die Mischprobe des α- und β-Bromids zeigte eine geringe Depression (222 bis 223°, Scholtz: 215–220°); das α-Chloroplatinat schmolz bei 236° (Scholtz: 238°), und die Mischprobe mit dem β-Chloroplatinat schmolz bereits bei 234°. Es kann demnach kein Zweifel bestehen, daß wirklich das Scholtzsche α-Bromid vorlag.

## 87. A. Skita und F. Keil: Über die Reduktion von Nitro-styrolen zu ω-Phenyl-äthylaminen.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]  
(Eingegangen am 26. Januar 1932.)

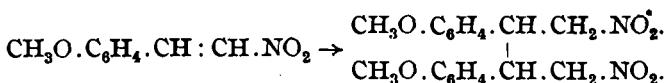
Die Reduktion von Oximen und Nitrilen führt oft nicht oder nur in geringen Ausbeuten zu primären Aminen<sup>1)</sup>, und auch die ungesättigten Nitroverbindungen, wie die Nitro-styrole lassen sich, wie bekannt, nicht glatt zu den entsprechenden primären Aminen reduzieren. P. Alexejew<sup>2)</sup> und B. Priebs<sup>3)</sup> konnten bei der Reduktion von Nitro-styrol zu keinem bestimmten Ergebnis gelangen. A. Sonn und A. Schellenberg<sup>4)</sup>, später

<sup>1)</sup> A. Skita u. F. Keil, Monatsh. Chem. 53/54 (Wegscheider-Festschrift), 753 [1929]. <sup>2)</sup> P. Alexejew, B. 6, 1208 [1873].

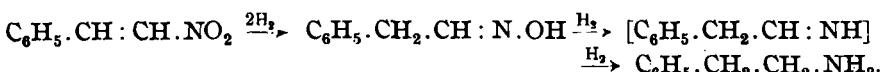
<sup>3)</sup> B. Priebs, A. 225, 321 [1885].

<sup>4)</sup> A. Sonn u. A. Schellenberg, B. 50, 1513 [1917].

E. P. Kohler und N. L. Drake<sup>5)</sup>, die die katalytische Hydrierung der verschiedensten Nitro-styrole eingehend untersuchten, erhielten bimolekulare Produkte, so z. B. aus dem  $\omega$ -Nitro-styrol das 2,3-Diphenyl-1,4-dinitro-butan, und auch wir konnten bei der Reduktion des *p*-Methoxy- $\omega$ -nitro-styrols in ammoniakalisch-wäßriger Suspension nur das 2,3-Di-*p*-methoxyphenyl-1,4-dinitro-butan vom Schmp. 207° isolieren<sup>6)</sup>:



L. Bouveault<sup>7)</sup> dagegen konnte bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam oder Zinkstaub und Eisessig die Oxime des Phenyl-acetaldehyds oder seiner Derivate erhalten. Darauf aufbauend, hat K. W. Rosenmund<sup>8)</sup> ein abgekürztes Reduktionsverfahren der Nitro-styrole beschrieben, welches in 2 Stufen, unter Anwendung von zwei verschiedenen Reduktionsmitteln, über die Oxime der entsprechenden Aldehyde verläuft, jedoch ist diese Oxim-Reduktion meist nur in geringen Ausbeuten durchführbar<sup>9)</sup>:



Auch hier ist es die Unbeständigkeit der bei der Reduktion entstehenden Iminoverbindung, welche die Bildung von primären Aminen zum größten Teil verhindert. Jedoch ist eine bessere und einheitliche Reduktionsmethode noch unbekannt, und E. Späth<sup>10)</sup> hat z. B. nach der Methode von Rosenmund das Trimethoxy-nitro-styrol in das Mezcalin (3,4,5-Trimethoxy- $\omega$ -phenyl-äthylamin) umgewandelt.

Da anzunehmen war, daß bei der gewöhnlichen katalytischen Hydrierung die Hydrolyse der intermediär gebildeten Iminoverbindung in wasser-haltigen Medien begünstigt wird, sollte versucht werden, eine besonders energische Hydrierung in wasser-freiem Medium mit kolloidem Platin-Katalysator durchzuführen, wobei allerdings das bei der Reduktion der Nitro- bzw. Oximgruppen entstehende Reaktionswasser unberücksichtigt bleibt. Bisher war nur ein wasser-freies kolloides Platin, und zwar in eisessigsaurer Lösung, hergestellt worden. Es diente zur Reduktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>11)</sup>, welche schon durch kleine Wasser-Mengen aus der Eisessig-Lösung ausgefällt werden; als Schutzkolloid wurde Gelatine oder ein Pektinstoff aus Orangen verwendet, die beide sowohl in Wasser als auch in Eisessig löslich sind. Da jedoch für leicht reduzierbare Stoffe ein neutrales Lösungsmittel dem sauren vorzuziehen ist, so kam es darauf an, für die Nitro-styrol-Reduktion ein wasser-freies Platinkolloid zu gewinnen, das in Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol oder Äther, Verwendung finden konnte. Zu diesem Zweck mußte an Stelle der üblichen Herstellung

<sup>5)</sup> E. P. Kohler u. N. L. Drake, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1281 [1923].

<sup>6)</sup> vergl. F. Keil, Dissertat. Hannover 1928.

<sup>7)</sup> L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 519; Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1145 [1900]. <sup>8)</sup> K. W. Rosenmund, B. **42**, 4780 [1909].

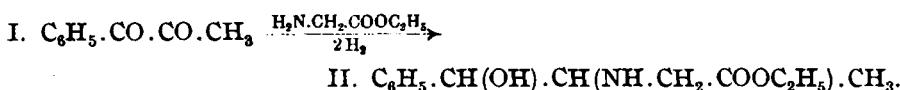
<sup>9)</sup> K. H. Slotta u. H. Heller, B. **63**, 3032 [1930].

<sup>10)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. **40**, 129 [1919].

<sup>11)</sup> A. Skita u. A. Schneck, B. **55**, 144 [1922].

des wäßrigen Platinkolloids durch Reduktion der wäßrigen Platinchlorwasserstoffsäure mit Hydrazin-hydrat und Soda, bei welchem das kolloide Platin auf Gelatine oder Gummi arabicum niedergeschlagen wurde<sup>12)</sup>), eine andere Herstellungsmethode treten. Es mußten Platinchlorwasserstoffsäure, ein Schutzkolloid, ein wasser-freies Reduktionsmittel und schließlich ein alkalisch wirkendes Mittel in einem solchen Lösungsmittel in Reaktion gebracht werden. Diese Aufgabe ist nun am besten derart durchzuführen, daß man als Schutzkolloid eine 4-proz. Kolloidumlösung verwendet; als Lösungsmittel diente äther-haltiger Alkohol, als Reduktionsmittel Hydrazin (aus Hydrazin-Hydrochlorid, Natrium und Alkohol) und Natriumäthylat. Wird hierbei Natrium in die alkohol. Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure eingetragen, so hat man es infolge der Wasserstoff-Entwicklung mit einem so starken Reduktionsmittel zu tun, daß man auf die Verwendung von Hydrazin verzichten kann. Als einfachste Methode, die in wenigen Minuten auszuführen ist, erwies sich folgende: Eine alkohol. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure oder von Palladiumchlorür wird nach Zusatz von Kollodium portionsweise mit Natrium-Draht versetzt, wobei sich die rote Lösung zunächst grau färbt und dann nach kurzem Schütteln mit Wasserstoff tiefschwarz wird.

Um zu prüfen, in welcher Weise der neue Katalysator in Fällen zu verwenden ist, in welchen bei Hydrierungen das Wasser in unerwünschter Weise teilnimmt, haben wir zunächst, analog der kürzlich beschriebenen Ephedrin-Synthese<sup>13)</sup>, das Acetyl-benzoyl (I) in Gegenwart von Glycinester mit dem alkohol. Platinkolloid reduziert, wobei in guter Ausbeute 1-Phenyl-2-N-glycinester-propanol-(1) (II) entstand, eine Reaktion, welche mit wäßrigem Platinkolloid darum undurchführbar ist, weil der Glycin-ester in Gegenwart von Wasser der Reaktion durch Piperazin-Bildung quantitativ entzogen wird:



Durch die Verhinderung der Hydrolyse der Iminoverbindung bei der Reduktion der Oxime und Nitrile hofften wir ferner, als basische Produkte ausschließlich primäre Amine fassen zu können. Die Reduktion des Aceto-, Propio-, Butyro- und Valeronitrils ergab tatsächlich unter Anwendung des alkohol. Platin-Kolloids an basischen Produkten lediglich die entsprechenden primären Amine. Ebenso Acet- und Önanthaldoxim das Äthyl- und Heptylamin als einzige basische Reaktionsprodukte. Da somit zu hoffen war, daß auch die Reduktion der  $\omega$ -Nitrostyrole zu  $\omega$ -Phenyl-äthylaminen in einer Operation durchzuführen ist, wurde zunächst die Reduktion des *p*-Methoxy- $\omega$ -nitro-styrols zum *O*-Methyläther des Tyramins auf diese Weise durchgeführt. In Analogie hierzu konnte das 3,4-Dimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol zum 3,4-Dimethoxy- $\omega$ -phenyl-äthylamin und schließlich das aus dem Aldehyd der Gallussäure erhältliche 3,4,5-Trimethoxy-nitro-styrol in befriedi-

<sup>12)</sup> A. Skita u. W. A. Meyer, B. 45, 3583 [1912].

<sup>13)</sup> A. Skita u. F. Keil, B. 62, 144 [1929].

genden Ausbeuten zum 3.4.5.-Trimethoxy- $\omega$ -phenyl-äthylamin (Mezkalin) in einer Operation durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit nach der Hydrierung mit alkohol-kolloid-löslichem Palladium oder Platin gestaltet sich besonders leicht. Ein Hinzufügen von wenig Wasser oder verd. Säure genügt, um den auf dem Kollodium niedergeschlagenen Katalysator vollständig zur Abscheidung zu bringen, so daß das Reaktionsprodukt, welches sich in der klaren, verdünnt-alkohol. Lösung befindet, leicht abgetrennt werden kann.

Der zur Hydrierung erforderliche Wasserstoff wird vor dem Einleiten durch eine Trockenapparatur geleitet, welche für mehrere Atm. Wasserstoff dicht ist, und in welcher er über Natronkalk, Calciumchlorid und Phosphorperoxyd getrocknet wird.

Die Hydrierung mit den alkohol-kolloid-löslichen Platinmetallen kann in den Fällen, in denen das wäßrige Platinkolloid versagt, meist erfolgreich angewendet werden und stellt somit eine Erweiterung des Anwendungsbereites der katalytischen Hydrierungen dar.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Herstellung wasser-freier Lösungen kolloider Platinmetalle.

I. Alkohol-kolloid-lösliches Platin: 1. Wäßrige Platinchlorwasserstoffsäure (1 g Platin) wird im Vakuum zur Trockne gedampft und in 40 ccm absol. Alkohol aufgelöst. Nach Zusatz von 80 ccm 4-proz. Kollodium-Lösung wird mit 30 ccm 1-proz. alkohol. Lösung von salzaurem Hydrazin vermischt und zum kurzen Sieden erhitzt. Die rubinrote Lösung wird nach dem Erkalten unter Umschütteln portionsweise mit Natrium-Draht (0.4 g) versetzt; sie trübt sich und nimmt allmählich eine schwarzbraune Färbung an. Vor der Verwendung zu einer Hydrierung wird diese Lösung etwa 15 Min. mit Wasserstoff geschüttelt. Man erhält so eine tiefschwarze, sehr beständige Platin-Lösung, welche unter Ausschluß von Feuchtigkeit sehr lange haltbar ist. — 2. Eine noch einfachere Herstellung besteht darin, daß man unter Fortlassen des Hydrazins nach Zusatz der Kollodium-Lösung zu der absolut-alkohol. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure unter Umschütteln Natrium einträgt und die Lösung 15 Min. mit Wasserstoff unter 3 Atm. schüttelt. — 3. Will man eine konz. Platin-Lösung darstellen, so impft man einige ccm des nach 1 oder 2 bereiteten kolloiden Platins in eine alkohol. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (1 g Pt), worauf beim Schütteln mit Wasserstoff bei 3 Atm. sich alles Platin auf dem Kolloid niederschlägt.

II. Alkohol-kolloid-lösliches Palladium: Eine Mischung von 4-proz. Kollodium-Lösung und einer absolut-alkohol. Palladiumchlorür-Lösung wird etwa 20 Min. bei 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt, wobei sich das Palladium-Kolloid auf dem Kollodium niederschlägt.

III. Alkohol-kolloid-lösliches Platin mit einem Kern von kolloidem Palladium: Wird eine absolut-alkoholische Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit einigen ccm der unter II. bereiteten Lösung von kolloidem Palladium geimpft und mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck geschüttelt, so erhält man ein wasser-freies Platin-Kolloid, das ebenfalls für die Hydrierungen gut verwendbar ist.

IV. Eisessig-kolloid-lösliches Platin und Palladium: Dampft man eine nach den Methoden 1—3 hergestellte alkohol. Platin- oder Pal-

ladium-Lösung im Vakuum zur Zähflüssigkeit ein, so kann man den Rückstand mit Eisessig aufnehmen, dem noch etwas Essigsäure-anhydrid zugesetzt ist.

### B. Anwendung von wasser-freien Lösungen kolloider Platinmetalle.

I. 2-N-[1-Phenyl-1-oxy-propyl]-glycin-äthylester aus Acetyl-benzoyl und Glykokoll: 100 ccm eines 1-proz. alkohol. Platin-Kolloids und 15 ccm Acetyl-benzoyl werden nach Zusatz von 15 g Glykokoll-ester-Hydrochlorid, gelöst in 40 ccm Alkohol, und einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Alkohol der Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck und Zimmer-Temperatur unterworfen. Nach Aufnahme von ca. 4 l Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Nun wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und das ausgefällte Platin zusammen mit dem Kollodium abfiltriert. Da in einem anderen Versuch festgestellt war, daß man nach Eindampfen des Filtrates im Vakuum den entstandenen Oxy-amino-säure-ester zum Teil verseift hatte, wurde in diesem Versuche nach dem Eindampfen des Filtrates im Vakuum nochmals in Alkohol aufgenommen und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure verestert. Nach nochmaligem Eindampfen wurde in Wasser gelöst und zunächst sauer ausgeäthert, um kleinere Mengen nicht-basischer Bestandteile zu entfernen. Darauf wurde vorsichtig mit Natronlauge alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein zähes, basisches Öl, das bei 12 mm uneinheitlich zwischen 170° und 185° überging. Destilliert man bei einem Vakuum von etwa 30 mm, so tritt Zersetzung ein. Aus dem hierbei übergegangenen Destillat, das in der Vorlage allmählich krystallin erstarnte, wurde durch Umkrystallisieren aus Ligroin *d, l*-Ephedrin vom Schmp. 85° erhalten. Die bei 12 mm überdestillierte Base wurde in Äther gelöst und durch Zusatz von alkohol. Salzsäure als Hydrochlorid gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmp. konstant bei 165—167°. Die Analyse bestätigte die Formel des Hydrochlorids vom 2-N-[1-Phenyl-1-oxy-propyl]-glycin-äthylester,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ .

4.597 mg Sbst.: 9.585 mg  $CO_2$ , 3.10 mg  $H_2O$ . — 3.071 mg Sbst.: 0.138 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{18}H_{20}O_3NCl$  (273.5). Ber. C 57.0, H 7.3, N 5.1. Gef. C 56.9, H 7.5, N 5.2.

### II. Amine aus Oximen und Nitrilen.

I. 1-Phenyl-2-N-äthylamino-propanol-(1) aus Acetyl-benzoyl in Gegenwart von Acetaldoxim und Acetonitril: 6 g Acetonitril werden nach Zusatz von 150 ccm einer 1-proz. absolut-alkohol. kolloiden Platin-Lösung der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Nach Aufnahme von 2 l Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Nun wurden 11 ccm Acetyl-benzoyl hinzugesetzt; die Hydrierung setzte von neuem ein und war nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stdn. nach Aufnahme von 4 l Wasserstoff beendet. Darauf wurden 7 g Acetaldoxim hinzugefügt, und wieder setzte die Hydrierung von neuem ein; es wurden weitere 3.4 l Wasserstoff aufgenommen. Nach erneutem Zusatz von 7 g Acetyl-benzoyl wurden dann noch 2 l Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Das basische Hydrierungsprodukt wurde mit Salzsäure

aufgekocht und das ausgefällte Platin abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nach mehrmaligem Ausäthern wurde alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde nach geringem Vorlauf ein basisches Öl erhalten, das bei 18 mm bei 143° siedete und langsam krystall erstarnte. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin zeigten die Krystalle den Schmp. des 1-Phenyl-2-N-äthylamino-propanols-(1). Schmp. 47 bis 48°.

Das Hydrochlorid schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 196°. In der Literatur<sup>14)</sup> ist der Schmelzpunkt des 1-Phenyl-2-N-äthylamino-propanol-(1)-Hydrochlorids mit 196—197° angegeben. Ein Misch-Schmp. beider Salze ergab keine Depression.

2. Propylamin aus Propionitril: 7.5 g Propionitril werden nach Zusatz einer alkohol. kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin, sowie nach Zusatz von 3 ccm mit Salzsäure gesättigten absoluten Alkohols der Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck und Zimmer-Temperatur unterworfen. Nach ca. 3 Stdn. sind 3.2 l Wasserstoff aufgenommen, und die Hydrierung kommt zum Stillstand. Nach Zusatz verd. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion wird das ausgefällte Platin-Kolloid-Gemisch abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach Einengen der alkohol. Lösung und Abfiltrieren von ungelösten anorganischen Salzen wird das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der feste Rückstand wird in einem kleinen Körbchen mit festem gepulverten Ätzkali gemischt. Es tritt Erwärmung ein, und es destillieren zunächst bei 50—53°, sodann von 53—56° 2 g Propylamin über. Das Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol, dem sehr wenig Äther zugesetzt ist, in Nadeln vom Schmp. 157—158°. (Literatur<sup>15)</sup>: 157—158°.)

3. n-Butylamin aus Butyronitril: 0.2 g Palladium in Form von Palladiumchlorür werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 20 ccm einer 4-proz. Kolloidium-Lösung mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der kolloiden Palladium-Lösung wird nun eine absolut-alkohol. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, enthaltend 1.5 g Platin, hinzugegeben und wiederum 10 Min. mit Wasserstoff geschüttelt. Es hat sich dann eine kolloide Platin-Palladium-Lösung gebildet. Nun wurden 10 g Butyronitril hinzugegeben und bei 3 Atm. und Zimmer-Temperatur hydriert. Nach Aufnahme von 4 l Wasserstoff kommt die Hydrierung zum Stillstand. Auch nach Zusatz von salzaurem absolutem Alkohol wird kein Wasserstoff mehr absorbiert. Die gesamte Hydrierflüssigkeit wird im Vakuum zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Wasser extrahiert. Die wäßrige Lösung wird erneut zur Trockne gedampft und der feste Rückstand mit Ätzkali destilliert. Es werden 3 g einer Base erhalten, die bei nochmaliger Destillation über Ätzkali von 75—77°, dem Siedepunkt des n-Butylamins, übergeht. Das äußerst leicht zerfließliche Hydrochlorid zeigt den in der Literatur<sup>16)</sup> angegebenen Schmp. 195°.

4. Isoamylamin aus Isovaleronitril: 15 g Isovaleronitril werden nach Zusatz einer wasser-freien 1-proz. kolloiden Platin-Lösung und 30 ccm

<sup>14)</sup> A. Skita u. F. Keil, B. 63, 45 [1930].

<sup>15)</sup> Curtius u. Göbel, Journ. prakt. Chem. [2] 37, 163 [1888].

<sup>16)</sup> E. Lindemann u. V. v. Zotta, A. 162, 4 [1872].

Alkohol, enthaltend 2 g gasförmige Salzsäure, sowie etwa 60 ccm Äther der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Statt der berechneten Menge von 8 l wurden 7.2 l Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken des Platin durch Zusatz von Salzsäure wurde das Filtrat vom Platin im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, das salzaure Salz vom Isoamylamin, ist sehr hygroskopisch und wurde deshalb über festem Ätzkali destilliert. Von 88—91° gingen etwa 8 g einer Base über, die, nochmals über Natriumdraht zweimal destilliert, den Sdp. des Isoamylamins von 97—98° zeigte.

0.1069 g Sbst.: 0.2710 g CO<sub>2</sub>, 0.1464 g H<sub>2</sub>O. — 0.0877 g Sbst.: 12.9 ccm N (24°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N (87). Ber. C 68.9, H 14.9, N 16.1. Gef. C 69.1, H 15.3, N 16.7.

5. *n*-Heptylamin aus Önanthaldoxim: 10 g Önanthaldoxim vom Schmp. 53—54°, gelöst in 40 ccm Alkohol, werden nach Zusatz einer absolut-alkohol. kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin und 1.6 g Kollodium als Schutzkolloid, bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck der Hydrierung unterworfen. Nach Aufnahme von etwa 2 l Wasserstoff flaute die Hydrierung erheblich ab. Sie wird jedoch nach Zusatz von 5 ccm einer gesättigten absolut-alkohol. Salzsäure-Lösung sofort wieder lebhaft und kommt nach Aufnahme der für 2 Mol. berechneten Menge Wasserstoff zum Stillstand. Das Platin, das zum größten Teil nicht ausgeflockt ist, wird auf einem gehärteten Filter abgesaugt. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft. Der weiße trockne Rückstand, der an der Luft unter Gelbfärbung zerfließt, wird in wenig Wasser aufgenommen und filtriert. Nach mehrfachem Ausäthern wird alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Nach Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Äthers wird das Amin destilliert und zeigt den in der Literatur<sup>17)</sup> angegebenen Sdp. 152—154°.

### III. $\omega$ -Phenyl-äthylamine aus $\omega$ -Nitro-styrolen.

I.  $\omega$ -*p*-Methoxyphenyl-äthylamin aus *p*-Methoxy-nitro-styrol: Zu der absolut-alkohol. kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin, werden 15 g *p*-Methoxy-nitro-styrol, gelöst in 50 ccm Alkohol, heiß hinzugefügt und bei 3 Atm. Überdruck und Zimmer-Temperatur der Hydrierung unterworfen. Die Hydrierung kam nach Aufnahme von 6 l Wasserstoff zum Stillstand. Nach Zusatz von 50 ccm verd. Salzsäure unter kräftigem Umrühren flockte das Platin zusammen mit dem Kollodium aus und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum verdampft. Neben größeren Mengen eines harzigen Öles wurden nach dem Alkalisch-machen etwa 2 g eines basischen Öles erhalten, das in Äther gelöst, nach Zusatz von absolut-alkohol. Salzsäure, ein Hydrochlorid lieferte, das nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 206—207° zeigte. Der in der Literatur<sup>18)</sup> angegebene Schmp. für das *p*-Methoxyphenyl-äthylamin-Chlorhydrat ist 207°.

4.988 mg Sbst.: 10.525 mg CO<sub>2</sub>, 3.42 mg H<sub>2</sub>O. — 3.144 mg Sbst.: 0.190 ccm N (22°, 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ONCl (187.5). Ber. C 57.7, H 7.5, N 7.5. Gef. C 57.6, H 7.7, N 7.0.

<sup>17)</sup> Menschutkin, Journ. Russ. physik.-chem. Ges. **29**, 456.

<sup>18)</sup> K. Rosenmund, B. **42**, 4782 [1909].

2.  $\omega$ -3.4-Dimethoxyphenyl-äthylamin aus 3.4-Dimethoxy-nitro-styrol: 5 g des Styrols werden nach Zusatz einer kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1.5 g Platin, 40 ccm 4-proz. Kollodium-Lösung und 110 ccm absol. Alkohol, sowie nach Zusatz von 30 ccm Eisessig der Hydrierung bei 3 Atm. Überdruck und Zimmer-Temperatur unterworfen. Nach ca. 2 Stdn. waren 2.4 l Wasserstoff aufgenommen, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Nach Zusatz von 20 ccm verd. Salzsäure wurde das ausgefällte Platin zusammen mit dem Kollodium abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und erschöpfend ausgeäthert. Darauf wurde die wäßrige Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Äthers mit Pottasche und Verdampfen hinterblieb ein zähes Öl, das bei 7 mm um 150° siedete. Geringe Mengen eines unscharf um 180° siedenden Öles färbten sich gleich nach der Destillation dunkel. Das aus der bei 150° siedenden Base hergestellte salzaure Salz zeigte den Schmp. 154°.

0.1123 g Sbst.: 0.2263 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.1015 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 747 mm).  
 $C_{10}H_{16}O_2NCl$  (217.5). Ber. C 55.3, H 7.3, N 6.5. Gef. C 55.0, H 7.5, N 6.5.

3.  $\omega$ -3.4.5-Trimethoxyphenyl-äthylamin (Mezcalin) aus 3.4.5-Trimethoxy-nitro-styrol<sup>19)</sup>: 8 g Trimethoxy-nitro-styrol werden nach Zusatz von 120 ccm einer wasser-freien kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin, 6 ccm absol. Alkohol, enthaltend 1 g gasförmige Salzsäure, sowie 100 ccm absol. Äther, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Nach 30 Min. waren 3.2 l Wasserstoff aufgenommen. Das Platin wurde nach Ausflocken mit verd. Salzsäure abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gedampft, in wenig Wasser aufgenommen und ausgeäthert; dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht. So wurden 2 g einer Base erhalten, die bei 18 mm von 186—188° siedete. Die N-Benzoylverbindung zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den in der Literatur<sup>20)</sup> angegebenen Schmp. 121°. Das Pikrat dieser Base, des Mezcalins, schmolz nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol von 219—220° (Literatur: 218°<sup>20)</sup>).

4.890 mg Sbst.: 9.350 mg CO<sub>2</sub>, 2.08 mg H<sub>2</sub>O. — 2.983 mg Sbst.: 0.334 ccm N (27°, 750 mm).

$C_{17}H_{20}O_{10}N_4$  (440). Ber. C 46.4, H 4.5, N 12.7. Gef. C 46.6, H 4.8, N 12.6.

<sup>19)</sup> Hrn. Dr. Blumann und der Vanillin-Fabrik G.m.b.H., Hamburg-Billbrook danken wir für die Überlassung größerer Mengen Veratrumaldehyd und Vanillin.

<sup>20)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. 40, 129 [1919].