

Reduktion von 9.10-Dinitro-dekalin (VII): 6.9 g (0.03 Mol) VII in 200 ccm Tetrahydrofuran. 4.56 g (0.12 Mol) LiAlH_4 in 140 ccm Tetrahydrofuran. Rührdauer 10 Stdn. Mit 5 ccm Wasser und feuchtem Tetrahydrofuran wurde zersetzt, vom Niederschlag abfiltriert, dieser 5 Stdn. mit Äther extrahiert und die vereinigten Lösungen eingedampft. Der Rückstand war ein schwach gelb gefärbtes Öl. Hiervon wurde die eine Hälfte in 100 ccm absol. Äther gelöst und filtriert. Aus dem Rückstand konnten 0.2 g 9.10-Dinitro-dekalin zurückgewonnen werden. Aus dem Filtrat fiel bei Zugabe von ätherischer Salzsäure ein schmieriges Hydrochlorid aus. Ausb. 3 g. Das Lösungsmittel wurde abgegossen und der Rückstand mit etwas Kohle in 10 ccm Äthanol erhitzt und anschließend filtriert. Zu dem Filtrat wurden etwa 10 ccm Benzol langsam hinzugegeben. Auf Erwärmen schied sich das Hydrochlorid kristallin ab. Es wurde noch zweimal aus Alkohol/Äther umkristallisiert, in wenig Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumpikrat versetzt. Das entstandene Dipikrat schmolz bei 278–280° (Zers.) (Wasser). (Das *Dipikrat des α -1.6-Diamino-cyclodecans (VIII)* schmilzt bei 280–285° (Zers.)⁹⁾).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (628.5) Ber. N 17.83 Gef. N 17.91

Die andere Hälfte des anfangs erhaltenen schwach gelb gefärbten Öles wurde in 20 ccm Äthanol aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von Acetanhydrid weitgehend eingedampft. Der Rückstand wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Der Schmp. der Diacetylverbindung vom α -1.6-Diamino-cyclodecan lag bei 294–296° (Lit.⁹⁾: 296°). (Das Diacetylderivat vom *trans*-9.10-Diamino-dekalin ist bei 360° noch nicht geschmolzen, während das vom *cis*-9.10-Diamino-dekalin bei 242° schmilzt⁹⁾.)

ALFRED DORNOW und SIEGFRIED LÜPFERT

Über Umsetzungen von α -Ketonitrilen, IV¹⁾

ÜBER WEITERE UMSETZUNGEN VON α -KETONITRILEN MIT VERBINDUNGEN, DIE EINE $\text{C}=\text{N}$ -DOPPELBINDUNG ENTHALTEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 8. Mai 1957)

Während α -Ketonitrile gegenüber Aminen acylierend wirken, tritt bei Iminen, Schiffschen Basen und Phenylhydrazonen Anlagerung ein. Es wird über die Addition von Benzoylcyanid und Acetylcyanid an Schiffsche Basen und Phenylhydrazone berichtet und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Acylcyanide sind infolge der engen Verknüpfung der CO- und CN-Gruppe zu sehr vielfältigen Reaktionen befähigt. Je nach Art des Reaktionspartners und der Reaktionsbedingungen können entweder mit nur einer funktionellen Gruppe oder mit beiden zugleich Umsetzungen durchgeführt werden.

Gegenüber Aminen, Alkoholen und einigen CH-aciden Verbindungen wirken α -Ketonitrile in alkalischem oder neutralem Medium analog den Acylhalogeniden als Acylierungsmittel. Bei Iminen und Schiffschen Basen dagegen tritt, wie wir an einer

¹⁾ III. Mitteil.: A. DORNOW und S. LÜPFERT, Chem. Ber. 89, 2718 [1956].

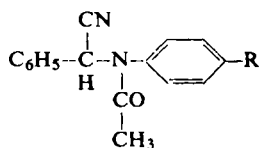
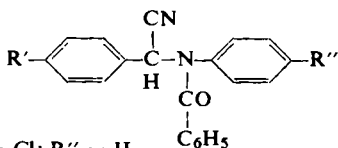
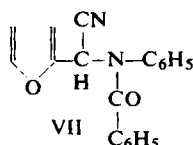
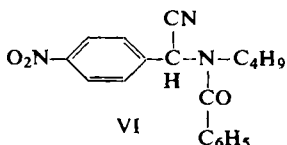
Reihe von Beispielen zeigten¹⁾, eine Anlagerung des α -Ketonitrils an die $C=N$ -Doppelbindung unter Bildung von acylierten Aminonitrilen ein. In dieser Hinsicht sind also Acylcyanide mit dem Cyanwasserstoff vergleichbar.

Im folgenden wird in Ergänzung zu der vorausgegangenen Mitteilung über die Umsetzung von Benzoylcyanid mit einigen weiteren Schiffischen Basen und mit Phenylhydrazonen berichtet.

W. v. MILLER und J. FLÖCHL²⁾ prüften die Anlagerungsfähigkeit von Blausäure an Schiffische Basen und Phenylhydrazone. Sie stellten fest, daß bei nahezu allen untersuchten Schiffischen Basen Addition möglich war. Von den Phenylhydrazonen konnten aber nur die von aliphatischen Aldehyden und Ketonen sich ableitenden Verbindungen umgesetzt werden.

Wie bei Iminen erfolgt auch bei Schiffischen Basen die Addition des Benzoylcyanids in der Weise, daß die CN-Gruppe an das C-Atom, der Benzoylrest an das N-Atom der $C=N$ -Doppelbindung tritt. Durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure läßt sich das α -[N-n-Butyl-N-benzoyl-amino]-phenylacetonitril¹⁾ in die entsprechende Aminosäure überführen. Blausäure setzt sich mit Benzyliden-n-butylamin zunächst zu einem öligen Additionsprodukt um, das beim Erhitzen mit Benzoylcyanid α -[N-n-Butyl-N-benzoyl-amino]-phenylacetonitril ergibt. Auch bei Anwendung der äquivalenten Menge liegt die Ausbeute immer weit über 50%, so daß es sich um eine echte Anlagerung handeln muß und nicht um Addition von durch Hydrolyse des Acylcyanids entstandener Blausäure an die CN-Doppelbindung mit nachfolgender Acylierung durch überschüssiges Acylcyanid.

Führt man in das Benzylidenanilin in *p*- bzw. *p'*-Stellung Substituenten ein, so wird die Anlagerungsfähigkeit, verglichen mit der der unsubstituierten Verbindung, etwas herabgesetzt. Zwischen den in *p*- bzw. *p'*-Stellung substituierten Derivaten zeigten sich bei den Chlor- (I und II) und Methoxyverbindungen (III und IV) keine wesentlichen



- I: R' = Cl; R'' = H
 II: R' = H; R'' = Cl
 III: R' = OCH₃; R'' = H
 IV: R' = H; R'' = OCH₃
 V: R' = H; R'' = NO₂

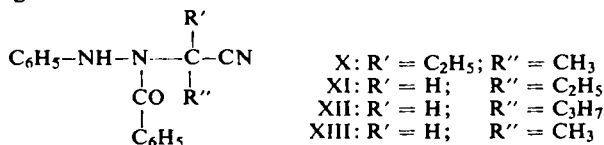
- VIII: R = H
 IX: R = Cl

Unterschiede in der Ausbeute. Von den Nitroderivaten lieferte dagegen nur das Benzyliden-[*p*-nitro-anilin] ein Additionsprodukt (V), während [*p*-Nitro-benzyliden]-anilin nicht mit Benzoylcyanid reagierte. Das [*p*-Nitro-benzyliden]-n-butylamin ergab, wenn auch in geringerer Ausbeute, das Anlagerungsprodukt (VI). Furfurylidenanilin addierte Benzoylcyanid in entsprechender Weise (VII).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2020 [1892].

Außer Benzoylcyanid wurde auch Acetylcyanid mit Schiff'schen Basen umgesetzt. Während mit aliphatischen Azomethinen Verharzung eintrat, konnten mit solchen der aromatischen Basen Additionsprodukte isoliert werden (VIII und IX).

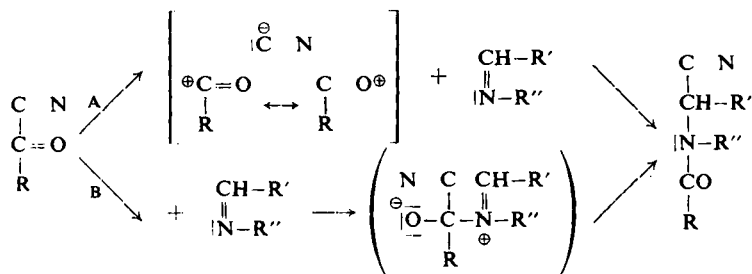
Ähnlich wie Blausäure zeigte sich auch Benzoylcyanid zur Anlagerung an Phenylhydrazone aliphatischer Carbonylverbindungen befähigt. Phenylhydrazone aromatischer Verbindungen blieben sowohl in der Kälte als auch in der Hitze unverändert. Die Anlagerungsverbindungen fielen meist schon nach kurzem Stehenlassen der Komponenten in Äther kristallin an. Der Zusatz von Amin als Katalysator wirkte sich ungünstig aus, da stärkere Verharzung auftrat. Folgende Anlagerungsverbindungen wurden dargestellt.



Das Phenylhydrazon des Acetaldehyds tritt in zwei isomeren Formen auf³⁾. W. v. MILLER und J. PLÖCHL²⁾ setzten die höherschmelzende Form mit Blausäure um. Bei der Reaktion mit Benzoylcyanid ergab nur die niedrigschmelzende und das Gemisch der beiden Isomeren in allerdings geringer Ausbeute die Anlagerungsverbindung. Da Benzoylcyanid im Vergleich zur Blausäure eine etwas geringere Reaktionsfähigkeit aufweist, ist eine Umsetzung offenbar nur mit dem reaktionsfähigeren der beiden Isomeren möglich.

Bei der Reaktion muß in jedem Fall eine Spaltung der C—C-Bindung zwischen CO- und CN-Gruppe eintreten. Eine solche Spaltung ist begünstigt, da die CN-Gruppe eine den Halogenionen ähnliche Stabilität aufweist und auch der Acylrest als Carboxoniumion wenigstens für kurze Zeit auftreten könnte.

Es ist nun nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob bei der Reaktion zunächst eine Spaltung des Acylcyanids und nachfolgend Anlagerung der Reste eintritt oder ob sich das gesamte Acylcyanidmolekül in erster Reaktionsstufe an die C=N-Doppelbindung anlagert, indem sich das freie Elektronenpaar des N-Atoms in die Elektronenlücke der CO-Gruppe einlagert und dann erst der Cyanrest zum C-Atom wandert.



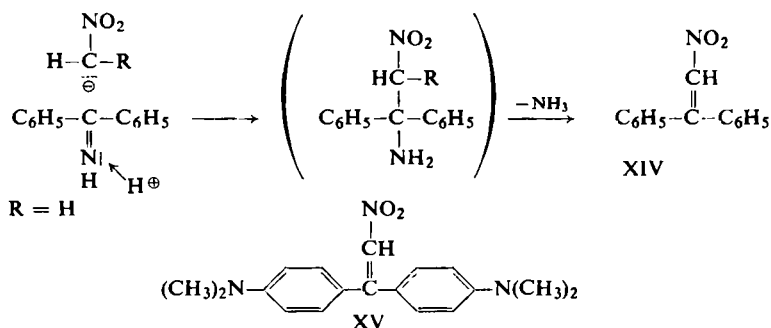
Für den Verlauf der Reaktion dürfte die Konstitution der die C=N-Doppelbindung enthaltenden Substanz bestimmend sein, und zwar wird es hier vor allem auf die Basi-

³⁾ G. LOCKEMANN und O. LIESCHE, Liebigs Ann. Chem. **342**, 14 [1905].

zität des N-Atoms in der C=N-Bindung ankommen. Ist diese herabgesetzt, wird die Reaktion mit der Trennung der Cyangruppe vom Acylrest beginnen (A), bei höherer Basizität dagegen könnte das gesamte Acylcyanidmolekül zunächst im oben geschilderten Sinne an die Base herantreten (B).

Wie schon in der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ gesagt wurde, dürfte gerade die erhöhte Reaktionsfähigkeit des Benzophenonimins im Vergleich zum Benzophenon in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß das N-Atom basischer ist, so daß ein elektrophiler Rest leichter addiert wird und damit die Reaktion in Gang bringt.

Vielleicht ist so auch die Umsetzung von Nitroalkanen mit Benzophenonimin oder die mit der Auramin-Base zu erklären. Es bildet sich dabei 1-Nitro-2.2-diphenyl-äthylen (XIV) bzw. 1-Nitro-2.2-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen (XV). Hier könnte sich ein Proton des Nitroalkans an den Stickstoff anlagern und dann das Carbenium mit seinem Elektronenpaar in die Elektronenlücke am C-Atom eintreten. Allerdings könnte hier die Reaktion auch in der umgekehrten Reihenfolge der Reaktionsschritte ablaufen.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -[*n*-Butylamino]-phenylacetonitril: 3 g Benzyliden-*n*-butylamin wurden mit einer 10-proz. Lösung wasserfreier Blausäure in Äther, die etwa das fünffache Äquivalent enthielt, über Nacht stengelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, von dem eine kleine Menge in Äther aufgenommen und mit äther. HCl-Lösung versetzt wurde. Der dabei ausfallende krist. Niederschlag wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 138°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ (224.8) Ber. N 12.5 Gef. N 12.6

Eine Probe des durch Anlagerung von Blausäure an Benzyliden-*n*-butylamin erhaltenen Öles wurde mit Benzoylcyanid in Äther einige Minuten erhitzt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben Kristalle zurück, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. 99°. Der Misch-Schmp. mit dem durch Anlagerung von Benzoylcyanid an Benzyliden-*n*-butylamin¹⁾ erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

α -[*n*-Butylamino]-phenyllessigsäure: 2 g α -[*N*-Butyl-*N*-benzoyl-amino]-phenylacetonitril wurden mit 5 g konz. Schwefelsäure unter guter Außenkühlung versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Es hatte sich alles gelöst. Nach Zusatz von 20ccm Wasser wurde mit Äther extrahiert und dann mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde 5 Stdn. in verd. Salzsäure erhitzt. Nach dem Erkalten ließ sich durch vorsichtige Zugabe von

Ammoniak eine Aminosäure ausfällen. Sie wurde mit kaltem Wasser gründlich gewaschen. Schmp. 253°. Ausb. 0.55 g (39% d.Th.).

$C_{12}H_{17}O_2N$ (207.3) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76 Gef. C 69.62 H 8.35 N 6.89

Eine Probe der Butylamino-phenylelessigsäure wurde in HCl-haltigem Methanol gelöst und das entstandene Salz durch Zusatz von Äther ausgefällt. Nach zweimaligem Wiederholen der Reinigung schmolz das Salz unter Zersetzung bei 160°.

$C_{12}H_{17}O_2N \cdot HCl$ (243.7) Ber. C 59.21 H 7.45 N 5.78 Gef. C 59.09 H 7.35 N 5.86

Anlagerung von Benzoylcyanid an verschiedene p- bzw. p'-substituierte Benzylidenanilin-Derivate

Jeweils 0.01 Mole der Reaktionspartner wurden in Äther gelöst und über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluß stengelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben die Proben einige Zeit stehen, wobei der ölige Rückstand langsam kristallin wurde. Er wurde auf Ton abgepreßt und aus Methanol oder Butanol umkristallisiert.

α -[N-Benzoyl-anilino]-p-chlor-phenylacetonitril (I): Darst. aus 2.15 g [p-Chlor-benzyliden]-anilin und 1.3 g Benzoylcyanid. Farblose Kristalle, Schmp. 170° (Methanol). Ausb. 1 g (29% d.Th.).

$C_{21}H_{15}ON_2Cl$ (346.8) Ber. C 73.01 H 4.34 N 8.10 Gef. C 73.15 H 4.29 N 8.19

α -[N-Benzoyl-p-chlor-anilino]-phenylacetonitril (II): Darst. aus 2.65 g Benzyliden-[p-chlor-anilin] und 1.3 g Benzoylcyanid. Farblose Kristalle; Schmp. 195° (Methanol). Ausb. 1.2 g (35% d.Th.).

$C_{21}H_{15}ON_2Cl$ (346.8) Ber. C 73.01 H 4.34 N 8.10 Gef. C 73.17 H 4.43 N 8.03

α -[N-Benzoyl-anilino]-p-methoxy-phenylacetonitril (III): Darst. aus 2.1 g [p-Methoxy-benzyliden]-anilin und 1.3 g Benzoylcyanid. Farblose Kristalle; Schmp. 162° (Methanol). Ausb. 1.1 g (32% d.Th.).

$C_{22}H_{19}O_2N_2$ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.34 H 5.20 N 8.41

α -[N-Benzoyl-p-methoxy-anilino]-phenylacetonitril (IV): Darst. aus 2.1 g Benzyliden-[p-methoxy-anilin] und 1.3 g Benzoylcyanid. Farblose Kristalle; Schmp. 154° (Methanol). Ausb. 0.9 g (26% d.Th.).

$C_{22}H_{19}O_2N_2$ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.10 H 5.51 N 8.19

α -[N-Benzoyl-p-nitro-anilino]-phenylacetonitril (V): Darst. aus 2.26 g Benzyliden-[p-nitro-anilin] und 1.3 g Benzoylcyanid. Gelbe Nadeln; Schmp. 200°. Ausb. 1.5 g (42% d.Th.).

$C_{21}H_{15}O_3N_3$ (357.4) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.64 H 4.20 N 11.83

[p-Nitro-benzyliden]-n-butylamin: 20 g p-Nitro-benzaldehyd (0.13 Mole) wurden in 9.5 g n-Butylamin (0.13 Mole) gelöst und Kaliumcarbonat zugesetzt. Nach etwa 3 Stdn. wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen destilliert. Sdp.₁₅ 135–140°.

Das Hydrochlorid wurde in farblosen Kristallen vom Schmp. 87° erhalten.

$C_{11}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$ (242.6) Ber. N 11.58 Gef. N 11.63

α -N-Butyl-N-benzoyl-amino-p-nitro-phenylacetonitril (VI): 2.1 g [p-Nitro-benzyliden]-n-butylamin wurden mit 1.3 g Benzoylcyanid in Äther 12 Stdn. stengelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, aus dem sich nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol bald Kristalle ausschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurden gelbliche Kristalle vom Schmp. 103° erhalten. Ausb. 0.64 g (19% d.Th.).

$C_{19}H_{19}O_3N_3$ (337.4) Ber. C 67.64 H 5.68 N 12.46 Gef. C 67.76 H 5.74 N 12.68

α -[*N*-Benzoyl-anilino]-furylacetonitril (VII): Darst. wie oben aus 1.7 g *Furfurylidenanilin* (0.01 Mol) und 1.3 g *Benzoylcyanid* (0.01 Mol). Farblose Kristalle; Schmp. 162° (Methanol). Ausb. 1.9 g (63 % d. Th.).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$ (302.3) Ber. C 75.48 H 4.67 N 9.27 Gef. C 75.65 H 4.86 N 9.18

α -[*N*-Acetyl-anilino]-phenylacetonitril (VIII): Darst. aus 1.8 g *Benzylidenanilin* und 0.63 g *Acetylcyanid*. Farblose Kristalle; Schmp. 114° (aus Methanol). Ausb. 0.45 g (18 % d. Th.).

$C_{16}H_{14}ON_2$ (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.93 H 5.57 N 11.36

α -[*N*-Acetyl-*p*-chlor-anilino]-phenylacetonitril (IX): Darst. aus 2.15 g *Benzyliden-[p*-chlor-anilin] und 0.69 g *Acetylcyanid*. Farblose Kristalle; Schmp. 173° (aus Methanol). Ausb. 0.85 g (30 % d. Th.).

$C_{16}H_{13}ON_2Cl$ (284.7) Ber. C 67.50 H 4.59 N 9.90 Gef. C 67.43 H 4.60 N 9.88

α -[α -Benzoyl- β -phenyl-hydrazino]-butyronitril (XI): 3 g *Propionaldehyd-phenylhydrazon* (0.02 Mol) wurden mit 2.6 g *Benzoylcyanid* (0.02 Mol) in Äther gelöst und in gut verschlossenem Kolben stehengelassen. In den meisten Fällen traten schon nach 1 Stde. Kristalle auf. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgedunstet. Es entstand eine weitere Menge kristalliner Substanz. Aus Methanol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 168°. Ausb. 1.7 g (30 % d. Th.). Die Substanz ist in Methanol und Chloroform mäßig, in Äther und Wasser unlöslich.

$C_{17}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. C 73.09 H 6.13 N 15.04 Gef. C 73.48 H 6.05 N 15.14

α -Methyl- α -äthyl- α -[α -benzoyl- β -phenyl-hydrazino]-acetonitril (X): 1.6 g *Methyläthylketon-phenylhydrazon* (0.01 Mol) und 1.3 g *Benzoylcyanid* (0.01 Mol) wurden in Äther gelöst. In den meisten Fällen traten schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. Kristalle auf. Nach etwa 6 Stdn. wurde abgesaugt und das Filtrat eingedunstet. Wenn das Ausgangsmaterial schon etwas älter war, fielen nicht zugleich Kristalle aus, das Anlagerungsprodukt konnte nach Entfernen des Lösungsmittels gewonnen werden. Aus Methanol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Schmp. 172°. Ausb. 0.6 g (21 % d. Th.).

$C_{18}H_{19}ON_3$ (293.4) Ber. C 73.69 H 6.53 N 14.33 Gef. C 73.54 H 6.69 N 14.39

α -[α -Benzoyl- β -phenyl-hydrazino]-valeronitril (XII): 1.6 g *Butyraldehyd-phenylhydrazon* (0.01 Mol) und 1.3 g *Benzoylcyanid* (0.01 Mol) wurden in Äther gelöst. Nach 12 Stdn. wurde das Lösungsmittel abgedunstet. Der Rückstand erstarrte nach einiger Zeit kristallin. Farblose Kristalle vom Schmp. 172° (Methanol). Ausb. 0.72 g (25 % d. Th.).

$C_{18}H_{19}ON_3$ (293.4) Ber. C 73.69 H 6.53 N 14.33 Gef. C 73.62 H 6.72 N 14.41

α -[α -Benzoyl- β -phenyl-hydrazino]-propionitril (XIII): 1.34 g *Acetaldehyd-phenylhydrazon* (0.01 Mol) vom Schmp. 78° (ein Gemisch der beiden isomeren Formen) wurden mit 1.3 g *Benzoylcyanid* (0.01 Mol) in Äther gelöst. Nach 12 Stdn. wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand bildeten sich Kristalle. Sie wurden auf Ton abgepreßt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (8 % d. Th.), Schmp. 170°. Die Substanz ist in Methanol mäßig, in Wasser und Äther unlöslich.

$C_{16}H_{15}ON_3$ (265.3) Ber. C 72.43 H 5.70 N 15.84 Gef. C 72.40 H 5.73 N 16.01

Bei Einsatz der reinen Form mit dem Schmp. 56° wurden nach derselben Methode, wie oben beschrieben, 0.25 g der gleichen Substanz erhalten.

Als dagegen die bei 100° schmelzende Form eingesetzt wurde, trat keine Umsetzung ein. Es war keine in Äther schwerlösliche Substanz festzustellen. Neben geringen Mengen eines öligen Produktes war hauptsächlich Ausgangsmaterial zu isolieren.

1-Nitro-2,2-diphenyl-äthylen (XIV): 1.8 g *Benzophenonimin* (0.01 Mol) wurden mit etwa 3 g *Nitromethan* (0.05 Mol) 2 Stdn. im Wasserbad erhitzt, dann wurde überschüssiges Nitromethan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten kristallin. Die Substanz wurde durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausb. 1.5 g (68% d. Th.), Schmp. 87°, gelbe Nadeln⁴⁾.

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225.2) Ber. N 6.22 Gef. N 6.43

1-Nitro-2,2-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen (XV): 2.67 g *Auramin-Base* (0.01 Mol) wurden mit etwa 3 g *Nitromethan* (0.05 Mol) 3 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Nitromethans unter vermindertem Druck wurde der Rückstand durch Reiben und Kühlen zur Kristallisation gebracht. Aus Methanol fielen feine, tiefrote Kristalle vom Schmp. 173° in einer Ausbeute von 1.85 g (61% d. Th.) an.

$C_{18}H_{21}O_2N_3$ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.50 Gef. C 69.66 H 6.98 N 13.56

GERHARD GEISELER und FRIEDRICH ASINGER

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, VII¹⁾

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER AMINOLYSEGESCHWINDIGKEIT ISOMERER n-OCTADECYLCHLORIDE VON DER STELLUNG DES CHLORS IN DER MOLEKEL

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle
(Eingegangen am 23. Mai 1957)

Bei der Aminolyse isomerer n-Octadecylchloride mit überschüssigem Cyclohexylamin im homogenen System reagiert das primäre Chlorid bei 90° etwa 270mal schneller als die sekundären Chloride mit Stellung des Chloratoms am C-Atom 4 und 7. Nur das sekundär gebundene Chloratom in Stellung 2 wird etwa dreimal schneller ausgetauscht als die anderen weiter innenständigen Chloratome.

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in geradkettigen höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Stellung allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten folgt²⁾. In allen

⁴⁾ R. ANSCHÜTZ und A. HILBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1856 [1921]; **57**, 1697 [1924].

¹⁾ VI. Mitteil.: F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 485 [1957].

²⁾ Vgl. F. ASINGER und H. ECKOLDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 579 [1943] (I. Mitteil.), G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **89**, 1100 [1956] (II. Mitteil.), F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, ebenda **89**, 1233 [1956] (III. Mitteil.), G. GEISELER und F. ASINGER, ebenda **89**, 2773 [1956] (IV. Mitteil.), F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, ebenda **90**, 114 [1957] (V. Mitteil.).