

4. Tri-phenanthrolin-nickelnitrat,  $[\text{Ni phen}_3](\text{NO}_3)_2, 9\text{H}_2\text{O}$ : Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Bromids der Reihe. Fällung der Lösung des Tri-phenanthrolin-nickelsulfats mit Natriumnitrat. Rosarote Krystalle.

Ber. Ni 6.63, N 12.66,  $\text{H}_2\text{O}$  18.32. Gef. Ni 6.48, N 12.99,  $\text{H}_2\text{O}$  19.13.

5. Tri-phenanthrolin-nickelsulfat,  $[\text{Ni phen}_3]\text{SO}_4, 9\text{H}_2\text{O}$ : Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von 1 Mol Nickelsulfat 3 Mole Phenanthrolin und dampft die Lösung weitgehend auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt dann eine höchst konzentrierte, sirupöse Lösung, die allmählich krystallinisch wird. Man preßt den Krystallbrei gut auf Ton ab und trocknet ihn an der Luft. Rosarote Kryställchen.

Ber. Ni 6.85, N 9.81,  $\text{H}_2\text{O}$  18.92. Gef. Ni 6.77, N 9.83,  $\text{H}_2\text{O}$  18.23.

6. Tri-phenanthrolin-nickel-camphersulfonat,  $[\text{Ni phen}_3](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2, 7\text{H}_2\text{O}$ : Man löst  $\frac{1}{1000}$  Mol Nickelsulfat,  $\frac{3}{1000}$  Mole  $\alpha$ -Phenanthrolin und  $\frac{2}{1000}$  Mole Ammonium-campher- $\beta$ -sulfonat in 25 ccm Wasser und dampft die weinrote Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein. Es scheiden sich allmählich rosarote Nadeln aus, die abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ber. Ni 4.94, N 7.08,  $\text{H}_2\text{O}$  10.62. Gef. Ni 4.95, N 7.12,  $\text{H}_2\text{O}$  10.41.

Bonn, Chem. Institut, im Januar 1933.

### 83. C. Mannich und Fu Tsong Chang: Über eine Synthese von organischen Basen mit dreifacher Bindung.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Februar 1933.)

In Substanzen vom Typus des Phenyl-acetylen läßt sich das bewegliche Wasserstoffatom des Acetylen-Restes mit Formaldehyd und sekundären Aminen (Diäthylamin, Dimethylamin, Piperidin) in Reaktion bringen:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HNR}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Kondensation wird ausgeführt, indem man die Ausgangsstoffe in Dioxan-Lösung 5—8 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt. Ebenso wie Phenyl-acetylen reagiert *p*-Methoxyphenyl-acetylen. Ausbeuten bis 80 % sind erreichbar. Auch mit *o*- und *p*-Nitrophenyl-acetylen, ebenso mit *o*-Aminophenyl-acetylen gelingt die Synthese. Die neuen Basen sind flüssig, im Vakuum meist destillierbar und geben häufig krystallisierbare Salze.

Das chemische Verhalten wurde näher am 1-Phenyl-3-dimethyl-amino-propin-(1) studiert: Die Base nimmt leicht 2 Atome Brom auf, ein Tetrabromid konnte jedoch nicht erhalten werden. Die Hydrierung verläuft in 2 Stufen: nach Verbrauch eines Mols Wasserstoff ist in der Hauptsache die Base mit doppelter Bindung entstanden, welche weiterhin das gesättigte 1-Phenyl-3-dimethylamino-propan liefert. Die dreifache Bindung nimmt unter der Einwirkung von Schwefelsäure Wasser auf, und zwar in der Weise, daß eine 1.3-Ketobase entsteht, nämlich das  $\omega$ -Dimethylamino-propiphenon.

**Beschreibung der Versuche<sup>1)</sup>.****1-Phenyl-3-diäthylamino-propin-(1).**

10.2 g Phenyl-acetylen, 8 g Diäthylamin, 3.6 g Paraformaldehyd und 15 ccm Dioxan werden am Rückflußkühler 15 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wird angesäuert, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung nicht-basischer Anteile (1 g) ausgeäthert. Die darauf mit Kalilauge abgeschiedene Base destilliert unter 18 mm bei 137° ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf als farbloses Öl. Ausbeute 15 g, entspr. 80 % d. Th. Das salzsaure Salz krystallisiert aus Aceton in farblosen Blättchen, die bei 136–137° schmelzen.

$C_{13}H_{18}NCl$ . Ber. C 69.76, H 8.11, Cl 15.86. Gef. C 69.9, H 8.4, Cl 15.6.

Bei der Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff entsteht 1-Phenyl-3-diäthylamino-propan, dessen hygroskopisches salzsaures Salz Blättchen (aus Essigester) vom Schmp. 119–120° bildet.

**1-Phenyl-3-dimethylamino-propin-(1).**

5.1 g Phenyl-acetylen werden mit 10 g einer 30-proz. Lösung von Dimethylamin in trockenem Dioxan und 1.7 g Paraformaldehyd im Bombenrohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Die in üblicher Weise isolierte Base siedet unter 18 mm Druck bei 128°. Das salzsaure Salz bildet farblose Blättchen vom Schmp. 156°.

$C_{11}H_{14}NCl$ . Ber. C 67.49, H 7.21, N 7.16. Gef. C 67.4, H 7.2, N 7.2.

Das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in Blättchen, die sich bei 240° zersetzen. In Chloroform-Lösung nimmt die Base zwei Atome Brom auf; das Dibromid ist ölig, gibt aber ein gut krystallisierendes Sulfat, das (aus Alkohol) bei 126° schmilzt. Ein Tetrabromid scheint nicht erhältlich zu sein. Bei der vollständigen Hydrierung in alkohol. Lösung mit Hilfe von palladierter Kohle entsteht 1-Phenyl-3-dimethylamino-propan, dessen Jodmethylat bei 176° schmilzt, in Übereinstimmung mit der Angabe von Mannich und Heilner<sup>2)</sup>. Unterbricht man die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff, so enthält die Lösung in der Hauptsache 1-Phenyl-3-dimethylamino-propen-(1); dieses liefert ein Hydrochlorid vom Schmp. 147° und ein Hydrobromid vom Schmp. 148° (beide aus Aceton). Das letztere addiert (in Chloroform-Lösung) leicht 2 Atome Brom, wobei das Hydrobromid des 1-Phenyl-1.2-dibrom-3-dimethylamino-propans entsteht; es krystallisiert aus Alkohol in Tafeln vom Schmp. 137°.

$C_{11}H_{16}NBr_3$ . Ber. Br 59.65. Gef. Br 59.9.

Wenn man die Propinbase in eine gekühlte Mischung von 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser langsam einträgt, so bildet sich unter Anlagerung von Wasser  $\omega$ -Dimethylamino-propiofenon, dessen salzsaures Salz bei 160° schmilzt, wie von Mannich und Heilner<sup>3)</sup> angegeben.

**1-p-Nitrophenyl-3-diäthylamino-propin-(1).**

Eine Mischung von 3 g p-Nitrophenyl-acetylen, 0.9 g Paraformaldehyd, 1.2 g Diäthylamin und 30 ccm Dioxan wird 8 Stdn. auf dem

<sup>1)</sup> Weiteres analytisches Material ist in der Dissertat. von Chang (Berlin, 1932) enthalten.

<sup>2)</sup> B. 55, 361 [1922].

<sup>3)</sup> B. 55, 359 [1922].

Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Dioxans wird der Rückstand mit 100 ccm Wasser verdünnt, angesäuert und durch Ausäthern von neutralen Bestandteilen (0.5 g) befreit. Die durch Lauge abgeschiedene Base gibt beim Neutralisieren mit Salzsäure ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 215<sup>0</sup> krystallisiert.

$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$ . Ber. N 10.43, Cl 13.20. Gef. N 10.6, Cl 13.3.

Bei der Hydrierung mit Palladium-Kohle und Wasserstoff entsteht unter Aufnahme von 5 Mol. Wasserstoff 1-*p*-Aminophenyl-3-diäthylamino-propan. Die Salze der flüssigen Base krystallisieren schlecht. Zur Charakterisierung eignet sich die *p*-Nitro-benzoylverbindung, die aus verd. Alkohol als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 129<sup>0</sup> erhalten wird. Reduziert man die Propinbase mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird die 3-fache Bindung nicht angegriffen, es entsteht mithin 1-*p*-Aminophenyl-3-diäthylamino-propin-(1). Zur Charakterisierung eignet sich die Benzoylverbindung, die aus Ligroin in farblosen, schmalen Blättchen vom Schmp. 108<sup>0</sup> krystallisiert.

$C_{20}H_{22}N_2O$ . Ber. C 78.38, H 7.25, N 9.15. Gef. C 78.6, H 7.5, N 8.9.

Nach den gleichen Methoden wurden ferner erhalten: 1-Phenyl-3-piperidino-propin-(1), Sdp.<sub>18</sub> 175–180<sup>0</sup>, Schmp. des Hydrochlorids 216<sup>0</sup>. — 1-*p*-Methoxyphenyl-3-diäthylamino-propin-(1), Sdp.<sub>15</sub> 169–172<sup>0</sup>, Schmp. des Hydrochlorids 168<sup>0</sup>. — 1-*p*-Methoxyphenyl-3-piperidino-propin-(1), Schmp. des Nitrats 180<sup>0</sup>. — 1-*o*-Nitrophenyl-3-diäthylamino-propin-(1), schlecht destillierbar, Schmp. des salzsauren Salzes 196<sup>0</sup>. — 1-*o*-Aminophenyl-3-dimethylamino-propin-(1), Sdp.<sub>1</sub> gegen 166<sup>0</sup>; Schmp. der farblosen *p*-Nitro-benzoylverbindung 102<sup>0</sup>.

#### 84. A. D. Petrow und L. I. Anzus: Über die Druck-Hydrierung des 3-Methyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-ons-(1) und des 3-*p*-Tolyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-ons-(1).

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1932.)

Bisher sind die Polynaphthen-Kohlenwasserstoffe nur unzulänglich untersucht worden, obwohl die elegante Methode der Hydrierung mit Hilfe von Platin- und Nickel-Katalysatoren für die Synthese sowohl der nicht-kondensierten polycyclischen (in der Art des Dicyclohexyls) als auch der kondensierten (in der Art des Dekalins, Perhydro-anthracens usw.) Naphthene große Dienste geleistet hat. Diese beiden Arten von Kohlenwasserstoffen sollen nach der Hypothese von L. G. Gurewitsch<sup>1)</sup> in der natürlichen Naphtha zu finden sein. Höfer<sup>2)</sup> vermutet ebenfalls, daß die von Mabery<sup>3)</sup> in der Naphtha von Jefferson County gefundenen Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{22}$ – $C_{16}H_{30}$  dem Dicyclohexyl-Typus zuzuordnen sind. Für das Vorkommen der Kohlenwasserstoffe von diesem Typus in den Schmieröl-Fractionen der Naphtha spricht

<sup>1)</sup> Wissenschaftliche Grundlagen der Naphtha-Verarbeitung [1924], S. 21–22.

<sup>2)</sup> Das Erdöl und seine Abkömmlinge [1906], S. 78.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 264 [1901].