

Zinkstaub-Destillation des Thiazolons.

Bei der Erhitzung mit Zinkstaub destillierte ein Öl aus der Verbrennungsröhre heraus, welches sich nicht als basisch erwies, bei der Analyse die für Benzonitril berechneten Werte ergab und beim Kochen mit Natronlauge unter Ammoniak-Entwicklung Benzoessäure mit allen ihren bekannten Eigenschaften lieferte.

0.1560 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 746 mm).

C₇H₅N. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.60. Gef. C 81.65, H 5.07, N 13.60.

260. A. Skita und F. Keil: Basenbildung aus Carbonylverbindungen (II. Mittel.).

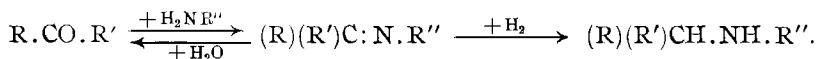
[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 21. Juni 1928.)

Mit Ketonen können auch Aniline wie aliphatische Basen unter gleichzeitiger Reduktion zu sekundären Aminen reagieren. Bei Gegenwart von Anilin wird Cyclohexanon unter dem Einfluß der katalytischen Hydrierung mit kolloidem Platin in vorzüglicher Ausbeute in *N*-Phenyl-cyclohexylamin umgewandelt.

Das salzsaure Salz dieser Base, welches aus Alkohol oder Salzsäure in gut ausgeprägten Krystallen vom Schmp. 204—205° erhalten wurde, ist luftbeständig und in Wasser nicht leicht löslich, während die von P. Sabatier und J. B. Senderens¹⁾ bei der Anilin- und Diphenylamin-Hydrierung erhaltene Base, die sie als *N*-Phenyl-cyclohexylamin ansprechen, nach ihren Angaben ein an der Luft unbeständiges, leicht lösliches Hydrochlorid liefert. Da auch die von diesen Forschern beschriebenen Farbreaktionen bei der Oxydation dieser Verbindung von den unseren durchaus verschieden sind, kann es nicht als sichergestellt angesehen werden, daß sie bereits früher *N*-Phenyl-cyclohexylamin in Händen gehabt hatten — zumal ihre Versuche nur mit einer Chlor-Bestimmung belegt sind.

Aceton und Diäthylketon reagieren in gleicher Weise wie die in voriger Arbeit²⁾ beschriebenen Ketone — Methyl-äthylketon und Cyclohexanon — mit primären Aminen zu sekundären Basen, und damit steht fest, daß Ketone ganz allgemein mit aliphatischen Aminen und Anilinen — auch in wäßriger Suspension — unter intermediärer Bildung von *N*-substituierten Iminen reagieren können, welche dann zu sekundären Aminen reduziert werden:



Andererseits haben uns die Kontrollversuche der Angaben G. Mignonnacs³⁾ gezeigt, daß unter den verschiedensten Versuchsbedingungen aus

¹⁾ P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 459, C. **1904**, I 884. ²⁾ vergl. Mitteilung I auf S. 1453—1457 des Juli-Heftes der „Berichte“.

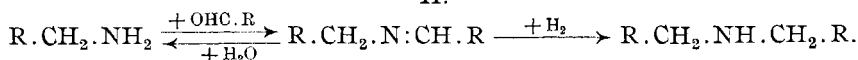
³⁾ Franz. Patent 529 159 vom 3. VII. 1920; C. **1922**, IV 947.

Cyclohexanon und Ammoniak bei Verwendung von Nickel als Katalysator, den Patentangaben entsprechend, ausschließlich Cyclohexylamin, also primäres Amin, gebildet wird. In analoger Weise liefert Aceton Isopropylamin, Methyl-äthyl-keton *sek.*-Butylamin und Diäthylketon [α -Äthyl-*n*-propyl]-amin. Damit steht fest, daß die Keton-Hydrierung bei Anwesenheit von Ammoniak mit Nickel als Katalysator im wesentlichen zu primären Aminen verläuft; und da auch die Aldehyde unter dem Einfluß der katalytischen Nickel-Hydrierung überwiegend primäre Amine ergeben, so besteht offenbar zunächst der nachfolgende allgemeine Reaktions-Mechanismus für die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone:



Die von uns beobachtete Bildung sekundärer Amine bei der katalytischen Reduktion von Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Ammoniak unter Verwendung von kolloidem Platin als Katalysator kann hingegen nur über die entsprechende Iminoverbindung (II) in Kombination mit dem Schema I nach folgendem weiteren Reaktions-Mechanismus erfolgen:

II.

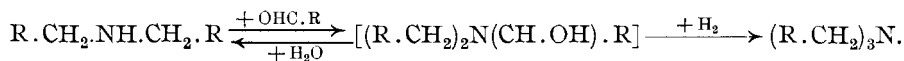


Die Tatsache, daß bei der Nickel-Hydrierung der Carbonylverbindungen in Gegenwart von Ammoniak die Reduktion bereits bei der Stufe I ihr Ende erreicht, fand ihre Deutung, als unter sonst gleichen Reaktions-Bedingungen wie beim Nickel die Hydrierung unter sehr starker Verminderung der Mengen des Platin-Katalysators vorgenommen wurde. Es zeigte sich, daß bei fortschreitender Verminderung immer größere Mengen Cyclohexylamin entstehen (die jedoch die Menge der sekundären Base nie erreichen), falls die Platin-Hydrierung bei 90° , der Temperatur der Nickel-Hydrierung, ausgeführt wird. Wurde hingegen die Hydrierung bei Zimmer-Temperatur ausgeführt, so wurde selbst bei der kleinsten Menge Platin ausschließlich Dicyclohexylamin erhalten. Bei 90° ist also die Iminoverbindung II in geringerer Konzentration vorhanden als bei Zimmer-Temperatur. Da jedoch der stärkere Platin-Katalysator auch bei 90° die in geringerer Konzentration vorhandene Iminoverbindung noch zu sekundärem Amin zu reduzieren vermag, ist die Temperatur für den Unterschied des Reaktionsverlaufs nicht allein maßgebend, sondern man hat anzunehmen, daß Nickel nicht oder in wesentlich geringerem Maße als Platin imstande ist, die in geringerer Konzentration im Reaktionsprodukt vorhandene Iminoverbindung II zu reduzieren, so daß in diesem Fall die Reaktion mit der Reduktion der Iminoverbindung des Schemas I zu dem primären Amin praktisch ihr Ende erreicht. In Übereinstimmung damit wurde gefunden, daß äquimolekulare Mengen von Aceton, Methyl-äthyl-keton, Diäthylketon oder Cyclohexanon einerseits und Cyclohexylamin andererseits bei der Reduktion mit Nickel sekundäres Amin nicht bilden, während unter dem Einfluß des Platin-

Katalysators in allen Fällen sowohl bei Zimmer-Temperatur wie auch bei 90° in einer Ausbeute von über 50% der Theorie die entsprechenden sekundären Amine erhalten wurden, z. B. Dicyclohexylamin bei der Reduktion von Cyclohexanon in Gegenwart von Cyclohexylamin. Ebenso konnten Benzaldehyd und Acetophenon in ammoniakalischer Suspension bei der Platin-Reduktion in die entsprechenden sekundären Amine umgewandelt werden. Daß F. Knoop und H. Oesterlin⁴⁾ nur aus Benzaldehyd und Zimtaldehyd sekundäre Amine, aber aus Benzophenon das primäre Benzhydrylamin erhalten haben, zeigt die wesentlich schwächere Wirkung des Palladiummohrs gegenüber dem kolloiden Platin und weist diesem Katalysator in seiner Wirksamkeit eine Mittelstellung zwischen Platinkolloid und Nickel zu. Für letzteren Umstand spricht auch, daß diese beiden Forscher nach ihren eigenen Angaben aus Aceton, Methyl-äthyl-keton und Acetophenon basische Produkte nicht erhalten konnten.

Es war ferner zu klären, nach welchem Reaktions-Mechanismus sich tertiäre Amine bilden konnten, wie dies bei der Platin-Reduktion des Acet- und Propionaldehyds in ammoniakalischer Suspension beobachtet wurde⁵⁾.

Die Tatsache, daß bei der Reduktion von Acetal-äthylamin in Gegenwart von Acetaldehyd ungefähr gleiche Mengen von Di- und Triäthylamin entstehen, legt nun die Annahme nahe, daß hierbei eine Reaktion des Aldehyds auf die sekundäre Base erfolgt, so daß die Bildung des tertiären Amines durch die Hydrierung des hierbei entstehenden Reaktionsproduktes stattfindet:



Damit jeder Zweifel, daß auf diese Art tertiäre aus sekundären Aminen entstehen können, beseitigt wird, haben wir Acetaldehyd auf eine sekundäre Base, nämlich auf Benzyl-äthylamin einwirken lassen — eine unter starker Wärme-Entwicklung verlaufende Reaktion —, wobei unter katalytischer Reduktion mit kolloidem Platin sowohl in saurer als auch in basischer Lösung Diäthyl-benzylamin in Ausbeuten bis über 50% der Theorie erhalten wurde.

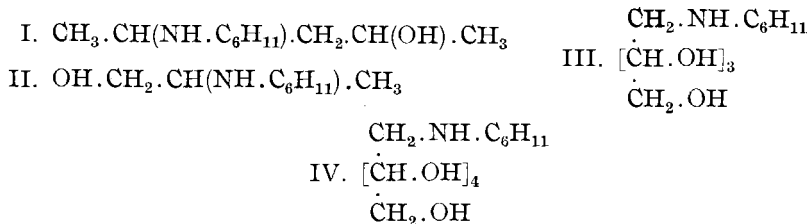
Damit ist die Bildung von primären, sekundären und tertiären Basen bei der katalytischen Reduktion der aus ihren Carbonylverbindungen entstehenden Iminoverbindungen aufgeklärt.

Schließlich soll hier noch mitgeteilt werden, wie wir, von Di- und Oxy-carbonylverbindungen ausgehend, zu einer Darstellungsmethode von Amino-alkoholen gelangt sind. Acetyl-aceton lieferte, bei Gegenwart von Cyclohexylamin reduziert, in recht befriedigender Ausbeute Cyclohexylamino-(2)-pentanol-(4) (I). Es war also auch hier intermediär nur die Monoimino-Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ gebildet und dieses Imino-keton unter dem Einfluß einer kräftigen Reduktionskatalyse zu dem entsprechenden Amino-alkohol reduziert worden. Ein anderer Weg

⁴⁾ F. Knoop und H. Oesterlin, Ztschr. physiol. Chem. **170**, 186 [1927].

⁵⁾ s. Mittlg. I. S. 1453, 1456 ff.

zur Herstellung von Amino-alkoholen ergab sich bei der Reduktion von Oxy-ketonen und Oxy-aldehyden in Gegenwart von Basen. So lieferte Oxy-aceton bei der Platin-Katalyse in Gegenwart von Cyclohexylamin Cyclohexylamino-(2)-propanol-(1) (II). Schließlich konnten auch Zucker auf diese Weise in Amino-alkohole überführt werden. Aus der Arabinose wurde ein leicht löslicher vierwertiger Amino-alkohol, das *N*-Cyclohexyl-arabinamin⁶⁾ (III), erhalten und aus der Mannose entstand ein — ebenfalls leicht löslicher — fünfwertiger Alkohol, das *N*-Cyclo-hexylmannamin⁶⁾ (IV).



Über die weitere Ausbildung dieses Verfahrens zur Herstellung von Amino-alkoholen, welches soweit es sich bis jetzt übersehen läßt, ein allgemeines ist und mit guten Ausbeuten verläuft, hoffen wir, bald Weiteres berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

(Teilweise mit den HHrn. E. Baesler und L. Boente.)

i. Primäre und sekundäre Amine.

1) Cyclohexylamin: Der von G. Mignonac⁷⁾ angegebene Versuch, Cyclohexanon in 50-proz. alkoholisch-wäßriger Lösung bei 20 Atm. Wasserstoff-Druck und einer Temperatur von 90° in Gegenwart von Ammoniak zu behandeln, ergab als einziges basisches Produkt Cyclohexylamin in einer Ausbeute von ca. 50% d. Th. Auch die Variation dieses Versuches, wobei in wäßriger Lösung bei 5 Atm. Überdruck unter sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, ergab dasselbe Resultat.

Wurde der in der vorhergehenden Arbeit unter Verwendung von 1.3 g kolloidem Platin bei Zimmer-Temperatur ausgeführte Versuch⁸⁾, welcher ausschließlich Dicyclohexylamin ergab, mit nur 0.3 g Platin ausgeführt, so wurde, wenn auch in bedeutend längerer Reaktionszeit an basischem Produkt ebenfalls ausschließlich Dicyclohexylamin — allerdings in geringerer Ausbeute — erhalten.

Platin-Reduktion bei 90°: 25 g Cyclohexanon in 75 ccm Wasser wurden nach Zugabe von 21 ccm Ammoniak (24-proz.) mit 30 ccm kolloidem Platin, enthaltend 0.3 g Platin, bei 15 Atm. Überdruck und 90° hydriert. Nach 3 Stdn. war die berechnete Menge von 6 l aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von ausgefälltem Platin wurde mit Salzsäure angesäuert. Es

⁶⁾ Die zugrunde liegenden Amino-alkohole, das Arabinamin und das Mannamin, wurden von Roux (Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1079, Ann. Chim. Phys. [8] **1**, 161, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 504, Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 601) durch die Reduktion der Oxime der Arabinose bzw. Mannose dargestellt.

⁷⁾ G. Mignonac, Franz. Patent 529159.

⁸⁾ s. Mitteilung I S. 1458.

schied sich das salzsaure Salz des Dicyclohexylamins ab. Schmp. 303^o. Aus dem alkalisch gemachten Filtrat wurde ein Gemisch von Cyclohexyl- und Dicyclohexylamin erhalten, doch waren die von 130–140^o übergehenden Mengen (Cyclohexylamin) geringer als die über 200^o siedenden Anteile (Dicyclohexylamin). Insgesamt wurden 6 g Base erhalten. Wurde dieser Versuch unter Verwendung von 0.9 g Platin ausgeführt, wobei die Wasserstoff-Absorption schon in 10 Min. beendet war, so war das Gleichgewicht noch mehr zu gunsten des Dicyclohexylamins verschoben. Es wurden in diesem Falle neben sehr wenig Cyclohexylamin 15 g des salzsauren Dicyclohexylamins erhalten.

2a) *N*-Phenyl-cyclohexylamin: 6 g Cyclohexanon ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden mit 10 g frisch destilliertem Anilin bei Gegenwart einer kolloiden Platin-Lösung, bereitet aus 3 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 20 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung und 30 ccm 1-proz. Platin-Kolloid der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Die äußerst lebhafteste Wasserstoff-Aufnahme war schon in $\frac{1}{2}$ Stde. nach Absorption der für 1 Mol. berechneten Menge von 2.4 l Wasserstoff beendet. Nach dem Ausflocken des Platins mit Salzsäure erstarrte das Hydrierungs-Gemisch zu einem festen Brei. Nach Zusatz von 60 ccm Wasser wurde die heiße Lösung vom ausgefällten Platin abgesaugt. Beim Erkalten wurden weiße Krystalle vom Schmp. 204–205^o erhalten.

0.0740 g Sbst.: 0.1839 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.0960 g Sbst.: 5.5 ccm N (24^o, 761 mm).
C₁₂H₁₈NCl (211.5). Ber. C 67.8, H 8.5, N 6.6. Gef. C 67.8, H 8.4, N 6.6.

Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base siedet bei 16 mm von 146–148^o.

0.1485 g Sbst.: 0.4475 g CO₂, 0.1325 g H₂O. — 0.2379 g Sbst.: 17 ccm N (24^o, 765 mm).
C₁₂H₁₇N (175). Ber. C 82.3, H 9.7, N 8.0. Gef. C 82.2, H 10.0, N 8.3.

Weder mit Chromsäure, noch mit Salpetersäure wurden die von Sabatier angegebenen, blauen bzw. purpurroten Färbungen beobachtet. Mit Jodsäure entsteht dagegen momentan eine tiefviolette Färbung. Auch das salzsaure Salz ist nicht in Wasser leicht löslich und unbeständig wie Sabatier angibt, sondern ist schwer löslich und an der Luft völlig beständig.

2b) Dicyclohexylamin: Während äquimolekulare Mengen von Cyclohexanon und Cyclohexylamin, mit Nickel als Katalysator bei 90^o und 17 Atm. mit Wasserstoff behandelt, keine sekundäre Base ergaben, wurde die Platin-Hydrierung unter Bildung von Dicyclohexylamin durchgeführt.

10 g Cyclohexylamin und 10 g Cyclohexanon wurden mit 80 ccm 1-proz. kolloidem Platin und 20 ccm Wasser bei 3 Atm. Druck und Zimmer-Temperatur der Hydrierung unterworfen. Nach etwa 2 Stdn. waren 2.6 l Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Ausflocken und Abfiltrieren des Platins schieden sich beim Erkalten 14 g des salzsauren Salzes des Dicyclohexylamins aus dem Filtrat aus. Auch bei 90^o wurden sowohl bei Verwendung von 0.6 wie 0.3 g Platin dieselben Mengen Dicyclohexylamin erhalten.

2c) *N*-Isopropyl-cyclohexylamin: 10 g Aceton wurden mit 17 g frisch destilliertem Cyclohexylamin bei Gegenwart von 70 ccm 1-proz. kolloider Platin-Lösung der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgte ziemlich schnell, denn nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. war die nötige Menge von 4.0 l aufgenommen.

Nach Ausflockung des Platins durch Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltrieren wurde zuerst sauer, dann alkalisch ausgeäthert. Bei Destillation der basischen Bestandteile wurde eine Base vom Sdp. 167—172° erhalten; bei abermaliger Destillation ging fast alles bei 169—171° über. Die Ausbeute an *N*-Isopropyl-cyclohexylamin betrug 19 g = 79% der Theorie.

0.1180 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.1448 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 760 mm).

C₉H₁₉N (141). Ber. C 76.5, H 13.6, N 9.9. Gef. C 76.3, H 13.7, N 10.2.

Das Chlorhydrat hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 204—205°.

0.1260 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.1276 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 10.3 ccm N (17°, 746 mm).

C₉H₂₀NCl (177.5). Ber. C 60.8, H 11.4, N 7.9. Gef. C 60.7, H 11.3, N 7.9.

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Pikrat hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 142°.

2d) *N*-*sek.*-Butyl-cyclohexylamin: 10 g Methyl-äthylketon wurden mit 15 g frisch destilliertem Cyclohexylamin bei Gegenwart von 50 ccm 1-proz. Platinkolloid-Lösung der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Auch hier war die nötige Menge von 3.4 l Wasserstoff in etwa 1½ Stdn. aufgenommen. Die angesäuerte, vom Platin abfiltrierte Lösung wurde ausgeäthert; dann wurde alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Die Destillation lieferte eine Base vom Sdp. 191—195°; bei abermaliger Destillation ging der größte Teil der Base bei 193° über. Die Ausbeute an *N*-*sek.*-Butyl-cyclohexylamin betrug 13 g = 60% der Theorie.

0.1392 g Sbst.: 0.3934 g CO₂, 0.1708 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 11.9 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₀H₂₁N (155). Ber. C 77.4, H 13.5, N 9.0. Gef. C 77.1, H 13.7, N 9.4.

Das Chlorhydrat des *N*-*sek.*-Butyl-cyclohexylamins zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 211°.

0.1294 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.1356 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₀H₂₂NCl (191.5). Ber. C 62.6, H 11.3, N 7.3. Gef. C 62.9, H 11.7, N 7.5.

Das Pikrat dieser Base ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 118°.

2e) *N*-[α -Äthyl-*n*-propyl]-cyclohexylamin: 14 g Diäthylketon wurden mit 17 g Cyclohexylamin in Gegenwart von 80 ccm kolloider Platin-Lösung der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Schon nach 1 Stde. war die notwendige Menge von 4.0 l Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben schon beschrieben. Das erhaltene *N*-[α -Äthyl-*n*-propyl]-cyclohexylamin hatte den Sdp. 208—209°. Die Ausbeute betrug 8.5 g = 31% der Theorie.

0.1109 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.1380 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₁H₂₃N (169). Ber. C 78.0, H 13.7, N 8.3. Gef. C 77.8, H 13.9, N 8.4.

Das Chlorhydrat hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 178°.

0.1372 g Sbst.: 0.3229 g CO₂, 0.1471 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₁H₂₄NCl (205.5). Ber. C 64.2, H 11.7, N 6.9. Gef. C 64.2, H 12.0, N 7.0.

Das Pikrat, welches in Wasser schwer löslich ist, hat nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 124°.

Versuche, die mit Nickel als Katalysator bei den verschiedensten Temperaturen und Drucken mit Cyclohexylamin und den oben verwandten Ketonen ausgeführt wurden, lieferten in keinem Falle sekundäre Base.

3. Dibenzylamin: 70 ccm 1-proz. Platin-Kolloid wurden mit 3 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 15 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung etwa 15 Min. mit Wasserstoff geschüttelt. Hiernach wurden 21 g Benzaldehyd, gelöst in 40 ccm Alkohol, und 15 ccm Ammoniak (24-proz.) hinzugefügt und das Gemisch der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Nach 1 Stde. waren 5.3 l Wasserstoff absorbiert. Aus dem salzsauren Filtrat vom Platin scheidet sich das schwerlösliche Hydrochlorid des Dibenzylamins ab; Schmp. 256—258°, krystallisiert aus Alkohol. Aus der Mutterlauge wurden, neben wenig Benzylamin, noch 5 g Dibenzylamin vom Sdp. 300° erhalten.

4) Bis-[α -phenyl-äthyl]-amin und [α -Phenyl-äthyl]-amin: 20 g Acetophenon wurden bei 60° mit 80 ccm 1-proz. kolloidem Platin, 80 ccm Wasser, 30 ccm Alkohol, 20 ccm 24-proz. Ammoniakwasser der Hydrierung unterworfen. Nach der gewöhnlichen Aufarbeitung wurden durch fraktionierte Destillation des Basengemisches je 3 g Bis-[α -phenyl-äthyl]-amin vom Sdp. 145—148° und [α -Phenyl-äthyl]-amin vom Sdp. 760 185—190° erhalten.

4a) Bis-[α -äthyl-*n*-propyl]-amin und [α -Äthyl-*n*-propyl]-amin: 15 g Diäthylketon wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin und 1 g Gelatine, in Gegenwart von 20 ccm Ammoniakwasser (24-proz.) der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Es wurden 4.5 l Wasserstoff absorbiert. Nach Ausflocken des Platins durch Salzsäure wurde das Filtrat zunächst sauer und darauf nach Zusatz von reichlich Alkali wiederum mehrmals ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine Base, die bei 172—174° siedete.

0.1561 g Sbst.: 0.4362 g CO₂, 0.2079 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₀H₂₃N (157). Ber. C 76.4, H 14.8, N 8.9. Gef. C 76.2, H 14.6, N 9.1.

Das Hydrochlorid dieser neuen Base, des Bis-[α -äthyl-*n*-propyl]-amins, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 115—117°.

0.1250 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 8.0 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₀H₂₄NCl (193.5). Ber. C 62.0, H 12.5, N 7.2. Gef. C 62.0, H 12.6, N 7.4.

In dem von der Base abdestillierten Äther wurde mit salzsäure-gesättigtem Alkohol das Hydrochlorid des primären [α -Äthyl-*n*-propyl]-amins gefällt. Es zeigte nach Umkrystallisieren aus Alkohol den in der Literatur⁹⁾ angegebenen Schmp. 216°.

0.1377 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 762 mm).

C₉H₁₄NCl (123.5). Ber. N 11.3. Gef. N 11.7.

5) Isopropylamin: 15 g Aceton wurden mit 20 ccm Ammoniakwasser (24-proz.), 60 ccm Wasser und 4 g 25-proz. Nickel-Katalysator bei 90° und 20 Atm. Druck der Hydrierung unterworfen. Nach etwa 1 Stde. waren 6.5 l Wasserstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom Nickel wurde ganz schwach salzsauer gemacht und im Vakuum vollständig eingedampft.

⁹⁾ A. A. Noyes, Amer. chem. Journ. 15, 540 [1893].

Das so erhaltene Chlorhydrat des Isopropylamins wurde mit absol. Alkohol herausgelöst und mit Äther gefällt. Nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Chlorhydrat, welches wie in der Literatur¹⁰⁾ angegeben, an der Luft sehr zerfließlich war und einen Schmp. von 148—150° zeigte, in einer Ausbeute von 8 g erhalten.

0.1558 g Sbst.: 20.0 ccm N (20°, 762 mm).

$C_3H_{10}NCl$ (95.5). Ber. N 14.7. Gef. N 15.0.

5a) *sek.*-Butylamin: 17 g Methyl-äthyl-*keton* wurden mit 20 ccm 24-proz. Ammoniakwasser, 60 ccm Wasser und 10 g 10-proz. Nickel-Katalysator der Hydrierung bei 100—110° und 17 Atm. Druck unterworfen. Nach 1 Stde. waren 5.4 l Wasserstoff aufgenommen. Es wurde vom Nickel abfiltriert, salzsauer gemacht und im Vakuum eingedampft. Unter guter Kühlung wurde nun mit festem Ätzkali übersättigt, ausgeäthert und der Äther vorsichtig abgedampft. Viel Amin ging mit dem Äther, der Rest bei 62—63° über. Aus dem abdestillierten Äther wurde mit salzsauerm Alkohol das Chlorhydrat des *sek.*-Butylamins gefällt, welches nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther einen Schmp. von 144—145° zeigte. Gesamtausbeute an Amin 5 g.

0.1451 g Sbst.: 16.3 ccm N (22°, 756 mm).

$C_4H_{12}NCl$ (109.5). Ber. N 12.7. Gef. N 13.0.

5b) [α -Äthyl-*n*-propyl]-amin: 4.5 g Diäthylketon wurden mit 10 ccm Ammoniakwasser, 30 ccm Wasser und 3 g 25-proz. Nickel-Katalysator der Hydrierung bei 100—110° und 20 Atm. Druck unterworfen. Aufnahme von 1.5 l Wasserstoff in ca. 1½ Stdn. Nach Abfiltrieren vom Nickel wurde angesäuert, ausgeäthert, dann alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Bei der Destillation der basischen Bestandteile ging viel Amin mit dem Äther, der Rest bei 90—94° über. Das Chlorhydrat des [α -Äthyl-*n*-propyl]-amins wurde aus dem Äther mit salzsauerm Alkohol gefällt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol hatte es den Schmp. von 216°, welcher mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmte.

0.1412 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 755 mm).

$C_5H_{14}NCl$ (123.6). Ber. N 11.4. Gef. N 11.6.

II. Tertiäre Amine.

1. Triäthylamin aus Acetaldehyd und Äthylamin: 11 g Äthylamin, in 33-proz. wäßriger Lösung mit 22 g Acetaldehyd tropfenweise versetzt, wurden mit einer kolloiden Platinlösung, bereitet aus 16 ccm einer 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 30 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung und 0.5 g Platin als Platinkolloid der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 1 Atm. Überdruck unterworfen. Nach 1¼ Stde. waren 6 l aufgenommen, eine weitere Aufnahme von Wasserstoff erfolgte nicht. Nach Ausflocken des Platins mit Wasserdampf und Zusatz von 50 ccm konz. Salzsäure wurde die Lösung im Vakuum nahezu vollständig eingedampft und nach Zusatz von festem Kali im Ölbad auf 150° erhitzt, wobei ein Gemisch von Di- und Triäthylamin destillierte. Dieses wurde nun durch Nitrit-Behandlung in saurer Lösung getrennt. Nach Abtrennung der Nitroso-Verbindung des Diäthylamins wurde aus der alkalisch gemachten Lösung das Triäthylamin isoliert, welches sowohl an seinem Sdp.,

¹⁰⁾ A. Siersch, A. 148, 264 [1868].

wie auch an den Schmelzpunkten seines Pikrates (173⁰) und Pikrolonats (260⁰) identifiziert werden konnte. Das Triäthylamin wurde in einer Ausbeute von 4 g erhalten; in ungefähr derselben Menge wurde aus der Nitroso-Verbindung das Diäthylamin regeneriert.

2) Diäthyl-benzyl-amin: a) Aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und Äthylamin: 9 g Äthylamin in 33-proz. wäßriger Lösung, wurden allmählich mit 21 g Benzaldehyd und 8.8 g Acetaldehyd versetzt. Die Mischung wurde nach Zusatz einer kolloiden Platin-Lösung, bereitet aus 28 ccm einer 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 4.6 g Gummi arabicum und 50 ccm einer 0.5-proz. kolloiden Platin-Lösung nach Zusatz von 18 g Eisessig in 40 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol bei 20⁰ und 3 Atm. Überdruck der Hydrierung unterworfen. Nach 15 Stdn. waren 8 l (2 Mol.) Wasserstoff aufgenommen. Da eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte, wurde der Versuch abgebrochen, das Platin nach Zusatz von Salzsäure mit Wasserdampf ausgefällt und abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingedampft, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das so erhaltene Basengemisch des sekundären und tertiären Amins wurde, wie vorher beschrieben, durch Natriumnitrit getrennt, wonach 9 g Diäthyl-benzyl-amin vom Sdp. 205—210⁰ erhalten wurden. Die Identifizierung erfolgte noch durch Herstellung des Pikrates (119⁰), sowie auch des Pikrolonats, dessen Schmp. 242—243⁰ ebenfalls mit den Angaben der Literatur¹¹⁾ übereinstimmte.

Aus der Nitroso-Verbindung wurde das Äthyl-benzyl-amin mit Salzsäure gespalten und durch seinen Sdp. 199⁰ identifiziert.

b) Aus Benzyl-äthyl-amin und Acetaldehyd: 27 g Benzyl-äthyl-amin wurden mit 8.5 g Acetaldehyd versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Das Kondensations-Produkt wurde sodann nach Zugabe einer kolloiden Platin-Lösung, bereitet aus 1.5 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 10 ccm einer 10-proz.-Gummi-arabicum-Lösung und 50 ccm 1-proz. kolloider Platin-Lösung, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Es wurden 3.7 l Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken des Platins durch Erhitzen mit Salzsäure wurde aus dem alkalisch gemachten Filtrat ein Basen-Gemisch erhalten, das bei der Fraktionierung über 50% d. Th. Diäthyl-benzyl-amin vom Sdp. 210—214⁰ lieferte.

0.1403 g Sbst.: 10.7 ccm N (16⁰, 756 mm).

C₁₁H₁₇N (163). Ber. N 8.6. Gef. N 8.9.

Das Pikrolonat zeigte den Schmp. 243—244⁰, wie in der Literatur¹¹⁾ angegeben.

Wurde die Reduktion in saurer Lösung ausgeführt, so sank die Ausbeute an Diäthyl-benzyl-amin auf 15% der Theorie.

III. Amino-alkohole.

1. Cyclohexylamino-(2)-pentanol-(4)(1): 1.8 g Platin als 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure wurden mit 100 ccm 0.5-proz. Platin-Kolloid und 30 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung ca. 15 Min. mit Wasserstoff geschüttelt. In die kolloide Platin-Lösung wurde ein gekühltes Gemisch von 20 g Acetyl-aceton ($\frac{2}{10}$ Mol.) und 40 g Cyclohexylamin ($\frac{4}{10}$ Mol.) in wäßriger Suspension eingetragen und bei 3 Atm. und Zimmer-Temperatur

¹¹⁾ vergl. Diplomarbeit H. Winkeler, Hannover 1925.

der Hydrierung unterworfen. Zunächst erfolgte keine Aufnahme von Wasserstoff, auch nicht nach Zugabe weiteren Platin-Kolloids. Nach Zugabe von $\frac{2}{10}$ Mol. konz. Salzsäure setzte jedoch lebhafte Wasserstoff-Aufnahme ein. Es wurden 7.2 l Wasserstoff aufgenommen. Das Platin wurde durch Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure und durch Erhitzen der Lösung zum kurzen Sieden ausgeflockt. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde die Lösung zunächst zur Entfernung der nichtbasischen Bestandteile sauer ausgeäthert. Sodann wurde der durch Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung die Base durch Äther entzogen. Bei der Destillation im Vakuum (13 mm) ging zunächst unverändertes Cyclohexylamin über, sodann bei 123—125° 10 g reines Cyclohexylamino-(2)-pentanol-(4).

0.2007 g Sbst.: 0.5244 g CO₂, 0.2265 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₁H₂₃ON (185). Ber. C 71.3, H 12.4, N 7.6. Gef. C 71.3, H 12.6, N 7.6.

Das salzsaure Salz fällt aus salzsaurem Alkohol nach Zugabe von Äther zuerst ölig aus, wird dann aber nach einiger Zeit krystallin. Aus Alkohol-Äther krystallisiert es in Nadeln, aus Aceton in Blättchen. Schmp. 157—158°.

0.1558 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.1583 g H₂O. — 0.1279 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 764 mm).

C₁₁H₂₄ONCl (221.5). Ber. C 59.6, H 10.9, N 6.3. Gef. C 59.5, H 11.4, N 6.5.

Diacetylverbindung: Beim 6-stdg. Erhitzen von 4 g Substanz mit 8 g Eisessig und 8 g Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler wurde ein zähes, hellgelbliches Öl erhalten, welches bei der Destillation im Vakuum bei 13 mm im Wasserstoffstrom bei 183° konstant überging.

0.2260 g Sbst.: 0.5516 g CO₂, 0.2071 g H₂O. — 0.2198 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₅H₂₇O₃N (269). Ber. C 66.9, H 10.0, N 5.2. Gef. C 66.6, H 10.3, N 5.4.

2. Cyclohexylamino-(2)-propanol-(1): 0.8 g Platin in Form von 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure wurden mit 80 ccm 0.5-proz. Kolloid-Lösung und 20 ccm 10-proz. Gummi-arabicum-Lösung ca. 15 Min. mit Wasserstoff geschüttelt. In die kolloide Platin-Lösung wurde ein Gemisch von 11.6 g Oxy-aceton ($\frac{2}{10}$ Mol.), hergestellt aus Monochlor-aceton durch Kochen mit Kaliumformiat und Methylalkohol¹²⁾, und 20 g Cyclohexylamin ($\frac{2}{10}$ Mol.) in wäßriger Suspension eingetragen und bei 3 Atm. und Zimmer-Temperatur hydriert. Die Reaktion kam nach Aufnahme von 2.7 l Wasserstoff zum Stillstand. Das Platin wurde nach Zugabe von 40 ccm konz. Salzsäure durch Erhitzen der Lösung zum Sieden ausgeflockt. Nachdem durch mehrmaliges Ausäthern aus der sauren Lösung die nichtbasischen Bestandteile entfernt waren, wurde nach Übersättigen mit Pottasche der Lösung die Base durch Äther entzogen. Bei der Destillation im Vakuum (13 mm) erhielt man eine konstant siedende Fraktion von 116—117°, das Cyclohexylamino-(2)-propanol-(1). Die Base beginnt nach einigen Tagen krystallin zu werden.

0.2022 g Sbst.: 0.5098 g CO₂, 0.2240 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 762 mm).

C₉H₁₉ON (157). Ber. C 68.8, H 12.2, N 8.9. Gef. C 68.8, H 12.4, N 8.8.

Das salzsaure Salz fällt aus salzsaurem Alkohol nach Zugabe von Äther zunächst ölig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallin. Aus Alkohol-Äther krystallisiert es in groben Nadeln. Schmp. 148—149°.

¹²⁾ J. U. Nef, A. 335, 260 [1904].

0.1265 g Sbst.: 0.2593 g CO₂, 0.1178 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 751 mm).

C₉H₂₀ONCl (193.5). Ber. C 55.9, H 10.4, N 7.2. Gef. C 55.9, H 10.4, N 7.5.

3. *N*-Cyclohexyl-arabinamin: 15 g Arabinose und 10 g Cyclohexylamin wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1.1 g Platin und 3 g Gummi arabicum, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Es wurde die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Ausflocken des Platins durch Erhitzen mit Salzsäure (40 ccm konz. Säure) wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von viel Pottasche der Amino-alkohol, das *N*-Cyclohexyl-arabinamin, ausgesalzen. Nach einigem Stehen im Eisschrank wurde er zusammen mit anorganischen Salzen abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war sein Schmp. konstant bei 135–137°.

0.1172 g Sbst.: 0.2418 g CO₂, 0.1076 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 7.3 ccm N (21° 753 mm).

C₁₁H₂₃O₄N (233). Ber. C 56.6, H 9.9, N 6.0. Gef. C 56.2, H 10.2, N 5.8.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 167°.

0.1273 g Sbst.: 0.2270 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₁H₂₄O₄NCl (269.5). Ber. C 48.8, H 8.9, N 5.2. Gef. C 48.7, H 9.1, N 5.4.

4. *N*-Cyclohexyl-mannamin: 18 g Mannose und 10 g Cyclohexylamin wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung, enthaltend 1 g Platin und 2 g Gummi arabicum, der Hydrierung bei Zimmer-Temperatur und 3 Atm. Überdruck unterworfen. Es wurde nahezu die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken und Abfiltrieren wurde im Filtrat der Amino-alkohol, das *N*-Cyclohexyl-mannamin, mit Pottasche ausgesalzen und aus seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Alkohol als Hydrochlorid vom Schmp. 165–167° gefällt.

0.1481 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₂H₂₆O₅NCl (300). Ber. C 48.0, H 8.7, N 4.7. Gef. C 48.3, H 9.1, N 4.7.

261. Ernst Späth und Otto Hromatka: Über Alkaloide von *Corydalis cava*, XIII.: Die Synthese des *d*-Corytuberin-dimethyläthers.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 2. Juli 1928.)

Den Corytuberin-dimethyläther erhielt Gadamer¹⁾ durch Methylierung des Corytuberins (VI), das ein in den Knollen von *Corydalis cava* vorkommendes Alkaloid vorstellt. Auch der aus der gleichen Pflanze isolierte Monomethyläther des Corytuberins, das Corydin, geht beim Methylieren in den gleichen Corytuberin-dimethyläther über. Gadamer stellte Untersuchungen über die Konstitution dieser Alkaloide an²⁾ und kam teils auf experimentellem Wege, teils durch Heranziehung von Spekulationen zu einer Konstitution des Corytuberin-dimethyläthers, die durch

¹⁾ Arch. Pharmaz. **249**, 661 [1911].

²⁾ Arch. Pharmaz. **249**, 503 u. 641 [1911].