

einigen Tropfen verd. Salzsäure gelöst. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit Natriumacetat auf  $p_H$  4.5 gebracht. Dann wurden 2.1 ccm Formaldehydlösung (40-proz.) hinzugegeben. Nach 10tägigem Aufbewahren bei Zimmertemp. wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 3.4 g; Schmp. 245°.

$C_{22}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl$  (400.9) Ber. N 7.0 Gef. N 6.7

Die freie Base erhielt man durch Lösen des Salzes in Wasser und Ausfällen der Base mit 10-proz. Ammoniak. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 157°.

$C_{22}H_{24}O_3N_2$  (364.4) Ber. N 7.69 Gef. N 7.88

## 279. Hans Plieninger und Gerhard Werst: Zur Darstellung von Aldehyd-Derivaten aus Nitrilen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 21. September 1955)

Durch katalytische Hydrierung von Nitrilen in Gegenwart von Semicarbazid wird eine Reihe von Aldehyd-semicarbazonen dargestellt. Die Möglichkeiten zur Spaltung werden untersucht. Die Hydrierung der Nitrile in Gegenwart von Dianilinoäthan läßt Tetrahydroimidazol-Derivate entstehen, die besonders leicht gespalten werden können. Der empfindliche Indolyl-(3)-acetaldehyd konnte so auf einfache Weise gewonnen werden.

Die gute Zugänglichkeit von Nitrilen und deren leichte Reduzierbarkeit über das Aldimin zum Amin hat schon öfter zu Versuchen Veranlassung gegeben, die Aldiminstufe abzufangen und durch deren Hydrolyse Aldehyde zu gewinnen.

H. Brunner und A. Rapin<sup>1)</sup> sowie C. Paal und J. Gerum<sup>2)</sup> fanden bei der katalytischen Hydrierung von Nitrilen nebeneinander Aldehyd, primäres und sekundäres Amin. H. Rupe<sup>3)</sup> zeigte, daß bei aromatischen Nitrilen oft Aldehyde in Ausbeuten bis zu 50% zu fassen sind, bei aliphatischen Nitrilen jedoch keine brauchbaren Mengen gebildet werden. Auf die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid<sup>4)</sup> und Lithiumaluminiumhydrid<sup>5)</sup>, die in manchen Fällen Aldehyde liefert, soll nicht näher eingegangen werden.

Wir haben die Untersuchung der Gewinnung von Aldehyden aus Nitrilen aufgegriffen, insbesondere um empfindliche Aldehyde der Indolreihe darzustellen, die wir für Alkaloidsynthesen benötigen.

Zuerst untersuchten wir die Möglichkeit der direkten Gewinnung von Aldiminen oder Aldehyden bei der partiellen Hydrierung von Nitrilen. Bei einfachen aliphatischen Nitrilen, wie dem Butyronitril, wird das erste Mol. Wasserstoff bedeutend schneller aufgenommen als das zweite. In Übereinstimmung damit ließ sich hier nach Aufnahme eines Mol. Wasserstoff bei Gegenwart von Raney-Nickel in verd. Essigsäure Butyraldehyd in 30-proz. Ausbeute aus dem Reaktionsprodukt destillieren. Beim Benzylcyanid dagegen erhielten wir nur Gemische von prim. und sek. Amin neben Ausgangsnitril.

<sup>1)</sup> Schweiz. Wschr. Chem. Pharmaz. Lausanne **46**, 455 [1908].

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1553 [1909].

<sup>3)</sup> H. Rupe u. E. Hodel, Helv. chim. Acta **6**, 865 [1923].

<sup>4)</sup> H. Stephen, J. chem. Soc. [London] **127**, 1874 [1925].

<sup>5)</sup> L. I. Smith u. E. R. Rogier, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4047 [1951].

Auch die Verwendung von Zusätzen, wie Essigsäure, Dimethylsulfat oder Phthalsäure-anhydrid, zur Hydrolyse des Aldimins oder zum Abfangen des Ammoniaks, brachte keine brauchbaren Ergebnisse. Daraufhin wurden einige Carbonylreagenzien bei der Hydrierung der Nitrile zugesetzt, in der Absicht, die Aldehyde, die bekanntlich mit den Aldaminen im Gleichgewicht stehen, aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Rupe<sup>3)</sup> hatte bereits Phenylhydrazin bei aromatischen Nitrilen zugefügt und Phenylhydrazone in etwa 60-proz. Ausbeute erhalten.

Bei den von uns untersuchten aliphatischen und arylaliphatischen Nitrilen ergaben Zusätze von Phenylhydrazin, Toluolsulphydrazid, Benzhydrazid, Hydroxylamin und Hydrogensulfit keine brauchbaren Ergebnisse, dagegen führt die Hydrierung in Gegenwart von Semicarbazid direkt zu den krist. Semicarbazonen, wie aus der Tafel 1 hervorgeht.

Tafel 1. Semicarbazone

Semicarbazon von	Schmp.	Schmp. nach Lit.	Ausbeute*) in % d. Th.
Phenylacetaldehyd .....	154°	156°	70
4-Methoxy-phenylacetaldehyd .....	171–173°	174°	60
3,4-Dimethoxy-phenylacetaldehyd .....	160–161°	162°	41
<i>o</i> -Phenylen-diacetaldehyd .....	205–207°	neu	20
<i>o</i> -Cyanmethyl-phenylacetaldehyd .....	151°	neu	40
Benzaldehyd .....	220–222°	222–223°	58
Indolyl-(3)-acetaldehyd .....	179–181°	142–155°	75
[2-Methyl-indolyl-(3)]-acetaldehyd .....	197–199°	neu	40
Acetaldehyd .....	173°	173°	25
Anilino-acetaldehyd .....	163–165°	neu	55
$\beta$ -Cyan-propionaldehyd .....	162–163°	neu	60
Succindialdehyd .....	188°	188°	2
Adipindialdehyd .....	202–204°	206°	40
$\Delta^1$ -Cyclohexenyl-acetaldehyd .....	182–183°	183–184°	60
Ölsäure-aldehyd .....	85–87°	87–89°	27

\*) Die Ausbeute läßt sich durch Variation der Versuchsbedingungen in vielen Fällen sicherlich noch steigern.

Alle Nitrile wurden mit Raney-Nickel als Katalysator bei 20–25° hydriert. Raney-Kobalt gibt schlechtere Ausbeuten. Palladium ist noch nicht genügend untersucht. Die Reaktion verläuft unter Druck rasch, liefert aber auch bei Atmosphärendruck gute Ausbeuten. Als Lösungsmittel wird je nach dem eingesetzten Nitril wäßriger Alkohol oder Wasser verwendet; meist fallen die Semicarbazone kristallin aus und müssen vom Katalysator getrennt werden. In den stets blau gefärbten Mutterlaugen ist häufig noch etwas Ausgangsnitril vorhanden neben geringen Anteilen an Amin. Es empfiehlt sich die Hydrierung nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff abzubreaken, da bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs eine, allerdings langsamere Weiterhydrierung der Semicarbazone stattfindet.

Nach diesem Verfahren wurden eine ganze Reihe von Aldehyd-semicarbazonen erhalten, die bisher schwierig darzustellen oder noch nicht bekannt waren. Besonders günstige Ergebnisse lieferten die Abkömmlinge des Benzyl-

cyanids, wobei die für Alkaloidsynthesen wichtigen Phenylacetaldehyd-Abkömmlinge entstehen. Dinitrile führen in der Hauptsache zu Semicarbazonen von Halbaldehyd-nitrilen neben wenig Dialdehyd-disemicarbazonen.

$\Delta^1$ -Cyclohexenyl-acetonitril und Ölsäurenitril konnten unter Erhaltung der C=C-Doppelbindung in die entsprechenden Aldehyd-semicarbazone verwandelt werden. Erst bei höherer Temperatur tritt Hydrierung zum gesättigten Semicarbazon ein.

Der Grund, warum es gelingt, auch bei solchen Nitrilen die Semicarbazone bei der Hydrierung zu fassen, bei denen man die Reaktion in der Aldiminstufe nicht festhalten kann, ist wohl einfach der, daß die Semicarbazone auskristallisieren und dadurch weiterer Reaktion entzogen werden. So erklärt sich auch die bessere Ausbeute, wenn man in konzentrierter Lösung arbeitet.

Die Spaltung der Semicarbazone bereitet bei empfindlichen Aldehyden Schwierigkeiten. In der Gruppe der Phenylacetaldehyd-Derivate bewährte sich die Spaltung mit Formaldehydlösung<sup>6)</sup>. Succindialdehyd wird aus seinem Semicarbazon mit Nitrit in Freiheit gesetzt<sup>7)</sup>. Aus dem Semicarbazon des Indolyl-(3)-acetaldehyds gelang es bisher nicht, den Aldehyd zugewinnen. Bei dem Versuch der Spaltung mit Formaldehydlösung wurde eine Verbindung vom Schmp. 190–193° erhalten, die weiterer Aufklärung bedarf.

Indolyl-(3)-acetaldehyd, der als Wuchsstoff diskutiert wurde<sup>8)</sup>, ist von J. B. Brown, H. B. Henbest und E. R. H. Jones<sup>9)</sup> auf kompliziertem Wege dargestellt worden und wird als ein unbeständiges Öl beschrieben. Das Semicarbazon soll in langen Nadeln vom Schmp. 142–155° kristallisieren<sup>9)</sup>. Das nach unserer Methode in größerer Menge dargestellte Semicarbazon, das gute Analysenwerte liefert, schmilzt bei 179–181° und kristallisiert aus wäßrigem Methanol in farblosen Blättchen (Ausb. 75 %).

Auf Anregung von J. Thesing setzten wir das von H.-W. Wanzlick und W. Löchel<sup>10)</sup> als allgemeines Aldehydreagens erkannte Dianilinoäthan bei der Hydrierung der Nitrile zu. Es wurden tatsächlich die erwarteten Tetrahydroimidazol-Derivate, wenn auch in geringerer Ausbeute als die Semicarbazone, erhalten. Die Tafel 2 zeigt die bisher dargestellten Verbindungen.

Tafel 2. Tetrahydroimidazol-Derivate\*)

Tetrahydroimidazol-Derivat von	Schmp.	Schmp. nach Lit.	Ausbeute in % d. Th.
n-Butyraldehyd .....	83°	83°	40
Benzaldehyd .....	136–137°	137°	25
Phenylacetaldehyd .....	86–87°	87,5°	30
Indolyl-(3)-acetaldehyd .....	190°	neu	30

\*) A n m. b. d. Korr.: Versuche meines Mitarbeiters B. Kiefer beim 3,5-Dimethoxy-benzyleyanid ergaben, daß die drucklose Hydrierung mit wasserhaltigem Raney-Nickel bei Gegenwart von Dianilinoäthan nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff eine 60-proz. Ausbeute des Tetrahydroimidazol-Derivats lieferte.

<sup>6)</sup> L. Ruzicka, H. Schinz u. P.-B. Susz, *Helv. chim. Acta* **27**, 1561 [1944].

<sup>7)</sup> St. Goldschmidt, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **65**, 796 [1946].

<sup>8)</sup> P. Larson, *J. Bot.* **36**, 32 [1949].

<sup>9)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 3172.

<sup>10)</sup> *Chem. Ber.* **86**, 1463 [1953].

Durch Spaltung mit 19-proz. Salzsäure bei 20° konnten wir den Indolyl-(3)-acetaldehyd aus seinem Tetrahydroimidazol-Derivat auf einfache Weise darstellen. In viel Äther gelöst, hält der Aldehyd die Säurebehandlung aus, während das durch Spaltung gebildete Dianilinoäthan-hydrochlorid ausfällt. Auch der von uns dargestellte Aldehyd ist nicht kristallisiert und erwies sich als äußerst unbeständig. Schon nach zwei Stunden läßt sich nur noch ein unreines Semicarbazon gewinnen. Der Aldehyd gibt Angeli-Rimini- und Ehrlichsche Reaktion. Beim Kochen der benzolischen Lösung polymerisiert er sofort, ebenso beim Behandeln mit Alkali.

Führt man die Behandlung des Skatylimidazol-Derivats längere Zeit mit 2*n* HCl durch, so erhält man nicht den Aldehyd, sondern in guter Ausbeute eine krist. Verbindung vom Schmp. 345°, deren Aufklärung im Gange ist.

Die Methode der Gewinnung von Aldehyden aus Nitrilen durch katalytische Hydrierung bei Gegenwart von Semicarbazid oder Dianilinoäthan wird sicherlich auch in anderen Fällen anwendbar sein.

Der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

Für die Beschaffung von Geräten sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

**Phenylacetaldehyd-semicarbazon:** Eine Mischung von 11.7 g Benzylcyanid, 8.2 g Natriumacetat, 11.2 g Semicarbazid-hydrochlorid in 100 ccm 50-proz. Alkohol oder Methanol wird bei Gegenwart von 5 g Raney-Nickel bis zur Aufnahme von etwa 1 Mol. Wasserstoff bei 25° hydriert. Die Reaktion ist drucklos in etwa 3–4 Stdn. und bei 60 at in 50 Min. beendet. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt, um bereits kristallisiertes Semicarbazon zu lösen, der Raney-Nickel-Niederschlag mehrmals mit Methanol ausgekocht und die gesammelten Lösungen filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 100 ccm eingedampft. Beim Abkühlen kristallisieren 10 g Semicarbazon vom Schmp. 148–150° aus. Durch Zusatz von Wasser zum Filtrat werden noch weitere 500 mg Substanz gewonnen. Durch Extraktion der Mutterlauge kann man 1.2 g Benzylcyanid zurückgewinnen.

**4-Methoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazon:** Unter den gleichen Bedingungen wie im vorigen Versuch, werden aus 10 g 4-Methoxy-benzylcyanid 8.6 g des Semicarbazons gewonnen. Schmp. 171–173°.

**3,4-Dimethoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazon:** Aus 9.3 g 3,4-Dimethoxy-benzylcyanid erhält man 5.25 g des Semicarbazons vom Schmp. 160–161°.

**o-Phenylen-diacetaldehyd-semicarbazon:** Hydriert man 15.6 g o-Phenylen-diacetonitril, wie in den letzten Versuchen beschrieben, so bleibt das Semicarbazon des Phenylendiacetaldehyds vollständig im Raney-Nickel-Niederschlag. Durch mehrfaches Auskochen mit einem Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisch läßt es sich abtrennen. Ausb. 2 g. Schmp. 205–207°. Die Verbindung ist im Debye-Scherrer-Diagramm identisch mit einem aus 1,4-Dihydronaphthalin durch Ozonisierung erhaltenen Produkt<sup>11)</sup>.

**o-Cyanmethyl-phenylacetaldehyd-semicarbazon:** Beim Eindampfen der Mutterlaugen des letzten Versuchs erhält man eine Lösung, aus der beim Abkühlen eine Verbindung auskristallisiert, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Methanol einen Schmp. von 151° aufweist. Ausb. 6.5 g.

$C_{11}H_{12}ON_4$  (216.1) Ber. C 61.11 H 5.55 N 25.93 Gef. C 61.11 H 5.59 N 25.93

<sup>11)</sup> H. Plüeninger u. K. Suhr, Chem. Ber. 89, [1956], im Druck.

Benzaldehyd-semicarbazon: Aus 10.3 g Benzonitril dargestellt; Ausb. 9.5 g, Schmp. 220–222°.

Indolyl-(3)-acetaldehyd-semicarbazon: Aus 9 g Indolyl-(3)-acetonitril gewinnt man nach der üblichen Hydrierung 9.5 g an Semicarbazon. Schmp. 179–181° (aus Alkohol-Wasser).

$C_{11}H_{12}ON_4$  (216.1) Ber. C 61.11 H 5.55 N 25.93 Gef. C 60.70 H 5.50 N 25.86

[2-Methyl-indolyl-(3)]-acetaldehyd-semicarbazon: Aus 3 g des Nitrils werden 2 g des Semicarbazons vom Schmp. 197–199° gewonnen.

$C_{12}H_{14}ON_4$  (230.2) Ber. C 62.60 H 6.13 N 24.30 Gef. C 62.57 H 6.19 N 24.22

Acetaldehyd-semicarbazon: Aus 5 g Acetonitril werden nach der üblichen Hydrierung in wäßr. Lösung 3.5 g des Semicarbazons vom Schmp. 173–174° gewonnen.

Anilinoacetaldehyd-semicarbazon: Aus 26.5 g Anilinoacetonitril werden nach der Hydrierung 15 g eines bräunlichen Kristallisats erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol bei 163–165° schmilzt. Ausb. 10.6 g.

$C_9H_{12}ON_4$  (192.2) Ber. C 56.25 H 6.30 N 29.18 Gef. C 56.25 H 5.96 N 29.06

$\beta$ -Cyanpropionaldehyd-semicarbazon und Succindialdehyd-disemicarbazon: 8 g Bernsteinsäuredinitril werden mit 22 g Semicarbazid-hydrochlorid, 16.4 g Natriumacetat in 60 ccm Wasser und 40 ccm Methanol bei Gegenwart von 5 g Raney-Nickel bei 50° hydriert. Filtriert man den Nickel-Niederschlag heiß ab, so kristallisieren aus dem Filtrat 10.4 g einer Verbindung aus, die nach dem Umkristallisieren bei 163° schmilzt.

$C_8H_8ON_4$  (140.1) Ber. C 42.85 H 5.71 N 40.00 Gef. C 43.63 H 5.79 N 41.80

Im Niederschlag bleibt das Disemicarbazon, das durch Auskochen mit Alkohol-Wasser eluiert wird. Ausb. 500 mg, Schmp. 188°.

Adipindialdehyd-disemicarbazon: Aus 10.8 des Dinitrils werden 7 g des Disemicarbazons gewonnen. Schmp. 203–204°.

$\Delta^1$ -Cyclohexenyl-acetaldehyd-semicarbazon: Aus 12.1 g des  $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-acetonitrils gewinnt man bei der Hydrierung bei 17° 10.7 g Semicarbazon vom Schmp. 181–183°.

$C_9H_{10}ON_3$  (181.1) Ber. C 59.62 H 8.34 N 23.20 Gef. C 59.56 H 8.15 N 23.19

Ölsäurealdehyd-semicarbazon: 13.2 g Ölsäurenitril werden wie üblich hydriert und die Lösung heiß filtriert. Das beim Abkühlen ausfallende Semicarbazon wird abgesaugt und durch Waschen mit eiskaltem Methanol vom Ausgangsnitril befreit. Das Semicarbazon wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 85–87°. Ausb. 2.4 g. Aus den Mutterlaugen können 6 g Ausgangsnitril zurückgewonnen werden.

Spaltung der Semicarbazone der Phenylacetaldehyd-Reihe: 1.7 g Phenylacetaldehyd-semicarbazon werden in 20 ccm 40-proz. Formaldehydlösung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Die Lösung wird in der Kälte dreimal mit Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Phenylacetaldehyd bleibt als Öl zurück. Ausb. 60–70% d. Theorie.

Die Ausbeutebestimmung geschieht durch Fällen des Aldehyds als Oxim oder Semicarbazon.

Die Freilegung des 4-Methoxy-phenylacetaldehyds aus seinem Semicarbazon geschieht auf gleiche Weise.

1,3-Diphenyl-2-skatyl-tetrahydroimidazol (als Beispiel für alle dargestellten Tetrahydroimidazol-Derivate): Die Mischung von 22.5 g Indolyl-(3)-acetonitril, 40 g Dianilinoäthan, 240 ccm Methanol und 10 ccm Eisessig wird bei Gegenwart von 22 g Raney-Nickel bei 40° und 110 at Wasserstoff hydriert. Nach der Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff wird der Autoklaveninhalt filtriert und der Nickel-Rückstand mehrmals mit Methanol-Benzol ausgekocht. Aus dem gekühlten Filtrat kristallisieren 9 g des Imidazol-Derivats aus. Durch Extraktion der mit Wasser verdünnten Lösung kann man weitere 6 g der Verbindung isolieren. Schmp. (nach dem Umkristallisieren aus Alkohol) 190°.

$C_{24}H_{23}N_3$  (353.2) Ber. C 81.54 H 6.56 N 11.94 Gef. C 81.25 H 6.86 N 11.50

Spaltung zum Indolyl-(3)-acetaldehyd: 1 g des Imidazolderivats wird in 350 ccm Äther gelöst und mit 10 ccm 19-proz. Salzsäure 2 Min. geschüttelt. Das sofort ausfallende Dianilinoäthan-dihydrochlorid wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die äther. Lösung wird mit Wasser salzsäurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird i. Vak. eingedampft, wobei ein farbloses Öl zurückbleibt. Um manchmal beigemengtes Ausgangsmaterial zu entfernen, löst man das Öl in reinem Methanol und filtriert von auskrist. Tetrahydroimidazol-Abkömmling ab.

Für die Analyse werden die letzten Spuren an Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt.

$C_{10}H_9ON$  (159.2) Ber. C 75.50 H 5.66 N 8.88 Gef. C 75.62 H 5.92 N 8.95

Eine Probe des Öls gibt mit Semicarbazid das Indolyl-(3)-acetaldehyd-semicarbazon.

1.3-Diphenyl-2-propyl-tetrahydroimidazol: Aus 3.5 g Butyronitril erhält man unter den für das Skatylderivat beschriebenen Bedingungen, allerdings bei einer Hydrierungstemp. von 20°, 5.5 g an 1.3-Diphenyl-2-propyl-tetrahydroimidazol vom Schmp. 80–81° (aus Methanol).

1.2.3-Triphenyl-tetrahydroimidazol: Aus 10.3 g Benzonitril erhält man bei einer Hydrierungstemperatur von 60° 5 g an Imidazol-Derivat, die auskristallisieren. Weitere 3.5 g werden aus der Mutterlauge gewonnen. Schmp. 136–137° (aus Methanol).

1.3-Diphenyl-2-benzyl-tetrahydroimidazol: Aus 11.7 g Benzylcyanid erhält man bei einer Hydrierungstemp. von 35° 9.5 g an Imidazol-Derivat vom Schmp. 87.5°.

## 280. Hans Plieninger und Inge Nógrádi: Notiz zur Darstellung des 5.6-Dimethoxy-indols

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 21. September 1955)

Es wird über Beobachtungen bei der katalytischen Hydrierung von 2-Nitro-4.5-dimethoxy-benzylcyanid und  $\alpha$ -substituierter 2-Nitro-benzylcyanide sowie über die dabei mögliche Bildung von Indolderivaten berichtet.

Die Bildung von 5.6-Dimethoxy-indol (VI) bei der Hydrierung von 2-Nitro-4.5-dimethoxy-benzylcyanid (I) haben wir etwa gleichzeitig mit G. N. Walker<sup>1)</sup> unabhängig festgestellt<sup>2, 3)</sup>. Unsere Beobachtungen, soweit sie sich von denen des amerikanischen Autors unterscheiden, seien hier mitgeteilt.

Bei dem Versuch, *o*-Amino-benzylcyanid durch katalytische Hydrierung von *o*-Nitro-benzylcyanid mit Raney-Nickel darzustellen<sup>4)</sup>, erhielten wir überraschenderweise Indol, eine Beobachtung, die schon H. Stephen<sup>5)</sup> unter Verwendung von Zinn(II)-chlorid gemacht hatte.

Die Übertragung dieser Reaktion auf 2-Nitro-4.5-dimethoxy-benzylcyanid(I) führte je nach den Bedingungen zu dem Amin IV oder 5.6-Dimethoxy-indol (VI).

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 3844 [1955].

<sup>2)</sup> H. Plieninger, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Heidelberg am 3. Mai 1955.

<sup>3)</sup> I. Schneider, Diplomarb. Heidelberg vom 1. 6. 1955.

<sup>4)</sup> Vergl. H. Rupe u. H. Vogler, Helv. chim. Acta 8, 833 [1925].

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1925, 1876.