

58. Adolf Müller: Vielgliedrige cyclische Verbindungen, VIII. Mitteil.¹⁾: Über das Cyclo-di-tridecamethylen-di-imin nebst Bemerkungen zur Darstellung des Hexamethylen-imins.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 17. Januar 1934.)

Durch die neuesten Mitteilungen von L. Ruzicka²⁾ und K. Ziegler³⁾ sehe ich mich veranlaßt, meine bisherigen Ergebnisse von Untersuchungen über die Einwirkung von *p*-Toluol-sulfamid auf 1.13-Dibrom-*n*-tridecan bei Gegenwart von Alkali schon jetzt zu veröffentlichen.

Wie gelegentlich analoger Versuche mit 1.6-Dibrom-*n*-hexan⁴⁾ bereits vor längerer Zeit erwähnt wurde, ergab jene Reaktion zwei krystallisierte Körper von den Schmp. 89.5° bzw. 163°. Der tiefer schmelzenden Verbindung, deren Schmp. sich durch weitere Reinigung auf 92° erhöhte, kommt die Konstitution eines *N, N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-1.13-diamino-*n*-tridecans, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, zu. Durch Verseifung mit Salzsäure wurde daraus das bisher noch nicht beschriebene 1.13-Diamino-*n*-tridecan, $\text{NH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{NH}_2$, erhalten und durch einige Derivate charakterisiert. Dieselbe Base konnte auch aus 1.13-Dibrom-*n*-tridecan und Phthalimid-kalium (nach Gabriel) dargestellt werden.

In dem bei 163° schmelzenden Körper liegt höchstwahrscheinlich das *N, N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-cyclo-di-tridecamethylen-di-imin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} [\text{CH}_2]_{13} \\ [\text{CH}_2]_{13} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, vor. Durch Verseifung wurde die freie Base, das 28-gliedrige Ringhomologe des Piperazins, $\text{NH} < \begin{smallmatrix} [\text{CH}_2]_{13} \\ [\text{CH}_2]_{13} \end{smallmatrix} > \text{NH}$, gewonnen, die sich in ihren Eigenschaften an das von L. Ruzicka beschriebene Cyclo-di-pentadecamethylen-di-imin²⁾ enge anschließt, für deren Konstitution aber außer der Bildungsweise (dem Siedepunkt und der Mol.-Gew.-Bestimmung), noch kein weiterer Beweis vorliegt⁵⁾, was übrigens auch hinsichtlich der Base von L. Ruzicka zutrifft.

Durch Behandlung des neben den obengenannten Toluol-sulfamid-Derivaten, in überwiegender Menge entstehenden, zähflüssigen Öles mit Salzsäure zwecks Abspaltung der Toluolsulfonyl-Reste und Übersättigen mit Alkali erhielt ich eine mit Wasserdampf flüchtige Base in geringer Menge, die wahrscheinlich das Tridecamethylen-imin, $[\text{CH}_2]_{13} > \text{NH}$, vorstellt. Die Arbeit wird fortgesetzt.

K. Ziegler³⁾ ist es gelungen, durch Anwendung des Prinzips der Umsetzung in sehr verdünnter Lösung meine Darstellung des Hexamethylen-imins⁶⁾ (aus 1.6-Dibrom-*n*-hexan und *p*-Toluol-sulfamid) bezüglich der Ausbeute zu verbessern. Es kann jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß

¹⁾ VII. Mitteil.: Monatsh. Chem. **61**, 219 [1932]; I. Mitteil. ebenda **48**, 727 [1927].

²⁾ L. Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **16**, 1323 [1933].

³⁾ K. Ziegler u. Ph. Orth, B. **66**, 1867 [1933].

⁴⁾ A. Müller u. A. Sauerwald, Monatsh. Chem. **48**, 523 [1927].

⁵⁾ Eine Ring-Verengerung erscheint immerhin nicht ganz ausgeschlossen; vergl. hierzu: A. Franke u. A. Kroupa, Über Ring-Verengerung bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen, Monatsh. Chem. **56**, 331 [1930].

⁶⁾ A. Müller u. A. Sauerwald, Monatsh. Chem. **48**, 727 [1927].

ich schon in einer mit P. Krauss ausgeführten⁷⁾, mehrere Monate vor der ersten Zieglerschen Mitteilung⁸⁾ erschienenen Arbeit: Über die Einwirkung von Alkali auf 6-Brom-*n*-hexylamin und 7-Brom-*n*-heptylamin die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für den intramolekularen Ringschluß durch die größere Entfernung der Moleküle in verdünnter Lösung betont und diesen Gesichtspunkt, wenn auch nicht in so konsequenter Durchführung wie K. Ziegler, mit Erfolg angewendet habe. Dort ist gezeigt worden, daß man in verdünnter Lösung eine verhältnismäßig viel bessere Ausbeute an Hexamethylen-imin erhält, als in sehr konzentrierter Lösung.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Erich Rölz und Michael Wiener.)

Die als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit dienende

Erucasäure

kann man sich auf folgende Weise leicht in größerer Menge verschaffen⁹⁾: 340 g KOH werden in einem Gemisch von 100 ccm Wasser und 800 ccm 95-proz. Alkohol warm gelöst und unter kräftigem Umschwenken 1½ kg Rüßöl innerhalb einiger Minuten eingetragen. Die homogene, klare Lösung kocht man 1 Stde. im Wasserbade am Rückflußkühler, destilliert den Alkohol, soweit als er leicht übergeht (etwa 400 ccm), ab und treibt den restlichen Alkohol mit Wasserdampf möglichst gut über. Die noch warme Mischung wird mit einer erkalteten Lösung von 170 ccm konz. H₂SO₄ in 680 ccm Wasser versetzt und das Durchleiten von Wasserdampf (unter weiterer Belassung des Kolbens im siedenden Wasserbade) noch einige Stunden zur völligen Zersetzung der Seife fortgesetzt. Dann trennt man die abgeschiedene Ölschicht noch heiß sorgfältig im Scheidetrichter, löst sie in dem 3-fachen Volum 95-proz. Alkohols und kühlt in einer Eis-Kochsalz-Mischung mehrere Stunden gut ab. Die Temperatur im Krystallbrei soll danach etwa -10° betragen. Hierauf bringt man diesen auf ein dichtgewebtes, starkes Leinentuch, bindet dasselbe zu einem Sack zusammen und preßt die Mutterlauge allmählich in einer Schrauben-Presse möglichst vollständig aus. Diese Operation kann nur bei großer Winterkälte oder in einem Kühlraum von einigen Graden unter Null mit gutem Erfolg ausgeführt werden. Man zerkleinert die Masse und trocknet an der Luft. Die so in sehr guter Ausbeute erhaltene Erucasäure ist fast farblos und schmilzt bei etwa 32°.

Brassylsäure-dimethylester¹⁰⁾.

Auf Grund der Erfahrungen von Fileti und Ponzio¹¹⁾ wurde folgendes Verfahren zur Darstellung dieses Esters ausgearbeitet: Je 10 g rohe Eruca-

⁷⁾ A. Müller u. P. Krauss, Monatsh. Chem. **61**, 219, 226 [1932].

⁸⁾ K. Ziegler u. Mitarbeiter, A. **504**, 94 [1933].

⁹⁾ Im wesentlichen nach Reimer u. Will, B. **19**, 3320 [1886].

¹⁰⁾ Die neueren, kurzen Literatur-Angaben über die Darstellung der Brassylsäure beziehen sich auf die Ozonisierung von Eruca- oder Brassidinsäure: P. Chuit u. I. Hausser, Helv. chim. Acta **12**, 851 [1929]; C. R. Noller u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1076 [1926].

¹¹⁾ M. Fileti u. G. Ponzio, Journ. prakt. Chem. [2] **48**, 323 [1893].

säure¹²⁾ werden in je 20 ccm rauchende Salpetersäure ($d = 1.48$) unter Wasser-Kühlung und Umschwenken in 3–4 Min. eingetragen und sogleich auf dem siedenden Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt ($1\frac{1}{2}$ –1 Min.). Dann wird sofort in viel Wasser gegossen. (Es ist nötig, die Oxydation in kleinen Anteilen auszuführen, um eine zu lange Einwirkung der überschüssigen konz. Säure zu vermeiden.) Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in etwa 10-proz. Natronlauge (aus 86 g NaOH für Produkt aus je 100 g Erucasäure), am besten in einem geräumigen emaillierten Eisentopf, gelöst, 100 g Zinkstaub unter ständigem Rühren und vorsichtigem Erwärmen auf dem Gasherd nach und nach hinzugefügt und dann noch 1 Stde. unter Ersatz des verdampfenden Wassers lebhaft gekocht. Man saugt die warme Lösung (evtl. nach Verdünnen) vom Zinkstaub ab, säuert das Filtrat (ohne Rücksicht auf eine etwaige Trübung) mit konz. HCl stark an, filtriert durch ein großes gewöhnliches Filter, wäscht einige Male mit Wasser und schmilzt die Masse aus Wasser in einer Porzellanschale um. Die erstarrte braune Kruste löst man nach gutem Abtrocknen mit Filtrierpapier in etwa dem 6-fachen Gewicht absol. Methylalkohols, dem man 5 % seines Gewichtes konz. H_2SO_4 zugesetzt hat, kocht 4 Stdn. unter Rückfluß, destilliert den Methylalkohol größtenteils ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und Äther auf, wäscht die ätherische Schicht mit verd. Sodalösung und mit Wasser, verjagt den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum. Man erhält aus je 100 g Erucasäure 1. Fraktion, Sdp.₁₀ 60–170°, etwa 15 g, enthält Pelargonsäure-methylester, 2. Fraktion, Sdp.₁₀ 170–235° (danach im Destillierkolben bedeutender Rückstand), enthält Brassylsäure-dimethylester. Diese wird nochmals destilliert: Sdp.₁₀ 170–210°, etwa 30 g, und ist dann für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Der rohe Ester wurde mit Natrium und absol. Alkohol zum Tridecan-1,13-diol reduziert, dieses aus Benzol umkrystallisiert (Schmp. 74°) und in das 1,13-Dibrom-*n*-tridecan übergeführt¹³⁾.

Cyclo-di-tridecamethylen-di-imin.

Zu einer am Rückflußkühler auf dem Wasserbade siedenden Lösung von 130 g *p*-Toluol-sulfamid (1 Mol) und 260 g 1,13-Dibrom-tridecan (1 Mol) in 1040 ccm 95-proz. Alkohol wurde eine Lösung von 85.3 g KOH (2 Mole) in 85 ccm Wasser und 853 ccm Alkohol in 5 gleichen Anteilen (jedesmal nach Verbrauch des Alkalis) hinzugefügt. Nach etwa 33-stdg. Kochen war alles Alkali umgesetzt. Man destillierte den Alkohol aus dem Wasserbade möglichst vollständig ab, nahm den Rückstand mit warmem Wasser und Benzol auf, wusch die Benzol-Schicht mit heißem Wasser, destillierte das Benzol ab, trocknete den Rückstand im Wasserstrahl-Vakuum im siedenden Wasserbade und erhielt so ein zähflüssiges, gelbliches Öl (280 g),

¹²⁾ Statt der Erucasäure könnte man vielleicht — was ich noch nicht versucht habe — das aus dem Rüböl freigemachte und gewaschene Fettsäure-Gemisch ähnlich wie im folgenden beschrieben oxydieren und aufarbeiten. Durch sorgfältige Fraktionierung im Vakuum dürfte man wohl Pelargonsäure-methylester, Azelainsäure- und Brassylsäure-dimethylester in genügend reinem Zustand erhalten und die Isolierung der Erucasäure auf diese Weise umgehen.

¹³⁾ Ph. Chuit, Helv. chim. Acta 9, 270 [1926].

das nach einigen Tagen teilweise krystallisierte. Durch tägliches Umrühren wurde der Krystallbrei allmählich dichter, bis nach etwa 2 Monaten die Krystallisation beendet schien.

Zur Gewinnung der krystallisierten Körper in reinem Zustand erwies sich folgendes Verfahren als geeignet: Man schüttelt den Brei mit dem gleichen Gewicht Amylalkohol auf der Maschine, wodurch das Öl in Lösung geht, wäscht den Niederschlag 2-mal durch Schütteln mit wenig Amylalkohol, saugt ab und trocknet im Vakuum über H_2SO_4 . Das fast farblose, kaum klebrige Pulver (25.7 g) — ein Gemenge von Toluolsulfonyl-Derivaten des Diamino-tridecans (überwiegend) und des Cyclo-di-tridecamethylen-di-imins — wird mit 154 ccm Methylalkohol bei 15–20° digeriert, dann auf siedendem Wasserbade möglichst rasch bis eben zum Aufwallen erhitzt, unter schwachem Druck filtriert (Filtrat F) und mit wenig warmem Methanol gewaschen. Nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol schmilzt der Körper (2.0 g, entspr. etwa 0.8 % d. Th.) bei 162–163°. Nach weiterem 6-maligem Umlösen aus Methyl- und Äthylalkohol bleibt der Schmp. bei 163° konstant. Löslich in heißem Eisessig.

4.376, 4.864, 4.815 mg Subst.: 10.910, 12.161, 12.014 mg CO_2 , 3.814, 4.081, 4.110 mg H_2O . — 6.047 mg Subst.: 0.225 ccm N (17°, 746 mm). — 6.256 mg Subst.: 4.157 mg $BaSO_4$.

$C_{40}H_{66}O_4N_2S_2$ (702.6). Ber. C 68.31, H 9.47, N 3.99, S 9.13.

Gef. „ 67.99, 68.19, 68.05, „ 9.75, 9.39, 9.55, „ 4.30, „ 9.13.

Mol.-Gew.-Bestimmungen: 1) In Phenol nach Eykman. 0.5991, 0.7037 g Subst.: $\Delta = 0.585^\circ, 0.699^\circ$. Mol.-Gew. gef. 666, 654. — 2) In Chloroform nach Schwarz¹⁴⁾ 0.00645 g Subst. in 0.2324 g $CHCl_3$, 0.0446 g Benzil (Vergleichs-Substanz) in 5.015 g $CHCl_3$ bei 25°. Mol.-Gew. gef. 654. — 3) In Pinen-dibromid nach Pirsch¹⁵⁾. 0.772, 0.760 mg Subst. in 10.95, 9.58 mg Pinen-dibromid: $\Delta = 8.6^\circ, 9.5^\circ$. Mol.-Gew. gef. 663, 674. — 4) Bestimmungen in Campher nach Rast führten meist zu bedeutend niedrigeren Werten zwischen den einfachen und doppelten Mol.-Gew. (14-Ring bzw. 28-Ring), wobei sich allerdings eine gewisse Unsicherheit wegen der an sich geringen Depression ergibt (vergl. weiter unten).

Zur Darstellung des freien Di-imins wurde der reine Körper mit konz. Salzsäure erhitzt (Bombenrohr, 155°, 5 Stdn.), mit Lauge übersättigt, die Base ausgeäthert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0.01} 183–185° (Luftbad-Temp.). Ausbeute fast quantitativ. Die sofort krystallinisch erstarrte, farblose Substanz wurde in der Vorlage abgeschmolzen. Bei sehr langsamem Erwärmen liegt ihr Schmp. bei etwa 52°. Schwer in Wasser (mit stark alkalischer Reaktion), leicht in warmem Äther löslich.

Das Hydrochlorid, das Chloraurat und das Pikrat zeigen gutes Krystallisationsvermögen und hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte.

Das *N,N'*-Benzoyl-Derivat wurde in benzolischer Lösung nach Schotten-Baumann in sehr guter Ausbeute gewonnen. Farblose Krystalle (aus 50-proz. Alkohol). Schmp. 95° (korr.).

3.250 mg Subst.: 9.500 mg CO_2 , 3.055 mg H_2O .

$C_{40}H_{62}O_2N_2$ (602.5). Ber. C 79.67, H 10.37.

Gef. „ 79.72, „ 10.52.

Mol.-Gew. in Pinen-dibromid nach Pirsch¹⁵⁾. 0.630, 0.812 mg Subst. in 5.710, 10.295 mg Pinen-dibromid: $\Delta = 14.9^\circ, 10.5^\circ$. Mol.-Gew. gef. 599, 608. — Dagegen wurde

¹⁴⁾ K. Schwarz, Monatsh. Chem. **53/54**, Wegscheider-Festschrift, 926 [1929].

¹⁵⁾ J. Pirsch, B. **65**, 862 [1932].

auch hier in Campher nach Rast ($\Delta = 5.2^{\circ}$) der viel zu niedere Wert 458 erhalten (vergl. oben). Dieses abweichende Verhalten mit Campher als Lösungsmittel steht in Parallele mit den Erfahrungen von F. Faltis und Mitarbeitern¹⁶⁾ beim Iso-chondodendrin; denn auch in diesem Falle handelt es sich um ein vielgliedriges Ringsystem (mit 2 Sauerstoffatomen), wobei der Campher dissoziierend zu wirken scheint, während mit Pinen-dibromid Werte erhalten werden, die auf das doppelte Mol.-Gew. hinweisen.

Das *N,N'*-Di-benzolsulfonyl-Derivat (unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in warmem Aceton) scheint dimorph zu sein. Aus Aceton-Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 122.2° (korr.) nach Sintern von etwa 111° an. Nach raschem Abkühlen Schmp. etwa 111° .

3.270 mg Sbst.: 8.110 mg CO_2 , 2.811 mg H_2O .

$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 67.59, H 9.26.

Gef. „ 67.64, „ 9.62.

1.13-Diamino-*n*-tridecan.

Das obige Filtrat F scheidet beim Abkühlen reichlich Krystalle aus, (trocken) 18.8 g, entspr. 4.7% d. Th.; Schmp. größtenteils $90-91^{\circ}$, ein geringer Rest schmilzt erst bei 114° . Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol Schmp. 92° (korr.).

4.914 mg Sbst.: 11.101 mg CO_2 , 3.614 mg H_2O . — 0.2548 g Sbst.: 12.42 ccm N (24° , 751 mm). — 0.1323 g Sbst.: 0.1195 g BaSO_4 .

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 62.01, H 8.10, N 5.36, S 12.28.

Gef. „ 61.61, „ 8.23, „ 5.54, „ 12.41.

Nach Verseifung der Di-*p*-toluolsulfonyl-Verbindung mit konz. Salzsäure (Bombenrohr, $160-170^{\circ}$, 6 Stdn.) wird etwas Toluol mit Wasserdampf entfernt und durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle das farblose *p*-toluol-sulfonsaure Diamin in guter Ausbeute gewonnen. Schmp. 198° (korr.).

0.1473 g Sbst.: 0.3135 g CO_2 , 0.1174 g H_2O . — 5.818 mg Sbst.: 0.265 ccm N (20° 741 mm). — 0.1125 g Sbst.: 0.0982 g BaSO_4 .

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 58.01, H 8.30, N 5.02, S 11.48.

Gef. „ 58.05, „ 8.92, „ 5.17, „ 11.99.

Das freie 1.13-Diamino-*n*-tridecan wird aus diesem Salz durch Zersetzung mit Kalilauge, Aufnehmen in Äther und Destillation im Vakuum fast quantitativ erhalten. Es erstarrt sofort in der Vorlage zu farb- und geruchlosen Krystallen. Sdp. $172-173^{\circ}$, Schmp. in evakuierter Capillare 51° (korr.). Zieht an der Luft CO_2 an, in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich.

Es wurden noch folgende Derivate des 1.13-Diamino-tridecans ohne Schwierigkeit dargestellt. Sie ergaben, auch wo nicht eigens angeführt, durchweg gut stimmende Analysen-Zahlen.

Chloraurat, $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Au}_2$. Gelbe Krystalle aus Wasser. Zers.-Pkt. nach vorausgehendem Sintern etwa 150° .

Chloroplatinat, $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Aus dem reinen Hydrochlorid und H_2PtCl_6 . Hellrotgelber, feinkrystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, wurde nicht umkrystallisiert. Zers.-Pkt. etwa 225° . Pt ber. 31.27, gef. 31.29.

Pikrat, $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{14}\text{N}_6$. Aus der freien Base und Pikrinsäure in Alkohol. Gelbe Krystalle aus Wasser. Schmp. $145-146^{\circ}$ (korr.).

¹⁶⁾ F. Faltis, S. Wrann u. E. Kühas, A. 497, 69, 78 [1932].

N,N'-Dibenzoyl-Derivat, $C_{27}H_{38}O_2N_2$. Nach Schotten-Baumann. Farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 124—125° (korr.).

n-Tridecan-1,13-bis-phenylthioharnstoff, $C_{27}H_{40}N_4S_2$. Aus der freien Base und Phenylsenföl in Alkohol. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 118—119° (korr.).

1,13-Diphtalimido-*n*-tridecan, $C_{26}H_{34}O_4N_2$. Aus dem Dibromid und Phthalimid-kalium (nach Gabriel, 190—200°, 2 Stdn.). Farblose Krystalle aus Eisessig und Alkohol. Schmp. 102—103° (korr.).

1,13-Diamino-*n*-tridecan-Di-hydrochlorid, $C_{13}H_{32}N_2Cl_2$. Aus vorigem mit konz. Salzsäure bei 200° (Bombenrohr, 2 Stdn.). Aus Alkohol-Aceton (Tierkohle) farblose, nicht hygroskopische Krystalle. Zers.-Pkt. 321—324°.

Durch Behandlung des letzteren mit *p*-Toluol-sulfochlorid und KOH wurde das *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyl-diamin erhalten, welches sich durch Schmelz- und Misch-Schmp. als identisch mit dem aus Dibromid und Toluol-sulfamid dargestellten Präparat erwies.

59. N. D. Zelinsky, Kurt Packendorff und L. Leder-Packendorff: Über die selektive katalytische Reduktion von Ketonen (II. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 2. Januar 1934.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben wir die auffallend leichte Reduzierbarkeit solcher Ketone, deren Carbonylgruppe sich in α -Stellung zu einem Benzolkern befindet. An einer weiteren Reihe von Beispielen konnten wir dieses Verhalten „ α -ständiger“ Carbonyle verfolgen. Es gelang uns nachzuweisen, daß die Reduktion über die Hydroxylgruppe hinweg zur Methylen- bzw. Methylgruppe fortschreitet. Somit ist es ohne besondere Schwierigkeiten möglich, nicht nur α -ständige Carbonylgruppen, sondern auch solche Carbinolgruppen zu reduzieren. Mandelsäure läßt sich durch katalytisch erregten Wasserstoff zu Phenyl-essigsäure reduzieren, ebenso liefert Mandelsäurenitril unter den von uns gewählten Bedingungen Benzylcyanid. Die Reduktion des letzteren ist schwer zu erreichen; trotz lebhaften Wasserstoff-Verbrauchs sind die Ausbeuten an Benzylamin mäßig. Diese Beobachtung steht in vollem Einklang mit den von E. Strack und Mitarbeitern²⁾ beschriebenen Tatsachen. Da uns das Benzylamin vorläufig nicht interessierte, so haben wir uns mit der zweiten Stufe des Reduktionsvorganges zunächst nicht weiter beschäftigt.

Die Möglichkeit, die Hydroxylgruppen in gewissen Carbinolen reduzieren zu können, erscheint uns von Bedeutung und eröffnet der analytischen und präparativen Chemie neue Wege.

Beschreibung der Versuche.

Als Katalysator verwendeten wir den in unserer ersten Mitteilung¹⁾ beschriebenen Platin-Katalysator, den wir durch Zusatz geringer Mengen Palladiumchlorid-Lösung aktivierten. Die Reduktion wurde in denselben Rührgefäßen ausgeführt, die wir für unsere ersten Versuche ver-

¹⁾ B. 66, 872 [1933].

²⁾ Strack u. Schwaneberg, B. 66, 710 [1933]; Strack u. Fanselow, Ztschr. physiol. Chem. 180, 153 [1929].