

Darstellung von *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1,3-diamino-propan (VI) durch hydrierende Spaltung von V: 9.3 g (0.033 Mol) 1,1'-Trimethylen-bis-benztriazol (V) werden mit 150 ccm *n*-Butanol in einen 500-ccm-Rundkolben gegeben. Zu dem kalten Gemisch gibt man 5 g Natrium und erhitzt so lange unter Rückfluß, bis das Natrium gelöst ist. Dabei entweichen durch den Kühler Ströme von Ammoniak. Man fügt nun so lange Natrium in kleinen Stücken hinzu, bis mit feuchtem Lackmuspapier am Kühlerende nur noch geringe Mengen Ammoniak nachweisbar sind. Die anfangs dunkel gefärbte Lösung hellt sich gegen Ende der Reaktion auf.

Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen und fügt zu der noch warmen Lösung durch den Kühler 150 ccm dest. Wasser. Nach dem vollständigen Erkalten wird die Butanol-Schicht abgetrennt und noch 2 mal mit je 100 ccm dest. Wasser ausgeschüttelt. Die Butanol-Schicht wird darauf mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Ein Überschuß an Schwefelsäure soll hierbei vermieden werden. Das ausgeschiedene schwerlösliche Sulfat wird abfiltriert und mit Methanol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Salz in Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlung vorsichtig mit verd. Ammoniak-Lösung versetzt. Man läßt die alkal. Lösung unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. stehen. Das abgeschiedene Amin wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Amin wird darauf in wenig heißem Benzol gelöst und unter Kohlezusatz filtriert. Zu der heißen benzolischen Lösung setzt man dann Ligroin bis zur beginnenden Trübung und bringt durch Erwärmen diese Trübung wieder in Lösung. Nach dem Erkalten kristallisiert das Amin VI in Nadeln aus. Durch allmähliche Zugabe von Ligroin und Stehenlassen im Eisschrank läßt sich diese Kristallisation noch weiter verlangsamen. Ausb. 4.3 g (50.5% d.Th.); Schmp. 79° (korrig.).

Darstellung von 1,8-Trimethylen-9,10-dimethyl-2,3,6,7-dibenz-naphth-piperazin (VII): Zu einer Lösung von 5.1 g (0.02 Mol) *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1,3-diamino-propan (VI) in 100 ccm Benzol gibt man unter Umschütteln 1.7 g (0.02 Mol) Diacetyl; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserabscheider auf dem Wasserbade so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das Benzol wird sodann bis auf 50 ccm abdestilliert. Zu der heißen Lösung gibt man dann Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Nach Zugabe von Tierkohle wird die Lösung noch warm (etwa 40°) durch ein Faltenfilter filtriert. Zu dem Filtrat setzt man wieder Ligroin bis zur beginnenden Trübung, bringt durch leichtes Erwärmen diese Trübung wieder zum Verschwinden und überläßt die Lösung zuerst bei Zimmertemperatur, dann im Eisschrank der Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Durch Ligroinzusatz zum Filtrat erhält man dann noch eine weitere Kristallisation. Das Rohprodukt von VII kann durch 2 maliges Umkristallisieren aus *n*-Butanol in die analysenreine Form gebracht werden. Ausb. 1.9 g (31.1% d.Th.); Schmp. 182° (korrig.).

$C_{19}H_{22}N_4$ (306.4). Ber. C 74.45 H 7.24 N 18.29 Gef. C 74.65 H 7.31 N 18.13

13. Gunther Lock und Vinzenz Rieger: Notiz über eine einfache Herstellungsweise von Diphenylacetonitril

[Aus dem Laboratorium der Arzneimittelfabrik Ebewe
in Unterach am Attersee, Oberösterreich]

(Eingegangen am 24. Juni 1952)

Durch Umsetzung des aus Diphenylmethan leicht erhältlichen Diphenylmethylbromides mit Zink- oder Kupfer(I)-cyanid kann man leicht auch in größeren Ansätzen Diphenylacetonitril herstellen.

Diphenylacetonitril, das in letzter Zeit zur Synthese von Heilmitteln Bedeutung erlangt hat¹), ist bisher meistens aus α -Brom-benzyleyanid, Benzol und Aluminiumchlorid²)

1) M. Bockmühl u. G. Ehrhardt, Liebigs Ann. Chem. 561, 52 [1948].

2) J. Hoch, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197, 770 [1933].

hergestellt worden. Andere Verfahren verwenden Diphenylessigsäure³⁾, Mandelsäurenitrit⁴⁾ und Diphenylmethylbromid⁵⁾ als Ausgangsprodukte.

Die Umsetzung von Diphenylmethylbromid mit Cyaniden ist bisher mit Quecksilbercyanid durch Erhitzen im Rohr auf 165° durchgeführt worden⁵⁾, wobei neben einem isomeren Produkt etwa 25% d.Th. an Diphenylacetonitril erhalten worden sind, das nur schwierig rein erhalten werden kann. G. Wittig⁶⁾ versuchte die Umsetzung von Chlor-diarylmethan mit Quecksilbercyanid in siedendem Acetonitril und erhielt ebenfalls ein Reaktionsprodukt, das nur unter großen Verlusten gereinigt werden konnte. Auch die Umsetzung von Diphenylmethylbromid mit Chloryan und Magnesium bei Gegenwart von Äther⁷⁾ gibt nur etwa 8% Diphenylacetonitril.

Wir haben versucht, ob nicht die Umsetzung von Diphenylmethylbromid mit anderen Cyaniden bessere Ergebnisse liefert, wobei das häufig verwendete Silbercyanid und das ebenfalls vorgeschlagene Nickelcyanid⁸⁾ aus wirtschaftlichen Gründen außer Betracht geblieben sind. Es sind Natriumcyanid, Zinkcyanid und Kupfer(I)-cyanid geprüft worden. Natriumcyanid bildet mit Diphenylmethylbromid bei 150–180° keine wesentlichen Mengen Diphenylacetonitril, Gegenwart von Kupferpulver hat keinen sichtbaren Einfluß. Hingegen brachten unsere Versuche mit dem bisher zu diesem Zweck nur vereinzelt verwendeten Zinkcyanid⁹⁾ und auch mit dem gebräuchlichen Kupfer(I)-cyanid^{9,10)} den gewünschten Erfolg. Die Ausbeuten an Diphenylacetonitril betragen etwa 70–75% d.Theorie.

Bei größeren Ansätzen müssen wegen der heftigen Einwirkung Diphenylmethylbromid und Kupfer(I)-cyanid anteilweise zur Umsetzung gebracht werden. Von der Anwendung von Verdünnungsmitteln ist abgesehen worden, da diese die Aufarbeitung größerer Ansätze unnötig komplizieren. An Stelle von Diphenylmethylbromid kann auch Diphenylmethylchlorid als Ausgangsprodukt verwendet werden. Zur raschen Herstellung größerer Mengen Diphenylacetonitril geht man zweckmäßig von dem durch Zutropfen von Brom zu Diphenylmethan auf dem kochenden Wasserbad erhältlichen Rohprodukt aus.

Auf ähnliche Weise kann auch Triphenylacetonitril aus Triphenyl-chlormethan erhalten werden.

Beschreibung der Versuche

Diphenylacetonitril¹¹⁾

a) Aus reinem Diphenylmethylbromid: 100 g Diphenylmethylbromid (Schmp. 45°) wurden mit 40 g Kupfer(I)-cyanid gemischt und in mehreren Teilen in einen, im Ölbad erhitzten Kolben bei etwa 120–150° eingetragen. Nach kurzem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt mehrmals mit heißem Benzol ausgezogen, das Lösungsmittel

³⁾ M. Freund u. P. Immerwahr, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2845 [1890]; K. Neure, Liebigs Ann. Chem. **250**, 141 [1889]; H. Rupe u. F. Gisiger, Helv. chim. Acta **8**, 338 [1925]; C. Hellermann u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **50**, 1716 [1928].

⁴⁾ H. A. Michael u. J. Jeanpretre, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1615 [1892]; Mallinkrodt, U.S.Pat. 2443246; J. Mills, U.S.Pat. 2447419.

⁵⁾ K. Friedel u. Balsohn, Bull. Soc. chim. France [2] **33**, 580; R. Anschütz u. E. Romig, Liebigs Ann. Chem. **233**, 349 [1886]; K. Neure, Liebigs Ann. Chem. **250**, 141 [1889]. ⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **518**, 26 [1934].

⁷⁾ V. Grignard u. K. Ono, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1589 [1927].

⁸⁾ T. Słobodzinski, J. prakt. Chem. [2] **143**, 115 [1935].

⁹⁾ Agfa, Dtsch. Reichs-Pat. 293094 (1914/1916) (Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **13**, 269).

¹⁰⁾ Farbwerke Meister Lucius u. Brüning, Dtsch. Reichs-Pat. 271790 (1913/1914) (Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 593). ¹¹⁾ Österr. Pat. 170871 (Okt. 1950).

abgedampft und der erstarre Rückstand aus verd. Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Bessere Ausbeuten wurden erhalten, wenn das Reaktionsprodukt im Säbelkolben i. Vak. destilliert wurde, wobei 60 g verfärbte Kristalle vom Schmp. 72° überdestillierten, die nach Waschen mit wenig Petroläther 56 g farblose Kristalle von Diphenylacetonitril vom Schmp. und Misch-Schmp.²⁾ 76° lieferten (72% d. Th.).

Auf gleiche Weise wurden aus 30 g Diphenylmethylbromid und 25 g Zinkeyanid (55-proz.) nach 2 stdg. Erhitzen im Ölbad auf 150° wie oben 15 g Diphenylacetonitril erhalten (64% d. Th.).

Analog wurden aus 25 g Diphenylmethylchlorid und 12 g Kupfer(I)-cyanid 18 g Diphenylacetonitril erhalten (75% d. Th.).

b) Aus rohem Diphenylmethylbromid: 2 kg Diphenylmethan wurden im kochenden Wasserbad im Verlaufe von mehreren Std. mit 2 kg (665 ccm) Brom versetzt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde durch Durchleiten von Luft von Bromwasserstoff befreit und erstarrten gelassen. Dieses Rohprodukt und 1.25 kg Kupfer(I)-cyanid wurden im Ölbad bei etwa 150° unter Röhren umgesetzt. Dann wurde auf etwa 90° erkalten gelassen, mit 2.5 l Benzol versetzt und ½ Stde. gerührt. Die noch warme Lösung wurde filtriert und der Rückstand mit Benzol gewaschen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde aus einem Claisen-Kolben mit 1 cm weitem, senkrecht angeordneten Kühlrohr i. Vak. destilliert: Sdp.₁₅ 170–180°. Die erhaltene gelbliche Kristallmasse wurde zerkleinert und mit Leichtbenzin gewaschen, bis sie farblos war und den Schmp. 76° zeigte. Die Ausbeute betrug 1200–1400 g (50–60% d. Th.).

Triphenylacetonitril

6.5 g Triphenylchloromethan wurden mit 2.5 g Kupfer(I)-cyanid unter Röhren im Ölbad erhitzt, wobei bei 120–140° eine heftige Umsetzung stattfand. Durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Benzol wurde ein Rohprodukt erhalten, das aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol 5.3 g farblose Kristalle von Triphenylacetonitril vom Schmp. 129° lieferte (84% d. Th.).¹²⁾

14. Kurt Heyns und Oscar-Felix Woysch: Reaktionen an der Carbonamid-Gruppe

[Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg]
(Eingegangen am 24. Juni 1952)

Es werden die Umsetzungen von ε-Caprolactam, 2,5-Diketo-piperazin, N-Methyl-acetamid und Glycylglycin mit Salpetriger Säure und Reaktionen der erhaltenen Nitroso-Verbindungen untersucht. Gegenüber Diazomethan verhielt sich die -CO-NH-Gruppe bisher widerstandsfähig.

Unsere Kenntnisse über das chemische Verhalten der Carbonamid-Gruppierung und seine Beeinflußbarkeit durch benachbarte Gruppen sind, abgesehen von der hydrolytischen Spaltung, verhältnismäßig gering, gemessen an der Bedeutung, welche die -CO-NH-Verknüpfung für die Proteinchemie besitzt. Wir haben das Studium des Verhaltens und der Reaktionsfähigkeit dieser Atom-Gruppierung zunächst an einfachen Modellverbindungen aufgenommen, mit dem Ziel, die hierbei gewonnenen Erfahrungen auf die Chemie

¹²⁾ Nach E. u. O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 194, 261 [1878] Schmp. 127.5°, nach neueren Angaben Schmp. 129° (C. 1931 I, 929, 1933 II, 3694).