

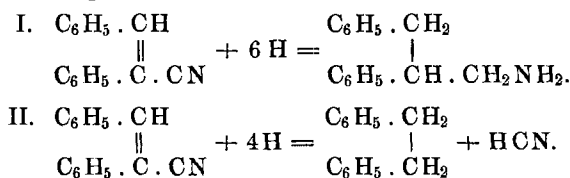
**461. Martin Freund und Paul Remse: Ueber die Reduction einiger Nitrile.**

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

*A. Reduction von  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril.*

Das für die Untersuchung erforderliche  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril wurde nach den Angaben von Howard V. Frost<sup>1)</sup> durch Condensation von Benzylcyanid und Benzaldehyd bereitet. Die sich ausscheidende Krystallmasse wurde abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und direct der Reduction unterworfen. Die Reaction verläuft nach zwei Richtungen, welche durch folgende beiden Gleichungen angedeutet werden:



Im ersten Falle werden 6 Wasserstoffatome addirt, die doppelte Bindung wird gesprengt und es entsteht ein Amin.

Im zweiten Falle dagegen werden nur 4 Wasserstoffatome verbraucht, die doppelte Bindung wird ebenfalls gesprengt und unter Abspaltung von Blausäure Dibenzyl gebildet.

Die Ausbeute an Amin ist um so grösser, je energischer der nascirende Wasserstoff einwirkt, während gleichzeitig diejenige an Dibenzyl abnimmt, doch wird letzteres bei jeder Reduction in grösserer Menge erhalten.

**Dibenzyl,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .**

Das Dibenzyl wurde von Rossi und Cannizaro<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid dargestellt. Silva<sup>3)</sup> erhielt es aus Aethylenchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Zur Darstellung des Dibenzyls aus Phenylzimmtsäurenitril verfährt man folgendermaassen:

30 g Phenylzimmtsäurenitril werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in Alkohol gelöst, in die siedende Lösung 70 g Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen, so dass immer eine rege, jedoch keine stürmische Wasserstoffentwicklung stattfindet;

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **250**, 157.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **121**, 250.

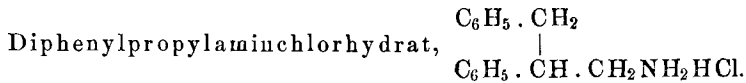
<sup>3)</sup> Jahresbericht Fortschr. der Chem. u. Phys. 1879, 380.

darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt, das Dibenzyl mit Wasserdampf übergetrieben und in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen, um Spuren von gleichzeitig gebildetem Amin zu entfernen; das abfiltrirte Dibenzyl wurde aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen Prismen erhalten, die bei  $52^{\circ}$  schmolzen.

In der alkalischen Lösung wurde das Vorhandensein von Natriumcyanid nachgewiesen. Die Ausbeute an Dibenzyl betrug circa 75 pCt. der theoretischen.

0.1881 g Substanz gaben 0.6381 g Kohlensäure und 0.1324 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{14}$	Gefunden
C	92.3	92.13 pCt.
H	7.69	7.87 »



Die Darstellung dieses Körpers wurde auf folgende Weise ausgeführt.

30 g Nitril wurden in Alkohol gelöst und diese Lösung heiss auf 75 g Natrium gegossen, welches sich, in Scheiben geschnitten, in einem Kolben mit Rückflusskühler befand. Es entstand eine stürmische Wasserstoffentwicklung, die durch Erhitzen des Gemisches in ihrer anfänglichen Lebhaftigkeit erhalten wurde, bis alles Natrium gelöst war. Darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt, die Reductionsproducte mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Zuerst ging Dibenzyl, welches schon im Kühlrohr erstarrte, in grosser Menge über, dann das Amin.

Das Dibenzyl wurde abfiltrirt und das Filtrat, welchem concentrirte Salzsäure im Ueberschuss zugefügt war, eingedampft, bis es eine gelbbraune Färbung angenommen hatte. Beim Erkalten schied sich das Chlorhydrat in schönen, weissen Nadeln aus, welche abgesaugt, aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Kalk getrocknet wurden.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, heisser concentrirter Salzsäure, wenig löslich in kalter concentrirter Salzsäure. Es schmilzt bei  $188-190^{\circ}$ . Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 14 pCt. der theoretischen, die des Dibenzyls 60 pCt.

Versuche, eine bessere Ausbeute an Amin zu erhalten, waren erfolglos. Auch die Anwendung von Amylalkohol statt des Aethylalkohols bewährte sich nicht.

0.328 g Substanz gaben 0.8689 g Kohlensäure und 0.224 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{13}NCl$	Gefunden
C	72.72	72.26 pCt.
H	7.27	7.62 »

Das Platindoppelsalz, erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats, stellt eine gelblich-weiße Krystallmasse vor, die in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Das Salz fängt bei 153° an, sich zu zersetzen.

0.117 g Substanz gaben 0.0275 g Platin.

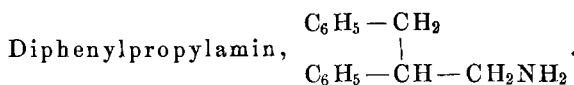
	Berechnet	Gefunden
Pt	23.5	23.6 pCt.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in schönen, goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in heissem Wasser und Alkohol und schmilzt bei 144—145°.

0.1439 g Substanz gaben 0.0509 g Gold.

	Berechnet	Gefunden
Au	35.51	35.37 pCt.

Setzt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in Wasser Quecksilberchlorid, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Der Körper schmilzt bei 107°.



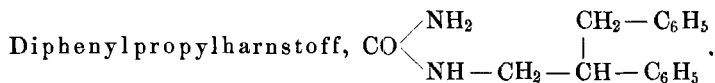
Das Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst und mit festem Kali tüchtig geschüttelt; hierbei scheidet sich das Amin als gelbliches Oel ab, welches mit Aether ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abgedunstet und das zurückbleibende Amin fractionirt. Dasselbe stellt eine farblose, dickflüssige, aminartig riechende Flüssigkeit dar, die in Alkohol, Chloroform und Aether löslich ist. Die Base siedet bei 315—317°.

0.1705 g Substanz gaben 0.532 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.

0.3082 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 761 mm Druck und 21° C.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N	Gefunden
C	85.30	85.10 pCt.
H	8.06	8.32 »
N	6.64	6.63 »

Zur näheren Charakterisirung der Base wurden einige Derivate derselben hergestellt.



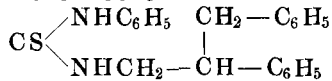
1 g der salzsauren Base wurde mit 1 g Kaliumcyanat in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand kochte man mit heissem Alkohol aus, worauf aus dem Filtrat dann der Harnstoff nach längerem Stehen in feinen weissen Nadeln krystallisirte. Nach einmaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei

90° wurde der Körper der Analyse unterworfen. Er schmilzt bei 112° und ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

0.2034 g Substanz gaben 0.5635 g Kohlensäure und 0.132 g Wasser.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O		Gefunden
C	75.60	75.55 pCt.
H	7.08	7.27 »

Diphenylpropylphenylthioharnstoff,

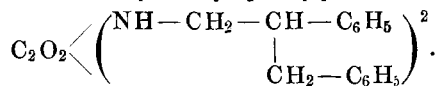


1 g Phenylsenföl wurde mit 1.5 g der freien Base in Alkohol gelöst und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, darauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der Harnstoff in farblosen, würfelähnlichen Krystallen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein waren und bei 129° schmolzen. Der Harnstoff ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der Körper wurde bei 100° getrocknet.

0.3135 g Substanz gaben 0.877 g Kohlensäure und 0.193 g Wasser.

Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> S		Gefunden
C	76.08	76.26 pCt.
H	6.30	6.68 »

Zweifachdiphenylpropyl-oxamid,



2 g der freien Base wurden mit 0.3 g Aethylloxalat in Aether gelöst und unter Rückfluss 10 Minuten gekocht, darauf der Aether abgedunstet. Der Rückstand war ein Oel, welches nach längerem Stehen im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; letztere wurde durch Aufstreichen auf Thon vom anhaftenden Oel befreit. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte das Product einen weissen krystallinischen Körper vor, der bei 115–116° schmolz. Er ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser.

0.1845 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.546 g Kohlensäure und 0.1202 g Wasser.

Ber. für C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden
C	80.67	80.27 pCt.
H	6.70	7.24 »

Diacetyldiphenylpropylamin,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2 \end{array}$$

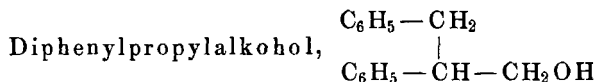
2 g der salzsauren Base wurden mit einem Ueberschuss von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ungefähr 30 Minuten gekocht,

darauf die Masse in Wasser gegossen. Es setzte sich ein Oel zu Boden, welches durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von der Essigsäure befreit wurde. Beim Verreiben mit wenig Ammoniak erstarrte es zu einer festen, schmutzig-grauen Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt wurde. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der Acetylkörper in feinen, weissen Nadeln ausgeschieden, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 85°. Die Stickstoffbestimmung deutet darauf hin, dass zwei Acetylgruppen in das Molekül getreten sind.

0.3235 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 22° und 765 mm Druck.

Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
N 4.74	5.24 pCt.



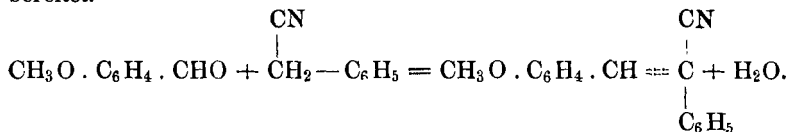
10 g salzsaures Amin wurden in wenig Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Silbernitrit tüchtig geschüttelt und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt; darauf wurde das Filtrat erwärmt, wobei eine reichliche Stickstoffentwicklung stattfand. Das nach halbstündigem Kochen abgeschiedene gelbe Oel wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat vom Wasser befreit, der Aether abgedunstet und der zurückbleibende Alkohol fractionirt. Die Hauptmenge ging unzersetzt bei 300—302° über. Der Alkohol stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel vor, welches in Alkohol und Aether löslich ist. Proben auf Stickstoff erwiesen sich resultatlos. Ein Stückchen Natrium, in den Alkohol geworfen, bewirkte Wasserstoffentwicklung.

0.1359 g Substanz gaben 0.4229 g Kohlensäure und 0.1001 g Wasser.

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O	Gefunden
C 84.9	84.87 pCt.
H 7.55	8.05 »

#### B. Reduction von $\alpha$ -Phenylanisacrylsäurenitril.

Das  $\alpha$ -Phenylanisacrylsäurenitril wurde nach der von Howard V. Frost<sup>1)</sup> angegebenen Methode aus Anisaldehyd und Benzylcyanid bereitet.



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 250, 160.

$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -anisylpropylamin,  
 $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ .

30 g Nitril werden fein gepulvert mit 75 g Natrium gemischt, welches sich, in Scheiben geschnitten in einem grossen Kolben mit Rückflusskühler befindet; darauf lässt man schnell durch das Kühlrohr ungefähr 300 g absol. Alkohol hinzufliessen. Es entsteht eine stürmische Wasserstoffentwicklung, die durch allmählichen Zusatz von Alkohol in ihrer Lebhaftigkeit erhalten wird, bis alles Natrium gelöst ist. Das gebildete Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt und der Alkohol abdestillirt, darauf das Product mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wiederum mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsaure Lösung von der ätherischen getrennt. Erstere wurde dann mit Kali übersättigt und das Amin mit Aether extrahirt.

Die ätherische Lösung wurde mit festem Kali entwässert und der Aether verdunstet.

Das so gewonnene Amin stellt eine gelbgefärbte, aminartig riechende, dickflüssige Masse dar.

Bei dem Versuch der Destillation stieg das Thermometer schnell bis 253° und blieb hierselbst einige Sekunden stehen.

Bei dieser Temperatur gingen ungefähr 2 Tropfen der Basis farblos über; plötzlich trat Zersetzung ein, wobei das Thermometer über 360° stieg.

Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Sie ist schwer mit Wasserdampf destillirbar.

Die Ausbeute betrug 5—6 g.

Das salzsaure Salz konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht erhalten werden. Beständig ist dasselbe nur in verdünnter, kalter, wässriger Lösung.

Das Platindoppelsalz

wurde in kleinen, gelben Nadelchen auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats gewonnen. Es ist löslich in Alkohol und heissem Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Der zur Analyse verwendete Theil wurde aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1642 g Substanz gaben 0.259 g Kohlensäure, 0.0750 g Wasser und 0.0363 g Platin.

Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gefunden
C 42.94	43.01 pCt.
H 4.50	5.06 »
Pt 22.07	22.10 »

## Das Golddoppelsalz

scheidet sich in schönen, goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in Alkohol und heissem Wasser und schmilzt bei 87°.

0.321 g Substanz gaben 0.1084 g Gold.

	Berechnet	Gefunden
Au	33.83	33.74 pCt.

Phenylanisyläthan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OCH_3$ .

30 g Nitril wurden in 600 g Alkohol in einem Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade gelöst, in die siedende Lösung 70 g Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen und zwar so, dass immer eine rege Wasserstoffentwicklung stattfand, darauf das gebildete Alkoholat mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und von der letzteren wieder getrennt. Nachdem der Aether verdunstet war, wurde das Phenylanisyläthan mittelst Wasserdampf übergetrieben, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet schöne, farblose Blättchen, die bei 61° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

0.2192 g Substanz gaben 0.6785 g Kohlensäure und 0.1572 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O$	Gefunden
C	84.90	84.60 pCt.
H	7.55	7.96 »

Die Ausbeute betrug 17 g.

**462. Martin Freund und Friedrich Lenze:**  
**Ueber das Tertiärbutylcarbinol.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 15. August.)

Von den acht isomeren Alkoholen, welche die Structurchemie in der fünften Kohlenstoffreihe vorhersehen lässt, sind sechs in ihren Eigenschaften recht gut bekannt. Ueber ein siebentes Isomeres, den sogenannten activen Amylalkohol, liegen in der Literatur eine Anzahl von Beobachtungen vor, die zum Theil nicht mit einander in Einklang stehen.