

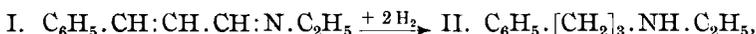
**219. A. Skita und F. Keil:
Basenbildung aus Carbonylverbindungen.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 10. Mai 1928.)

Die Reduktion von Iminverbindungen, welche unter dem Namen Schiffsche Basen bekannt sind, zu sekundären Aminen verläuft je nach der Natur dieser Substanzen mit verschiedenen Ausbeuten. Während z. B. die Umwandlung des Benzal-anilins zu Benzyl-anilin schon mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln fast quantitativ erfolgt, sinkt die Ausbeute sehr rasch mit dem Molekulargewicht der am Stickstoff haftenden Radikale oder bei Schiffschen Basen mit ungesättigten Resten, da diese — meist durch Polymerisation oder Hydrolyse — zersetzlichen Verbindungen oft leicht der Reaktion entzogen werden.

Aus diesem Grunde ist bereits in solchen Fällen, wie z. B. bei der Herstellung von *N*-Äthyl-phenpropylamin (II) aus Cinnamal-äthylamin¹⁾ (I):



die mit Amalgam in alkohol. Lösung wenig befriedigend verläuft²⁾, die katalytische Reduktion mit kolloidem Platin in saurer Lösung mit Vorteil angewendet worden, wobei das sekundäre Amin (II) mit 40-proz. Ausbeute erhalten wurde. Die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Anlagerung war in diesem Falle bereits fast ebenso groß wie die Hydrolyse der Schiffschen Base.

Während diese Methode bei Schiffschen Basen von gleicher und größerer Beständigkeit als das Cinnamal-äthylamin mit so gutem Erfolge anzuwenden ist, daß sie z. B. beim Benzal-äthyl- oder -cyclohexylamin so gut wie quantitativ verläuft, versagt sie jedoch bei unbeständigeren Iminverbindungen, wie z. B. beim Citral-methylamin, bei welchem wir auf diese Art keine nennenswerten Ausbeuten an basischen Reduktionsprodukten erzielen konnten. Offenbar ist in diesen Fällen die hydrolytische Wirkung der Säure größer als die Hydrierungs-Geschwindigkeit in saurer Lösung.

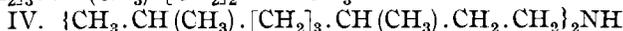
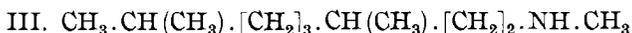
Während — wie zuerst beim Citral-äthylamin beobachtet — eine Schiffsche Base in neutralen Lösungs- oder Suspensionsmitteln keine und in anderen Fällen nur eine ungenügende Menge Wasserstoff aufnimmt, zeigte sich, daß unter Zusatz von Ammoniak zu der kolloiden Platin-Lösung eine lebhaftere Wasserstoff-Aufnahme und Bildung der entsprechenden sekundären Basen eintritt. Weitere Versuche ergaben, daß eine ähnliche katalytische Beschleunigung wie das Ammoniak auch Amine ausüben können. Es war sogar in vielen Fällen besser, von der Anwendung der Schiffschen Basen abzusehen, weil mit einem Gemisch der Komponenten — Aldehyd und Amin — bessere Ausbeuten an sekundärem Amin erhalten wurden als bei Verwendung der isolierten Schiffschen Basen. So lieferte das Citral mit Methylamin in geringem Überschuß bei der Hydrierung mit kolloidem Platin wesentlich mehr *N*-Methyl-3.7-dimethyloctylamin (III) als die Reduktion des sehr zersetzlichen Citral-methylamins.

Wird die Platin-Katalyse des Citrals in ammoniakalischer Suspension durchgeführt, so entsteht unter den im experimentellen Teil angeführten Be-

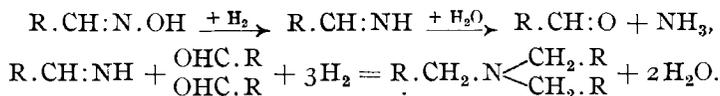
1) A. Skita und C. Wulff, A. **455**, 25 [1927].

2) C. Andree, B. **35**, 424 [1902].

dingungen kein primäres Amin, sondern ausschließlich das entsprechende sekundäre, das Bis-[3.7-dimethyl-octyl]-amin (IV). Während andere höhermolekulare Aldehyde in derselben Weise in sekundäre Amine übergehen, wie z. B. der Önanthaldehyd in Diheptylamin, $(C_7H_{15})_2NH$, lieferten die Anfangsglieder in der Reihe der Aldehyde, der Acet- und Propionaldehyd, tertiäre Amine, also Triäthyl- bzw. Tripropylamin. Dieser Befund entspricht den bisher bekanntgewordenen Ergebnissen bei der Reduktion von Aldoximen³⁾, wobei ebenfalls sekundäre bzw. tertiäre Amine gebildet werden.

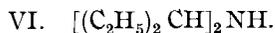


Durch diese Analogie scheint zunächst die Ansicht von W. Gulewitsch eine Stütze erfahren zu haben, nach der die Bildung des tertiärenamins aus dem Oxim durch Vermittlung des intermediär gebildeten Aldehyds verläuft:



Da diese Erklärung jedoch u. a. auch die Bildung von sekundären Aminen aus Oximen und Aldehyd unerklärt läßt, mußten neue Tatsachen gesucht werden, welche zur Klärung dieses Reaktionsverlaufes dienen konnten.

Weitere Versuche zeigten, daß auch Ketone mit Ammoniak oder primären Aminen in wäßriger Suspension bei der katalytischen Hydrierung mit kolloidem Platin bei Gegenwart von Ammoniak oder primären Aminen sekundäre Basen bilden. So geht, in ammoniakalischer Suspension hydriert, z. B. Aceton in Di-*i*-propylamin, Methyl-äthylketon in Di-*sek*-butylamin (V), Diäthylketon in Di- $[\alpha$ -äthyl-*n*-propyl]-amin (VI) und Cyclohexanon in Dicyclohexylamin, $(C_6H_{11})_2NH$, über.



Über die Bildung von Basen bei der katalytischen Reduktion von Carbonylverbindungen bei Gegenwart von Ammoniak liegen bereits einige Beobachtungen vor, die sich jedoch von den unsrigen nicht unwesentlich unterscheiden. Als erster hat G. Mignonac⁴⁾ die Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Ammoniak unter gleichzeitiger Reduktion mit Nickel als Katalysator studiert, wobei er entweder ausschließlich oder in überwiegendem Maße primäre Amine erhält, wie z. B. Butylamin aus Butyraldehyd, Benzylamin aus Benzaldehyd, Cyclohexylamin aus Cyclohexanon und α -Phenyl-äthylamin aus Acetophenon.

Von anderen Gesichtspunkten ausgehend, haben sodann F. Knoop und H. Oesterlin⁵⁾ im Anschluß an ihre Aminierung der Ketosäuren einige aromatische Aldehyde und auch ein aromatisches Keton in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit Palladium-Mohr katalytisch reduziert und im ersten Fall sekundäre Amine — z. B. Dibenzylamin aus Benzaldehyd — und im letzteren Falle ein primäres Amin — Benzhydrylamin aus Benzophenon — erhalten.

³⁾ W. Gulewitsch, B. **57**, 1645 [1924], **58**, 798 [1925]; S. Wassiljew, B. **60**, 1122 [1927].

⁴⁾ G. Mignonac, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 223 [1921] und franz. Patent Nr. 529152; C. **1922**, IV 947.

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **170**, 186 [1927].

Zur Aufklärung dieser verschiedenen Resultate sind noch Untersuchungen im Gange, über welche später berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

(teilweise mit den HHrn. A. v. Graetzel und E. Baesler).

I. Reduktion von „Schiffschen Basen“.

A) In saurer Lösung.

1) Citral-cyclohexylamin: Äquimol. Mengen Citral und Cyclohexylamin wurden unter Eiskühlung vereinigt, das Kondensationsprodukt wurde ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Sdp.₁₈ 170—172°.

o.1472 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.1551 g H₂O. — 0.2119 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₈H₂₇N (233). Ber. C 82.3, H 11.7, N 6.0. Gef. C 82.2, H 11.8, N 6.1.

2) *N*-Cyclohexyl-3.7-dimethyl-octylamin: 11.7 g (¹/₂₀ Mol.) Citral-cyclohexylamin, gelöst in 100 ccm Alkohol, wurden mit 100 ccm 1-proz. kolloider Platin-Lösung (enthaltend 1 g Gelatine) und 5 g Eisessig versetzt. Die Hydrierung erfolgte unter 3 Atm. Überdruck bei Zimmer-Temperatur, wobei die für 3 Mol. Wasserstoff berechnete Menge in 4 Stdn. aufgenommen war. Das Platin wurde nach Zusatz von 20 ccm konz. Salzsäure durch Erwärmen ausgeflockt; aus der heiß filtrierten Lösung schied sich das schwer lösliche Hydrochlorid ab, das, aus Wasser umgelöst, bei 154—155° schmolz.

o.1318 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.1494 g H₂O. — 0.1928 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0547 g AgCl.

C₁₀H₃₄NCl (275.8). Ber. C 69.6, H 13.4, N 5.1, Cl 12.9. Gef. C 69.6, H 12.7, N 5.3, Cl 12.6.

Die mit Lauge freigemachte Base siedet unter 14 mm von 151—153°.

Pikrolonat: Krystalle aus Alkohol, Schmp. 174—175°.

o.1336 g Sbst.: 0.3044 g CO₂, 0.1013 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 15.5 ccm N (22°, 759 mm).

C₂₆H₄₁N₃O₅ (503.4). Ber. C 62.0, H 8.2, N 13.9. Gef. C 62.2, H 8.5, N 14.2.

B) In neutraler Lösung.

1) Citral-isoamylamin: Die aus Citral und Isoamylamin analog hergestellte Iminverbindung siedet unter 20 mm von 150—154°.

o.1262 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.1402 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 6.7 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₂₇N (221). Ber. C 81.5, H 12.2, N 6.3. Gef. C 81.3, H 12.4, N 6.5.

2) *N*-Isoamyl-3.7-dimethyl-octylamin: 11.3 g (¹/₂₀ Mol.) Citral-isoamylamin, gelöst in 100 ccm Alkohol, wurden mit Eisessig neutralisiert, wobei 3 g verbraucht wurden. Nach Zufügen von 100 ccm 1-proz. kolloider Platin-Lösung (enthaltend 1 g Gelatine) wurde bei Zimmer-Temperatur bei 3 Atm. Überdruck hydriert, wobei in 2 Stdn. 3.6 l Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach Ausflocken des Platins durch Erwärmen mit 20 ccm konz. Salzsäure wurde das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt, worauf sich das Hydrochlorid in weißen Krystallen abschied; aus Wasser umgelöst, schmolz es bei 168—169°.

o.1380 g Sbst.: 0.3457 g CO₂, 0.1619 g H₂O. — 0.1308 g Sbst.: 6.1 ccm N (18°, 754 mm). — 0.0852 g Sbst.: 0.0457 g AgCl.

C₁₅H₃₄NCl (263.8). Ber. C 68.2, H 13.0, N 5.3, Cl 13.5. Gef. C 68.3, H 13.1, N 5.4, Cl 13.3.

Die mit Lauge freigemachte Base siedet unter 17 mm bei 142—145°. Das Pikrolonat krystallisiert aus Alkohol; Schmp. 186—187°. 0.1269 g Sbst.: 16 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{25}H_{41}N_3O_5$ (491.4). Ber. N 14.3. Gef. N 14.6.

C) In wäßriger Suspension in Gegenwart von Ammoniak.

Citral-äthylamin: Die analog aus Citral und Äthylamin unter Kühlung mit Kältegemisch hergestellte Iminoverbindung siedet bei 12 mm von 113—115°. Da die Substanz sehr zersetzlich ist, mußte sie sofort verarbeitet werden; für die Analyse wurde sie bereits während der Vakuum-Destillation in der Vorlage in die Verbrennungskugel eingefüllt.

0.2237 g Sbst.: 0.6609 g CO_2 , 0.2409 g H_2O . — 0.1203 g Sbst.: 8.4 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{12}H_{21}N$ (179). Ber. C 80.4, H 11.8, N 7.8. Gef. C 80.6, H 12.0, N 8.0.

N-Äthyl-3.7-dimethyl-octylamin: Da die Ausbeute bei der Reduktion in neutraler Lösung im besten Falle 2% d. Th. betrug, wurde die Hydrierung wie folgt ausgeführt: 9 g frisch destillierte Iminoverbindung ($\frac{1}{20}$ Mol.), gelöst in 50 ccm Alkohol, wurden mit 3 ccm 25-proz. Ammoniak versetzt und nach Zusatz von 100 ccm 1-proz. Platin-Lösung, enthaltend 1 g Gelatine, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur unterworfen. Unter 3 Atm. Überdruck betrug die bedeutend lebhaftere Wasserstoff-Aufnahme schon in $1\frac{1}{2}$ Stdn. die für 3 Mol. berechnete Menge von 3.8 l. Nach Zusatz von Salzsäure wurde das Platin mit Wasserdampf ausgeflockt und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Zur Entfernung nicht-basischer Bestandteile wurde der Rückstand ausgeäthert und die Base mit verd. Natronlauge in Freiheit gesetzt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen des Äthers destilliert. Erhalten wurden 5 g der Base, welche bei 13 mm von 135—137° siedeten. Das Hydrochlorid, aus Alkohol-Äther umgefällt, schmilzt von 102—103°.

0.1455 g Sbst.: 0.3456 g CO_2 , 0.1673 g H_2O . — 0.1120 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 760 mm). — 0.0647 g Sbst.: 0.0420 g AgCl.

$C_{12}H_{23}NCl$ (222). Ber. C 64.9, H 12.6, N 6.3, Cl 16.2. Gef. C 64.8, H 12.9, N 6.4, Cl 16.1.

Die Nitrosoverbindung ist ölig. Das Pikrolonat, aus Alkohol krystallisiert, schmilzt bei 196—197°.

0.1347 g Sbst.: 0.2894 g CO_2 , 0.0965 g H_2O . — 0.1667 g Sbst.: 22.7 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{22}H_{35}N_5O_5$ (449.4). Ber. C 58.8, H 7.8, N 15.6. Gef. C 58.6, H 8.0, N 15.8.

Das Citral-methylamin, ein Öl vom Sdp.₁₃ 107—109° (im Wasserstoffstrom), welches man durch Eintropfen von Citral in eine sorgfältig gekühlte 33-proz. wäßrige Methylamin-Lösung erhält, läßt sich auf die gleiche Weise, allerdings nur in geringen Ausbeuten, in *N*-Methyl-3.7-dimethyl-octylamin umwandeln; wir zogen es deshalb vor, zur Herstellung dieser Substanz die einzelnen Komponenten Citral und Methylamin zu verwenden.

0.1314 g Sbst.: 0.3718 g CO_2 , 0.1722 g H_2O . — 0.1290 g Sbst.: 9.1 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{11}H_{25}N$ (171). Ber. C 77.2, H 14.6, N 8.2. Gef. C 77.2, H 14.7, N 8.1.

II. Ammoniakalische Reduktion von Aldehyden und deren Oximen.

1) Bis-[3.7-dimethyl-octyl]-amin: 16.2 g = $\frac{1}{10}$ Mol. Citral wurden mit einer aus 30 ccm Platinchlorwasserstoffsäure, 20 ccm 1-proz. Platin-Kolloid und 20 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung bereiteten kolloidalen Platin-Lösung in 40 ccm Wasser suspendiert und nach Zusatz von 7.5 ccm 24-proz. wäßriger Ammoniak-Lösung der Hydrierung unterworfen. Bei Zimmer-

Temperatur und 3 Atm. Überdruck wurden 7 l, entspr. 3 Mol., Wasserstoff aufgenommen. Das Platin wurde nach Zusatz von Salzsäure durch Erhitzen ausgeflockt und abfiltriert. Die hierbei auf dem Filter mit dem Platin zurückgebliebene Substanz wurde durch Auskochen mit absol. Alkohol vom Platin getrennt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich weiße Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol den konstanten Schmp. 141—142° zeigten.

0.1243 g Sbst.: 0.3265 g CO₂, 0.1483 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 4.7 ccm N (20°, 757 mm).
C₂₀H₄₄NCl (333.5). Ber. C 71.9, H 13.2, N 4.2. Gef. C 71.9, H 13.3, N 4.5.

Aus dem in Wasser schwer löslichen Hydrochlorid wurde die Base durch Erwärmen mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers siedet das Amin bei 15 mm von 191—193°. Es hat einen angenehmen, schwach basischen Geruch.

0.1245 g Sbst.: 0.3697 g CO₂, 0.1642 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 761 mm).
C₂₀H₄₃N (197). Ber. C 80.7, H 14.5, N 4.7. Gef. C 80.6, H 14.7, N 4.5.

Verwendet man an Stelle des Citrals dessen Oxim, so wird in dieser Reaktion als einziges basisches Reaktionsprodukt ebenfalls das Bis-[3,7-dimethyl-octyl]-amin ungefähr in derselben Ausbeute erhalten.

2) Diheptylamin: 11 g Önanthaldehyd ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden in derselben Weise in ammoniakalischer Suspension wie das Citral hydriert, wobei nicht ganz 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurde. Das salzsaure Salz des Diheptylamins wurde aus dem Rückstande mit Alkohol extrahiert und schied sich in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 250° ab, nachdem es aus Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisiert wurde. Es ist also nicht hygroskopisch, wie in der Literatur angegeben ist⁶⁾. Diese Angabe rührt wahrscheinlich daher, daß beim Umlösen aus Wasser die Verbindung oft ölig ausfällt und dann erst nach längerem Stehen krystallinisch wird.

0.1253 g Sbst.: 0.3096 g CO₂, 0.1476 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 753 mm).
C₁₄H₃₂NCl (249.5). Ber. C 67.2, H 12.8, N 5.6. Gef. C 67.5, H 13.1, N 5.9.

Die Reduktion des Önanthaldoxims in ammoniakalischer Suspension lieferte ebenfalls, neben nicht-basischen Bestandteilen, das Diheptylamin vom Sdp. 270—272° und Schmp. 30°.

3) Triäthylamin: 5 g Acetaldehyd in 50 ccm 5-proz. Ammoniakwasser wurden mit 50 ccm 1-proz. Platin-Kolloid (enthaltend 1 g Gelatine) der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Nach Absorption von 3 Mol. Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Nach dem Ausflocken des Platins wurde dieses abfiltriert und das Filtrat sauer ausgeäthert, sodann mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die hierbei übergehenden basischen Bestandteile wurden in 20-proz. Salzsäure aufgefangen. Die gesammelten Vorlagen wurden zur Trockne gedampft, mit absol. Alkohol aufgenommen und vom noch zurückgebliebenen Ammoniumchlorid abfiltriert. Die alkohol. Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und dann mit Äther versetzt. Es fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol zeigten die derben, weißen Krystalle den Schmp. 252—253° des salzsauren Triäthylamins.

0.1298 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 756 mm).

C₆H₁₆NCl (137.5). Ber. N 10.1. Gef. N 10.2.

⁶⁾ A. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1692; C. **1905**, II 392.

Wurde Acetaldoxim in derselben Weise hydriert, so nahm es in 2 Stdn. die für 2 Mol. Wasserstoff berechnete Menge auf und lieferte als einzigen basischen Bestandteil Triäthylamin-Chlorhydrat ungefähr in derselben geringen Ausbeute wie der Aldehyd.

4) Tripropylamin: 10 g frisch destillierter Propionaldehyd wurden unter Kühlung in 40 ccm 10-proz. Ammoniakwasser mit kolloidaler Platin-Lösung (0.7 g Platin enthaltend) bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck der Hydrierung unterworfen. Etwa $\frac{3}{4}$ der für 1 Mol. berechneten Menge Wasserstoff wurden schnell (in $\frac{3}{4}$ Stdn.) aufgenommen. Der Rest wurde nur sehr langsam absorbiert. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde aus dem alkalisch gemachten Filtrat, wie beim Triäthylamin beschrieben, das Tripropylamin vom Sdp. 148—150° erhalten.

0.1523 g Sbst.: 13.6 ccm N (24°, 756 mm).

$C_9H_{21}N$ (143). Ber. N 9.8. Gef. N 10.1.

Wurde an Stelle von Propionaldehyd dessen Oxim dieser Hydrierung unterworfen, so konnte in gleicher Weise und in denselben Ausbeuten Tripropylamin isoliert werden.

III. Reduktion von Ketonen in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen zu sekundären Basen.

1a) Di-*i*-propylamin: 15 g Aceton werden in 20 ccm 24-proz. Ammoniakwasser mit einer kolloiden Platin-Lösung, bereitet aus 80 ccm 1-proz. Platin-Kolloid und 2 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, sowie 20 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Die theoretisch erforderliche Menge von 6 l Wasserstoff war in ca. 2 Stdn. aufgenommen. Nach Zusatz von 30 ccm konz. Salzsäure konnte das kolloide Platin durch Erhitzen ausgeflockt und abfiltriert werden.

Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wenig Alkohol extrahiert und nach abermaligem Eindampfen das salzsaure Diisopropylamin von noch gelöst gebliebenen anorganischen Salzen durch Lösen in wenig absol. Alkohol getrennt und mit Äther gefällt. Ausbeute 5 g. Das aus Alkohol-Äther umgelöste Salz schmolz bei 212—214°, wie in der Literatur⁷⁾ angegeben.

Die aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzte Base zeigte den Sdp. 84°.

Das Pikrat schmilzt, aus Wasser krystallisiert, bei 140°.

0.1220 g Sbst.: 0.1962 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 19 ccm N (23°, 748 mm).

$C_{12}H_{18}N_4O_7$ (330.2). Ber. C 43.6, H 5.5, N 17.0. Gef. C 43.6, H 5.9, N 17.3.

1b) Di-*sek.*-butylamin: 10.5 g Methyl-äthyl-ke-ton wurden mit 11 ccm 24-proz. wäßriger Ammoniak-Lösung versetzt und sodann nach Zugabe von 80 ccm 1-proz. Platin-Kolloid der katalytischen Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte äußerst langsam, kam aber erst nach völliger Absorption von 1 Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Das Platin wurde nach Ansäuern mit Wasserdampf ausgeflockt und abfiltriert; dann wurde nach Zusatz von Soda bis zur alkalischen Reaktion wiederholt ausgeäthert, die wäßrige Lösung mit Soda stark übersättigt, der entstandene Brei mehrfach

⁷⁾ J. Bewad, B. 40, 3068 [1907].

mit Äther durchgeschüttelt und so das Methyl-äthyl-carbinol vom Sdp. 97—99° gewonnen. Die Lösung der basischen Bestandteile zeigte bei der Destillation zuerst den (kontinuierlich steigenden) Sdp. 215—235°; bei nochmaliger Destillation ging jedoch weitaus der größte Teil von 230—233°, dem Sdp. des Di-*sek.*-butylamins, über.

0.0943 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.1275 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 11.4 ccm N (23°, 758 mm).

C₈H₁₉N (129). Ber. C 74.4, H 14.7, N 10.9. Gef. C 74.6, H 15.0, N 11.0.

Das Hydrochlorid ist nicht, wie in der Literatur angegeben⁸⁾, zerfließlich, sondern in reinem Zustande in weißen, luft-beständigen Nadeln erhältlich. Wenn man das zunächst ölig ausfallende Salz bei 80° mehrere Tage stehen läßt, setzen sich zunächst an der Oberfläche Krystalle ab, welche sich dort beständig vermehren. Schmp. 215—216°.

0.0874 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 756 mm).

C₈H₂₀NCl (165.5). Ber. N 8.4. Gef. N 8.6.

1c) Di-[α -äthyl-propyl]-amin: In analoger Weise wurde aus dem Diäthylketon bei der Reduktion in wäßrigem Ammoniak das Di-[α -äthyl-propyl]-amin in ca. 20-proz. Ausbeute erhalten.

1d) Di-cyclohexyl-amin: 12.5 g ($\frac{1}{8}$ Mol.) Cyclohexanon wurden in 25 ccm 10-proz. Ammoniakwasser mit einer kolloiden Platin-Lösung, bereitet aus 1.1 g Platin, 10 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung und 20 ccm 1-proz. Platin-Kolloid, wie vorher beschrieben, der Hydrierung unterworfen. Schon nach etwa 1 Stde. war die für 1 Mol. berechnete Menge von 3 l Wasserstoff aufgenommen, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Nach Ausfällen des Platins durch Erhitzen mit Salzsäure schieden sich aus dem Filtrat in reichlicher Menge weiße Krystalle ab, die, aus Alkohol umgelöst, gegen 340° schmolzen.

0.1292 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.1254 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₂H₂₄NCl (217.5). Ber. C 66.0, H 11.0, N 6.4. Gef. C 65.7, H 10.8, N 6.4.

Die aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzte Base ging im Vakuum bei 20 mm von 128—130° über.

0.2851 g Sbst.: 19.5 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₂H₂₃N (181). Ber. N 7.7. Gef. N 7.9.

Als nicht-basischer Bestandteil wurde ein Öl isoliert, das den Sdp. 120—122° zeigte und sich als Cyclohexanol erwies.

0.1687 g Sbst.: 0.4448 g CO₂, 0.1867 g H₂O.

C₆H₁₂O (100). Ber. C 72.0, H 12.0. Gef. C 71.9, H 12.3.

2a) Äthyl-*sek.*-butylamin: 10.5 g Methyl-äthyl-keton wurden mit 20.5 ccm 35-proz. wäßriger Äthylamin-Lösung bei Gegenwart von 60 ccm kolloider Platin-Lösung (enthaltend 0.8 g Platin), wie oben beschrieben, der Hydrierung unterworfen. Nach etwa 1 Stde. war 1 Mol. Wasserstoff absorbiert. Nach Ausfällen und Abfiltrieren des Platins wurde in analoger Weise, wie bei der Reduktion des Methyl-äthyl-ketons in wäßriger Ammoniak-Lösung beschrieben, in guter Ausbeute eine Base erhalten, die, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur, von 96—98° siedete.

⁸⁾ A. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 114; Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 964; P. Sabatier und A. Mailhe, Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 104.

0.2235 g Sbst.: 0.5837 g CO₂, 0.3028 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 757 mm).

C₈H₁₅N (101). Ber. C 71.3, H 14.8, N 13.9. Gef. C 71.2, H 15.1, N 14.1.

2b) *N*-Äthyl-cyclohexylamin: In gleicher Weise reduziert wie beim Methyl-äthyl-keton beschrieben, lieferte das Cyclohexanon mit Äthylamin in vorzüglicher Ausbeute das bei 161° siedende *N*-Äthyl-cyclohexylamin.

0.1388 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.1700 g H₂O. — 0.1749 g Sbst.: 16.6 ccm N (20°, 754 mm).

C₈H₁₇N (127). Ber. C 75.6, H 13.4, N 11.0. Gef. C 75.5, H 13.7, N 11.0.

Das leicht aus der Base erhaltliche salzsaure Salz zeigt den in der Literatur angegebenen Schmp. 182—183°⁹⁾.

220. Erich Goth: Über *ar.*- α -substituierte Hydrindene.

[Aus d. Chem. Institut d Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. Mai 1928.)

Gelegentlich von Untersuchungen, über die an anderer Stelle zu berichten sein wird, wurden größere Mengen von *ar.*- β -Nitro- und *ar.*- β -Amino-hydrinden benötigt. Bei der Darstellung dieser Verbindungen erhält man auch sehr viel von den entsprechenden α -Isomeren. Aromatische Nitro- und Amino-hydrindene wurden zuerst von Borsche¹⁾ und Mitarbeitern, später von Lindner und Bruhin²⁾ beschrieben. In Bezug auf das α -Amino-Derivat herrscht dabei keine Übereinstimmung. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Borsche wurden darum die bereits vorliegenden Angaben einer Nachprüfung unterzogen mit folgendem Ergebnis:

ar.- α -Amino-hydrinden: Schmp. —3° (Borsche und Bodenstein: +9°; Lindner und Bruhin: —2°).

Acetylverbindung: Schmp. 126° (Borsche und Bodenstein: 40—41°; Lindner und Bruhin: 126—127°).

Benzoylverbindung: Schmp. 136° (Borsche und Bodenstein: 136°).

Außerdem wurde das α -Oxy-hydrinden dargestellt, das früher von Moschner³⁾ auf anderem Wege erhalten worden war und nur als Öl beschrieben ist: Schmp. 47—51°.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung von Inden zu Hydrinden: Je 2 kg Inden wurden mit 50 g Nickel-Katalysator im Rühr-Autoklaven nach der Methode von Schroeter bei ca. 110° und 40—50 Atm. Druck im Verlaufe von 1½—2 Stdn. zu Hydrinden hydriert. Das erhaltene Produkt war so einheitlich, daß es ohne weitere Reinigung zur Nitrierung verwandt werden konnte. Die Nitrierung und die Trennung von α - und β -Nitro-hydrinden erfolgten nach den Angaben von Lindner und Bruhin.

⁹⁾ P. Sabatier, Compt. rend. Acad. Sciences 138, 1258; A. Skita und W. Barendt, B. 52, 1519 [1919].

¹⁾ B. 59, 1909 [1926].

²⁾ B. 60, 436 [1927].

³⁾ B. 34, 1258 [1901].