

schem Diazomethan verestert. Nach üblicher Aufarbeitung und einmaliger Umkristallisation des erhaltenen Produktes aus Methanol erhielt man 2,3 g Substanz vom Smp. 91°. Eine Probe wurde noch 4mal aus Methanol umkristallisiert und 4 Tage getrocknet. Smp. 93°. IR.-Absorptionsspektrum (Nujol): Banden bei 1745, 1620, 1540 cm^{-1} .

| | | | | |
|---|--------------|--------|--------|---------|
| $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{NF}$ | Ber. C 47,43 | H 3,68 | N 4,26 | F 5,78% |
| (329,22) | Gef. „ 47,52 | „ 3,78 | „ 4,37 | „ 6,11% |

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

SUMMARY

1. Chlorination of 1,4-dimethyl-2,5-bis-chloromethyl-3,6-dichloro-benzene (II) gave 1,4-dichloro-2,3,5,6-tetrakis-chloromethyl-benzene (III).

2. Bromination of dibromodurene (VIII) gave 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrakis-bromomethyl-benzene (IX).

3. The compounds III and IX were transformed into the corresponding tetrakis-methoxymethyl and tetrakis-acetoxymethyl derivatives.

4. The oxidation of 1,4-dibromodurene (VIII) with dil. nitric acid in an autoclave as well as oxidation of compound IX with conc. nitric acid at atmospheric pressure yielded dibromopyromellitic acid (XII).

5. The oxidation of 1,4-dichloro-2,3,5,6-tetrakis-chloromethyl-benzene (III) with conc. nitric acid at atmospheric pressure gave dichloropyromellitic acid (IV).

6. Treatment of diaminodurene (XVI) with nitrite in hydrofluoric acid gave duroquinone (XVIII) and not difluorodurene (XVII).

7. Esterfication of the oxidation product of 1-nitro-4-fluoro-durene gave, presumably, the compound XXI.

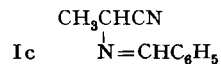
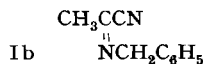
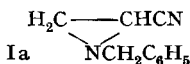
Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

154. Darstellung und Eigenschaften N-alkylierter Cyanäthylenimine¹⁾

von Th. Wagner-Jauregg

(10. V. 61)

In Fortführung früherer Arbeiten²⁾ über am Stickstoff alkylierte, funktionelle Derivate des Äthylenimins war es von Interesse, auch die den N-alkylierten Äthylen-carbonsäuren entsprechenden Nitrile herzustellen. Da angegeben wurde³⁾, dass α,β -Dibrompropionitril mit Benzylamin und Triäthylamin in siedendem Benzol nicht das erwartete 1-Benzyl-2-cyan-äthylenimin (Ia) liefert, sondern α -N-Benzyliminopropionitril (Ib), das sich beim Erhitzen mit festem Triäthylamin auf 100° weitgehend in das



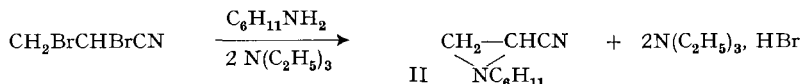
¹⁾ Vorläufige Mitteilung: TH. WAGNER-JAUREGG, *Angew. Chem.* 72, 493 (1960).

²⁾ TH. WAGNER-JAUREGG und Mitarb., a) *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5045 (1953); b) *Helv.* 40, 1652 (1957).

³⁾ K.-D. GUNDERMANN & H. J. ROSE, *Angew. Chem.* 72, 110 (1960).

isomere *N*-Benzylidenalaninnitril (*Ic*) umlagert, schien es fraglich, ob die gewünschten Nitrile überhaupt existenzfähig sind.

Wir fanden aber, dass man durch Umsetzung von α,β -Dibrompropionitril mit Cyclohexylamin und Triäthylamin in Benzol mit einer Ausbeute von ca. 60% d. Th. 1-Cyclohexyl-2-cyan-äthylenimin (*II*) erhält, das nach Destillation im Hochvakuum und Umkristallisation aus Wasser bei 39–41° schmilzt.



Die Konstitution im Sinne der Dreiringformel *II* erscheint durch das Fehlen einer $-\text{C}=\text{N}$ -Bande im IR.-Spektrum gesichert (Fig. 1). In reinem Zustand ist die Substanz recht beständig; beim Versuch, grössere Mengen von Rohprodukt im Hochvakuum zu destillieren, tritt aber gelegentlich Zersetzung ein, auch bei Zugabe von Stabilisatoren (z. B. Hydrochinon oder Phenyl- β -naphthylamin), unter Bildung brauner, harzartiger Massen. Letzteres gilt auch für die analogen *N*-Propyl- und *N*-Hexyl-Derivate, die nur als HCl- bzw. HBr-Additionsprodukte aus den undestillierten Rohprodukten isoliert wurden.

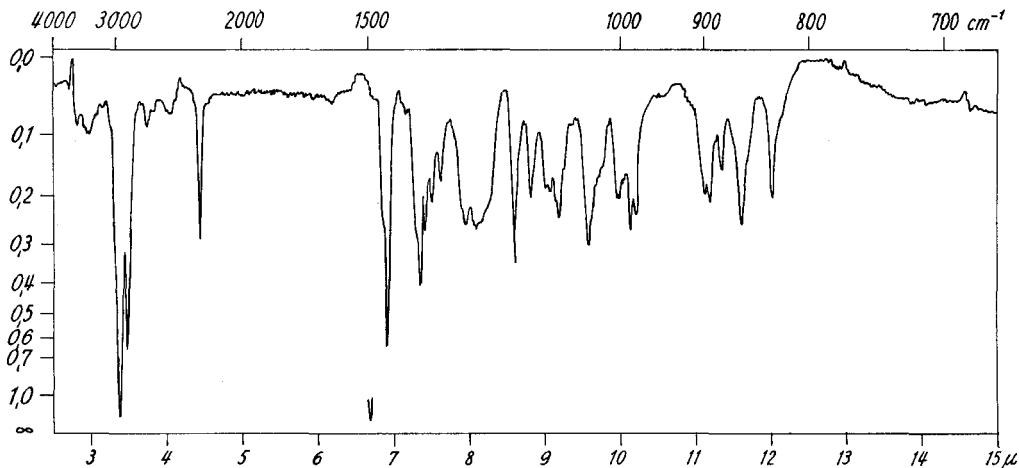


Fig. 1

IR.-Spektrum von 1-Cyclohexyl-2-cyan-äthylenimin (*II*) 5-proz., in CHCl_3 ; Schichtdicke 0,207 mm

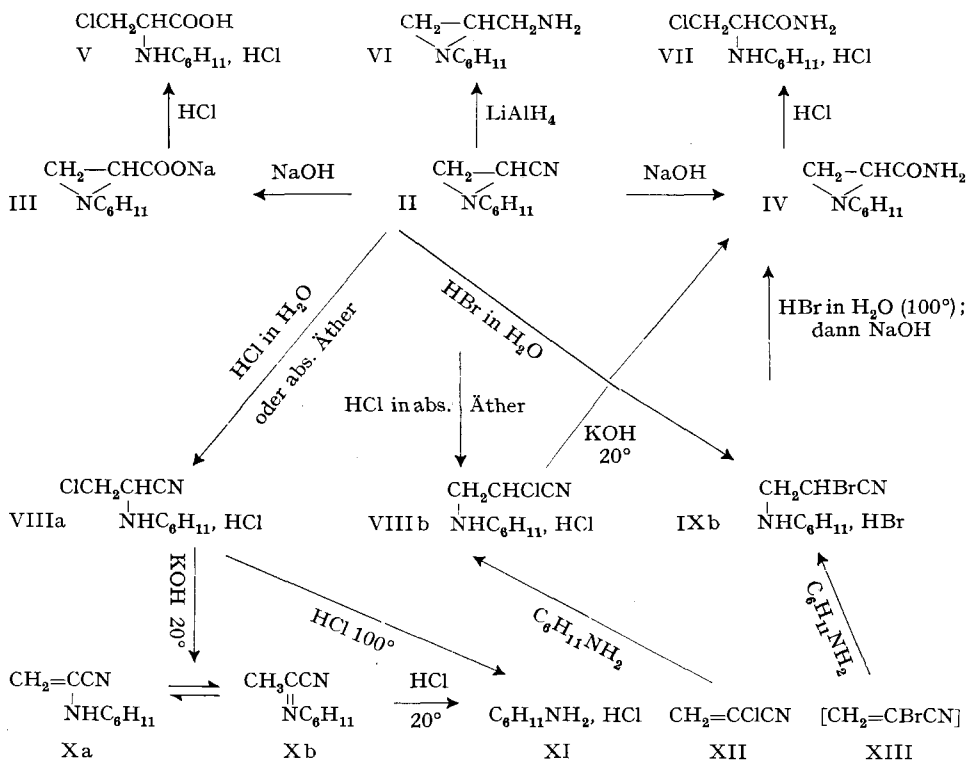
Seither teilten auch GUNDERMANN und Mitarbeiter⁴⁾ die Darstellung von 1-Alkyl-2-cyan-äthylenimininen, und zwar des *N*-[*n*-Butyl]-, *N*-Neopentyl- und *N*-(*p*-Chlorbenzyl)-Derivates mit, wovon letzteres kristallisiert (Smp. 69°) erhalten wurde.

Nach Durchführung unserer Versuche erhielten wir ferner Kenntnis von russischen Arbeiten⁵⁾, in denen die Nitrile der *N*-Methyl-, *N*-Isopropyl-, *N*-Cyclohexyl- und *N*-Benzyl-äthylenimincarbonsäuren als flüssige Substanzen und ihre krist. Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukte beschrieben werden. Der Beweis für die Einheitlichkeit der erhaltenen Produkte durch IR.-Spektren fehlt in diesen Arbeiten.

⁴⁾ K.-D. GUNDERMANN, G. HOLTSMANN, H.-J. ROSE & H. SCHULZE, Chem. Ber. 93, 1632 (1960).

⁵⁾ a) V. K. ANTONOV, J. allg. Chem. USSR. 29, 1133 (1959); b) V. K. ANTONOV & A. J. BERLIN, ebenda 30, 151 (1960).

Über die mit dem *1-Cyclohexyl-2-cyan-äthylenimin* (II) von uns durchgeführten Umsetzungen gibt die nachfolgende Zusammenstellung Auskunft:



Beim Kochen von II mit NaOH in Alkohol-Wasser (4:1) entsteht das *Natriumsalz der N-Cyclohexyl-äthylenimincarbonsäure* (III) vom Schmp. 259–261°, während ANTONOV⁵⁾ in einer 1:1-Wasser-Alkohol-Mischung *N-Cyclohexyl-äthylenimincarbonsäureamid* (IV) vom Schmp. 130° erhielt⁶⁾. Die dem Natriumsalz III entsprechende Säure wie auch das Amid IV lagern je ein Mol. HCl an, wobei anzunehmen ist, dass das Chloratom in β -Stellung zur Carbonylgruppe eintritt, unter Bildung von *N-Cyclohexyl- β -chlor-alanin-hydrochlorid* (V) bzw. von *α -Cyclohexylamino- β -chlor-propionamid-hydrochlorid* (VII). Die Darstellung des analogen α -(*n*-Propylamino)- β -chlorpropionamid-hydrochlorides ist im experimentellen Teil beschrieben.

Die Reduktion des Nitrils II mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Äther ergibt *N-Cyclohexyl-aminomethyl-äthylenimin* (VI), aus dem mittels Pikrinsäure zwei kristallisierte Derivate gewonnen wurden.

Die Anlagerung von HCl an II in wässriger Lösung erfolgt unter Bildung von *N-Cyclohexyl- β -chlor-alaninnitril-hydrochlorid* (VIIa) vom Zers.-P. 165–167°. Diese

⁶⁾ ANTONOV⁵⁾ gibt an, aus dem Amid IV durch weitere alkalische Verseifung ein öliges (?) Natriumsalz der entsprechenden Säure erhalten zu haben.

Verbindung reduziert ammoniakalische AgNO_3 -Lösung in der Wärme unter Abscheidung von Silber. Der Konstitutionsbeweis für VIIIa wird weiter unten erbracht.

Bei der Behandlung von VIIIa mit KOH entsteht ein Öl vom gleichen Siedepunkt und Brechungsindex wie II, dessen IR.-Spektrum aber ausser der CN- eine $-\text{CH}=\text{N}-$ und eine CH_3 -Bande erkennen lässt. Die Chromsäureoxydation nach KUHN-ROTH unter Bildung von Essigsäure bestätigt die Anwesenheit einer C-Methylgruppe. Wir nehmen daher das Vorliegen von α -Cyclohexylimino-propionitril (Xb) an, eventuell im Gemisch mit Xa. HCl spaltete daraus schon in der Kälte Cyclohexylaminhydrochlorid (XI) ab.

Die SCHIFF'sche Base Xb tritt wahrscheinlich auch als Zwischenprodukt beim Erhitzen von VIIIa mit ammoniakal. Silbernitratlösung auf und wird dann vermutlich teilweise zur Stufe der Brenztraubensäure verseift, die bekanntlich AgNO_3 in NH_3 -Lösung unter Ausscheidung von Silber reduziert.

Auch durch Hydrolyse von VIIIa mit kochender 19-proz. Salzsäure erhielten wir Cyclohexylaminhydrochlorid neben Ammoniumchlorid. Beim Kochen von VIIIa mit Mercuriacetat in konz. wässriger Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus; dabei wird ebenfalls Cyclohexylamin abgespalten, das als Hydrochlorid und Acetat isoliert werden konnte.

Die Behandlung von II mit trockenem Chlorwasserstoff in abs. Äther liefert neben dem HCl-Anlagerungsprodukt VIIIa das damit isomere α -Chlor- β -cyclohexylaminopropionitrilhydrochlorid (VIIIb) vom Zers.-P. 160–162°, das sich auch bei der Addition von Cyclohexylamin an α -Chloracrylonitril (XII) bildet. Die Mischung der beiden Isomeren zeigt einen deutlich erniedrigten Schmelzpunkt. VIIIb ist in Alkohol und Wasser leichter löslich als VIIIa, lässt sich im Vakuum sublimieren, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nicht und gibt beim Kochen mit Mercuriacetat in wässriger Lösung keinen Niederschlag.

Auch bezüglich des IR.-Spektrums unterscheiden sich die beiden Isomeren etwas; bei VIIIb fehlt die bei VIIIa noch schwach angedeutete Nitril-Bande vollkommen, so dass man zunächst an einen Ringschluss unter Beteiligung dieser Gruppe denken könnte. Eine dadurch bedingte $> \text{C}=\text{N}$ -Gruppe ist aber aus dem Spektrum nicht ablesbar. Der Charakter der IR.-Absorptionskurven von VIIIa und VIIIb ähnelt im kurzwelligen Teil dem der Hydrochloride von N-Benzyl-D-glucosaminsäurenitril und N-Benzyl-D-mannosaminsäurenitril⁷⁾.

Bei der Einwirkung von kalter Lauge verhält sich VIIIb ebenfalls verschieden von VIIIa; es konnte nämlich dabei N-Cyclohexyl-äthylenimincarbonsäureamid (IV) isoliert werden. Demnach wird in diesem Fall die Anlagerung der Salzsäure an II rückgängig gemacht, unter gleichzeitiger Hydratisierung der CN-Gruppe. Vermutlich kommt es auch beim Erhitzen von VIIIb mit Ammoniak zur Abspaltung von HCl unter Ausbildung des Äthyleniminringes, was das Fehlen der Silbernitrat-Reduktion durch VIIIb erklärt.

⁷⁾ Die Spektren dieser Vergleichssubstanzen wurden uns von Prof. Dr. R. KUHN und Dr. OETTING, Heidelberg, freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Siehe dazu auch R. KUHN & W. KIRSCHENLOHR, Liebigs Ann. Chem. 600, 126 (1956).

Durch Anlagerung von HBr an II erhielt ANTONOV⁵⁾ ein bei 176–177° (Zers.) schmelzendes Produkt, dem er die Struktur IX b zuordnete⁶⁾. Wir konnten beim Umsatz von 1 Mol. α,β -Dibrompropionitril, 1 Mol. Cyclohexylamin und 2 Mol. Triäthylamin bei Zimmertemperatur aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch die gleiche Verbindung, allerdings mit dem etwas höheren Zersetzungspunkt von 181–183°, isolieren.

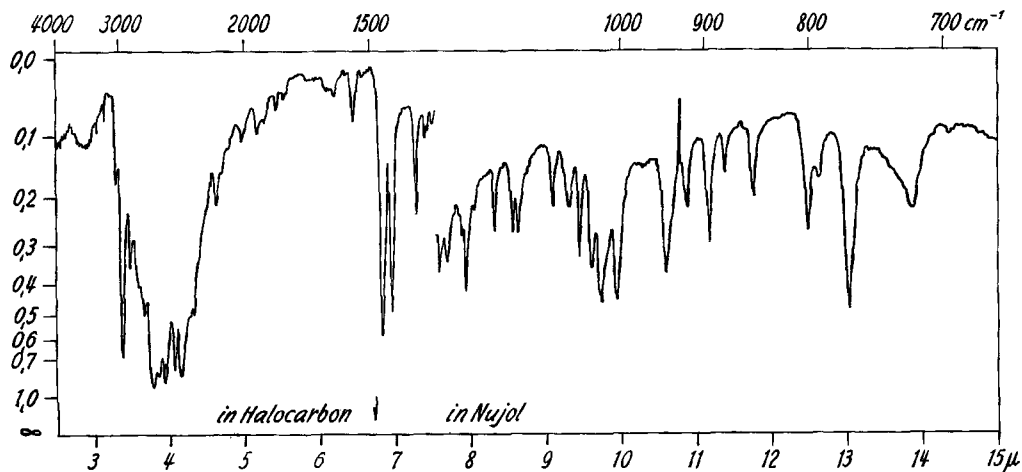


Fig. 2a

IR.-Spektrum von β -Chlor- α -cyclohexylamino-propionitril-hydrochlorid (VIIIa)

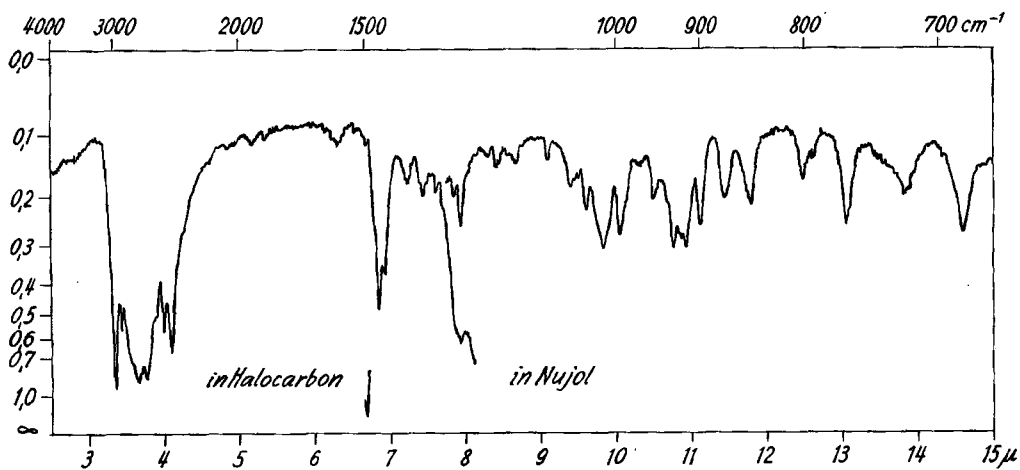


Fig. 2b

IR.-Spektrum von α -Chlor- β -cyclohexylamino-propionitril-hydrochlorid (VIIIb)

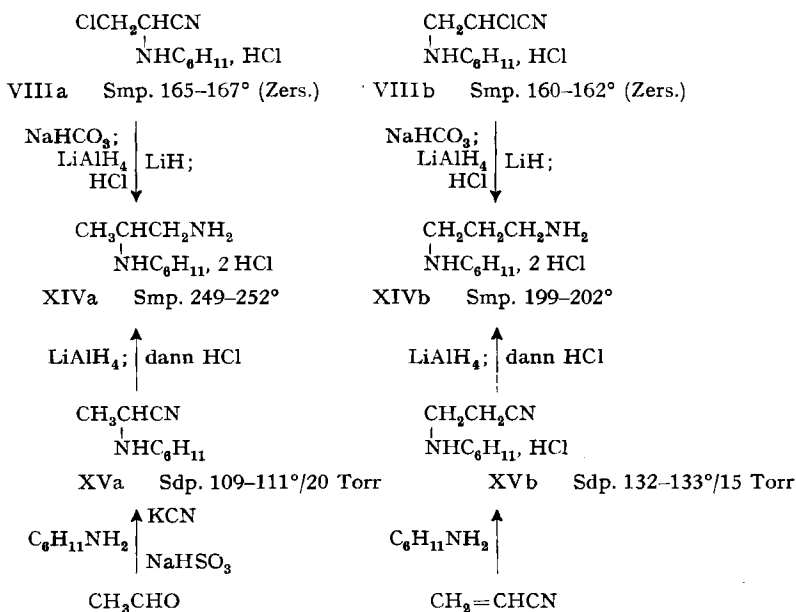
Sie reduziert ebenso wie das analoge Chlorprodukt (VIIIb) ammoniakalisches AgNO_3 nicht, was eine Stütze für die Annahme ist, dass α -Brom- β -cyclohexylamino-propio-

⁶⁾ Vgl. dazu die von K.-D. GUNDERMANN *et al.*⁴⁾ angegebene Regel, dass mit wachsender Nucleophilität des den Äthyleniminring angreifenden Agens die Tendenz zur Bildung β -substituierter α -Aminosäuren abnimmt.

nitril-hydrobromid (IXb) vorliegt. Bei der von uns beobachteten Bildung von IXb wird wohl zunächst aus dem α,β -Dibrompropionitril eine Mol. HBr unter Bildung von α -Bromacrylonitril (XIII) abgespalten^{8a)}, welches dann weiterhin 1 Mol. Cyclohexylamin addiert.

Wird in IXb in 16,5-proz. HBr 3 Stunden auf 100° erhitzt und das resultierende Produkt mit Natronlauge behandelt, dann erhält man, ähnlich wie aus VIIIb, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Umwandlung der Nitril- in die Säureamid-Gruppe, mit einer Ausbeute von 25% *N*-Cyclohexyl-äthylenimincarbonsäureamid (IV).

Zum Konstitutionsbeweis der beiden isomeren Verbindungen VIIIa und VIIIb wurden diese durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid + Lithiumhydrid in die beiden Amin-hydrochloride XIVa und XIVb übergeführt, deren Struktur durch Synthese aus Acetaldehyd bzw. Acrylonitril wie folgt festgestellt werden konnte⁹⁾:



Auch die NMR.-Spektren stehen mit der Zuordnung der Formeln VIIIa und VIIIb in Übereinstimmung¹⁰⁾.

Ähnliche Umsetzungen wie II zeigt auch das entsprechende *Benzyl*derivat I, nur handelt es sich beim Ausgangsmaterial, wie wir in Übereinstimmung mit GUNDERMANN und Mitarb.⁴⁾ feststellten, um ein Gemisch von Ia, Ib und Ic, vielleicht auch noch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CN}$ (Id) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (Ie). Möglicherweise überwiegen Ia, Id und Ie, da im IR.-Spektrum die CH_3 -Bande bei 7,29-7,30 μ nur sehr schwach angedeutet ist.

Die mit I durchgeführten Reaktionen sind im folgenden Formelschema angegeben.

^{8a)} Vgl. dazu H. MOUREU, P. CHOVIN & L. PETIT, Bull. Soc. chim. France 1955, 1573.

⁹⁾ Diesen Teil vorliegender Arbeit führte Herr stud. chem. F. KARRER aus.

¹⁰⁾ Wir verdanken diese Mitteilung der Freundlichkeit von Dr. A. MELERA der VARIAN AG., Zürich.

Das durch HCl-Anlagerung an I in Wasser erhaltene Additionsprodukt vom Smp. 158° (Zers.) reduziert ammoniakalische AgNO₃-Lösung. Vermutlich liegt α -Benzylamino- β -chlor-propionitril-hydrochlorid (XVIa) vor. In Äther entsteht daneben, ebenso wie beim entsprechenden N-Cyclohexylderivat, ein isomeres HCl-Anlagerungsprodukt XVIb von Zers. P. 179–181°, das im Gegensatz zu XVIa ammoniakalische AgNO₃-Lösung nicht reduziert. Wir nehmen an, dass diese Substanz β -Benzylamino- α -chlor-propionitril-hydrochlorid (XVIb) ist. IR.-Spektren der beiden Verbindungen siehe Fig. 3a und 3b.

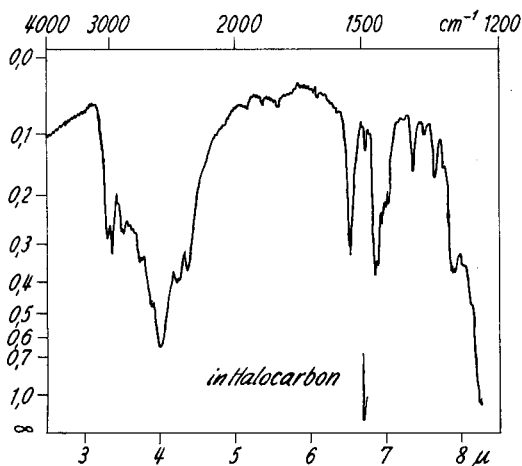
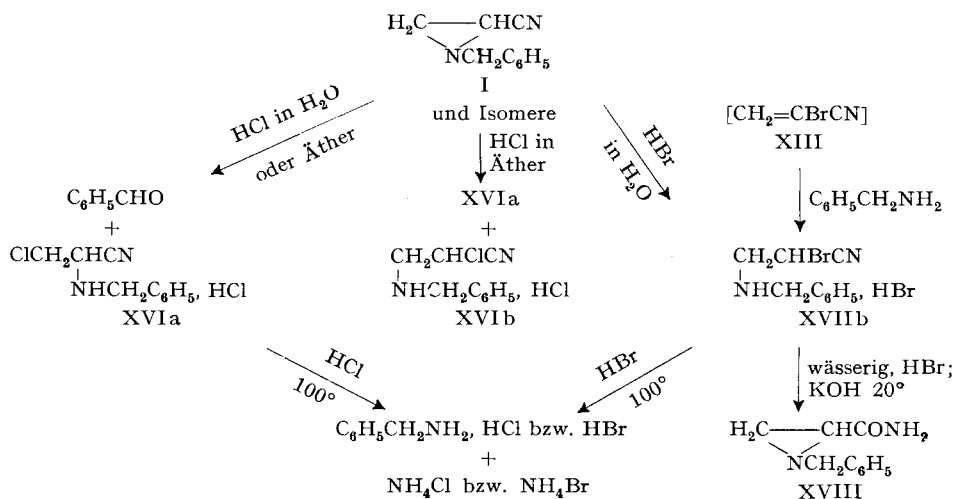


Fig. 3a

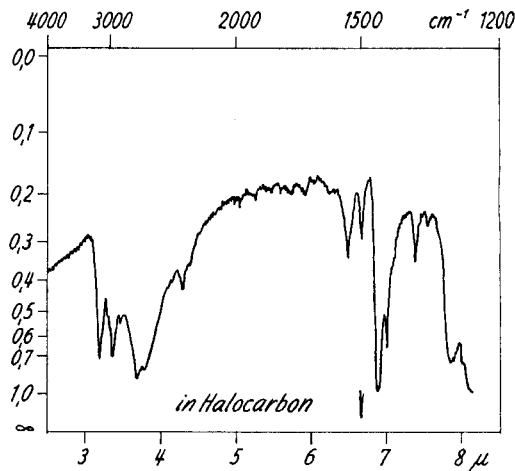


Fig. 3b

IR.-Spektren von
 α -Benzylamino- β -chlor-propionitril-hydrochlorid (XVIa) β -Benzylamino- α -chlor-propionitril-hydrochlorid (XVIb)

Das HBr-Additionsprodukt von I reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen nicht. Es wird angenommen, dass β -Benzylamino- α -brom-propionitril-

hydrobromid (XVIIb) vorliegt. Bei der Behandlung mit Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht daraus *N*-Benzyl-äthylenimincarbonsäureamid (XVIII).

Die im Vorangehenden an zwei Beispielen beschriebene Anlagerung von Chlorwasserstoff an *N*-Alkyl-cyanäthylenimine stellt ein brauchbares Verfahren zur Darstellung von α -Alkylamino- β -chlor-propionitrilen und β -Alkylamino- α -chlor-propionitrilen dar; letztere lassen sich auch direkt aus α -Chloracrylnitril und Alkylaminen gewinnen.

Experimenteller Teil¹¹⁾

(Ausführung der Versuche durch die Hrn. CHR. STAMMBACH und F. KARRER)

A) Cyclohexylderivate

N-Cyclohexyl-cyanäthylenimin (II). Die Lösung von 42,6 g (0,2 Mol) α, β -Dibrompropionitril in 60 ml trockenem Benzol vermischt man bei 5–10° mit 17,5 g (0,18 Mol) Cyclohexylamin + 40,4 g (0,4 Mol) Triäthylamin in 60 ml trockenem Benzol. Dann wird im Stahl-Bombenrohr 3 Std. auf 80° erwärmt. Nach dem Erkalten saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie sorgfältig mit trockenem Benzol. Erhalten 57,3 g (79% d. Th.) Triäthylamin-hydrobromid.

Das Filtrat wird nach Zusatz von einigen mg Phenyl- β -naphthylamin im Vakuum eingengt und der Rückstand aus einem Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 75–80°/0,02 Torr über. Nach nochmaliger Fraktionierung im CLAISEN-Kölbchen ist das Präparat halogenfrei. Sdp. 65–66°/0,005 Torr; $n_D^{20} = 1,4780$. Es erstarrt im Eisschrank und schmilzt dann bei 37–40°. Ausbeute 18 g (59%). Aus Wasser umkristallisiert: Smp. 39–41°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_9H_{14}N_2$ (150,2) Ber. C 72,05 H 9,4 N 18,66% Gef. C 71,87 H 9,48 N 18,44%

Natriumsalz der N-Cyclohexyl-äthylenimincarbonsäure (III). 10,8 g II werden mit 2,9 g NaOH, 5 ml H_2O und 20 ml Alkohol 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Man verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und trocknet den Rückstand durch 3maliges Abdampfen mit einem Benzol-Alkohol-Gemisch (2:1). Den erhaltenen Rückstand wäscht man mit etwas Chloroform, löst in *n*-Butylalkohol und fällt mit Äther. Ausbeute an Rohprodukt ca. 7,5 g vom Smp. 259–261°. Wird im Extraktionsapparat aus siedendem Methylenchlorid umkristallisiert: Smp. 266–267°. In Wasser sehr leicht löslich.

$C_9H_{14}O_2NNa$ (191,2) Ber. N 7,33% Gef. N 7,5%

Anlagerung von HCl an III. 4 g III wurden mit 100 ml 6*N* HCl und 100 ml Eisessig 2 Std. gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Alkohol aufgekocht. Die vom ungelösten NaCl abfiltrierte Lösung wurde mit wenig Äther versetzt und von der entstandenen Trübung durch Filtration über Hyflo befreit. Durch Zugabe von mehr Äther wurde 1 g farblose Substanz vom Smp. 150–152° ausgefällt. Nach Umkristallisation aus Isopropanol Smp. 160–162°. Das erhaltene *N*-Cyclohexyl- β -chlor-alanin-hydrochlorid (V) ist in kaltem Wasser nicht leicht löslich und gibt beim Kochen mit ammoniakal. Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

$C_9H_{16}O_2NCl, HCl$ Ber. C 43,6 H 7,0 N 5,8 Cl⁻ 14,6%
(242,1) Gef. „ 43,3 „ 6,0 „ 5,9 „ 14,5%

1-Cyclohexyl-2-aminomethyl-äthylenimin (VI). Zu einer Suspension von 8,4 g (0,22 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 400 ml abs. Äther gab man allmählich unter Rühren 30 g (0,2 Mol) einmal destilliertes II, in 160 ml abs. Äther gelöst, zu. Es wurde dann noch 2 Std. bei 0° weitergerührt, der Komplex durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser zersetzt, NaOH zugegeben, das ausgeschiedene Amin zweimal mit Äther ausgeschüttelt, über K_2CO_3 getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp. 108–109°/18 Torr; $n_D^{20} = 1,4818$. Ausbeute: 18 g. Das IR.-Spektrum zeigt die Banden eines primären Amins und keine Doppelbindungsbande.

$C_9H_{18}N_2$ (154) Ber. N 18,2% Gef. N 18,2%

Mit wässriger Pikrinsäure-Lösung wurden zwei Pikrate (A und B) im Mengenverhältnis von ca. 2:1 erhalten. Die Analyse von A stimmt annähernd auf das Pikrat eines Wasseranlagerungs-

¹¹⁾ Die Schmelzpunkte wurden im Metallblock bestimmt; sie sind unkorrigiert.

produktes des Amins VI, während die Summenformel des Pikrats B derjenigen eines Additionsproduktes von 1 Mol Amin + 2 Mol Pikrinsäure nahe kommt.

Pikrat A (aus 50-proz. Alkohol umkrist.): Smp. 86–88° (nicht ganz klare Schmelze), Zersetzung bei 112°.

| | | | |
|--|----------------------------|----------------|--------------------|
| $C_9H_{20}ON_2, C_6H_3O_7N_3$ (401,4) | Ber. C 45,0 Gef. „ 46,0 | H 5,8 „ 5,8 | N 17,5% „ 17,3% |
|--|----------------------------|----------------|--------------------|

Pikrat B (aus wässrigem Alkohol oder aus Aceton-Petroläther umkrist.): Smp. 170–172°.

| | | | |
|---|----------------------------|----------------|--------------------|
| $C_9H_{18}N_2, 2 C_6H_3O_7N_3$ (612,1) | Ber. C 41,3 Gef. „ 41,8 | H 4,0 „ 4,4 | N 18,4% „ 17,7% |
|---|----------------------------|----------------|--------------------|

Anlagerung von Salzsäure an II. – a) *In wässriger Lösung:* Das Nitril (destilliert oder roh) wird in 2N HCl bei Zimmertemperatur gelöst. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle VIII a schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Methanol (eventuell unter Zusatz von Tierkohle) bei 165–167° (Zers.).

| | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|----------------------|
| $C_9H_{15}N_2Cl, HCl$ (223) | Ber. C 48,5 Gef. „ 48,25 | H 7,23 „ 7,51 | N 12,58 „ 12,38 | Cl 31,8% „ 31,69% |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|----------------------|

Die Oxydation mit Chromsäure nach KUHN-ROTH (12 mg Einwaage) lieferte keine Essigsäure (Abwesenheit einer C-Methyl-Gruppe). Beim Kochen reduziert die Substanz ammoniakalische $AgNO_3$ -Lösung, nicht aber FEHLING'sche Lösung. Es liegt das *Hydrochlorid des β -Chlor- α -cyclohexylamino-propionitrils (VIII a)* vor.

b) *In abs. Äther:* Bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf 7,2 g III in abs. Äther erhielten wir 10,1 g (95% d. Th.) eines Additionsproduktes, das bei 141–144° schmolz. Durch Umkristallisation aus Methanol erhielt man 3,3 g eines Präparates vom Zers.-P. 160–161°, der nach nochmaliger Umkristallisation aus Methanol auf 163–164° stieg. Misch-Zers.-P. mit dem voranstehend beschriebenen Hydrochlorid VIII a ohne Depression. Das Produkt reduzierte ammoniakalische $AgNO_3$ -Lösung beim Kochen.

Die methanolischen Mutterlaugen wurden auf das halbe Volumen eingeeengt und mit Äther versetzt. Beim Stehen im Kühlschrank fielen 4,4 g vom Zers.-P. 147–148° aus, die bei fraktionierter Umkristallisation aus Methanol-Äther 2,2 g vom Zers.-P. 162–165°, der durch Mischen mit VIII a deutlich herabgesetzt wurde, lieferten.

| | | | |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|------------------------|
| $C_9H_{15}N_2Cl, HCl$ (223,1) | Ber. C 48,5 Gef. C 48,3 | H 7,23 H 7,25 | Cl- 15,9% Cl- 15,9% |
|-------------------------------|----------------------------|------------------|------------------------|

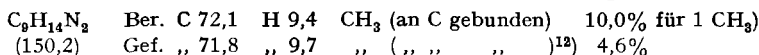
Die Analyse zeigt, dass das mit VIII a isomere *Hydrochlorid des α -Chlor- β -cyclohexylamino-propionitrils (VIII b)*, vorliegt. Es ist nicht nur in Methanol, sondern auch in Wasser deutlich löslicher als VIII a und reduziert siedende ammoniakal. $AgNO_3$ -Lösung nicht. VIII b lässt sich bei 120–140°/16 Torr sublimieren, während sich VIII a unter diesen Bedingungen grösstenteils zersetzt.

Bildung des Hydrochlorides VIII b durch Umsetzung von α -Chloracrylnitril mit Cyclohexylamin. Die Lösung von 5,65 g Cyclohexylamin in 10 ml Benzin wurde bei 5–10° mit 5 g α -Chloracrylnitril (XII) in 10 ml Benzin versetzt. Man liess 2 Std. im Eisbad und 65 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Die ausgefallenen Kristalle (0,45 g) schmolzen bei 130–150°. Nach Umkristallisation aus Essigester unter Zusatz von wenig Alkohol stieg der Smp. auf 198–200°; Misch-Smp. mit *Cyclohexylamin-hydrochlorid* ohne Depression. Durch starkes Einengen der Benzin-Mutterlauge erhielt man 1,1 g vom Smp. 162–165°. Nach Umkristallisation aus Essigester/Alkohol-Gemisch stieg der Smp. auf 165–167°. Keine Smp.-Depression mit VIII b.

10,7 mg Substanz 4 Std. mit 2 ml Chromsäurelösung unter Zusatz von Silbersulfat nach KUHN-ROTH erhitzt gaben keine Essigsäure.

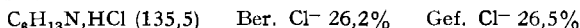
Einwirkung von Lauge auf VIII a und Hydrolyse des erhaltenen Produktes. 5 g Hydrochlorid VIII a wurden mit 22,35 ml 2N Kalilauge und Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt. Nach 3-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur engte man die Lösung im Vakuum ein, nahm das erhaltene Öl in Äther auf, wusch die Lösung mit Wasser, trocknete sie über Na_2SO_4 und destillierte nach dem Verjagen des Äthers im Kugelrohr; dabei ging bei 30–38°/0,001 Torr 1,5 g eines basischen Öles von $n_D^{20} = 1,469$ über. Das IR.-Spektrum zeigte eine sehr starke Bande bei 3,38 μ , starke Banden bei 3,48 μ , 6,1 μ ($>C=N-$), 6,9 μ und 8,32 μ , mittelstarke Bande bei 7,0 μ , 7,29 μ (CH_3), 10,6 μ

und 11,2 μ , sowie unter anderen schwachen Banden eine bei 4,51 μ (CN), was mit dem Vorliegen eines Gemisches der Substanzen der Struktur Xa und Xb im Einklang steht.



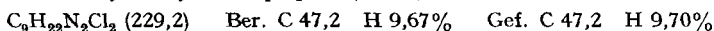
Das basische \u00d6l wurde in 2N HCl gel\u00f6st und die nach einiger Zeit ausfallende leichte Tr\u00fcbung durch Aussch\u00fctteln mit \u00c4ther beseitigt. Das beim Einengen der L\u00f6sung auskristallisierte Produkt schmolz nach Umkristallisation aus Alkohol-\u00c4ther bei 196–198°. Misch-Smp. mit *Cyclohexylaminhydrochlorid* (Smp. 204–206°): 197–200°. Auch das IR.-Spektrum war mit demjenigen von *Cyclohexylaminhydrochlorid* identisch.

Saure Hydrolyse des Hydrochlorides VIIIa. 2 g VIIIa wurden in 50 ml 19-proz. HCl 3 Std. auf 100° erhitzt und dann die L\u00f6sung zur Trockne eingengt. Aus der konz. alkohol. L\u00f6sung des R\u00fcckstandes wurde durch \u00c4ther zun\u00e4chst 0,4 g *Ammoniumchlorid* vom Subl.-P. 333–338° ausgef\u00e4llt, sp\u00e4ter 0,9 g einer Substanz, die sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-\u00c4ther gem\u00e4ss Cl⁻-Gehalt und Smp. (193–198°) sowie Misch-Smp. als identisch mit *Cyclohexylaminhydrochlorid* erwies.

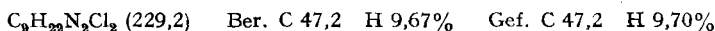


Beim Erhitzen von VIIIa in w\u00e4ssriger Mercuriacetat-L\u00f6sung trat ein weisser Niederschlag auf. Aus dem Filtrat konnte nach Entfernen des Quecksilbers mit H₂S ebenfalls *Cyclohexylaminhydrochlorid* isoliert werden.

Dehalogenierende Reduktion von VIIIa und von VIIIb. – a) Aus der w\u00e4ssrigen L\u00f6sung des Hydrochlorids VIIIa wurde α -Cyclohexylamino- β -chlor-propionitril mittels NaHCO₃ in Freiheit gesetzt und mit \u00c4ther extrahiert. 0,75 g der getrockneten Base wurden in 10 ml \u00c4ther gel\u00f6st und in eine Suspension von 0,76 g LiAlH₄ und 0,16 g LiH in 40 ml \u00c4ther-Tetrahydrofuran-Mischung (1:1) bei 0° eingetragen. Nach 3 Std. R\u00fchren bei ca. 20° hielt man das Gemisch noch 3 Std. im Sieden. Nach weiteren 16 Std. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch nach Zugabe von H₂O bei 0° und starker Alkalisierung mit Kalilauge mehrmals mit \u00c4ther extrahiert. Die vereinigten, getrockneten \u00c4therl\u00f6sungen engte man auf 20 ml ein. Aus der L\u00f6sung wurde bei 0° mit \u00e4ther. HCl das Hydrochlorid gef\u00e4llt, das roh bei 70° schmolz. Nach f\u00fcnfmaliger Umkristallisation aus abs. Alkohol + abs. \u00c4ther erhielt man 49 mg reines Hydrochlorid vom Smp. 247–252°. Misch-Smp. mit aus α -Cyclohexylamino-propionitril (XVa) dargestelltem *Hydrochlorid des 1-Amino-2-cyclohexylamino-propans (XIVa)* 247–250°.

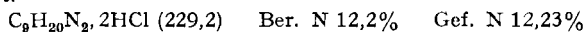


b) 0,62 g der aus VIIIb gewonnenen Base wurden wie oben reduziert. Das aus \u00e4therischer L\u00f6sung gef\u00e4llte Hydrochlorid schmolz nach wiederholter Umkristallisation aus Alkohol-\u00c4ther bzw. abs. Alkohol bei 195–200°. Ausbeute: 61 mg. Misch-Smp. mit aus β -Cyclohexylamino-propionitril (XVb) synthetisiertem *Hydrochlorid des 1-Amino-3-cyclohexylamino-propans (XIVb)* 195–199°.



1-Amino-2-cyclohexylamino-propan aus α -Cyclohexylamino-propionitril (XVa). XVa synthetisierten wir nach der Methode von KNOEVENAGEL-BUCHNER¹³⁾: Es wurden 82,5 g 38-proz. Natriumhydrogensulfid-L\u00f6sung mit 13,2 g Acetaldehyd bei 0° zur Reaktion gebracht, worauf man langsam 29,8 g Cyclohexylamin zugab, wobei man die Temperatur unter 30° hielt. Zur gebildeten breiigen Masse wurden 19,7 g KCN, in 30 ml Wasser gel\u00f6st, zufließen gelassen, wobei sich das Nitril XVa an der Oberfl\u00e4che abschied. Ausbeute: 25,9 g (56,8%) Sdp. 109–111°/20 Torr, $n_D^{20} = 1,4672$.

Zu einer Suspension von 3,8 g LiAlH₄ in 150 ml abs. \u00c4ther liess man bei 0° die L\u00f6sung von 10,1 g des Nitrils XVa in 50 ml abs. \u00c4ther langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch wurde bei Zimmertemperatur 4 Std. weiterger\u00fchrt und anschliessend 2 Std. unter R\u00fcckfluss gekocht. Bei der \u00fcblichen Aufarbeitung erhielt man 6,2 g (60,2%) 1-Amino-2-cyclohexylamino-propan vom Sdp. 110–112°/20 Torr; $n_D^{20} = 1,4759$. Das Amin wurde als Hydrochlorid XIVa vom Smp. 249–252° charakterisiert.



¹²⁾ S\u00e4mtliche Chroms\u00e4ureoxydationen nach KUHN-ROTH, ausgef\u00fchrt von Hrn. H. FROHOFER, Z\u00fcrich. Aufschluss in einer Kapillare in der Mikrobombe (5 Std., 165°).

¹³⁾ HOUBEN-WEYL, Arbeitsmethoden der org. Chemie 8, 283 (1952).

1-Amino-3-cyclohexylamino-propan aus β -Cyclohexylamino-propionitril (XVb). In 74,4 g auf 50° erwärmtes Cyclohexylamin wurden langsam 42,4 g Acrylonitril eingetragen, wobei die Temperatur auf 65–70° anstieg; nachher erwärmte man noch 3 Std. auf 90°. Die fraktionierte Destillation lieferte 105 g (91%) des Nitrils XVb vom Sdp. 132–133°/15 Torr; $n_D^{20} = 1,4751$. Die Reduktion mit $\text{LiAlH}_4 + \text{LiH}$ nahmen wir in ähnlicher Weise wie mit XVa vor. Aus 15,2 g Nitrit XVb wurden 11,8 g (75,6%) N-Cyclohexyl-1,3-diaminopropan vom Sdp. 127–128°/20 Torr erhalten. Dessen Hydrochlorid kristallisierte nach Umlösen aus abs. Alkohol-Äther in feinen Nadeln vom Smp. 199–202°. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (229,2) Ber. N 12,2% Gef. N 12,0%

N-Cyclohexyl-äthylenimincarbonensäureamid (IV). – a) *durch Einwirkung von Lauge auf VIIIb:* Zu 0,7 g des Hydrochlorids VIIIb wurden 3,15 ml 2N Kalilauge und ca. die 4-fache Menge Alkohol gegeben. Die nach 3-stdg. Stehen ausgefallenen Kristalle von KCl filtrierte man ab, befreite das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel, nahm den Rückstand mit Äther auf und zerlegte durch Destillation im Kugelrohr unter 0,01 mm Torr in zwei Fraktionen: Badtemperatur bis 75°: 0,1 g; $n_D^{20} = 1,4741$; Badtemperatur 75–85°: 0,07g; $n_D^{20} = 1,4757$. Aus beiden Fraktionen fielen beim Stehen Kristalle aus, die auf Ton abgespresst bei 129,5–130,5° schmolzen.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (168,1) Ber. C 64,2 H 9,6 N 16,7% Gef. C 63,7 H 9,5 N 16,5%

Es lag offenbar *N-Cyclohexyl-äthylenimincarbonensäureamid (IV)* vor, für das ANTONOV⁵⁾ den Schmp. 130° angibt; er erhielt dieses Amid direkt durch alkalische Verseifung des entsprechenden Nitrils.

b) *durch Einwirkung von Säure auf IXb und darauffolgende Behandlung mit Lauge:* 3 g IXb wurden 3 Std. mit 75 ml 16,5-proz. HBr auf 100° erwärmt. Dann wurde die Lösung vollkommen eingeengt. Das hinterbleibende Öl erstarrte nach Zugabe von wenig Alkohol und löste sich in dessen Überschuss. Äther fällte daraus zunächst wenig NH_4Br (Zers.-P. > 350°), dann bei weiterer Zugabe ein im Eisschrank erstarrendes Öl. Dieses gab, in wenig Wasser gelöst und mit konz. NaOH versetzt, Kristalle von IV vom Smp. 133–135°, der sich bei Umkristallisation aus Benzol-Äther nicht mehr veränderte. Ausbeute: 0,4 g (ca. 25%).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (168,1) Ber. C 64,2 H 9,6 N 16,65% Gef. C 64,3 H 9,6 N 16,75%

β -Chlor- α -cyclohexylamino-propionamid-hydrochlorid (VII). Durch Addition von HCl an IV: Die Lösung von 250 mg Amid IV in 6,25 ml 6N HCl und 0,25 ml Eisessig wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus abs. Alkohol umkristallisiert: 150 mg VII vom Smp. 196–198°. Leicht in Wasser löslich; die Lösung gibt beim Kochen mit ammoniakal. AgNO_3 keinen Niederschlag. Aus der Mutterlauge wurden noch 120 mg vom Smp. 193° gewonnen.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ Ber. C 44,7 H 7,5 N 11,6 Cl 29,4%
(241,1) Gef. „ 44,7 „ 6,9 „ 12,1 „ 29,1%

α -Brom- β -cyclohexylamino-propionitril-hydrobromid (IXb). Die Lösung von 106,5 g α, β -Dibrompropionitril, 49,6 g Cyclohexylamin und 101 g Triäthylamin in 700 ml Benzol wurde 5½ Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Triäthylamin-hydrobromids (126,5 g; 69,5%) wurde die Benzollösung mit wenig Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Es fielen Kristalle vom Smp. 137–139° aus. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus kochendem abs. Alkohol stieg der Smp. auf 181–183° (Zers.). Ausbeute an reinem Produkt: 11,8 g.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{HBr}$ (312,0) Ber. N 9,0 Br 51,25% Gef. N 9,3 Br 50,95%

In wässriger Lösung gibt das Präparat mit AgNO_3 einen gelblichen Niederschlag von AgBr, der sich nach Zusatz von Ammoniak beim Kochen löst; es scheidet sich dabei kein Silber ab. In kochendem wässrigem Quecksilber(II)-acetat entsteht keine Fällung.

B. n-Propylderivat

α -(n-Propylamino)- β -chlor-propionamid-hydrochlorid. 74,5 g α, β -Dibrompropionitril in 180 ml Benzol wurden bei 5° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 20,6 g n-Propylamin und 70,6 g Triäthylamin in 320 ml Benzol versetzt; dann rührte man 4 Std. bei Zimmertemperatur weiter. Die durch Absaugen von ausgeschiedenem 60 g Triäthylamin-hydrobromid befreite Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. vom Benzol befreit. Den

öligem Rückstand nahm man in 300 ml 2N HCl auf, bewahrte die Lösung über Nacht im Eisschrank und engte im Vakuum ein. Bei Zugabe von Aceton fielen 1,5 g NH_4Br vom Subl.-P. 330–340° aus. Nach Eindampfen der Aceton-Lösung wurde mit Methanol aufgenommen und Äther zugegeben. Das ausgefallene Öl erstarrte im Eisschrank zu Kristallen vom Smp. 142–146°. Nach Umkristallisation aus Alkohol hinterblieben 4 g vom Smp. 153–156°. Durch Lösen in abs. Alkohol, Ausfällen mit HCl-haltigem abs. Äther und nochmaligem Umkristallisieren aus abs. Alkohol stieg der Smp. auf 160–163°. Beim Erhitzen in 2N KOH entweicht Ammoniak. Reduziert kochende ammoniakalische AgNO_3 -Lösung nicht.

| | | | | |
|--|-------------|--------|--------|------------------------|
| $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ | Ber. C 35,3 | H 6,94 | N 13,9 | Cl ⁻ 17,65% |
| (201) | Gef. „ 35,2 | „ 7,12 | „ 13,9 | „ 17,39% |

C. Benzyllderivate

Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Gemisch I der isomeren Benzylamin-Derivate des Propionitrils. – a) in Wasser, unter Bildung von α -Benzylamino- β -chlor-propionitril-hydrochlorid (XVIa): 3 g des Isomerengemisches I (Darstellung ähnlich wie bei GUNDERMANN⁴) wurden in 40 ml 2N HCl gelöst. Nach einigem Stehen wurde die trübe Lösung durch Ausschütteln mit Äther von abgeschiedenem Benzaldehyd befreit und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Smp. der ausgeschiedenen Kristalle 156–157° (Zers.); nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol: 158° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Ausbeute 1,3 g.

| | | | | | |
|--|-------------|--------|---------|----------|------------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ | Ber. C 51,9 | H 5,24 | N 12,11 | Cl 30,70 | Cl ⁻ 15,35% |
| (231.1) | Gef. „ 51,8 | „ 5,23 | „ 12,20 | „ 30,72 | „ 15,32% |

12,5 mg Substanz bilden bei der Chromsäure-Oxydation keine Essigsäure. Ebenso wie das Ausgangsmaterial reduziert das Präparat ammoniakal. AgNO_3 -Lösung beim Kochen unter Ausscheidung von Silber. Keine Fällung mit kochender wässriger Hg^{II} -Acetat-Lösung.

b) in Äther, unter Bildung von XVIa und α -Chlor- β -benzylamino-propionitril-hydrochlorid (XVIb): Die Lösung von 6 g des Isomerengemisches I in Äther wurde mit trockenem HCl gesättigt. Das ausfallende Produkt wog 8 g und schmolz bei 133–137° (Zers.). Durch mehrmalige Umkristallisation aus abs. Alkohol wurde das vorher beschriebene HCl-Additionsprodukt XVIa vom Smp. 157° erhalten.

Aus der Mutterlauge fällt Äther ein Präparat vom Zers.-P. 170–172° aus. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol-Äther bzw. Alkohol stieg der Zers.-P. auf 179–181° (XVIb). Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvak. über P_2O_5 getrocknet. Misch-Smp. von XVIa und XVIb: Sintern ab 148°, Zers.-P. 162–163°. Reduziert ammoniakal. AgNO_3 auch beim Erwärmen nicht.

| | | | | |
|--|-------------|-------|--------|---------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$ | Ber. C 51,9 | H 5,2 | N 12,1 | Cl 30,7 |
| (231,1) | Gef. „ 51,9 | „ 5,3 | „ 12,4 | „ 30,4 |

GUNDERMANN *et al.* (*loc. cit.*⁴), S. 1642) erhielten bei der Acidolyse von I mit HCl in Aceton-Äther ein Produkt vom Zers.-P. 140°. Möglicherweise handelte es sich dabei um ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen XVIa und XVIb. Nach Kochen von I mit konz. HCl-Wasser (1:1) isolierte GUNDERMANN *N*-Benzyl-DL-serin-hydrochlorid vom Zers.-P. 152°.

Hydrolyse von XVIa. Diese, in ähnlicher Weise wie beim entsprechenden Cyclohexylderivat VIIIa durchgeführt, ergab Ammoniumchlorid vom Sublimations-P. 330–335°, neben Benzylamin-hydrochlorid (0,35 g aus 1,7 g XVIa) vom Smp. und Misch-Smp. 256–258°.

Darstellung von β -Benzylamino- α -brom-propionitril-hydrobromid (XVIIb). Zu 74,5 g (0,35 Mol) α , β -Dibrompropionitril in 180 ml Benzol wurde eine Lösung von 36,8 g (0,35 Mol) Benzylamin und 70,6 g (0,7 Mol) Triäthylamin in 320 ml Benzol bei 5° unter mechanischem Rühren getropft. Nach 5 Std. Rühren bei Zimmertemperatur wurde das ausgeschiedene Triäthylamin-hydrobromid abgesaugt (57,8 g; 45,9% d. Th.). Nach Zugabe einiger mg Hydrochinon und Stehen über Nacht wurden nochmals 5 g Hydrobromid abgesaugt. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser keine Trübung mit AgNO_3 zeigte, über Na_2SO_4 getrocknet und die filtrierte Lösung eingeeengt. Die ausgefallenen Kristalle schmolzen nach Umkristallisation aus Isopropanol bei 168,5–172,5°. Ausbeute 14,6 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus abs. Alkohol stieg der Smp. auf 172–175°. Eine weitere Menge des gleichen Produktes liess sich durch Umsetzung des öligem Filtrates obiger Darstellung mit HBr gewinnen.

| | | | | |
|--|-------------|--------|--------|----------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}\cdot\text{HBr}$ | Ber. C 37,5 | H 3,75 | N 8,75 | Br 50,0% |
| (320) | Gef. „ 37,5 | „ 3,8 | „ 8,9 | „ 49,35% |

Es reduziert ammoniakalische AgNO_3 -Lösung auch in der Siedehitze nicht und gibt keine Fällung mit heisser wässriger Hg^{II} -Acetat-Lösung. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich bei Zugabe von 2N NaOH ein Öl aus.

N-Benzyl-äthylenimincarbonsäureamid (XVIII) aus XVIIb durch Einwirkung von Säure und darauffolgende Behandlung mit Lauge: 2 g Hydrobromid XVIIb wurden in gleicher Weise behandelt wie bei der Darstellung der entsprechenden Cyclohexylverbindung IV beschrieben. Die erhaltenen Kristalle (0,1 g) schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 112–114°; Misch-Smp. mit dem früher ^{2b)} beschriebenen *N*-Benzyl-äthylenimincarbonsäureamid ohne Depression.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (176,2) Ber. C 68,17 H 6,87 N 15,90% Gef. C 67,5 H 6,95 N 15,90%

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von α, β -Dibrompropionitril mit aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Aminen erhält man *N*-alkylierte Cyanäthylenimine. *N*-Cyclohexyl-cyanäthylenimin wurde in kristallisierter Form isoliert. Seine Umsetzungen sowie diejenigen der entsprechenden Benzylverbindung wurden eingehender studiert. Die Anlagerung von Chlor- oder Bromwasserstoff an die cyclischen Nitrile lieferte zwei Reihen von stellungsisomeren Additionsprodukten, wovon die α -Alkylamino- β -chlor-propionitrile ammoniakalisches Silbernitrat reduzieren, während die entsprechenden β -Alkylamino- α -chlor-Isomeren dies nicht tun. Einige der erhaltenen Nitrile konnten durch Hydrolyse in die zugehörigen Amide und Carbonsäuren umgewandelt werden. Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an die beschriebenen Produkte macht neue halogenierte Derivate der *N*-Alkyl- α - und - β -alanine zugänglich.

Forschungsabteilung der
SIEGFRIED AKTIENGESELLSCHAFT,
Zofingen

155. Oxydationsprodukte von substituierten 1-[*N*-Alkyl-piperidyl-(4')]-pyrazolonen-(5)

Untersuchungen über synthetische Arzneimittel, 7. Mitteilung¹⁾

von E. JUCKER und A. LINDENMANN

(16. V. 61)

In der 1. Mitteilung²⁾ dieser Reihe beschrieben wir die Herstellung und die Eigenschaften einer neuartigen Gruppe von basisch substituierten Hydrazinderivaten. In einer späteren Publikation³⁾ berichteten wir über die Synthese einer grösseren Anzahl von Pyrazolonderivaten, die aus diesen Hydrazinen aufgebaut wurden und die durch eine an ein Stickstoffatom des Pyrazolonringes gebundene basische Gruppe charakterisiert sind. Die pharmakologische und klinische Prüfung dieser Pyrazolon-Verbindungen hat interessante und praktisch verwertbare Eigenschaften wie Analgesie, Ent-

¹⁾ 6. Mitt.: Arch. Pharmaz. 294, 210 (1961).

²⁾ A. EBNÖTHER, E. JUCKER, A. LINDENMANN *et al.*, Helv. 42, 533 (1959).

³⁾ A. EBNÖTHER, E. JUCKER & A. LINDENMANN, Helv. 42, 1201 (1959).