

Das Benzylthiuroniumsalz der  $\gamma$ -Cyanbuttersäure (III) wurde aus dem Na-Salz in äthanolischer Lösung hergestellt und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 124–127° (Smp. wurde auf dem Kofler-Block bestimmt, korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ ).

$C_{13}H_{17}O_2N_3S$	Ber. C 55,89	H 6,14	N 15,04%
(279,35)	Gef. „ 55,61	„ 6,03	„ 15,14%

Bei einem Versuch, den Ester I mit Wasser im Bombenrohr bei 150° zu hydrolysieren, wurde das Ausgangsmaterial vollständig zurückerhalten.

Die Analyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AG. unter Leitung von Dr. H. Gysel durchgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Herstellungsweise der  $\gamma$ -Cyanbuttersäure aus  $\beta$ -Cyanäthylmalonsäure-diäthylester beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

## 267. Über die Hydrogenolyse benzylähnlicher Gruppen in tertiären Aminen.

### 3. Mitteilung über Hydrogenolyse<sup>1)</sup>

von H. Dahn, U. Solms und P. Zoller.

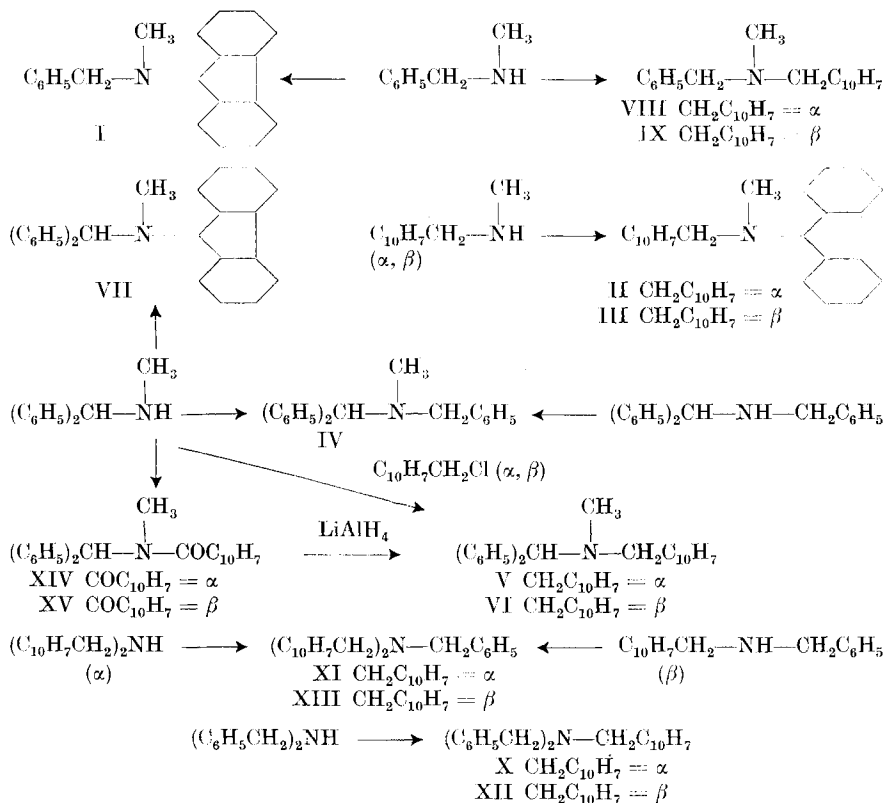
(27. VIII. 52.)

Da sich die bekannte Hydrogenolyse von Benzylgruppen an tertiären Stickstoff auch auf benzylähnliche Gruppen übertragen lässt, verglichen wir in einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> die p-Phenylbenzyl-Gruppe mit den Gruppen Benzyl, Benzhydryl, 9-Fluorenyl und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Menaphtyl, wobei durch konkurrierende Hydrierung festgestellt werden konnte, dass p-Phenylbenzyl leichter als Benzyl und schwerer als Benzhydryl, Fluorenyl und Menaphtyl abgespalten wird. In der vorliegenden Mitteilung vergleichen wir die Gruppen Benzyl, Benzhydryl und Fluorenyl untereinander und mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Menaphtyl; wiederum wurden die beiden jeweils zu vergleichenden Gruppen mit einer Methylgruppe in einem tertiären Amin vereinigt, d. h. die folgenden Amine hergestellt: N-Methyl-N-benzyl-9-fluorenylamin (I), N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphtyl-9-fluorenylamin (II), N-Methyl-N- $\beta$ -menaphtyl-9-fluorenylamin (III), N-Methyl-N-benzyl-benzhydrylamin (IV), N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphtyl-benzhydrylamin (V), N-Methyl-N- $\beta$ -menaphtyl-benzhydrylamin (VI), N-Methyl-N-9-fluorenyl-benzhydrylamin (VII), N-Methyl-N-benzyl- $\alpha$ -menaphtylamin (VIII), N-Methyl-N-benzyl- $\beta$ -menaphtylamin (IX).

<sup>1)</sup> 2. Mitt.: H. Dahn & P. Zoller, Helv. 35, 1348 (1952).

Die Herstellungsmethoden sind aus dem Formelschema ersichtlich. Die bei der Bereitung einiger tertiärer Benzhydrylamine auftretenden Schwierigkeiten dürften vorwiegend auf sterischer Hinderung beruhen. — Mehrfach wurde von der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion entsprechender Amide Gebrauch gemacht. Bekanntlich treten Benzyläther-Spaltungen mit  $\text{LiAlH}_4$  normalerweise nicht ein<sup>1)</sup>; so wurden auch bei unseren relativ milden Hydrid-Reduktionen nie Abspaltungen aus den tertiären Aminen beobachtet; ein Modellversuch mit Tribenzylamin lieferte die Ausgangs-Base vollständig zurück. Hingegen können unter verschärften Bedingungen Umlagerungen vorkommen<sup>2)</sup>.

Die Hydrogenolysen wurden wie früher beschrieben<sup>3)</sup> mit Palladium-Tierkohle-Katalysator in Alkohol bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck durchgeführt, und zwar bis zu den sekundären Basen; die Produkte wurden wie üblich in Kohlenwasserstoff- und Basen-Fraktion getrennt und charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefasst; hinter den isolierten Produkten sind die Rohausbeuten angegeben.



<sup>1)</sup> Vgl. die Zusammenstellung bei U. Solms, Chim. 5, 25 (1951).

<sup>2)</sup> H. Dahn & U. Solms, Helv. 34, 907 (1951).

<sup>3)</sup> H. Dahn & U. Solms, Helv. 35, 1162 (1952).

Tabelle 1.

Substanz	H <sub>2</sub> -Aufnahme (Mol)	Isolierte Produkte	
		Kohlenwasserstoff	sekundäre Base
Methyl-benzyl-fluorenylamin (I) . . . . .	0,94	Fluoren 94%	Methyl-benzylamin 30%
Methyl- $\alpha$ -menaphthyl-fluorenylamin (II) . . .	1,3	Gemisch 85%	Methyl- $\alpha$ -menaphthylamin in Gemisch 84%
Methyl- $\beta$ -menaphthyl-fluorenylamin (III) . . .	1,0	Gemisch 88%	Gemisch 91 %
Methyl-benzyl-benzhydrylamin (IV) . . . . .	1,0	Diphenylmethan 75%	Methyl-benzylamin 85%
Methyl- $\alpha$ -menaphthyl-benzhydrylamin (V) . . .	1,0	$\alpha$ -Methylnaphthalin 72%	Methyl-benzhydrylamin (nahezu einheitlich)
Methyl- $\beta$ -menaphthyl-benzhydrylamin (VI) . . .	1,1	$\beta$ -Methylnaphthalin 87%	Methyl-benzhydrylamin (nahezu einheitlich)
Methyl-fluorenyl-benzhydrylamin (VII) . . . .	1,3	Gemisch 80%, daraus Fluoren	Gemisch 70%, daraus Methyl-benzhydrylamin
Methyl-benzyl- $\alpha$ -menaphthylamin (VIII) . . .	1,0	$\alpha$ -Methylnaphthalin 98%	Methyl-benzylamin 100%
Methyl-benzyl- $\beta$ -menaphthylamin (IX) . . . .	1,1	$\beta$ -Methylnaphthalin 98%	Methyl-benzylamin 81%
Dibenzyl- $\alpha$ -menaphthylamin (X) . . . . .	1,2	—	Dibenzylamin 93%
Benzyl-di- $\alpha$ -menaphthylamin (XI) . . . . .	1,1	—	Benzyl- $\alpha$ -menaphthylamin 88%
Dibenzyl- $\beta$ -menaphthylamin (XII) . . . . .	1,1	$\beta$ -Methylnaphthalin 94%	Dibenzylamin 96%
Benzyl-di- $\beta$ -menaphthylamin (XIII) . . . . .	1,2	—	Benzyl- $\beta$ -menaphthylamin 95%

Bei den Verbindungen II, III, V, VI und VII verlief die Spaltung nicht einheitlich, sondern in beiden möglichen Richtungen; es entstanden Gemische, deren Analyse bei II, III und VII, wie früher beschrieben<sup>1)</sup>, durch Spektrophotometrie der Kohlenwasserstoffe gelang (Fig. 1, 3). Aus  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  der Gemische und ihrer reinen Komponenten konnte die Zusammensetzung bestimmt werden, wobei man aus den für ca. 10 verschiedene Wellenlängen berechneten Werten das Mittel nahm (s. exp. Teil). Trotzdem der mittlere Fehler der so gewonnenen Zahlen nicht gross scheint, möchten wir den Werten wegen der bekannten Schwierigkeit, Hydrierungen voll zu reproduzieren, keine höhere Genauigkeit als  $\pm 10\%$  beimessen. Zur Kontrolle wurde am Beispiel III (Vergleich von  $\beta$ -Menaphtyl und Fluorenyl) auch der Aminteil (als Hydrochlorid) spektrophotometrisch analysiert (Fig. 2 und exp.

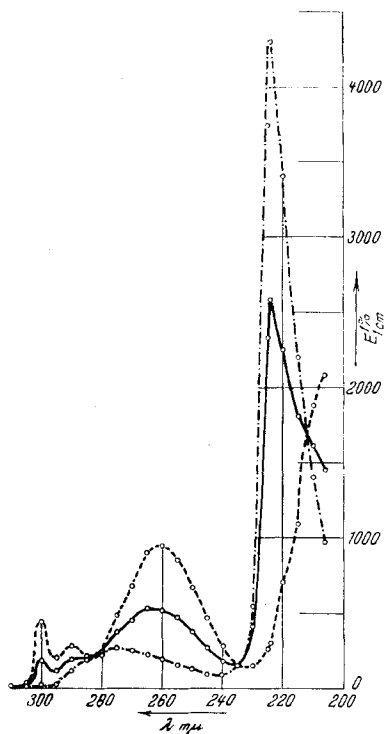


Fig. 1.

- Absorptionsspektren von  
 - - - Fluoren  
 ..... Methylnaphtalin ( $\alpha = \beta$ )  
 ——— Kohlenwasserstoffgemisch aus der Hydrierung von III (nahezu identisch mit Gemisch aus II) (in Alkohol).

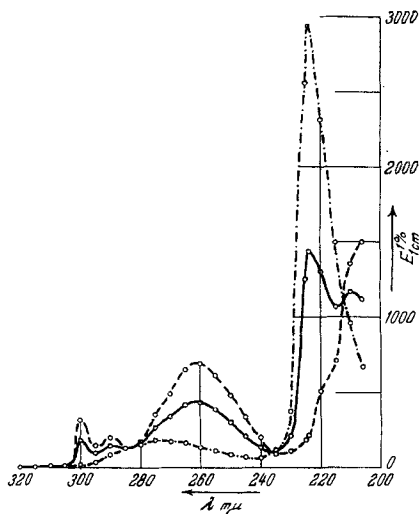


Fig. 2.

- Absorptionsspektren von  
 - - - Methylfluorenylamin-HCl  
 ..... Methylmenaphtylamin-HCl  
 ——— Gemisch der Hydrochloride der sekundären Basen aus der Hydrierung von III (in Alkohol).

<sup>1)</sup> H. Dahn & P. Zoller, Helv. **35**, 1348 (1952).

Teil); die Menaphtylanteile von Kohlenwasserstoff- und Aminfraktion, die zusammen 100 % geben sollten, ergänzten sich über Erwarten gut: 54 % in der Kohlenwasserstoff- und 45 % in der Aminfraktion; entsprechend wurde für Fluoren 101 % gefunden.

In den Fällen V und VI versagte die Spektroskopie der Kohlenwasserstoff-Fractionen, weil Diphenylmethan bei allen in Betracht kommenden Wellenlängen eine im Vergleich zu Methylnaphtalin sehr schwache Absorption zeigt. Zufällige Verunreinigungen werden daher als Diphenylmethan betrachtet, ein Fehler, der sich nicht wie sonst durch Kontrolle der gemeinsamen Schnittpunkte der Extinktionskurven erkennen lässt. Hier brachte das Spektrum des Basenteils der Hydrierung die Lösung: dem schwach absorbierenden Methylbenzhydrylamin waren nur geringe Mengen des stark absorbierenden Methylmenaphtylamins beigemischt (Fig. 4), ein Beweis dafür, dass aus den tert. Aminen V und VI überwiegend die Menaphtylgruppen abgespalten worden waren. Bei der geringen Gesamt-extinktion ist die Streuung (siehe exp. Teil) natürlich stärker als in anderen Fällen.

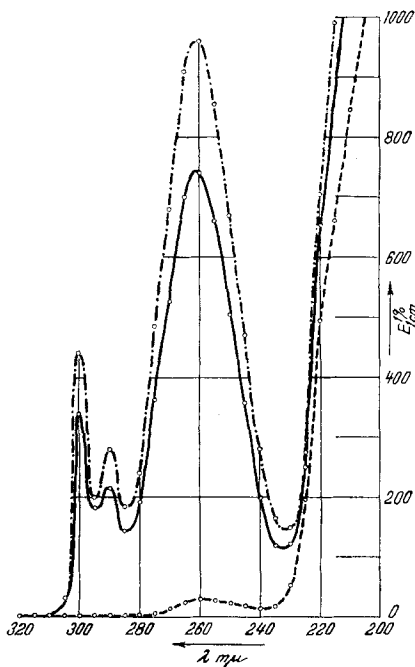


Fig. 3.

Absorptionsspektren von  
 — Fluoren  
 - - - Diphenylmethan  
 — · — Kohlenwasserstoffgemisch aus der Hydrierung von VII (in Alkohol).

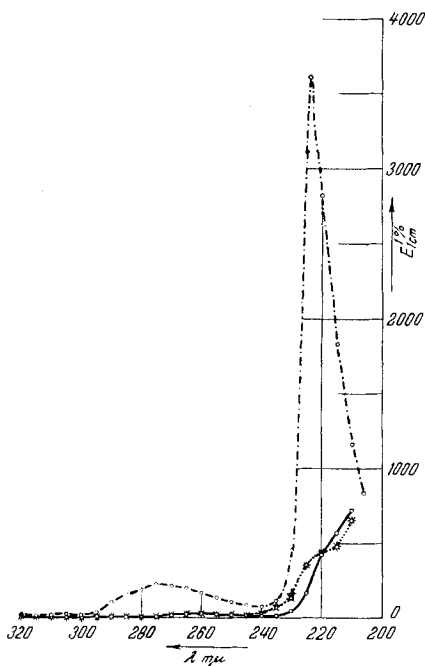


Fig. 4.

Absorptionsspektren von  
 — Methyl-menaphtylamin ( $\alpha = \beta$ )  
 - - - Methyl-benzhydrylamin  
 — · — Basengemisch aus der Hydrierung von V bzw. VI (in Alkohol).

Die so ermittelten Verhältniszahlen sind mit den an p-Phenylbenzylderivaten gewonnenen Resultaten<sup>1)</sup> in Tab. 2 zusammengestellt. Die erste Zahl in jedem Feld bezieht sich auf die Abspaltung des Restes  $R_a$ , die zweite auf diejenige des Restes  $R_b$  (in Prozent).

Tabelle 2.

$R_a \backslash R_b$	$\alpha$ -Menaphtyl	$\beta$ -Menaphtyl	Fluorenyl	Benzhydryl	p-Phenylbenzyl
Benzyl	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
p-Phenylbenzyl	0/100	0/100	20/80	40/60	
Benzhydryl	5/95	5/95	30/70		
Fluorenyl	40/60	45/55			
$\beta$ -Menaphtyl	$\alpha > \beta$				

Hieraus ergibt sich folgende Reihe steigender Leichtigkeit der Abspaltung: Methyl < Benzyl < p-Phenylbenzyl < Benzhydryl < Fluorenyl <  $\beta, \alpha$ -Menaphtyl. In allen Kombinationen wurde jeweils die in dieser Reihe weiter rechts stehende Gruppe bevorzugt abgespalten; je grösser der Abstand der beiden Gruppen in der Reihe war, desto besser war die Differenzierung der Abspaltung. Die Reihenfolge Benzhydryl < Fluorenyl < Menaphtyl war übrigens bereits aus den Verhältniszahlen beim Vergleich dieser Gruppen mit der p-Phenylbenzylgruppe vermutet worden<sup>1)</sup>.

Um den Einfluss der dritten Gruppe im tertiären Anilin auf die Spaltungsrichtung zu beobachten, wurden noch Benzyl-di-menaphtylamin (XI, XIII) und Dibenzyl-menaphtylamin (X, XII), beide in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe, hydriert. In allen Fällen bestätigte sich, dass ausschliesslich die Menaphtylgruppe abgespalten wird.

Das Verhältnis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Menaphtyl lässt sich aus Tab. 2 (vgl. exp. Teil) nur indirekt erschliessen: in der Kombination mit Fluoren überwog  $\alpha$ -Menaphtyl zu  $61 \pm 4\%$ ,  $\beta$ -Menaphtyl dagegen nur zu  $54 \pm 2\%$ ; der zur Beurteilung dieses Unterschiedes dienende *Fisher*'sche p-Wert lag zwischen 0,1 und 0,2; d. h. von je 10 Messwerten sprachen 1 bis 2 gegen, die übrigen für Signifikanz des Unterschiedes. Daraus darf vermutet werden, dass die  $\alpha$ -Menaphtylgruppe die leichter abspaltbare ist; hierüber soll später berichtet werden.

Mit der „Leichtigkeit der Abspaltung“, von der hier die Rede ist, kann, da es sich nicht um Gleichgewichtsmessungen handelt, nicht die (thermodynamische) Bindungsfestigkeit der verschiedenen Gruppen, sondern nur eine Geschwindigkeitsgrösse gemeint sein. Diese ist jedoch keineswegs mit der messbaren Gesamtgeschwindigkeit der

<sup>1)</sup> H. Dahn & P. Zoller, *Helv.* **35**, 1348 (1952).

Hydrierung identisch: rechnet man die im experimentellen Teil dieser und der vorhergehenden Mitteilungen gegebenen Reaktionszeiten auf gleiches Verhältnis Katalysatormenge: Substrat um, so zeigt sich, dass z. B. die Menaphtylgruppen, die am „leichtesten“ abgespalten werden, durchwegs die am langsamsten reagierenden Molekeln liefern. Eine heterogen katalysierte Reaktion wie die Hydrogenolyse verläuft über mehrere Stufen (Adsorption usw.), deren langsamste und geschwindigkeitsbestimmende durchaus nicht die Spaltungsreaktion selbst sein muss. Wir möchten vermuten, dass die oben angegebene Reihe die wahren Spaltungsgeschwindigkeiten der reaktionsbereiten Molekeln spiegelt und dass die Gesamtgeschwindigkeit der Hydrierung durch eine andere, langsamere Reaktionsstufe, z. B. die Adsorption, bestimmt wird. Um Verwechslungen der eigentlichen Spaltungsgeschwindigkeit mit der Gesamtgeschwindigkeit zu vermeiden, werden wir weiterhin für erstere den Ausdruck „Leichtigkeit der Abspaltung“ verwenden.

Es sei noch erwähnt, dass die obige Reihe steigender Labilität bei der Hydrogenolyse sich deutlich von der von *v. Braun*<sup>1)</sup> für den Bromcyanabbau der gleichen tertiären Amine aufgestellten Reihe unterscheidet. Diese lautet, nach steigender Leichtigkeit der Abspaltung geordnet, für die von uns untersuchten Gruppen: Methyl <  $\beta$ -Menaphtyl <  $\alpha$ -Menaphtyl < Benzyl < p-Phenylbenzyl. Dagegen besteht Übereinstimmung unserer Reihe mit der von *Ingold & Patel*<sup>2)</sup> ermittelten Reihe steigender Hydrolysegeschwindigkeit von Arylmethyl-halogeniden: Benzyl < p-Phenylbenzyl <  $\beta$ -Menaphtyl <  $\alpha$ -Menaphtyl; andere Reaktionen<sup>3)</sup> mit sicher ionoidem Mechanismus liefern die gleiche Reihe. Gegen einen ionoiden Mechanismus der Hydrogenolyse sprechen indessen die von *Baltzly*<sup>4)</sup> festgestellten undifferenzierten Einflüsse von Kernsubstituenten auf die Spaltungsrichtung. Solange über den Mechanismus der heterogen katalysierten Hydrogenolyse nicht mehr bekannt ist, lässt sich nicht sagen, ob die Übereinstimmung zwischen Hydrogenolysen- und Hydrolysenreihe nur auf Zufall beruht.

Wir danken der *CIBA-Stiftung* bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil.

Die Smp. sind auf dem *Kofler-Block* bestimmt und korrigiert. Die Substanzen wurden zur Analyse im Hochvakuum getrocknet. Die Absorptionsspektren wurden mit einem *Beckman-DU-Spektrophotometer* bestimmt.

<sup>1)</sup> *J. v. Braun & K. Moldaenke*, B. **56**, 2165 (1923); *J. v. Braun, M. Kühn & J. Weismantel*, A. **449**, 249 (1926); *J. v. Braun, R. Michaelis & H. Spänig*, B. **70**, 1241 (1937).

<sup>2)</sup> *C. K. Ingold & C. S. Patel*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 95 (1930).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *C. W. Shoppee*, Soc. **1933**, 37; *E. A. Braude & J. S. Fawcett*, Soc. **1950**, 800.

<sup>4)</sup> *R. Baltzly & J. S. Buck*, Am. Soc. **65**, 1984 (1943); *R. Baltzly & P. B. Russell*, Am. Soc. **72**, 3410 (1950).

N-Methyl-N-benzyl-9-fluorenylamin (I). 1,0 g N-Methyl-benzylamin, 2,0 g 9-Bromfluoren und 0,6 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden in 40  $\text{cm}^3$  Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht, dann heiss filtriert. Nach Kühlen 1,73 g farblose Prismen; weitere 0,33 g nach Einengen der Mutterlauge; Ausbeute 88%. Smp. 92° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther. In den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$	Ber. C 88,38	H 6,71	N 4,91%
	Gef. „ 88,11	„ 6,81	„ 4,84%

Das Hydrochlorid wurde aus der ätherischen Lösung von I durch HCl-Gas gefällt und aus Aceton umkristallisiert. Smp. 170—177°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NCl}$	Ber. C 78,37	H 6,26	N 4,35%
	Gef. „ 78,03	„ 6,23	„ 4,28%

N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphtyl-9-fluorenylamin (II). 0,54 g N-Methyl- $\alpha$ -menaphtylamin-hydrochlorid<sup>1)</sup>, 0,64 g 9-Bromfluoren und 0,20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden in 100  $\text{cm}^3$  Alkohol 6 Std. unter Rückfluss gekocht, dann heiss filtriert und eingengt. Nach Erkalten kristallisierten 0,50 g II, weitere 0,12 g nach Einengen auf 5  $\text{cm}^3$ ; Ausbeute 71%. Dreimal aus Alkohol umkristallisiert, schmolz die Base bei 119—120°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}$	Ber. C 89,51	H 6,31	N 4,18%
	Gef. „ 88,87	„ 6,19	„ 4,30%

Die Mischprobe mit auf anderem Wege<sup>2)</sup> hergestelltem II zeigte keine Smp.-Erniedrigung. II ist in Alkohol mässig, in Äther und Petroläther leicht löslich.

Das Pikrat wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 181—182°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$	Ber. C 65,95	H 4,29	N 9,93%
	Gef. „ 65,80	„ 4,31	„ 10,01%

N-Methyl-N- $\beta$ -menaphtyl-9-fluorenylamin (III). 0,83 g N-Methyl- $\beta$ -menaphtylamin-hydrochlorid<sup>1)</sup>, 0,98 g 9-Bromfluoren und 0,30 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden in 50  $\text{cm}^3$  Alkohol 6 Std. unter Rückfluss gekocht; dann wurde heiss filtriert, mit Benzol nachgewaschen und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in möglichst wenig Alkohol heiss gelöst, worauf in der Kälte Kristallisation eintrat. 1,14 g (85%); nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 96—97°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}$	Ber. C 89,51	H 6,31	N 4,18%
	Gef. „ 89,34	„ 6,31	„ 4,13%

Hydrochlorid oder Pikrat liessen sich nicht kristallisiert gewinnen; III war eine so schwache Base, dass sie selbst aus der Lösung in 5-n. HCl mit Äther extrahiert werden konnte.

N-Methyl-N-benzyl-benzhydrylamin (IV). a) *Durch Methylierung*. 0,46 g N-Benzyl-benzhydrylamin<sup>3)</sup> wurden mit 0,8  $\text{cm}^3$  38-proz. Formalinlösung und 0,8  $\text{cm}^3$  85-proz. Ameisensäure 2½ Std. auf 100° erhitzt. Nach Versetzen mit verd. HCl wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zur Abtrennung von Ausgangsmaterial aus dem öligen Gemisch wurde mit Acetanhydrid und 2-n. NaOH geschüttelt, dann die Basenfraktion in üblicher Weise zurückgewonnen. Die ölige Base wurde mit HCl-Gas in Äther in das *Hydrochlorid* verwandelt. Ausbeute 0,37 g (68%). Nach Sublimation im Hochvakuum lag der Smp. bei ca. 222°. In Wasser schwer löslich.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NCl}$	Ber. C 77,88	H 6,85	N 4,33%
	Gef. „ 76,85	„ 7,12	„ 4,10%

b) *Durch Benzylierung*. In 35  $\text{cm}^3$  tert. Amylalkohol wurden bei 90° 0,43 g Kalium und darauf 1,65 g N-Methyl-benzhydrylamin<sup>3)</sup> gelöst. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurden 1,25  $\text{cm}^3$  Benzylchlorid (30% Überschuss) zugesetzt; dann wurde

<sup>1)</sup> H. Dahn & P. Zoller, *Helv.* **35**, 1348 (1952).

<sup>2)</sup> H. Dahn & U. Solms, *Helv.* **34**, 907 (1951).

<sup>3)</sup> H. Dahn & U. Solms, *Helv.* **35**, 1162 (1952).



19 Std. gekocht. Dann wurde KCl abfiltriert, das Filtrat angesäuert und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit 2-n. HCl und Äther behandelt und das in beiden Phasen schwer lösliche Hydrochlorid direkt abfiltriert. 1,05 g (39%). Smp. 221–222°.

Mit milderen Mitteln (NaNH<sub>2</sub> in Benzol, NaOH in Benzol oder Dioxan usw.) verlief die Benzylierung schlechter.

Das *Perchlorat* wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus perchlorsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert. Smp. 198°.

$C_{21}H_{22}O_4NCl$  Ber. C 65,03 H 5,72% Gef. C 65,32 H 5,94%

N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphtyl-benzhydrylamin (V). a) *Durch Menaphtylierung*. In 30 cm<sup>3</sup> tert. Amylalkohol wurden bei 90° 0,235 g Kalium und darauf 0,9 g N-Methyl-benzhydrylamin gelöst; nach zweistündigem Kochen wurden 1,06 g  $\alpha$ -Menaphtylchlorid zugegeben und die Lösung weitere 24 Std. gekocht. Dann wurde heiss vom KCl abfiltriert, das Filtrat angesäuert und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit verd. Salzsäure und Äther behandelt und das ausgefallene Hydrochlorid abgesaugt; 0,65 g (38%). Das Hydrochlorid wurde mit Lauge und Äther in die freie Base V verwandelt, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 69–71° schmolz.

$C_{25}H_{23}N$  Ber. C 88,98 H 6,87 N 4,15%  
Gef. „ 88,73 „ 6,97 „ 4,00%

Die Base ist in Alkohol und Äther löslich. Unter milderen Bedingungen führte die Menaphtylierung nicht zum Ziel.

b) *Durch Amidreduktion*. 1,90 g N-Methyl-benzhydrylamin und 2,22 g  $\alpha$ -Naphtoylchlorid wurden in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin 12 Std. auf 100° erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde in Benzol aufgenommen, gründlich mit 2-n. HCl und 2-n. Sodälösung gewaschen und abdestilliert. Nach Anreiben mit Petroläther kristallisierte der Rückstand. 3,27 g XIV (97%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Smp. 88–90°.

$C_{25}H_{21}ON$  Ber. C 85,44 H 6,02 N 3,99%  
Gef. „ 85,15 „ 6,22 „ 4,05%

1,75 g N- $\alpha$ -Naphtoyl-N-methyl-benzhydrylamin (XIV) wurden mit 0,7 g LiAlH<sub>4</sub> in Äther 2½ Std. unter Rückfluss gekocht und weitere 12 Std. bei 20° gerührt. Nach Zersetzen mit Wasser wurde die Ätherschicht abgetrennt, die wässrige Schicht über Kieselgur filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Die Ätherphasen wurden zusammen mit 2-n. HCl geschüttelt, wobei ein schwer löslicher Niederschlag ausfiel, der direkt abfiltriert wurde; 1,55 g (83%) *Hydrochlorid* von V. Aus HCl-haltigem Alkohol umkristallisiert und mit Benzol gewaschen, Smp. 213° (Sublimation).

$C_{25}H_{24}NCl$  Ber. C 80,30 H 6,47 N 3,75%  
Gef. „ 80,23 „ 6,37 „ 3,66%

Das Hydrochlorid von V ist in Wasser sehr schwer löslich und wird in geringem Masse hydrolysiert. Eine Probe wurde in üblicher Weise in die freie Base verwandelt, die bei 68–70° schmolz und mit der nach a) hergestellten Base keine Smp.-Erniedrigung zeigte.

Das *Perchlorat* wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus perchlorsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert. Smp. 227–228° (Zers.).

$C_{25}H_{24}O_4NCl$  Ber. N 3,20% Gef. N 3,09%

N-Methyl-N- $\beta$ -menaphtyl-benzhydrylamin (VI). 1,90 g N-Methyl-benzhydrylamin und 2,22 g  $\beta$ -Naphtoylchlorid wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin 12 Std. auf 100° erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde wie üblich aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt wurde beim Anreiben mit Petroläther kristallin. 2,9 g (87%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz das  $\beta$ -Naphtoyl-N-methyl-benzhydrylamin (XV) bei 128–130°. In Äther mässig, in Benzol gut löslich.

$C_{25}H_{21}ON$  Ber. C 85,44 H 6,02 N 3,99%  
Gef. „ 85,51 „ 6,07 „ 4,04%

2,78 g Amid XV wurden mit 1,11 g  $\text{LiAlH}_4$  in Äther unter Rühren und Rückfluss 14 Std. gekocht. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherschicht abgetrennt. Die wässrige Schicht wurde filtriert und das Filtrat mit Benzol ausgeschüttelt. Benzol- und Ätherlösung wurden zusammen mit 2-n. HCl geschüttelt und das ausfallende Hydrochlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat liessen sich 0,1 g Ausgangsmaterial gewinnen. Das *Hydrochlorid* (2,7 g; 91%) schmolz nach Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol bei  $242^\circ$  (Sublimation).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{NCl}$	Ber. C 80,30	H 6,47	N 3,75%
	Gef. „ 80,04	„ 6,46	„ 3,56%

Das Hydrochlorid wurde in üblicher Weise in die freie *Base* verwandelt, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei  $87\text{--}89^\circ$  schmolz.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}$	Ber. C 88,98	H 6,87	N 4,15%
	Gef. „ 89,23	„ 6,98	„ 4,28%

Das *Perchlorat* wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus perchlorsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert. Smp.  $188\text{--}190^\circ$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NCl}$	Ber. N 3,20%	Gef. N 3,04%
--	--------------	--------------

Das Nitrat war in Wasser schwer löslich und schmolz bei  $114\text{--}116^\circ$ .

VI konnte auch durch Menaphtylierung von N-Methylbenzhydrylamin mit Kaliumamylat nach der für V beschriebenen Methode hergestellt werden. Die Ausbeute betrug nach 11 Std. Heizen auf  $100^\circ$  und 1 Std. Kochen nur 20%. Als Nebenprodukt konnte (offenbar infolge mangelhaften Wasserausschlusses) in sehr kleiner Menge ein Neutralkörper isoliert werden; Smp.  $121\text{--}123^\circ$  (aus Alkohol). Offenbar handelt es sich um Di- $\beta$ -menaphtyläther<sup>1</sup>).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$	Ber. C 88,56	H 6,08%	Gef. C 88,50; 88,28	H 6,39; 6,14%
--------------------------------------	--------------	---------	---------------------	---------------

N-Methyl-N-9-fluorenyl-benzhydrylamin (VII). 2,45 g 9-Bromfluoren und 2,00 g N-Methyl-benzhydrylamin wurden in  $60\text{ cm}^3$  Alkohol 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Bei Stehen über Nacht fielen 0,52 g derbe Prismen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei  $184\text{--}185^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}$	Ber. C 89,71	H 6,41	N 3,88%
	Gef. „ 89,88	„ 6,39	„ 3,94%

Nach Einengen der Reaktionsmutterlauge auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens kristallisierten 0,96 g *Hydrobromid* von VII in länglichen Prismen aus, die zur Befreiung von beigemischter Base mit Benzol ausgekocht wurden. Doppel-Smp.  $167\text{--}169^\circ/176\text{--}178^\circ$ . In Chloroform leicht, in Alkohol mässig löslich, in Benzol und Wasser unlöslich. Da die Substanz sich bei der Trocknung zersetzte, wurde sie in üblicher Weise in die freie Base VII verwandelt. Gesamtausbeute an VII: 37%. Aus der Mutterlauge wurden 63% des eingesetzten N-Methyl-benzhydrylamins als Hydrobromid zurückgewonnen.

VII ist in Alkohol schwer, in Äther und Benzol sehr leicht löslich. VII ist eine sehr schwache Base. Das Hydrobromid konnte zwar aus der benzolischen Lösung der Base durch gasförmigen Bromwasserstoff gefällt werden, jedoch trat bereits beim Trocknen im Vakuum völlige Zersetzung ein. Aus der wässrigen Lösung des Hydrobromids konnte die Base mit Benzol extrahiert werden. Das Hydrochlorid vom Doppel-Smp.  $178\text{--}180^\circ/182\text{--}183^\circ$  verhielt sich ebenso.

$\alpha$ -Naphtoyl-N-benzyl-benzhydrylamin. 2,04 g N-Benzyl-benzhydrylamin und 1,78 g  $\alpha$ -Naphtoylchlorid wurden in  $10\text{ cm}^3$  Pyridin 12 Std. auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 2,3 g (94%) Amid erhalten, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei  $121\text{--}122^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ON}$	Ber. C 87,08	H 5,89	N 3,28%
	Gef. „ 87,15	„ 5,83	„ 3,18%

<sup>1</sup>) Vgl. die Bildung von Di- $\alpha$ -menaphtyläther bei R. H. F. Manske & A. E. Ledingham, Can. J. Res. 17 B, 14 (1939); C. 1939, I, 4037.

$\beta$ -Naphthoyl-N-benzyl-benzhydrylamin. 2,3 g N-Benzyl-benzhydrylamin und 2,0 g  $\beta$ -Naphthoylchlorid wurden in 10 cm<sup>3</sup> Pyridin 17 Std. auf 100° erhitzt. Ausbeute nach üblicher Aufarbeitung 3,27 g (91%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 131–133°.

$C_{31}H_{25}ON$	Ber. C 87,08	H 5,89	N 3,28%
	Gef. „ 86,93	„ 5,66	„ 3,30%

Die beiden Amide lieferten bei Reduktionsversuchen mit LiAlH<sub>4</sub> sowohl in Diäthyl- als auch in Di-n-butyl-äther kein tertiäres Amin. Versuche, N-Benzyl-N-menaphtyl-benzhydrylamin durch Umsetzung von N-Benzyl-benzhydrylamin mit  $\alpha$ -Menaphtylchlorid herzustellen, führten, selbst bei Verwendung von Kaliumamylat oder bei 150° im Bombenrohr, nicht zum Ziel.

N-Methyl-N-benzyl- $\alpha$ -menaphtylamin (VIII)<sup>1)2)</sup>. 3,0 g N-Methyl-benzylamin, 4,4 g  $\alpha$ -Menaphtylchlorid, 3,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0,02 g Jod wurden in 50 cm<sup>3</sup> Benzol 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. VIII war ein Öl vom Sdp. 0,5 mm 172–174°; Ausbeute 5,0 g (77%). Das Hydrochlorid wurde aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung der Base mit konz. HCl gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 218–220°.

$C_{19}H_{20}NCl$	Ber. C 76,62	H 6,77	N 4,70%
	Gef. „ 76,54	„ 6,64	„ 4,86%

N-Methyl-N-benzyl- $\beta$ -menaphtylamin (IX)<sup>3)</sup>. 3,5 g  $\beta$ -Menaphtylchlorid, 2,5 g N-Methyl-benzylamin und 5,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol 3 Std. unter Rückfluss gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Aus konzentriert alkoholischer Lösung kristallisierten bei –10° 4,3 g (80%) IX in Blättchen aus, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 41–42° schmolzen.

$C_{19}H_{19}N$	Ber. N 5,36%	Gef. N 5,74%
-----------------	--------------	--------------

Das Pikrat wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und dreimal aus Alkohol umkristallisiert; Smp. 141–143°.

$C_{25}H_{22}O_7N_4$	Ber. C 61,22	H 4,52	N 11,41%
	Gef. „ 61,15	„ 4,19	„ 11,42%

N,N-Dibenzyl- $\alpha$ -menaphtylamin (X). 4,0 g Dibenzylamin, 3,5 g  $\alpha$ -Menaphtylchlorid, 4,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 0,05 g Jod wurden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die heisse Lösung wurde filtriert und eingeeengt, worauf das Amin ausfiel; 5,3 g (78%). Smp. 73–74° (aus Alkohol).

$C_{25}H_{23}N$	Ber. C 88,98	H 6,87	N 4,15%
	Gef. „ 88,76	„ 6,75	„ 4,23%

Das Pikrat wurde aus alkoholischer Lösung gefällt; Smp. 153°.

$C_{31}H_{26}O_7N_4$	Ber. C 65,71	H 4,63	N 9,89%
	Gef. „ 65,79	„ 4,63	„ 9,94%

N-Benzyl-di- $\alpha$ -menaphtylamin (XI):  $\alpha$ -Menaphtylamin<sup>3)</sup> wurde aus  $\alpha$ -Menaphtylchlorid<sup>4)</sup> und Urotropin nach der Methode von Galat & Elion<sup>5)</sup> hergestellt. Sdp.<sub>10 mm</sub> 153–155°; Ausbeute 43%. Das Tosylderivat<sup>6)</sup> wurde durch Schütteln mit Tosylchlorid und NaOH bereitet und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 156–157°.

$C_{18}H_{17}O_2NS$	Ber. C 69,43	H 5,50%	Gef. C 69,27	H 5,59%
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

1) J. v. Braun & K. Moldaenke, B. **56**, 2165 (1923).

2) R. Baltzly & J. S. Buck, Am. Soc. **65**, 1984 (1943).

3) J. v. Braun, G. Blessing & F. Zobel, B. **56**, 1988 (1923).

4) Org. Reactions I, 70 (1942).

5) A. Galat & G. Elion, Am. Soc. **61**, 3585 (1939).

6) S. J. Angyal, P. J. Morris, R. C. Rassack, J. A. Waterer & J. G. Wilson, Soc. **1949**, 2722.

$\alpha$ -Naphtal- $\alpha$ -menaphtylamin. Je 17,2 g  $\alpha$ -Naphtaldehyd<sup>1)</sup> und  $\alpha$ -Menaphtylamin wurden in 40 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Das nach Kühlen ausfallende Öl kristallisierte aus Methanol. Smp. 65–67° (aus Methanol). Ausbeute 30 g (90%).

$C_{22}H_{17}N$	Ber. C 89,45	H 5,80	N 4,74%
	Gef. „ 89,67	„ 5,67	„ 4,95%

Di- $\alpha$ -menaphtylamin<sup>2)</sup> wurde aus der *Schiff*'schen Base durch Hydrieren mit *Raney*-Nickel bei 20° und 1 atm. in Alkohol hergestellt. Smp. 63–64°; Ausbeute praktisch quantitativ. Das *Tosyl*derivat wurde durch Schütteln mit Tosylchlorid und NaOH hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 153°.

$C_{29}H_{25}O_2NS$	Ber. C 77,13	H 5,58%	Gef. C 77,24	H 5,51%
---------------------	--------------	---------	--------------	---------

N-Benzyl-di- $\alpha$ -menaphtylamin (XI). 7,0 g Di- $\alpha$ -menaphtylamin, 3,0 g Benzylchlorid und einige Körnchen Jod wurden in 40 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Kühlen auf 0° wurde das ausgefallene Hydrochlorid abgesaugt, die Base mit 2-n. NaOH in Freiheit gesetzt, wie üblich isoliert und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 118–119°; Ausbeute 8,7 g (95%).

$C_{29}H_{25}N$	Ber. C 89,88	H 6,50	N 3,62%
	Gef. „ 89,82	„ 6,74	„ 3,62%

Das *Perchlorat* wurde aus alkoholischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 106–108°.

$C_{29}H_{26}O_4NCl$	Ber. N 2,87%	Gef. N 2,59%
----------------------	--------------	--------------

Das *Pikrat* fiel beim Abkühlen aus der heiss mit Pikrinsäure gesättigten alkoholischen Lösung von XI aus und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 167–169°.

$C_{35}H_{28}O_7N_4 \cdot \frac{1}{2}C_2H_5OH$	Ber. C 67,59	H 4,85%	Gef. C 67,62	H 5,00%
--	--------------	---------	--------------	---------

N,N-Dibenzyl- $\beta$ -menaphtylamin (XII). 4,0 g Dibenzylamin, 3,5 g  $\beta$ -Menaphtylchlorid und 4,0 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wurde heiss filtriert und die bei Abkühlen ausfallende Base aus Alkohol umkristallisiert. Blättchen, Smp. 72–73°; Ausbeute 5,8 g (87%).

$C_{25}H_{23}N$	Ber. C 88,98	H 6,87	N 4,15%
	Gef. „ 89,15	„ 7,13	„ 3,99%

Das *Hydrochlorid* schmolz bei 165–172° (aus Alkohol).

Das *Pikrat* wurde aus alkoholischer Lösung gefällt; Smp. 127–128°.

$C_{31}H_{26}O_7N_4$	Ber. C 65,71	H 4,63	N 9,89%
	Gef. „ 65,64	„ 4,90	„ 10,04%

N-Benzyl-di- $\beta$ -menaphtylamin (XIII): N-Benzyl- $\beta$ -menaphtylamin wurde aus  $\beta$ -Naphtal-benzylamin<sup>3)</sup> (Smp. 84°) oder aus Benzal- $\beta$ -menaphtylamin<sup>3)</sup> (Smp. 85–86°) durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel oder Palladium-Tierkohle in Alkohol erhalten. Ausbeute 97 bzw. 96%. Die Base war ölig und wurde in üblicher Weise in das *Hydrochlorid* verwandelt, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 239° schmolz.

$C_{18}H_{18}NCl$	Ber. C 76,18	H 6,39	N 4,94%
	Gef. „ 76,12	„ 6,27	„ 4,85%

Das *Benzoyl*derivat wurde nach *Schotten-Baumann* hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 100–101°.

$C_{25}H_{21}ON$	Ber. C 85,43	H 6,02%	Gef. C 85,41	H 5,86%
------------------	--------------	---------	--------------	---------

N-Benzyl-di- $\beta$ -menaphtylamin (XIII). 0,7 g N-Benzyl- $\beta$ -menaphtylamin, 0,5 g  $\beta$ -Menaphtylchlorid und 0,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol 4 Std. unter Rück-

<sup>1)</sup> W. Schlenk & E. Bergmann, A. **479**, 42 (1930); P. Ruggli & R. Preuss, Helv. **24**, 1345 (1941).

<sup>2)</sup> H. Rupe & F. Becherer, Helv. **6**, 880 (1923).

<sup>3)</sup> C. W. Shoppee, Soc. **1933**, 37.

fluss gekocht und heiss filtriert. Bei Kühlen kristallisierten 0,90 g (82%) Prismen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äthanol (1:1) bei 93–94° schmolzen.

$C_{29}H_{25}N$  Ber. C 89,88 H 6,50 N 3,62%  
Gef. „ 90,08 „ 6,76 „ 3,75%

In Alkohol mässig, in Äther und Petroläther sehr leicht löslich. Das Hydrochlorid konnte zwar durch Einleiten von HCl-Gas in die trockene ätherische Lösung von XIII hergestellt werden, zerfloss an der Luft jedoch alsbald und lieferte die freie Base zurück. Auch das Prikrat liess sich nicht bereiten.

#### Hydrierungen.

Die Substanzen wurden wie früher beschrieben<sup>1)</sup> mit 10-proz. Palladium-Tierkohle in Alkohol bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck hydriert und die Produkte in Neutralteil und sek. Base aufgetrennt.

N-Methyl-N-benzyl-9-fluorenylamin (I). 200 mg I (0,7 mMol) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol über 110 mg Pd-C hydriert. Aufnahme 15 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (korr.; 0,94 Mol.), Dauer 90 Min. Neutralteil 110 mg (94%), nach Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 116°; Mischprobe mit Fluoren (Smp. 116°) ebenso. — Basenteil: 30 mg Hydrochlorid (30%), Smp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 178–180°, Mischprobe mit N-Methyl-benzylamin-hydrochlorid ohne Depression.

N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphtyl-9-fluorenylamin (II). 1,15 g II, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 500 mg Pd-C; Dauer 14 Std. Aus dem Katalysator wurden mit Äther 140 mg Ausgangsmaterial ausgewaschen. Es wurden demnach 1,01 g II (3 mMol) hydriert; H<sub>2</sub>-Aufnahme 88 cm<sup>3</sup> (1,31 Mol.). Neutralteil 400 mg (85%) Gemisch, aus dem durch Sublimation und Kristallisation Fluoren isoliert werden konnte. Smp. 115,5°, Mischprobe. Spektrometrische Analyse des Gemisches s. Fig. 1. Zur rechnerischen Auswertung dienten die Messungen an den Wellenlängen 320, 300, 290, 270, 260, 250, 240, 230, 220, 210 m $\mu$ . Der Mittelwert lautete: 61%  $\pm$  4%  $\alpha$ -Methylnaphtalin. — Basenteil: 570 mg Hydrochloride (84%), durch Sublimation und Kristallisation gereinigt, in das Tosylderivat verwandelt: Smp. 147–148° (aus Alkohol); Smp. von Tosyl-N-methyl- $\alpha$ -menaphtylamin<sup>2)</sup> und Mischprobe ebenso.

N-Methyl-N- $\beta$ -menaphtyl-9-fluorenylamin (III). 600 mg III (1,8 mMol), 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 150 mg Pd-C. Aufnahme 39 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (0,99 Mol.) in 28 Std. Neutralteil 240 mg (88%) Gemisch; Spektrum s. Fig. 1; Auswertung bei 320, 310, 300, 290, 270, 260, 250, 240, 230, 220, 210 m $\mu$  ergab ein Mittel von 54%  $\pm$  2%  $\beta$ -Methylnaphtalin. — Basenteil: 360 mg Hydrochloride (91%); Spektrum s. Fig. 2; Auswertung bei 320, 310, 300, 290, 270, 260, 250, 240, 230, 220, 210 m $\mu$  ergab ein Mittel von 45%  $\pm$  1% N-Methyl- $\beta$ -menaphtylamin-HCl. Die benötigten Spektren von N-Methyl- $\beta$ -menaphtylamin-HCl und N-Methyl-9-fluorenylamin-HCl wurden aus denen der zugehörigen Kohlenwasserstoffe berechnet. Durch Tosylieren des Gemisches wurde (nicht reines) Tosyl-N-methyl- $\beta$ -menaphtylamin vom Smp. 125–128° gewonnen.

N-Methyl-N-benzyl-benzhydrylamin (IV). 700 mg IV (2,4 mMol), 30 cm<sup>3</sup> Alkohol, 150 mg Pd-C. Aufnahme 57 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,05 Mol.), Dauer 8 Std. Neutralteil 300 mg Öl (75%), daraus durch Nitrieren 0,42 g Tetranitro-diphenylmethan, Smp. 170–172° (aus Eisessig). — Basenteil: 320 mg Hydrochlorid (85%). Blättchen, Smp. 180° (aus Alkohol-Äther). Spektrum der schwerst löslichen Fraktion (in der sich etwa entstandenes N-Methyl-benzhydrylamin-HCl hätte anreichern müssen) mit demjenigen von N-Methyl-benzylamin-HCl identisch, vor allem auch in der Gegend von 240 bis 220 m $\mu$ , wo die Kurve von N-Methylbenzhydrylamin-HCl besonders stark abweicht.

#### Absorptionsmaxima (m $\mu$ ) der Hydrochloride von

Methyl-benzylamin . . .	267,4 (2,18)	261,5 (2,32)	256,8 (2,34)	250,8 (2,21)
Methyl-benzhydrylamin . .	268,5 (2,60)	261,8 (2,73)	257,5 (2,76)	
Hydrierungsprodukt . . .	267,4 (2,18)	261,4 (2,33)	256,7 (2,35)	250,4 (2,20)

(in Klammern die zugehörigen log  $\epsilon$ -Werte).

<sup>1)</sup> H. Dahn & U. Solms, Helv. **35**, 1162 (1952).

<sup>2)</sup> H. Dahn & P. Zoller, Helv. **35**, 1348 (1952).

N-Methyl-N- $\alpha$ -menaphtyl-benzhydrylamin (V). 300 mg V (0,89 mMol), 30 cm<sup>3</sup> Alkohol, 300 mg Pd-C. Aufnahme 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,0 Mol.), Dauer 2 Std. Neutralteil: 90 mg Öl (72%); daraus Pikrat, das mit  $\alpha$ -Methylnaphtalin-pikrat keine Schmelzpunktsdepression zeigte. — Basenteil: Hydrochlorid vom Smp. 237—240°; daraus Nitrat vom Smp. 141—144°, das mit N-Methyl-benzhydrylamin-nitrat vom gleichen Smp. keine Depression zeigte. Spektrum des Basenteils s. Fig. 4; Auswertung bei 320, 310, 300, 290, 280, 260, 250, 240, 230, 220, 210 m $\mu$  ergab ein Mittel von ca. 5%  $\pm$  3% N-Methyl- $\alpha$ -menaphtylamin<sup>1</sup>).

N-Methyl-N- $\beta$ -menaphtyl-benzhydrylamin (VI). 300 mg VI (0,89 mMol), 25 cm<sup>3</sup> Alkohol, 300 mg Pd-C. Aufnahme 21 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,05 Mol.) in 90 Min. Neutralteil: 110 mg (87%), daraus Pikrat vom Smp. 113—115°; Mischprobe mit  $\beta$ -Methylnaphtalin-pikrat (Smp. 116—117°) ohne Depression. — Basenteil: wasserlösliches Hydrochlorid, daraus Nitrat vom Smp. 142—144°; Mischprobe mit N-Methyl-benzhydrylamin-nitrat vom gleichen Smp. ohne Depression. Spektrum des Basenteils s. Fig. 4; Auswertung bei 320, 310, 300, 290, 280, 270, 260, 250, 230, 220, 210 m $\mu$  ergab ein Mittel von ca. 6%  $\pm$  3% N-Methyl- $\beta$ -menaphtylamin<sup>3</sup>).

N-Methyl-N-9-fluorenyl-benzhydrylamin (VII). 400 mg VII (1,1 mMol), 25 cm<sup>3</sup> Alkohol-Benzol(4:1), 300 mg Pd-C. Aufnahme 28 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>; Dauer 5 Std. Aus dem Produkt fielen 11% Ausgangsmaterial als schwer lösliches Hydrochlorid aus. H<sub>2</sub>-Aufnahme demnach 1,3 Mol. Neutralteil Gemisch (80%); Spektrum s. Fig. 3; Auswertung bei 320, 310, 300, 290, 280, 270, 260, 250, 240, 230, 220 m $\mu$  ergab ein Mittel von 73%  $\pm$  2% Fluoren. Durch Sublimation und Kristallisation aus Alkohol wurde Fluoren isoliert (Mischprobe). — Basenteil: 160 mg Hydrochloride (70%). Daraus Perchlorat vom Smp. 162—165°; Mischprobe mit N-Methyl-benzhydrylamin-perchlorat<sup>2</sup>) ohne Depression.

N-Methyl-N-benzyl- $\alpha$ -menaphtylamin (VIII). 900 mg Hydrochlorid von VIII, 25 cm<sup>3</sup> Alkohol, 300 mg Pd-C. Aufnahme 65 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (0,97 Mol.); Dauer 20 Std. Neutralteil: 430 mg Öl (98%); daraus Pikrat, das mit  $\alpha$ -Methylnaphtalin-pikrat keine Schmelzpunktsdepression zeigte. — Basenteil: 500 mg Hydrochlorid (100%). Aus Alkohol umkristallisiert Smp. 178—180°, dann in das Tosylderivat verwandelt: Smp. 89—90°, Mischprobe mit Tosyl-N-methyl-benzylamin ebenso.

N, N-Dibenzyl- $\alpha$ -menaphtylamin (X). 670 mg X (2 mMol), 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 200 mg Pd-C. Aufnahme 53 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,19 Mol.) in 35 Std. — Basenteil: 430 mg Hydrochlorid (93%) vom Smp. 260—264°. Daraus Benzoylderivat vom Smp. 100—101°, Mischprobe mit Benzoyl-dibenzylamin (Smp. 101—102°) ohne Depression.

Ein in Eisessig hydrierter Ansatz nahm 1,1 Mol. H<sub>2</sub> auf und zeigte die gleichen Ergebnisse wie die Hydrogenolyse in Alkohol.

N-Benzyl-di- $\alpha$ -menaphtylamin (XI). 780 mg XI (2 mMol), 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 200 mg Pd-C. Aufnahme 49 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,1 Mol.) in 35 Std. — Basenteil: 500 mg Hydrochlorid (88%), Smp. 163—164°. Benzoylderivat daraus: Smp. 119—120° (aus Alkohol); Mischprobe mit Benzoyl-N-benzyl-menaphtylamin (Smp. 120°) ohne Depression.

N-Methyl-N-benzyl- $\beta$ -menaphtylamin (IX). 520 mg IX (2 mMol), 25 cm<sup>3</sup> Alkohol, 200 mg Pd-C. Aufnahme 49 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,1 Mol.) in 8 Std. Neutralteil 280 mg (98%); daraus Pikrat vom Smp. 115—117° (aus Alkohol);  $\beta$ -Methylnaphtalin-pikrat und Mischprobe ebenso. — Basenteil: 255 mg Hydrochlorid (81%), Smp. 178—180°; daraus Tosylderivat vom Smp. 90°; Tosyl-N-methyl-benzylamin und Mischprobe ebenso.

N, N-Dibenzyl- $\beta$ -menaphtylamin (XII). 670 mg XII (2 mMol), 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 200 mg Pd-C. Aufnahme 46 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,05 Mol.) in 15 Std. Neutralteil 275 mg (94%), daraus Pikrat vom Smp. 115°; mit  $\beta$ -Methylnaphtalin-pikrat keine Schmelzpunktsdepression. — Basenteil: 450 mg Hydrochlorid (96%), Smp. 262°. Daraus Ben-

<sup>1</sup>) Die benötigten Vergleichsspektren von N-Methyl-menaphtylamin ( $\alpha = \beta$ ) und N-Methyl-benzhydrylamin wurden aus denen der zugehörigen Kohlenwasserstoffe berechnet.

<sup>2</sup>) H. Dahn & U. Solms, Helv. 35, 1162 (1952).

zoylderivat vom Smp. 99°; Mischprobe mit Benzoyl-dibenzylamin (Smp. 101–102°) ohne Depression.

N-Benzyl-di- $\beta$ -menaphtylamin (XIII). 780 mg XIII (2 mMol), 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 200 mg Pd-C. Aufnahme 52 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (1,16 Mol.) in 35 Std. — Basenteil: 540 mg Hydrochlorid (95%), Smp. 237,5–238°; Mischprobe mit N-Benzyl- $\beta$ -menaphtylamin-hydrochlorid (Smp. 239°) ohne Depression.

### Zusammenfassung.

Durch Hydrierung von gemischten tertiären Aminen wurde die folgende Reihe steigender Leichtigkeit der hydrogenolytischen Abspaltung von benzylähnlichen Gruppen gefunden:

Methyl < Benzyl < p-Phenylbenzyl < Benzhydryl < 9-Fluorenyl <  $\beta$ , $\alpha$ -Menaphtyl.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

## 268. Nature et purification partielle de l'ocytocine.

### Sur les hormones hypophysaires I

par C. H. Haselbach et A. R. Piguet.

(27 VIII 52)

En 1942, *Van Dyke* et coll.<sup>1)</sup> isolaient de la post-hypophyse de bœuf une protéine présentant une activité ocytocique, vasopressive et antidiurétique dans un rapport identique à celui trouvé dans la glande. Sans être parvenus à cristalliser cette protéine à triple activité, ils en démontraient l'homogénéité par électrophorèses, ultracentrifugations et par des mesures de solubilité.

Plus tard, *Du Vigneaud* et coll.<sup>2)</sup> réussissaient à isoler deux polypeptides composés de huit acides aminés et responsables des actions ocytociques et vasopressives de la post-hypophyse. Dans un récent travail, consacré à la détermination des acides aminés composant la protéine isolée en 1942, *Block & Van Dyke*<sup>3)</sup> admettent que les peptides isolés par *Du Vigneaud* et coll. ne seraient que des fragments de la molécule mère, vraisemblablement fixés à celle-ci par des ponts S—S, ou encore, par des liaisons peptidiques.

En effet, toutes les méthodes qui ont abouti à la séparation de l'ocytocine et de la vasopressine sous forme de polypeptides actifs ont fait appel à des traitements extrêmement drastiques, telles des

<sup>1)</sup> H. B. Van Dyke, B. F. Chow & R. O. Greep, J. Pharmacol. **74**, 190 (1942).

<sup>2)</sup> J. G. Pierce & V. du Vigneaud, J. Biol. Chem. **186**, 77 (1950); R. A. Turner, J. G. Pierce & V. du Vigneaud, *ibid.* **193**, 363 (1951).

<sup>3)</sup> R. J. Block & H. B. Van Dyke, Arch. Biochem. and Biophys. **36**, 1 (1952).