

3. Frischgefällte zinkionenarme Kobalt-Zink-hydroxyd-niederschläge sind intensiv dunkelblau gefärbt wie das reine Kobalhydroxyd. Der Übergang von der blauen zur rosafarbigem Form wird durch einen kleinen Zinkhydroxydgehalt stark gehemmt, führt aber bis zu ungefähr 15 Atomprozenten einheitlich zum C 6-Gitter. Zinkhydroxydreiche Niederschläge sind heller blau und werden rasch rosafarbig. Bei einem Zinkhydroxydgehalt von ungefähr 40—50% wandeln sich die Niederschläge einheitlich in ein voluminöses durchscheinendes Gel von Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd um. Bei 60% und mehr Zinkhydroxyd scheidet sich nebstdem feinteiliges Zinkoxyd aus.

Das Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd ist stets sehr unvollkommen gebaut und gibt Röntgendiagramme, die nur die ersten hk.0-Reflexe aufweisen; der Abstand der Hydroxydschichten ist also stets inkonstant. a beträgt $3,08 \pm 0,02$ Å, es ist gegenüber dem a des reinen Kobalhydroxyds um 0,09 Å kontrahiert.

Das Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd ist unbeständig und geht beim Lagern unter der Mutterlauge nach mehreren Tagen in eine neue Krystallart über. Diese ist hellblau und tritt in Form sehr kleiner ovaler Somatoide auf. Sie gibt ein linienreiches Röntgendiagramm, hat also eine komplizierte Struktur.

Beim Erwärmen von zinkhydroxydarmen Mischungen auf 100° bilden sich Kobalt-Zink-hydroxyd-Mischkrystalle; bei einem Zinkhydroxydgehalt von mehr als 25% scheidet sich nebstdem Zinkoxyd aus. Intermediär gebildetes Doppelhydroxyd setzt sich rasch weiter um, doch wird dabei nicht die neue Krystallart gebildet.

4. Es ist beabsichtigt, zu untersuchen, ob auch bei andern Hydroxydmischfällungen Doppelverbindungen entstehen. Vorläufige Versuche mit Nickel-Kobalt-hydroxyd haben ergeben, dass hier wahrscheinlich eine lückenlose Mischkrystallreihe zu erhalten ist.

Bern, Chemisches und Mineralogisch-petrographisches
Institut der Universität.

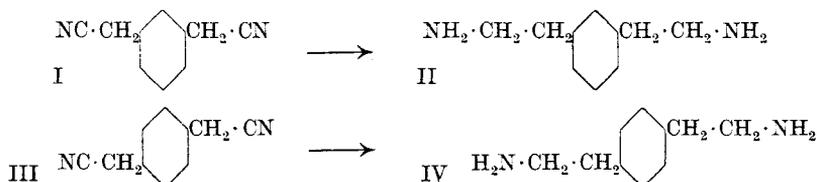
175. Darstellung von m- und p-Phylen-di-äthylamin sowie Benzohexamethylen-imin aus den drei Phylen-di-acetonitrilen

von Paul Ruggli, B. B. Bussemaker, Wilhelm Müller und Alfred Staub.

(19. X. 35.)

Die Darstellung der für die biologische Chemie wichtigen Phen-äthylamine $Ar \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ist in den letzten Jahren von mehreren Autoren unter Verwendung verschiedener Methoden bearbeitet worden, wobei man namentlich auf Verbesserung der

Ausbeute Wert legte. Zur Fortsetzung unserer in Gang befindlichen Arbeiten über Pyrrol- und Pyridin-Ringschlüsse benötigten wir eine gute Darstellungsmethode für doppelseitige Phenäthylamine d. h. für die Phenylen- β, β' -di-äthylamine oder ω, ω' -Di-(aminoäthyl)-benzole (Formel II und IV). Wir verwendeten dazu die Hydrierung der entsprechenden Xylylen-dicyanide (Phenylen-di-acetonitrile, Formel I und III).



Von den Diaminen ist die o-Verbindung von Zanetti¹⁾ sowie J. v. Braun, O. Kruber und E. Danzinger²⁾ durch Reduktion des entsprechenden Nitrils mit Natrium und Alkohol, von letzteren Autoren mit 18—20% Ausbeute neben andern Produkten erhalten worden. Das m-Diamin ist von J. von Braun, Karpf und Garn³⁾ auf gleichem Wege mit 5—6%, von A. F. Tilley⁴⁾ mit 10—15% Ausbeute dargestellt worden. Daneben wurden grössere Mengen anderer Produkte gebildet, die durch Abbau der Seitenketten entstanden sind. Das p-Phenylen-di-äthylamin ist noch unbekannt.

Um die Bildung von Nebenprodukten einzuschränken, benutzten wir die katalytische Hydrierung der Dinitrile mit Nickelkatalysator. Die Hydrierung von Nitrilen mit Nickel ist von H. Rupe⁵⁾, G. Mignonac⁶⁾, J. von Braun⁷⁾ und ihren Mitarbeitern an zahlreichen Beispielen untersucht worden. Die Ergebnisse von H. Rupe zeigen, dass in grösserem Masse sekundäre Amine gebildet werden; gerade aus Nitrilen vom Typus des Benzylcyanids entstehen sie oft fast ausschliesslich. Andererseits beobachteten J. von Braun, Blessing und Zobel bei Hydrierungen unter 20 Atm. Druck, dass die Ausbeute je nach Lösungsmittel und Konzentration zugunsten des primären oder sekundären Amins beeinflusst werden kann. Nach einer Privatmitteilung von Herrn H. Rupe konnte er in mehreren Fällen durch Druckerhöhung die Bildung sekundärer Amine erheblich begünstigen.

Ohne auf die in der Literatur wiederholt diskutierte Theorie⁸⁾ des Vorganges näher einzugehen, lässt sich sagen, dass die bei der Hydrierung der Nitrile zunächst auftretende Aldimstufe $\text{R} \cdot \text{CH}=\text{NH}$ und ihr weiteres Verhalten das Entscheidende ist. Für die Synthese

¹⁾ G. 22, II, 511 (1892). ³⁾ B. 53, 98 (1920).

²⁾ B. 49, 2642 (1916). ⁴⁾ Soc. 1926, I, 508.

⁵⁾ Helv. 5, 937 (1922); 6, 865, 880 (1923); 7, 1023 (1924); 8, 338, 832, 838 (1926); 10, 859 (1927); 12, 637 (1929); 13, 457 (1930).

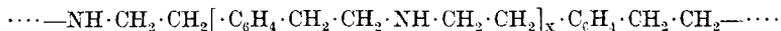
⁶⁾ C. r. 171, 114 (1920); Bl. [4] 35, 671 (1924); Ann. chim. [11] 2, 231 (1934).

⁷⁾ B. 56, 1988 (1923).

⁸⁾ Vgl. die Zusammenfassung in der Thèse von Ch. Ritter, Strasbourg 1927. Wir haben den Eindruck, dass die Möglichkeit der verschiedenen Reaktionswege wohl vorwiegend eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeiten ist.

primärer Amine kommt es darauf an, diese Stufe möglichst rasch weiter zu hydrieren, da sie sonst durch direkte Kondensation mit bereits gebildetem primärem Amin oder nach Spaltung zum Aldehyd durch Kondensation mit Amin zur *Schiff'schen* Base und weitere Hydrierung in das sekundäre Amin $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R$ übergehen kann.

Eine Bildung von sekundärem Amin wäre bei unseren zweiwertigen Nitrilen besonders störend, weil sie unter Umständen zur Bildung hochmolekularer Körper der Struktur



führen könnte. In der Tat haben wir bei der Hydrierung des m-Xylylen-di-cyanids unter gewöhnlichen Bedingungen reichliche Abspaltung von Ammoniak beobachtet. Es entstanden Harze, die vielleicht diesem hochmolekularen sekundären Amin entsprechen.

In dem Bestreben, die gefährliche Aldimstufe möglichst schnell im Sinne der Hydrierung zu überschreiten, arbeiteten wir möglichst rasch d. h. in der Wärme unter dem starken Druck von 70—75 Atm. Wasserstoff¹⁾. Ferner setzten wir reichlich (alkoholisches) Ammoniak²⁾ zu. Legt man die Theorie von *H. Rupe* zugrunde (Spaltung des Aldims zu Aldehyd und Ammoniak), so kann das Ammoniak diese Spaltung nach dem Massenwirkungsgesetz zurückdrängen, aber auch bei anderer Auffassung, etwa im Sinne der Gleichung von *Ch. Ritter*³⁾, muss Ammoniak günstig wirken. *H. Rupe* konnte die Bildung primärer Amine durch Phenylhydrazin-Zusatz begünstigen.

Wir erhielten nach dieser Methode das m-Phenylen-diäthylamin (II) sowie die bisher unbekannte p-Verbindung (IV) in einer Ausbeute von 57 % der Theorie. Die p-Verbindung erstarrt nach der Destillation restlos zu einer farblosen Krystallmasse und zeigt den Smp. 36°. Beide Diamine wurden durch die üblichen Derivate näher gekennzeichnet, vgl. den experimentellen Teil.

Die Destillationsrückstände sind gleichfalls stark basische Substanzen; es scheinen nach den Reaktionen sekundäre Amine vorzuliegen, doch ist die Molekulargrösse mangels einer Reinigungsmethode noch nicht bestimmt. Vermutlich liegen hier noch ziemlich einfache sekundär-primäre Basen vor.

Eine Überraschung erfuhren wir, als das analoge o-Xylylen-dicyanid (VII) der Hydrierung unter Druck unterworfen wurde. Wir hatten erwartet, wenigstens teilweise das analoge Diamin (V) anzutreffen, welches *J. von Braun, Kruber* und *Danzinger*⁴⁾ bei der

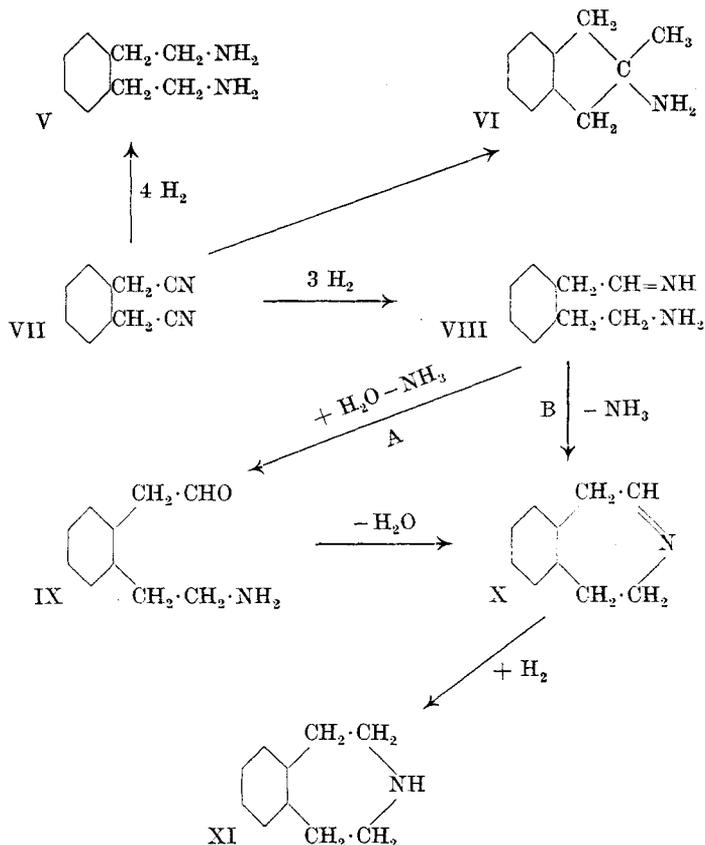
¹⁾ Die Hochdruckbombe aus Stahl wurde vom Institutsmechaniker Hrn. *A. Kohler* hergestellt. Die eingefüllte Lösung soll nicht mehr als ein Drittel ihres Volums einnehmen.

²⁾ Der Zusatz von Ammoniak wurde zuerst von *G. Mignonac* empfohlen. Vgl. E. P. 282 083, F. P. 638 550 und 647 090, C. 1929, I, 1046, 1613, 1742.

³⁾ Thèse Strasbourg 1927, S. 16.

⁴⁾ B. 49, 2642 (1916).

Reduktion mit Natrium und Alkohol in 18—20-proz. Ausbeute erhalten hatten. Das völlig einheitliche Destillat, das wir mit 50% Ausbeute erhielten, war aber überhaupt kein Diamin, sondern enthielt nur ein Stickstoffatom in der Molekel. Da die Analyse auf die Formel $C_{10}H_{13}N$ stimmte, rechneten wir mit der Möglichkeit, das 2-Methyl-2-amino-hydrinden (VI) vor uns zu haben, das zuerst von *Zanetti*¹⁾ bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol beobachtet und von *v. Braun* und Mitarbeitern²⁾ als Hauptprodukt (36%) gefunden wurde. Eine solche Reaktion erfordert nach dem von *v. Braun* formulierten Bildungsmechanismus eine intramolekulare „Nitrilkondensation“, die gewöhnlich stärkerer Alkalien bedarf als sie bei unseren Bedingungen vorlagen, und für die auch *K. Ziegler* neuerdings viele Beispiele (mit Lithium-diäthylamid als Kondensationsmittel) gegeben hat. In unserem Falle war eine so tiefgehende Umformung unwahrscheinlich; in der Tat war unsere Base verschieden von dem genannten Hydrindenderivat.



¹⁾ G. 22, II, 511 (1892).

²⁾ B. 49, 2642 (1916).

von 70 Atm. Druck ein. Darauf erwärmt man im Schüttelofen innerhalb einer Stunde auf 90—100°, worauf man die Heizung abstellt.

Der Druck steigt in den ersten Minuten des Anheizens infolge rascher Absorption entweder gar nicht oder höchstens um 2 Atm. und fällt dann bald auf etwa 28—30 Atm.¹⁾

Nach dem Öffnen wird der abgesaugte Katalysator mit absolutem Alkohol gewaschen und das gesamte Filtrat an der Pumpe unter Ausschluss von Kohlendioxyd²⁾ (Natronkalkrohr) auf 15 cm³ abdestilliert. Die folgende Destillation im Vakuum gibt nach Entfernung des restlichen Alkohols 6 g oder 57% der Theorie an Diamin, das unter 10 mm Druck bei 150—154° übergeht und bei der Rektifikation den Sdp._{15 mm} 156—157° bzw. Sdp._{10 mm} 152—153° zeigt. Wasserklares Öl.

4,404 mg Subst. gaben	11,850 mg CO ₂	und	3,925 mg H ₂ O
2,465 mg Subst. gaben	0,3635 cm ³ N ₂	(17,5°, 738 mm)	
C ₁₀ H ₁₆ N ₂	Ber. C 73,10	H 9,83	N 17,06%
	Gef. „ 73,38	„ 9,97	„ 17,10%

Der Rückstand beträgt 3 g, ist löslich in Alkohol und gibt mit alkoholischem Chlorwasserstoff ein anscheinend amorphes Chlorhydrat, das bisher nicht gereinigt werden konnte. Der Stickstoffwert des rohen Chlorhydrates wie der Platinwert des Platinsalzes weisen mit Sicherheit auf ein sekundäres Amin hin.

Das rein weisse Di-chlorhydrat des Diamins krystallisiert momentan beim Zusatz von alkoholischer Salzsäure; nach Umlösen aus der 25-fachen Menge Alkohol Smp. 300—302° (im Block, etwas unscharf).

C ₁₀ H ₁₆ N ₂ , 2 HCl, H ₂ O	Ber. C 47,06	H 7,84	N 10,98	Cl 27,84%
	Gef. „ 47,30	„ 7,94	„ 10,44	„ 27,41%

Das schwerlösliche Platinsalz zeigt den Zersp. 242° (Gasentw.).

C ₁₀ H ₁₆ N ₂ Cl ₆ Pt	Ber. Pt 33,99	Gef. Pt 33,60%
---	---------------	----------------

Das Di-benzoylderivat, aus dem Diamin mit 10-proz. Natronlauge und Benzoylchlorid dargestellt, wird aus 50-proz. Essigsäure (1 g: 30 cm³) umkrystallisiert und bildet farblose schillernde Blättchen vom Smp. 181°.

5,132 mg Subst. gaben	14,520 mg CO ₂	und	2,880 mg H ₂ O
2,997 mg Subst. gaben	0,207 cm ³ N ₂	(17,5°, 725 mm)	
C ₂₄ H ₂₄ O ₂ N ₂	Ber. C 77,38	H 6,50	N 7,53%
	Gef. „ 77,16	„ 6,28	„ 7,77%

p-Phenylen-di-äthylamin (Formel IV).

40 g *p*-Xylylen-dicyanid³⁾ wurden in 400 cm³ mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol mit 40 g Nickelkatalysator ähnlich wie in der *m*-Reihe, aber in einer grösseren Bombe hydriert. Der Anfangsdruck von 75 Atm. stieg beim Anheizen kurz auf 78 Atm. Als nach 2¼ Stunden die Temperatur von 100° erreicht war, war der Druck bei 64 Atm. (kalt 47 Atm.) bereits konstant geworden.

¹⁾ Nach Erkalten abgelesen; der Enddruck ist natürlich von den Dimensionen der Bombe abhängig.

²⁾ Die hier beschriebenen Basen werden an der Luft trüb bzw. fest durch Carbonatbildung.

³⁾ Dargestellt nach *Titley, Soc. 1926, 515.*

Nachdem das Filtrat bei 10 mm von Alkohol befreit war, ergab die weitere Destillation bei 3 mm 24 g Destillat, das vollkommen konstant bei 130° übergang und nach einigen Stunden vollständig zu einer farblosen eisblumenartigen Krystallmasse vom Smp. 36° erstarrte. Ausbeute 57% der Theorie.

4,550 mg Subst. gaben 12,238 mg CO₂ und 4,029 mg H₂O
 2,874 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N₂ (17°, 744 mm)
 $C_{10}H_{16}N_2$ Ber. C 73,17 H 9,76 N 17,08%
 Gef. „ 73,33 „ 9,90 „ 17,28%

Der nicht destillierbare Rückstand wog 15 g und besteht aus einem dickflüssigen, dunkelbraunen Öl, das mit Alkohol mischbar ist und mit alkoholischer Salzsäure ein festes hellbraunes Chlorhydrat gibt. Der Stickstoffwert des rohen Chlorhydrates wie der Platinwert des Platinsalzes wiesen hier wie in der m-Reihe auf ein sekundäres Amin hin.

Das mit alkoholischer Salzsäure bereitete Chlorhydrat des Diamins wird beim Umlösen aus wässrigem Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten, die sich erst über freier Flamme zersetzen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

$C_{10}H_{16}N_2, 2 HCl$ Ber. N 11,82 Gef. N 11,59%

Das schwerlösliche gelbe Platinsalz beginnt sich bei 280° zu schwärzen.

$C_{10}H_{18}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 33,97 Gef. Pt 33,79%

Das in wässriger Lösung dargestellte gelbe krystalline Pikrat zeigt den Zersp. 246°.

Das Dibenzoyl-derivat bildet feine weisse Nadelchen vom Smp. 225°.

4,554 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N₂ (17,1°, 748 mm)
 $C_{24}H_{24}O_2N_2$ Ber. N 7,52 Gef. N 7,58%

Das Di-acetylderivat wurde durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Essigsäure-anhydrid dargestellt; aus Alkohol farblose glänzende Nadeln vom Smp. 210°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

4,702 mg Subst. gaben 0,456 cm³ N₂ (16,9°, 745 mm)
 $C_{11}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,20%

Benzo-hexamethylen-imin (symm. Homo-tetrahydro-isochinolin)
 (Formel XI).

15 g umkrystallisiertes o-Xylylen-dicyanid¹⁾ wurden in 100 cm³ mit Ammoniak gesättigtem absolutem Alkohol mit 30 g Nickelkatalysator hydriert. Anfangsdruck 75 Atm. Es wurde innert zwei Stunden auf 100° geheizt und weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten, worauf man erkalten liess.

Aus Filtrat und Waschalkohol wurde unter vermindertem Druck der Alkohol abdestilliert. Vom Rückstand (12,5 g oder 83% des Ausgangsmaterials) gingen bei 18 mm 7,6 g zwischen 120 und 129° über. Rektifiziert Sdp. 18 mm 126—127° (Lit. Sdp. 12 mm 115°).

¹⁾ Dargestellt nach C. W. Moore und J. F. Thorpe, Soc. 93, 175 (1908).

4,342 mg Subst. gaben 13,001 mg CO₂ und 3,580 mg H₂O
 4,827 mg Subst. gaben 0,387 cm³ N₂ (19°, 744 mm)

C ₁₀ H ₁₃ N	Ber. C 81,63	H 8,85	N 9,52%
	Gef. „ 81,65	„ 9,23	„ 9,17%

Das gelbe Pikrat schmilzt bei 221—223° unter Dunkelfärbung.

Benzoyl-derivat, Smp. 100°.

C ₁₇ H ₁₇ ON	Ber. N 5,58	Gef. N 5,21%
------------------------------------	-------------	--------------

Acetyl-derivat, Smp. 70°.

Nitroso-derivat, Smp. 75° (Lit. 71—72°).

C ₁₀ H ₁₂ ON ₂	Ber. N 15,9	Gef. N 15,5%
---	-------------	--------------

Organische Anstalt der Universität Basel.

176. p-Dimethylamino-benzal-chinaldin.

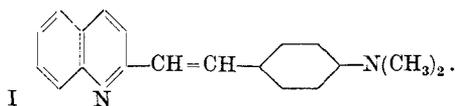
Ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkung chromophorer und auxochromer Gruppen

von Hans Rupe, Heinrich Hagenbach und August Collin.

(22. X. 35.)

In verschiedenen Mitteilungen, die aus unserm Laboratorium hervorgegangen sind¹⁾, wurden die Kondensationsprodukte von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Ketonen und ketonartigen Verbindungen studiert. Diese Substanzen hatten für uns deswegen ein gewisses Interesse, als sie selbst alle stark gefärbt und zum Teil kräftige Farbstoffe sind: ihre Salze aber sowie ihre Jodmethylate sind farblos.

Wir haben nun das schon von Nölting²⁾ dargestellte Kondensationsprodukt von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Chinaldin und seine Umwandlungsprodukte näher untersucht. Die Verbindung enthält keine Keto-Gruppe, ist selbst stark gefärbt und ein kräftiger Farbstoff, zeigt aber ebenfalls das Verhalten, dass sie unter gewissen Bedingungen ganz oder fast farblose Salze liefert.



Es wurden von uns dargestellt die Chlorhydrate, Perchlorate und ein Pikrat, ferner die Anlagerungsprodukte von Methyljodid und Dimethylsulfat. Auf das Verhalten dieser Salze und Additionsverbindungen soll weiter unten näher eingegangen werden.

¹⁾ H. Rupe, A. Collin und L. Schmiderer, Helv. **14**, 1340 (1931); H. Rupe, A. Collin und W. Sigg, Helv. **14**, 1355 (1931); H. Rupe, F. Pedrini und A. Collin, Helv. **15**, 1321 (1932). ²⁾ E. Nölting und E. Witte, B. **39**, 2750 (1906).