

fallende ölige Säuregemisch wurde mit Äther ausgezogen, wodurch 0,5 g Xylylen-di-malonsäure (durch Verseifung entstanden) weg-gelöst wurden. Im Wasser blieben 0,5 g eines krystallisierten Kör-pers zurück, der durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung mit verdünnter Salzsäure gereinigt wurde. Smp. 271—272°.

4,798 mg Subst. gaben 9,415 mg CO<sub>2</sub> und 1,710 mg H<sub>2</sub>O

3,052 mg Subst. gaben 0,410 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 748 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 53,63 H 3,91 N 15,64%

Gef. „ 53,52 „ 3,99 „ 15,24%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

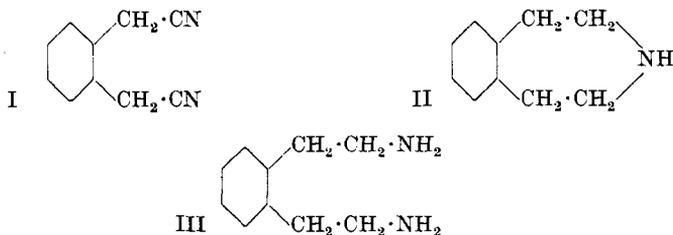
### 117. Ergänzung zur Hochdruck-Hydrierung des o-Phenylen-diacetonitrils<sup>1)</sup>

(33. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen<sup>2)</sup>)

von Paul Ruggli und Alfred Staub.

(8. VII. 37.)

Vor zwei Jahren haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, dass bei der Hochdruck-Hydrierung des o-Phenylen-diacetonitrils (I) in alkoholischem Am-moniak mit Nickelkatalysator der Siebenring des Benzo-hexamethyl-en-imins (symm. Homo-tetrahydro-isochinolins) (II) entsteht, das nach seinen Eigenschaften mit dem früher von *J. von Braun* und *H. Reich*<sup>3)</sup> auf anderem Wege dargestellten Produkt identisch war.



Bei der Wiederholung unserer Hydrierung konnten wir nun weiter feststellen, dass auch das "normale" Hydrierungsprodukt, nämlich das o-Phenylen-di-äthylamin oder  $\beta, \beta'$ -Diamino-o-di-äthyl-benzol (III) als Nebenprodukt in 20-proz. Ausbeute erhalten wird, wenn man die Hydrierung in einer grösseren Bombe ausführt bzw. die Bombe weniger füllt. Infolge des grösseren Gasraums sinkt dann der Druck nur wenig, so dass bis zum Schluss eine eigent-

<sup>1)</sup> *P. Ruggli, B. B. Bussemaker, W. Müller und A. Staub, Helv. 18, 1394 (1935).*

<sup>2)</sup> Letzte Mitteilung voranstehend.

<sup>3)</sup> *B. 58, 2765 (1925).*

liche Hochdruck-Hydrierung vorliegt, was bei den ersten Versuchen nicht der Fall war. Zugleich ist eine möglichst hohe Ammoniak-Konzentration zu wählen, indem man den Alkohol nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei etwa  $-7^{\circ}$  mit diesem Gas sättigt. Dass hohe Ammoniak-Konzentration die Bildung des Diamins begünstigen muss, steht im Einklang mit der früher besprochenen Theorie<sup>1)</sup>.

Wir erwähnen diese schon Ende 1935 ausgeführten Versuche deshalb, weil inzwischen eine Beschreibung des o-Phenylen-di-äthylamins von *K. Fries* und *H. Bestian*<sup>2)</sup> erschienen ist, die mit den älteren Angaben von *J. von Braun*, *O. Kruber* und *E. Danziger*<sup>3)</sup> nicht übereinstimmt. Letztere Autoren hatten das Diamin aus o-Phenylen-di-acetonitril durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in 18-proz. Ausbeute erhalten, *Fries* und *Bestian* aus o-Phenylen-di-propionsäure über das Diamid und dessen Abbau nach *Hofmann*. Unser Befund stimmt mit den Angaben von *Fries* und *Bestian* überein. Die Eigenschaften lassen sich nach der folgenden Tabelle vergleichen.

|                                 | <i>v. Braun, Kruber<br/>und Danziger</i> | <i>Fries und Bestian</i> | <i>Ruggli und Staub</i> |
|---------------------------------|--|--------------------------|-------------------------|
| Sdp. . . . .                    | (18 mm) 165—170°                         | (1 mm) 130—131°          | (13 mm) 156—157°        |
| Chlorhydrat, Smp.               | sehr hygroskopisch                       | 255—265°                 | 253—255°                |
| Pikrat, Smp. . .                | 219—220°                                 | —                        | 235°                    |
| Benzoylderivat,<br>Smp. . . . . | 201°                                     | 154°                     | 153°                    |
| Acetylderivat,<br>Smp. . . . .  | 190°                                     | 111°                     | (127° ?)                |

Von diesen Angaben sagen die Siedepunkte wegen der Verschiedenheit des Druckes nichts aus. Unser Acetylderivat, das durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid erhalten war, gab keine stimmenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte und ist daher mit Fragezeichen versehen. Bei der von *Fries* und *Bestian* angegebenen Methode (Eindampfen mit Essigsäure-anhydrid auf freier Flamme) haben wir Zersetzung beobachtet.

### Experimenteller Teil.

#### *o*-Phenylen-di-äthylamin (neben Benzo-hexamethylen-imin).

40 g reines o-Phenylen-diacetonitril<sup>4)</sup> wurden in 350 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol, der bei  $-7^{\circ}$  mit Ammoniak gesättigt war, gelöst und mit 40 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* in einer Hochdruckbombe von 1400 cm<sup>3</sup> Inhalt mit 70 Atmosphären Wasserstoffdruck geschüttelt. Beim Erwärmen auf 80° sank der Druck und kam bei

<sup>1)</sup> Helv. **18**, 1389—1390 (1935).

<sup>2)</sup> B. **69**, 715 (1936).

<sup>3)</sup> B. **49**, 2642 (1916).

<sup>4)</sup> Umkrystallisiertes Präparat; Darst. nach *Tilley*, Soc. **1926**, 515.

59 Atm., entsprechend 47,5 Atm. bei Zimmertemperatur, zum Stillstand. Die Druckverminderung um 22,5 Atm. entspricht der berechneten (22,4 Atm.).

Nach Entfernung des Katalysators ergab die Destillation im Vakuum 72% Ausbeute, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials. Es liess sich durch wiederholte Fraktionierung zerlegen in

1. Fraktion: Benzo-hexamethylen-imin . . . . . Ausbeute 45%
2. Fraktion: Gemisch . . . . . Ausbeute 5%
3. Fraktion: o-Phenylen-di-äthylamin . . . . . Ausbeute 20%

Das Benzo-hexamethylen-imin wurde zur Ergänzung der früheren Angaben noch durch sein Jodmethylat identifiziert. Körnige Krystalle vom Smp. 227° aus Alkohol, übereinstimmend mit den Angaben von *J. von Braun* und *H. Reich*.

Das o-Phenylen-di-äthylamin (III) ist ein gelbliches, leicht bewegliches Öl vom Sdp.<sub>13 mm</sub> 156—157°, löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol.

3,932 mg Subst. gaben 10,598 mg CO<sub>2</sub> und 3,526 mg H<sub>2</sub>O  
 4,149 mg Subst. gaben 0,601 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,6°, 740 mm)  
 $C_{10}H_{16}N_2$  Ber. C 73,17 H 9,75 N 17,07%  
 Gef. „ 73,51 „ 10,03 „ 16,71%

Das Di-chlorhydrat, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Smp. 253°; sehr leicht löslich in Wasser.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2 HCl$  Ber. N 11,8 Gef. N 11,68%

Di-pikrat, mit überschüssiger Pikrinsäure in heissem Alkohol dargestellt, Smp. 235° unter Zersetzung.

Di-benzoylderivat durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge. Aus Alkohol umkrystallisiert Smp. 153°.

$C_{24}H_{24}O_2N_2$  Ber. N 7,53 Gef. N 7,77%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

## 118. Ein Apparat zur Extraktion von Lösungen mit schweren Lösungsmitteln

von **S. Wehrli**.

(8. VII. 37.)

### *Einführung.*

Für die Extraktion von Flüssigkeiten mit Lösungsmitteln, welche spezifisch schwerer sind als die gegebene Lösung, sind schon eine Reihe von Laboratoriumsgeräten beschrieben worden. Trotzdem möchte ich im folgenden eine Konstruktion empfehlen, weil sie sich in unserem Institut sehr bewährt hat. Das bietet gleichzeitig eine Gelegenheit, die recht weitläufige Literatur zusammenzu-