sehr geeignet sein dürfte, wurde so dargestellt, dass 20 g Curcumon zu einem kochenden Gemisch von 20 g Dinitro-phenylhydrazin, 12 cm³ konz. Salzsäure und 400 cm³ Alkohol hinzugegeben wurden; auch hier sofortige Lösung unter starker Farbvertiefung. Beim Versetzen mit Wasser, nach dem Erkalten, Ausscheidung einer Krystallmasse, die nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol in schönen braunen Krystallen erhalten wurde, vom Smp. 89,5°.

3,090 mg Subst. gaben 0,424 cm³ N_2 (21°, 743 mm)
$C_{18}H_{20}O_4N$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,58%

Aus diesem Hydrazon konnte nach der üblichen Spaltung mit Salzsäure und m-Nitrobenzaldehyd wieder reines Curcumon erhalten werden, das unter 10 mm Druck genau bei 121° überdestillierte.

Frl. Dr. *M. Schärer* danken wir bestens für die Ausführung der Polarisationen sowie der meisten Mikroanalysen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

81. Versuche zu einer praktischen Darstellung des Di-(α-naphtomethyl)amins

von **H. Rupe** und **Willy Brentano.**

(27. III. 36.)

Da das von *H. Rupe* und *F. Becherer*[1]) zuerst durch Hydrierung von α-Naphtonitril dargestellte Di-(α-naphtomethyl)amin sich als ein sehr brauchbares Reagens zur quantitativen gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure erwiesen hat[2]), so suchten wir nach einer praktischen Methode zur Darstellung dieses Körpers in grösserem Masstabe.

Es wurden folgende Verfahren durchgeprüft:

I. Einwirkung von Ammoniak auf α-Chlor-methylnaphtalin.

Die Darstellung des α-Chlor-methylnaphtalins erfolgte im wesentlichen nach einer Patentvorschrift[3]), welche auf der Einwirkung von Formalinlösung und Salzsäure auf Naphtalin beruht, wobei nachher mit konz. Schwefelsäure behandelt wird. Gute Kühlung ist notwendig, ferner erschien es zweckmässiger, das erkaltete Reaktionsgemisch direkt auszuäthern und nicht, wie in der Patentschrift ausgeführt, mit kaltem Wasser neutral zu waschen. Durch Destillation in einem Säbelkolben unter 10 mm Druck lässt sich α-Chlor-methylnaphtalin, Sdp. 150—155°, leicht rein erhalten als farblose ölige Flüssigkeit, Smp. 31—32°.

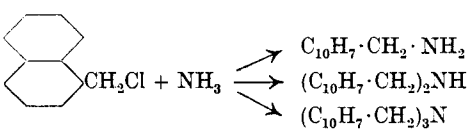
---

[1]) Helv. **6**, 674 (1923). [2]) Mitt. **25**, 186 (1934).
[3]) D. R. P. 533132; Frdl. **18**, 586.

Die Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf dieses Chlorderivat sind in der Dissertation des einen von uns[1]) ausführlich beschrieben. Arbeitet man ohne Druck mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung, so erhält man hauptsächlich die tertiäre Base, Tri-(α-naphtomethyl)amin. Deswegen wurde hauptsächlich unter Druck bei 100° gearbeitet, dabei wurde zunächst etwas unverändertes α-Chlor-methylnaphtalin mit Wasserdampf übergetrieben. Neben der primären Base, dem α-Naphtomethylamin, blieb im Rückstand etwas sekundäre Base, die durch ihr schwerlösliches salpetersaures Salz abgetrennt werden konnte. Wir geben hier ein Beispiel einer solchen Synthese, bei der ein Maximum von sekundärer Base entstand. 15 g α-Chlor-methylnaphtalin, gelöst in 25 cm³ absolutem Äthylalkohol, wurden unter Eiskühlung mit Ammoniakgas gesättigt und dann im Bombenrohr während 65 Minuten auf 160° erwärmt. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei die primäre Base überging: α-Naphtomethylamin, farblose Flüssigkeit, Sdp.$_{12\,mm}$ 162—165°. Der Kolbenrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei er sich vollständig auflöste, zu der warmen Lösung wurde etwas Salpetersäure gegeben, wobei sich das Nitrat der sekundären Base ausschied: Di-(α-naphtomethyl)amin. Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der feste Rückstand wurde nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heissem Eisessig in feinen Nadeln vom Smp. 300° erhalten, es war die tertiäre Base: Tri-(α-naphtomethyl)amin.

8,45 mg Subst. gaben 0,117 cm³ N_2 (18°, 740 mm)
$C_{33}H_{27}N$ Ber. N 3,20 Gef. N 3,15%

Die Salze dieser Base mit anorganischen Säuren sind nicht so schwer löslich wie die Salze der sekundären Base; dargestellt wurden das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, Perchlorat, Phosphat und das Acetat. Sämtliche Salze können durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden. Aus 15 g α-Chlor-methylnaphtalin erhielten wir



primäre Base	5,00 g
sekundäre Base	5,10 g
tertiäre Base	1,50 g
unverändertes α-Chlormethylnaphtalin	3,00 g
	14,60 g

[1]) I. Eine neue technische Darstellung von α-Dinaphtomethylamin. II. Die katalytische Reduktion von o- und p-Cyanphenolen und ihrer Methyläther. *Willy Brentano* Diss. Bern 1935.

Wir stellten noch einige Versuche dar, ausgehend von α-Brom-methylnaphtalin[1]). Es zeigte sich, dass man bei der Darstellung dieser Verbindung mit einer Reaktionstemperatur von 190° auskommt, sofern man das Reaktionsgemisch mit einer Bogenlampe beleuchtet. Aus 60 g α-Methylnaphtalin konnten gewonnen werden

Vorlauf	7,0 g
Fraktion 160—170°/19 mm	13,0 g
α-Brom-methylnaphtalin (184°/19 mm)	34,0 g
höher siedende Bestandteile	2,0 g
	56,0 g

Wurde hier mit alkoholischem Ammoniak im Rohr 4 Stunden lang auf 100° erwärmt, so erhielt man aus 10 g Ausgangsmaterial nur 1,5 g sekundäre, dagegen 4,8 g tertiäre Base, und die Bildung der tertiären Base wurde noch bedeutend verbessert, als das Bromderivat mit Ammoniak während 70 Minuten auf 150° erhitzt wurde. Da entstanden aus 10 g Ausgangsmaterial 6 g der tertiären Base, sekundäre wurde nur sehr wenig gebildet.

II. Versuche zur Darstellung des Di-(α-naphtomethyl)amins aus α-Naphtonitril.

Der Gedanke, der dieser Synthese zugrunde lag, war der folgende: Es sollte versucht werden, aus α-Naphtonitril über das Thioamid[2]) 1-Amino-1-methylnaphtalin darzustellen. Dieses hätte dann bei der Einwirkung von α-Brom-methylnaphtalin die gesuchte sekundäre Base liefern müssen.

$$C_{10}H_7 \cdot CN \xrightarrow[(NH_4)_2S]{} C_{10}H_7 \cdot CSNH_2 \xrightarrow[H_2]{} C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

$$\xrightarrow[C_{10}H_7 \cdot CH_2Br]{} C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7.$$

α-Naphtonitril. α-Naphtonitril lässt sich jetzt in viel besserer Ausbeute darstellen, als das früher der Fall war.

28,6 g α-Naphtylamin werden mit warmem Wasser unter Rühren tropfenweise mit 20 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Zwischen 65 und 70° tritt vollständige Lösung ein, man giesst unter starkem Rühren auf Eis, kühlt mit einer Kältemischung auf −4° ab, fügt 50 cm³ konz. Salzsäure hinzu und dann sehr langsam unter starkem Rühren eine Lösung von 14,5 g Natriumnitrit. Diese Diazotierung soll ungefähr 2 Stunden dauern. Anderseits löst man 75 g Nickelchlorid in 100 cm³ Wasser, dazu kommen noch 82 g Kaliumcyanid und 23 g Natriumhydroxyd. Die beiden Lösungen werden unter Wasserkühlung vereinigt. Nun wird die Diazolösung unter starkem Rühren in die auf 0° abgekühlte Kalium-nickelocyanidlösung im Verlaufe einer Stunde hinzugegeben. Die Temperatur soll nicht höher als 2° steigen, dann wird noch 3 Stunden lang weiter gerührt, und das Reaktionsgemisch sogleich der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das α-Naphtonitril geht als schwach braun gefärbtes Öl über und erstarrt bald in der Vorlage. Zweckmässig reinigt man es durch Destillation; es geht unter 12 mm Druck bei 147—148° als farbloses Öl über, Ausbeute: 75—78% der Theorie.

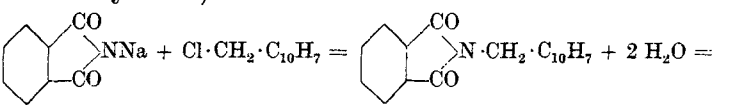
[1]) B. **42**, 2389 (1909).

[2]) B. **1**, 101 (1868); B. **21**, I, 51, 54 (1888); B. **55**, 1705 (1922).

Zur Darstellung des Thioamids löste man 20 g des Nitriles in 40 cm³ Alkohol, sättigte zuerst mit Ammoniakgas und dann mit Schwefelwasserstoff. Diese Lösung wurde in einem Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Der Inhalt der Röhre wurde auf Eis gegossen, das bald erstarrte Reaktionsprodukt, eine gelbe amorphe Substanz, zeigte den richtigen Smp. von 125—126°. Die Reduktion des Thioamides wurde nach der alten von *Hofmann*[1]) gegebenen Vorschrift durchgeführt, so dass die alkoholische Lösung, die mit Salzsäure schwach angesäuert war, bei 30° mit kleinen Portionen Zinkstaub versetzt wurde. Nach beendigter Schwefelwasserstoffentwicklung liess man das Reaktionsprodukt 4 Tage lang stehen und gab so viel Natronlauge dazu, bis das Zinkhydroxyd sich gelöst hatte. Die Ausbeuten an α-Naphtomethylamin waren aber bei diesem Verfahren so gering, dass wir diese Methode nicht weiter benützen konnten.

III. Phtalimido-α-methylnaphtalin und dessen Spaltung.

Wir versuchten jetzt nach der Methode von *Gabriel* aus Phtalimid-natrium und α-Chlor-methylnaphtalin die primäre Base, das α-Naphtomethylamin, darzustellen.



$$C_6H_4(CO_2H)_2 + C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

und dieses mit α-Chlor-methylnaphtalin umzusetzen.

Zu einer noch heissen Lösung von 4 g Natrium in 120 cm³ Alkohol gab man 26 g Phtalimid und kochte während 2 Stunden. Zu der vollständig klaren, heissen Lösung von Phtalimid-Natrium wurde eine alkoholische Lösung von 30,5 g α-Chlor-methylnaphtalin gegeben, 6 Stunden gekocht, abgekühlt und das Phtalimido-α-methylnaphtalin samt dem Natriumchlorid abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Phtalimido-α-methylnaphtalin wurde in reiner Form erhalten in einer Ausbeute von 40,5 g, Smp. 174—175°.

4,32 mg Subst. gaben 12,59 mg CO_2 und 1,742 mg H_2O
4,550 mg Subst. gaben 0,095 cm³ N_2 (18°, 745 mm)

$C_{19}H_{13}O_2N$	Ber.	C 79,41	H 4,56	N 4,87%
	Gef.	„ 79,45	„ 4,50	„ 4,80%

Die Substanz, die sich am besten aus heissem Alkohol krystallisieren lässt, bildet schöne weisse Nadeln. Die Verseifung des Phtalimido-Derivates musste unter Druck vorgenommen werden. 7 g des Phtalimido-Körpers erhitzten wir mit 25 cm³ konz. Salzsäure im Einschmelzrohr während 2 Stunden auf 100°. Beim Abkühlen der heissen Lösung entstand ein dicker Krystallbrei, aus Phtalsäure und dem Chlorhydrat der primären Base bestehend; er wurde in heissem

[1]) B. *1*, 101 (1868).

Wasser aufgelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem Äther erhielten wir bei der Destillation unter 12 mm Druck ein bei 162—163° siedendes Öl, in einer Ausbeute von 86% der Theorie. 10 g dieses primären α-Naphtomethylamins, gelöst in Alkohol, wurden mit einer alkoholischen Lösung von 8,9 g Chlor-methylnaphtalin während 3 Stunden gekocht, dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, um die nicht umgesetzte primäre Base abzutrennen. Der Rückstand wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Salpetersäure versetzt, wobei das schwerlösliche Nitrat der sekundären Base ausfiel. Die Ausbeute daran war aber sehr gering, 2,2 g Nitrat, das entspricht 1,8 g sekundärer Base. Der Versuch wurde mehrfach variiert, aber es konnten niemals bessere Ausbeuten erzielt werden.

IV. Darstellung von Di-(α-naphtomethyl)-p-toluol-sulfamid und dessen Spaltung zur sekundären Base.

In einem deutschen Reichspatent[1]) wurde eine Darstellung sekundärer Amine beschrieben, welche wir für unsere Zwecke zu benützen versuchten. Die Synthese beruht darauf, dass p-Toluol-sulfamid in Gegenwart von Alkali mit Halogenalkylen dialkyliert wird, diese Alkylverbindung wird sodann mit Chlorsulfonsäure zu p-Toluolsulfochlorid und der dialkylierten Amidoschwefelsäure umgesetzt und diese zur sekundären Base mit Alkali gespalten.

$$2\,C_{11}H_9Cl + H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2\,NaOH =$$

$$\begin{matrix} C_{11}H_9 \\ C_{11}H_9 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

$$\downarrow HSO_3Cl$$

$$CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl + HO\cdot SO_2\!-\!N\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot C_{10}H_7 \\ CH_2\cdot C_{10}H_7 \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{} C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_{10}H_7 + H_2SO_4$$

Eine grosse Reihe von Versuchen musste ausgeführt werden, um die besten Bedingungen zur Entstehung des Toluolsulfamidderivates zu finden. Wir wollen hier nur einen mitteilen.

10 g p-Toluolsulfamid wurden in alkoholischem Kali gelöst (6,6 g KOH in 200 cm³ Äthylalkohol). Zu dieser Lösung wurden 20,5 g α-Chlor-methylnaphtalin gefügt, dann erhitzten wir 12 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade. Die Lösung, die anfangs klar war, trübte sich nach 10 Minuten unter Ausscheidung eines weissen Niederschlages. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abgedampft, und der Niederschlag gründlich mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, er war nach dem Trocknen in heisser Natronlauge unlöslich. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, gewann man 15 g Di-(α-naphtomethyl)-p-toluolsulfamid, schneeweisse, schöne Krystalle vom Smp. 134°.

8,350; 5,859 mg Subst. gaben 0,11; 0,175 cm³ N_2 (18°; 25°, 740; 736 mm)
2,1484 g Subst. gaben 1,1153 g $BaSO_4$

$C_{29}H_{25}O_2NS$	Ber. N 3,1	S 7,10%
	Gef. „ 3,0; 3,10	„ 7,13%

[1]) D.R.P. 105 870; Frdl. **5**, 33.

Ein anderer Versuch wurde ausgeführt auf Grund einer neuen Literaturangabe[1]). 1 Mol p-Toluolsulfamid und ein Mol α-Chlormethylnaphtalin lösten wir in 150 cm³ n-Butylalkohol und liessen in die siedende Lösung tropfenweise unter starkem Rühren 1 Mol Natriumbutylat hinzutropfen, die Reaktion war dann neutral. Nun wurden noch einmal 1 Mol Natriumbutylat und 1 Mol Chlor-methylnaphtalin gleichzeitig dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung destillierte man den überschüssigen Butylalkohol ab, kochte den festen grauen, krystallinen Rückstand mit wenig warmem Alkohol aus und löste schliesslich das ganze in viel kochendem Alkohol auf. Nach dem Erkalten schied sich eine weisse Krystallmasse aus. Smp. 134°, Ausbeute 50—55% der Theorie.

Die Spaltung dieses Sulfamides gab sehr unbefriedigende Resultate. Auch hier sei nur ein Versuch herausgegriffen. 10 g Substanz erhitzte man mit konz. Salzsäure im Bombenrohr während 8 Stunden auf 100°; ein öliger Körper, der sich abschied, erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Die Masse wurde darauf 4 Stunden lang mit Wasser gekocht, alkalisch gemacht, ausgeäthert, nach dem Verdunsten des Äthers löste man die Verbindung in 50-proz. Essigsäure. Beim Versetzen mit Salpetersäure erhielten wir 3,5 g des Nitrates des sekundären Di-(α-naphtomethyl)-amins. Wir haben diese Versuche aufgegeben, weil es sich zeigte, dass auf diesem Wege eine gute Ausbeute an der sekundären Base nicht zu erhalten ist.

V. Umsetzung von α-Naphtaldehyd mit α-Naphtomethylamin zum Di-(α-naphtomethyl)-amin.

Jetzt wurde ein anderer Weg eingeschlagen: α-Naphtaldehyd sollte mit α-Naphtomethylamin zu einer *Schiff*'schen Base kondensiert werden, diese hätte dann bei der Hydrierung die gesuchte sekundäre Base geliefert.

$$C_{10}H_7 \cdot CHO + H_2N \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7 = C_{10}H_7 \cdot CH{=}N \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$$
$$\xrightarrow{+\,H_2} C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$$

Die Darstellung des α-Naphtaldehydes geschah nach einer Vorschrift von *Fritz Mayer* und *Sieglitz*[2]), doch verwendeten wir nicht α-Brom-, sondern α-Chlornaphtalin. 28 g α-Chlornaphtalin, 22,4 g Hexamethylentetramin wurden in 640 cm³ 60-proz. Alkohol unter Rückfluss 6 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Im weiteren wurde so gearbeitet, wie in der Literatur angegeben, wir erhielten den Aldehyd in einer Ausbeute von 48%. Schwach gelbgefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, Sdp.$_{14\ mm}$ 158—159°.

10 g α-Naphtaldehyd wurden mit 10 g α-Naphtomethylamin vermischt, wobei sofort eine Erwärmung auftrat, dann wurde noch auf

[1]) B. **66**, 1867 (1933). [2]) B. **55**, 1846 (1922).

dem Wasserbade 6 Stunden lang erhitzt. Der feste Rückstand wurde vom entstandenen Wasser abgesogen, nach der Trennung der *Schiff*'schen Base vom unveränderten Naphtomethylamin blieb diese als weisser krystalliner Körper vom Smp. 105° zurück, er wurde sogleich der Hydrierung unterworfen.

5 g der Base, gelöst in 100 cm³ Essigester, 50 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser wurden unter Zugabe von 10 g Nickelkatalysator hydriert, total aufgenommen: 450 cm³ H_2. Dann wurde vom Katalysator abgesaugt, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure aufgenommen und mit Salpetersäure versetzt. Die Ausbeute an Nitrat des sekundären Di-(α-naphtomethyl)-amins betrug aber bloss 0,5 g.

VII. Katalytische Hydrierung des α-Naphtonitrils.

Rupe und *Becherer*[1]) haben seinerzeit gefunden, dass α-Naphtonitril bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel ohne Überdruck und Temperaturerhöhung u. a. das sekundäre Di-(α-naphtomethyl)-amin lieferte, aber in sehr geringer Ausbeute, es entstanden viel mehr primäre Base und andere Reaktionsprodukte. Die spätere Wiederholung dieser Versuche, welche nicht veröffentlicht worden ist, ergab noch schlechtere Ausbeuten. Nachdem nun aber das Ausgangsmaterial, α-Naphtonitril, leicht zugänglich geworden ist (siehe oben unter II.), griffen wir diese Versuche wieder auf und hydrierten das Nitril unter höherem Druck und bei erhöhter Temperatur und hatten dabei sofort Erfolg, indem wir die gewünschte Base schliesslich in einer Ausbeute von 80% der angewendeten Menge Nitril erhielten. Nachstehende Tabellen veranschaulichen die Verbesserung der Ausbeute bei diesem Verfahren gegenüber der früheren Hydrierung nach *Rupe* und *Becherer*.

Substanzmenge	30 g	28 g	30 g	30 g	30 g
Temperatur	80°	75°	75°	75°	75°
Druck: in Atm. . . .	110	110	100	90	75
Sekund. Base	20,1 g	19,8 g	21 g	23,5 g	25 g

Hydrierung *Rupe* und *Becherer:*

Substanzmenge	30 g	30 g
Temperatur	Raumtemperatur	
Druck	Atmosphärendruck	
Sekund. Base	13,0 g	11,5 g

Wir geben hier nur eine Vorschrift, mit der wir die höchste Ausbeute erzielten. 30 g α-Naphtonitril wurden in 130 cm³ Alkohol

[1]) Helv. **4**, 674 (1921); **5**, 880 (1922).

und 100 cm^3 Essigester gelöst, dann fügte man soviel Wasser hinzu, bis eben eine Trübung eintrat, welche durch Essigesterzusatz beseitigt werden konnte. Nun wurde mit 60 g frischreduziertem Nickelkatalysator im Schüttel-Autoklaven während 16 Stunden unter 75 Atm. Druck bei 75° hydriert. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert, den Rückstand unterwarf man der Destillation mit Wasserdampf. Das Destillat wurde kongosauer gemacht und eingedampft, auf diese Weise wurde das Chlorhydrat der primären Base gewonnen. Vorher jedoch wurde noch ausgeäthert, es konnte eine stark aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten werden (5 g), welche unter 13 mm Druck von 165—166° überdestillierte und nach dem Erstarren den Smp. 59—60° besass, es war α-Naphtyl-carbinol, der Körper war entstanden durch weitere Hydrierung des zuerst gebildeten Naphtaldehydes. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde stark alkalisch gemacht und im Extraktionsapparat ausgeäthert. Auf solche Weise konnten 25 g reine sekundäre Base erhalten werden, gereinigt über das Nitrat; das entspricht einer theoretischen Ausbeute von 71,1%. Dieses Verfahren dürfte demnach eine bequeme Darstellung des Di-(α-naphtomethyl)amins ermöglichen.

Es ist bemerkenswert, wie diese verhältnismässig kleine Änderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an sekundärem Amin verdoppelte. Wir hatten schon früher gefunden, dass Temperaturerhöhung oder Druckerhöhung allein keine wesentliche Verbesserung bedeuteten, erst die Vereinigung beider führte zum Ziel.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

82. Katalytische Hydrierung von Cyanderivaten mit Nickel. Hydrierung von Oxy-benzonitrilen und ihren Methyläthern

von **H. Rupe** und **Willy Brentano.**

(27. III. 36.)

Aus den zahlreichen aus unserem Institut hervorgegangenen Arbeiten über die katalytische Hydrierung der Cyanverbindungen mit Nickelkatalysator geht hervor, dass bei der Reduktion der rein aromatischen Nitrile häufig neben Aminen auch Aldehyde entstehen. Ihre Bildung ist leicht zu erklären: das zunächst entstandene Aldim wird nicht weiter reduziert, sondern durch Hydrolyse gespalten.

$$R\cdot CN + H_2 = R\cdot C{=}NH + H_2O = R\cdot CHO + NH_3$$

Es war nun für uns von einem gewissen Interesse zu untersuchen, ob es gelänge, durch Hydrierung der aromatischen Oxy-