

Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen.

Zweite Abhandlung.

Über den Mechanismus der Synthese von sekundären und tertiären Aminen durch Reduktion;

von *Karl Kindler*.

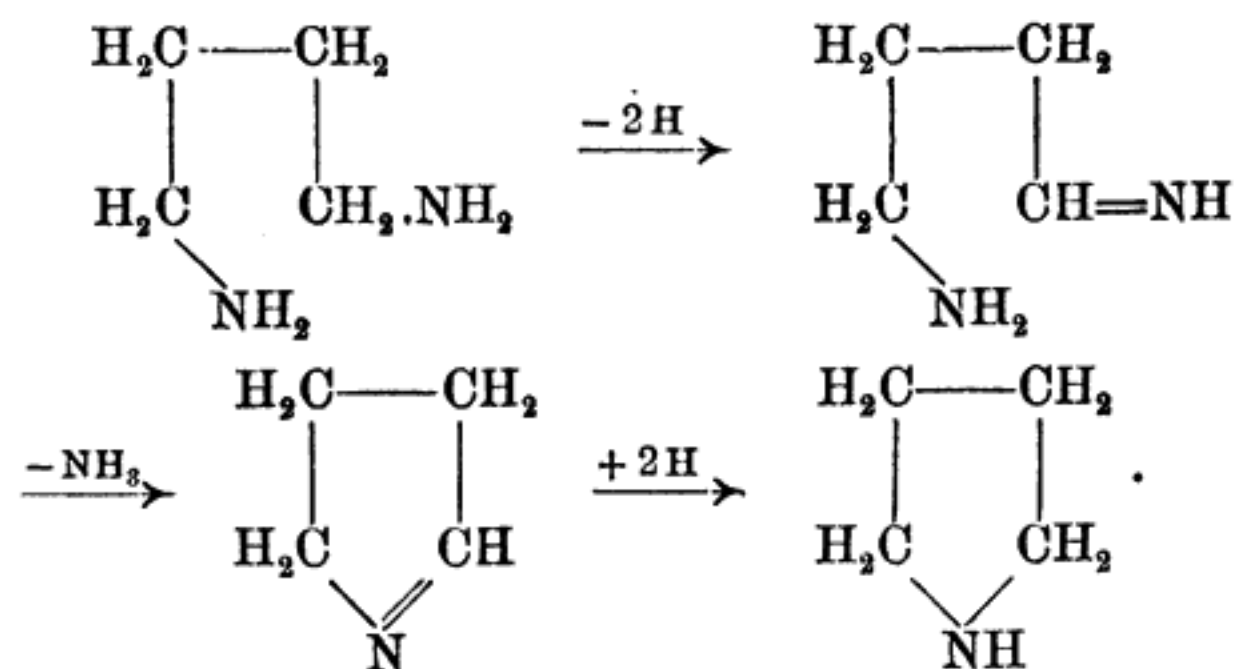
Ann. Chem. 485, 113-126 (1931)

Meine Bemühungen, den Mechanismus der „Reduktion von Amiden und Oxydation von Aminen“¹⁾ aufzuklären, haben zur Beschäftigung mit der Frage geführt: wie entstehen im biochemischen Geschehen die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen? Das Ergebnis dieser Beschäftigung ist die Hypothese, daß der Weg, den die Pflanze beim Aufbau von organischen Stickstoffverbindungen einschlägt, in vielen Fällen über Aminocarbinole und Aldime hinwegführt.

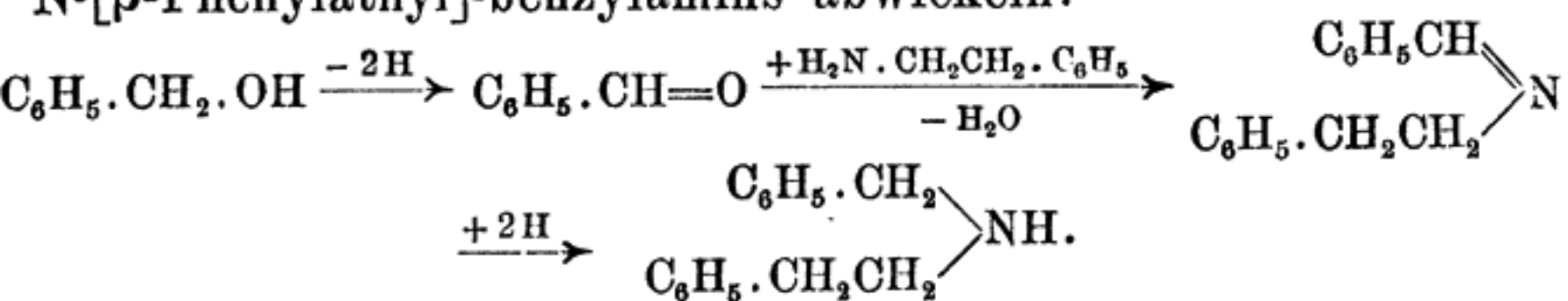
So sind, wie ich annehme, Aldime Zwischenprodukte bei der Phytosynthese von Pyrrolidinen und Piperidinen aus Diaminen. Man kann sich beispielsweise die Umwandlung von Putrescin in Pyrrolidin so vorstellen: eine der beiden $\text{CH}_2\text{.NH}_2$ -Gruppen des Putrescins wird zu einer Aldimgruppe dehydriert. Das so entstandene Amino-aldim geht unter Abspaltung von Ammoniak in Dihydropyrrol über.²⁾ Das Dihydropyrrol endlich nimmt den bei der Dehydrierung abgespaltenen Wasserstoff unter Bildung von Pyrrolidin auf. Die kombinierten Vorgänge von Dehydrierung und Hydrierung werden durch die folgenden Formeln veranschaulicht:

¹⁾ A. 431, 187 (1923).

²⁾ Dem Ringschluß kann eine Hydrolyse der Aldimgruppe vorausgehen. In diesem Falle bildet sich Dihydropyrrol unter Austritt von Wasser. Man vgl.: Kindler, A. 431, 198 (1923).



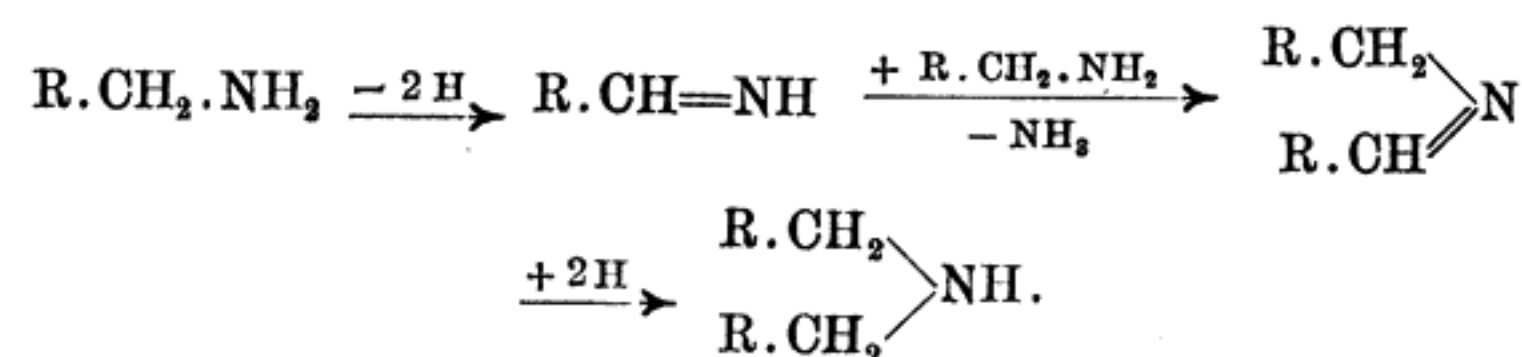
Meine Annahme wird, wenn nicht bewiesen, so doch höchst wahrscheinlich gemacht durch folgende überraschende Beobachtung: Läßt man Palladium auf ein Gemisch von β -Phenyläthylamin und Benzylalkohol einwirken, so bilden sich neben Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin beträchtliche Mengen von N- $[\beta$ -Phenyläthyl]-benzylamin. Dieser Verlauf der Reaktion beweist, daß unter dem Einfluß des Katalysators auch vom Benzylalkohol 2 H-Atome übertragen werden auf jene Schiffsche Base, die sich aus dem Dehydrierungsprodukt des Benzylalkohols (Benzaldehyd) und β -Phenyläthylamin bildet. Das nachstehende Schema¹⁾ veranschaulicht die Vorgänge, die sich bei der Entstehung des N- $[\beta$ -Phenyläthyl]-benzylamins abwickeln:



In Analogie hiermit hat man die in vitro durchführbare Umwandlung²⁾ von primären Aminen in sekundäre wie folgt zu deuten:

¹⁾ Nach diesem Schema läßt sich auch folgende interessante Beobachtung deuten, die J. v. Braun, G. Biessing und F. Zobel, [B. 56, 1988 (1923)] bei der katalytischen Reduktion von Benzylecyanid bei Gegenwart von Benzylalkohol gemacht haben (Katalysator Nickel, Temp. 110–130°). Nach ihnen bildet sich neben β -Phenyläthylamin auch N- $[\beta$ -Phenyläthyl]-benzylamin. Seine Entstehung erklären die genannten Forscher durch die Annahme, daß sich die Bestandteile des Benzylalkohols an die Aldimgruppe addieren.

²⁾ Sie gelingt, wie Rosenmund und Jordan [B. 58, 51 (1925)] gezeigt haben, wenn man auf primäre Amine Palladium einwirken läßt.



Der Mechanismus dieser Umwandlung endlich entspricht jener Umwandlung des Putrescins in Pyrrolidin.

Obige Synthese eines sekundären Amins aus einem primären und einem (primären oder sekundären) Alkohol ist nach meiner Vermutung ein Weg, den die Pflanze beim Aufbau von sekundären und tertiären Aminen beschreitet.

Zu dem Studium obiger Einwirkung von Benzylalkohol auf primäre Amine hat mich die Frage geführt, wie die Bildung von sekundären und tertiären Aminen bei der Reduktion von Amiden, Thioamiden und Nitrilen zu erklären sei.

I. Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Amiden und Thioamiden.

(Mitbearbeitet von W. Dehn und W. Peschke.)

Früher¹⁾ hat Kindler bewiesen, daß man es bei der Reduktion von Amiden und Thioamiden zu Aminen mit einer Komplikation durch das intermediäre Auftreten eines Amino-carbinols $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ oder eines Amino-thiocarbinols $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{NH}_2$ zu tun hat. Diese gehen entweder direkt oder nach vorangegangener Umwandlung in ein Aldim oder einen Aldehyd mit bereits entstandenem primären Amin Verbindungen ein, deren Reduktion zu einem sekundären Amin führt; mit ihm wiederholt sich der Vorgang unter Bildung eines tertiären Amins.

Mithin erfolgt die Reduktion eines Amids nach den früher gegebenen Schemata²⁾ I, II und III, die nur insofern zu ergänzen sind als nunmehr angenommen wird, daß die primären und sekundären Amine sich nicht nur über Aldime bzw. Schiffsche Basen hinweg, sondern, wie die tertiären Amine, auch direkt aus Amino-carbinolen bilden können.

¹⁾ a. a. O., S. 1.

²⁾ A. 431, 191 (1923).

Diese Ergänzung ist notwendig, weil man anzunehmen hat, daß Amino-carbinole mit primärer, sekundärer bzw. tertiärer Aminogruppe sich hinsichtlich der Austauschbarkeit ihrer alkoholischen Hydroxylgruppe nur graduell unterscheiden. Amino-carbinole mit tertiärer Aminogruppe tauschen aber ihr alkoholisches Hydroxyl leicht gegen Wasserstoff aus (vgl. hierzu den Versuchsteil, S. 120).

Für den dargelegten Reaktionsmechanismus sprechen außer den früher angeführten Tatsachen noch die Ergebnisse folgender Versuche:

1. Zuerst wurde in einer Versuchsreihe (vgl. S. 121) die Geschwindigkeit der Reduktion von Thiobenzamid und Phenyl-thioacetamid zu Aminen gemessen mit dem Resultate, daß jenes Amid weit rascher reduziert wird als dieses. Dann wurde in einer anderen Reihe (vgl. S. 121) das Verhältnis der gebildeten Mengen von primärem bzw. sekundärem Amin bei der Reduktion jener Thioamide bestimmt; erhalten wurden neben 85 Proc. Benzylamin 8 Proc. Dibenzylamin und neben 26 Proc. β -Phenyläthylamin 66 Proc. Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin.

Demnach steht das Mengenverhältnis im Einklang mit dem Unterschied in der Reduktionsgeschwindigkeit. Denn, wie zu erwarten ist, haben beim trägen Verlauf der Reduktion die Zwischenprodukte mehr Zeit, unter Bildung von sek. Aminen gemäß Schema II zu reagieren, als bei einem lebhaften Verlauf.

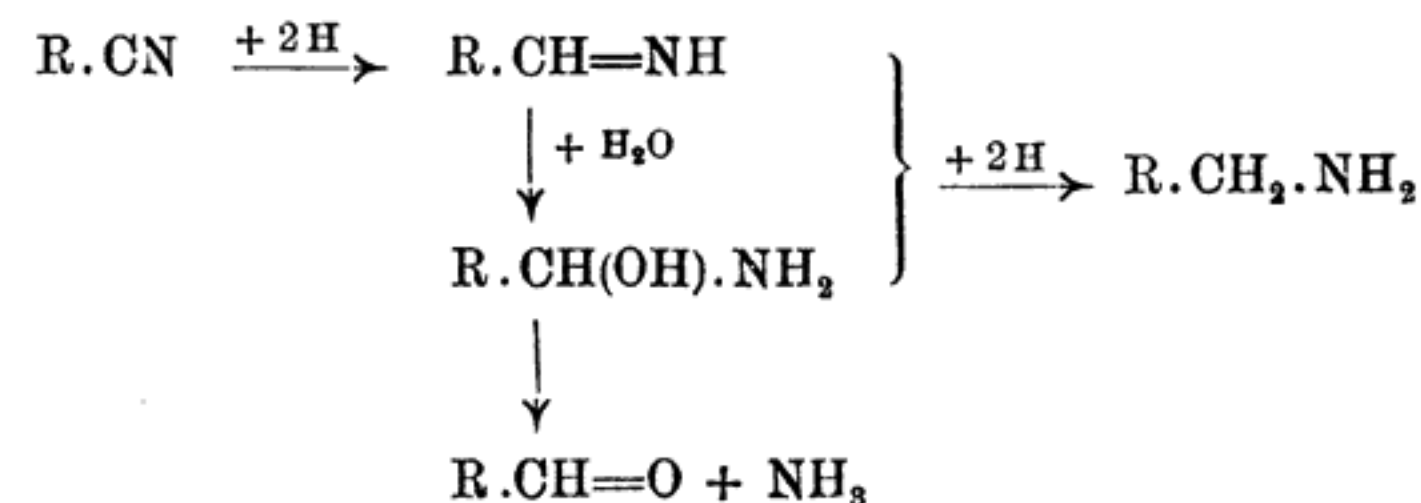
2. Wirkt naszierender Wasserstoff auf die Stoffe (Amino-carbinol, Aldim) ein, die man bei der Reduktion des Phenylacetamids als Zwischenprodukte zu erwarten hat, so erhält man aus ihnen wie bei der Reduktion des Phenylacetamids selbst neben β -Phenyläthylamin auch Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin.

II. Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Nitrilen.

(Mitbearbeitet von W. Peschke.)

Bei der Reduktion von Nitrilen lagern sich primär zwei Wasserstoffatome an die CN-Gruppe an. Die dabei entstehenden Aldime wandeln sich bei Gegenwart von

Wasser teilweise in Amino-carbinole und Aldehyde um. Mithin entstehen bei der Reduktion von Nitrilen zu primären Aminen die gleichen Zwischen- und Nebenprodukte wie bei der Reduktion der Amide.



Daher hat man die schon lange bekannte¹⁾ Bildung von sekundären und tertiären Aminen bei der Reduktion von Nitrilen gleichfalls gemäß Schema II²⁾ und III²⁾ zu deuten.

Für diese Deutung, die Kindler als erster³⁾ gab sprechen folgende von uns aufgefundene Tatsachen:

1. Bei der Reduktion von Benzylcyanid entsteht außer β -Phenyläthylamin und Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin auch N- $[\beta$ -Phenyläthyliden]-phenyläthylamin, also jene Schiffsche Base, die nach Schema II als Zwischenprodukt bei der Bildung des sek. Amins zu erwarten ist.

2. Setzt man bei der Reduktion von Benzylcyanid von vornherein Dipropylamin hinzu, so tritt auch dieses Amin mit den Zwischenprodukten in Wechselwirkung unter Bildung von N-Dipropyl- β -phenyläthylamin.

3. Die Menge sekundären Amins, das sich bei der Reduktion von Nitrilen bildet, ist unter neutralen oder alkalischen Versuchsbedingungen weit größer als unter sauren. So ergab Benzylcyanid bei der Reduktion in alkoholischer

¹⁾ In der Literatur sind zahlreiche Fälle angegeben, in denen bei der Reduktion von Nitrilen außer primären Aminen die entsprechenden sekundären und tertiären erhalten wurden. Zuerst hat Spica [G. 9, 560; 7, (1879), 440] diese Erscheinung beobachtet.

²⁾ A. 431, 191 (1923).

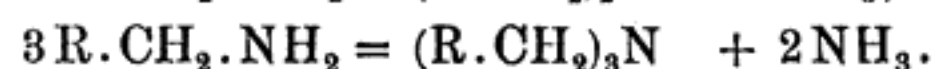
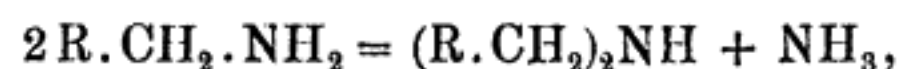
³⁾ A. 431, 192 (1923); vgl. auch die Ing.-Dissertation von W. Dehn, Hamburg 1922. Später ist von H. Rupe und E. Hodel [Helv. 6, 865 (1923)] und von J. v. Braun [B. 56, 1968 (1923)] ein ähnlicher Reaktionsmechanismus angenommen worden.

Lösung 70 Proc., in eisessigsaurer Lösung 40 Proc. und in eisessigsalzsaurer Lösung weniger als 1 Proc. Di- $[\beta$ -phenyl]-amin, während am Phenyläthylamin 25 Proc. bzw. 50 Proc. bzw. 96 Proc. erhalten wurden.

Im Falle der Anwesenheit von Säuren reagiert also das primäre Amin auch unter Salzbildung.

4. Reduziert man Benzonitril und Benzylcyanid unter gleichen Versuchsbedingungen, so erhält man bei der rasch verlaufenden Reduktion des ersten Nitrils fast nur Benzylamin, während bei der langsam verlaufenden Reduktion des zweiten Nitrils neben β -Phenyläthylamin große Mengen Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin¹⁾ entstehen. Im ersten Falle hat das Aldim weniger Zeit, gemäß Schema II unter Bildung des sek. Amins zu reagieren, als im zweiten Falle.

Die Anschauungen, die wir über den Mechanismus der Synthese von sekundären und tertiären Aminen durch Reduktion von Nitrilen entwickelt haben, widersprechen den Vorstellungen, die Sabatier und Senderens²⁾ für den speziellen Fall der katalytischen Reduktion von Nitrilen geäußert haben. Sie nehmen an, daß bei diesen Reduktionen zunächst primäre Amine gebildet werden und daß dann zwei bzw. drei Moleküle primären Amins sich unter Abspaltung von Ammoniak zu einem Molekül sekundären bzw. tertiären Amins kondensieren.



In ähnlicher Weise wie die erwähnten Forscher erklären Rosenmund und Pfannkuch³⁾ die Bildung von sekundären Aminen bei der katalytischen Reduktion von Nitrilen und Oximen. Rosenmund⁴⁾ führt als Stütze für seine Vorstellungen folgende von ihm gemachte interessante Beobachtungen an: Primäre Amine wandeln sich beim Be-

¹⁾ Von dem genannten sekundären Amin entstanden beim Reduzieren in alkoholischer Lösung 70 Proc. und in eisessigsaurer Lösung 40 Proc.

²⁾ C. r. 140, 482 (1905).

³⁾ B. 52, 2258 (1924).

⁴⁾ Rosenmund u. Jordan, B. 58, 51 (1925).

handeln mit feinverteiltem Palladium unter Abspaltung von Ammoniak in die entsprechenden sekundären Amine um. Diese Umwandlung erfolgt nach unseren Beobachtungen beim Benzylamin weit rascher als beim β -Phenyläthylamin. Gerade das umgekehrte Verhalten der beiden Amine hätte man beobachten müssen, falls bei der katalytischen Reduktion von Benzonitril bzw. Benzylcyanid das sekundäre Amin vorwiegend oder ausschließlich aus dem primären durch Abspaltung von Ammoniak entsteht. Denn es bildet sich, wie auf S. 125 u. 126 gezeigt wird, bei der Reduktion des ersten Nitrils viel weniger sekundäres Amin als bei der Reduktion des zweiten Nitrils.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von W. Peschke und W. Dehn¹⁾.)

I. Reaktionsmechanismus bei der Bildung von sekundären Aminen aus primären.

Sekundäre Amine aus Benzylamin und β -Phenyl-äthylamin.

Lösungen von $\frac{1}{20}$ Mol Benzylamin bzw. β -Phenyl-äthylamin in je 40 ccm 96-proc. Alkohol wurden unter Durchleiten von Wasserstoff bei Anwesenheit von 1 g Palladiummohr 3 Std. zum Sieden erhitzt. Um bei diesen Parallelversuchen gleich wirksamen Katalysator zu verwenden, wurden 2 g Palladiummohr dargestellt und auf die beiden Versuche verteilt.

Bei der Aufarbeitung wurde das Filtrat vom Katalysator eingedunstet und aus dem Rückstand das noch unveränderte primäre Amin im Vakuum abdestilliert. Das im Kolben verbleibende Dibenzylamin bzw. Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin wurde in Form des in Wasser schwer löslichen Chlorhydrats isoliert. Der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt lag beim Chlorhydrat des Dibenzylamins bei 256° (korr.) und beim Chlorhydrat des Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amins bei 268° (korr.).

Ausbeute: Das Benzylamin wurde fast quantitativ in

¹⁾ Seine Mitarbeit beschränkt sich auf die Reduktionsversuche von Thioamiden.

das entsprechende sekundäre Amin umgewandelt. An Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin wurden nur etwa 10 Proc. erhalten.

Auch bei Verwendung von Eisessig oder Xylol als Lösungsmittel ging Benzylamin unter dem katalytischen Einfluß von Palladiummohr rascher als β -Phenyläthylamin in das entsprechende sekundäre Amin über.

Einwirkung von Palladiummohr auf β -Phenyläthylamin bei Gegenwart von Benzylalkohol.

Eine Lösung von 5 g β -Phenyläthylamin und 5,5 g Benzylalkohol in 70 ccm Xylol wurde unter Durchleiten von Wasserstoff bei Anwesenheit von 1 g Palladiummohr 3 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich, wie die Aufarbeitung ergab, etwa 25 Proc. des angewandten primären Amins in sekundäre Amine umgewandelt. Von diesen waren, nach der Menge des entwichenen Ammoniaks zu urteilen, nur 6 Proc.¹⁾ Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin. Das Hauptprodukt der Reaktion (etwa 90 Proc.²⁾ war N- $[\beta$ -Phenyläthyl]-benzylamin, das, nach dem Abfiltrieren vom Katalysator, durch Behandeln des Filtrats mit verdünnter Salzsäure in Form des sehr schwer löslichen Chlorhydrats erhalten wurde. Dieses Salz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 267°²⁾ (korr.).

Pikrat aus Alkohol: Schmelzpunkt 133° (korr.). Ebenso hoch lagen die Schmelzpunkte der beiden entsprechenden Salze, die aus dem Reduktionsprodukt von Benzal-phenyläthylamin (s. den folgenden Versuch) erhalten wurden. — Mischschmelzpunkte: 267° (korr.) bzw. 133° (korr.). Ein dem voranstehenden analoger Versuch wurde unter Durchleiten von Stickstoff durchgeführt. Auch hierbei entstanden neben Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin beträchtliche Mengen N- $[\beta$ -Phenyläthyl]-benzylamin.

Katalytische Reduktion von Benzal-phenyläthylamin.

Eine alkoholische Lösung von Benzal-phenyläthylamin (bereitet aus 3,9 g Benzaldehyd und 4,65 g Phenyläthylamin) wurde unter Verwendung von 2 g Palladiummohr bei 14°

¹⁾ Die oben angeführten Ausbeuten beziehen sich auf angegriffenes primäres Amin.

²⁾ N. A. Shephard u. A. A. Tickner, Am. 38, 381 (1916).

und 2 Atm. Überdruck reduziert. Bereits nach 5 Min. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen.

Das Filtrat vom Katalysator wurde eingedunstet und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung ergab beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure 8,4 g in Wasser schwer lösliches Chlorhydrat des N- $[\beta$ -Phenyläthyl]benzylamins. Schmelzp. 267° (korr.).

Pikrat aus Alkohol: Schmelzp. 133° (korr.).

Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 96 Proc. d. Th.

II. Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Amidn.

Mengenverhältnis von primärem und sekundärem Amin bei der Reduktion von Thiobenzamid und Phenylthioacetamid.

Von den genannten beiden Thioamiden wurden je $\frac{1}{20}$ Mol in 125 ccm Äther gelöst und die Lösungen nach der von Kindler¹⁾ gegebenen Vorschrift mittels Aluminiumamalgams unter gleichen Versuchsbedingungen reduziert. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 85 Proc. Benzylamin und 8 Proc. Dibenzylamin, ferner 26 Proc. β -Phenyläthylamin und 66 Proc. Di- β -phenyläthyl]-amin.

Die Trennung der primären Amine von den sekundären geschah durch fraktionierte Destillation und darauffolgende fraktionierte Kristallisation der Chlorhydrate. Die reinen Chlorhydrate zeigten folgende Schmelzpunkte:

Benzylamin: Schmelzp. 256—258°; Dibenzylamin: Schmelzp. 256°; β -Phenyläthylamin: Schmelzp. 217°; Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin: Schmelzpunkt 268°.

Reduktionsgeschwindigkeit beim Thiobenzamid und Phenylthioacetamid.²⁾

Die Reduktion obiger Thioamide erfolgte bei 20° mittels Aluminiumamalgams unter Verwendung von feuchtem Äther als Lösungsmittel. Die Mengenverhältnisse und

¹⁾ A. 431, 211 (1923).

²⁾ Ihre Messung erfolgte durch H. Christlieb; siehe seine Ing.-Diss., Hamburg 1927.

Reaktionsdauer finden sich in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Bei der Aufarbeitung saugte man vom Aluminiumschlamm ab, wusch diesen mehrmals mit Äther aus und dunstete die vereinigten ätherischen Lösungen ein. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde in Alkohol gelöst, die Lösungen mittels Salzsäure neutralisiert und das unveränderte Thioamid nach dem Abdunsten des Alkohols in Äther gesammelt. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, eingedunstet und der Rückstand gewogen.

Thioamid	Menge in Mol	Lösungs- mittel in ccm	Wasser in ccm	Reaktions- dauer in Min.	Um- gesetztes Thioamid in Proc.
Thiobenzamid . .	$\frac{1}{200}$	90	$\frac{1}{2}$	55	84
Phenylthioacet- amid	$\frac{1}{200}$	90	$\frac{1}{2}$	55	35
Thiobenzamid . .	$\frac{1}{200}$	115	$\frac{1}{2}$	90	94
Phenylthioacet- amid	$\frac{1}{200}$	115	$\frac{1}{2}$	90	41
Thiobenzamid . .	$\frac{1}{50}$	350	4	145	99
Phenylthioacet- amid	$\frac{1}{50}$	350	4	145	31

Reduktion von β -Phenyl- α -amino-äthanol und β -Phenyläthyliden-imin.

Eine Lösung der beiden obigen Verbindungen erhält man bei der Einwirkung von Phenylacetaldehyd (15 g) auf eine ätherische Lösung von Ammoniak. Jene Lösung wurde unter ständigem Durchleiten von Ammoniak mittels Aluminiumamalgam und Wasser reduziert. — Da der Zweck dieses Versuches lediglich darin bestand, zu beweisen, daß bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Aminocarbinole und Aldime neben primären Aminen auch die entsprechenden sekundären Amine entstehen, wurde die Umsetzung bereits nach 90 Min. unterbrochen.

Bei der Aufarbeitung schüttelte man das Filtrat vom Aluminiumschlamm mit verdünnter Salzsäure und filtrierte sowohl die ätherische als auch die salzsaure Lösung vom

Ungelösten ab. In dem Ungelösten (etwa 2 g) lag das Chlorhydrat vom Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin vor. Sein Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt lag bei 268° (korr.).

Beim Eindunsten des salzsauren Filtrates wurde ein Rückstand erhalten, aus dem durch fraktionierte Krystallisation neben β -Phenyläthylamin-chlorhydrat noch kleine Mengen des Chlorhydrats vom entsprechenden sekundären Amin erhalten werden können.

Reduktion des N-Dimethyl- β -phenyl- α -amino-äthanol.

Eine ätherische Lösung obigen Äthanol erhält man bei der Einwirkung von überschüssigem Dimethylamin auf eine ätherische Lösung von frisch destilliertem Phenylacetaldehyd (4,6 g). Die Lösung des Äthanol wurde durch allmählichen Zusatz von 12 g Aluminiumamalgam und 6 ccm Wasser reduziert.

Nach beendeter Reduktion filtrierte man vom Aluminiumschlamm ab, wusch diesen gut mit Äther aus und entzog der ätherischen Lösung mittels Salzsäure das entstandene Amin. Die so behandelte ätherische Lösung ergab nach dem Trocknen mit Natriumsulfat beim Eindunsten 1,5 g Phenylacetaldehyd, der sich aus unangegriffenem Äthanol bei der Einwirkung der Salzsäure gebildet hatte. Aus der salzsauren Lösung des Amins konnten 2,25 g N-Dimethyl- β -phenyläthylamin [Siedep. 204—206°] in der üblichen Weise isoliert werden.

Pikrat: Aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmelzp. 135—138° (korr.).

5,04 mg Subst.: 0,648 ccm N (21°, 773 mm).

$C_{16}H_{18}O_6N_4$ (378,3) Ber. N 14,81 Gef. N 14,88.

Chloroplatinat: Orangefarbene prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 206—208° (korr.) u. Z.

Der angegebene Siedepunkt des Amins und die Schmelzpunkte seiner beiden Salze entsprechen den Angaben, die Decker und Becker¹⁾ gemacht haben.

¹⁾ B. 45, 2407 (1912).

III. Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Nitrilen.

Nachweis von Schiffscher Base bei der Reduktion von Benzylcyanid.

23,4 g Benzylcyanid (0,2 Mol) wurden unter Zugabe von 25 g Ammoniumacetat in 150 ccm Eisessig gelöst und die Lösung bei 65° und 2,5 Atm. Überdruck unter Verwendung von 3 g Palladiummohr als Katalysator reduziert. Nach 6 Std. waren 92 Proc. der theoretisch notwendigen Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Filtrat vom Katalysator wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei gingen β -Phenyläthylamin und kleine Mengen des entsprechenden sekundären Amins als Chlorhydrat in Lösung. Der größte Teil des salzsauren Salzes vom sekundären Amin und der Schiffschen Base blieben ungelöst. Die ungelösten Anteile wurden nach dem Abfiltrieren für sich mit Wasser gekocht, wobei das Chlorhydrat des sekundären Amins sich auflöste, während der größte Teil der Schiffschen Base als Öl ungelöst blieb. Die heiße Lösung wurde durch Filtration von Öl getrennt und das Öl in Äther aufgenommen. Der Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung zeigte, ähnlich wie das zum Vergleich aus Phenylacetaldehyd und β -Phenyläthylamin dargestellte Kondensationsprodukt, bei der Destillation unter vermindertem Druck keinen scharfen Siedepunkt. Die Siedeanteile, die bei einem Druck von 14 mm zwischen 200—240° übergingen, ergaben bei der Hydrierung etwa 60 Proc. Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin. Chlorhydrat: Schmelzp. 268°. Damit ist bewiesen, daß in dem Zwischenprodukt die nach Schema II zu erwartende Schiffsche Base (N- $[\beta$ -Phenyläthyliden]-phenyläthylamin) vorlag.

Reduktion von Benzylcyanid bei An- und Abwesenheit von Säuren.

Um den Einfluß der Anwesenheit von Säuren auf das Verhältnis der Mengen von primärem und sekundärem Amin bei der Reduktion von Benzylcyanid zu studieren, wurde je $\frac{1}{5}$ Mol dieses Nitrils unter

Verwendung von 3 g Palladiummohr als Katalysator bei etwa 35° und 2,5 Atm. Überdruck unter Benutzung folgender Lösungsmittel reduziert:

1. 100 ccm 96-proc. Alkohol, 75 ccm Wasser und 20 ccm Essigester,
2. 150 ccm Eisessig,
3. 100 ccm Eisessig und 50 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig.

Bei der Aufarbeitung der Versuche wurde nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt und die ätherische Lösung wie auch die wäßrige Lösung vom ungelöst gebliebenen Chlorhydrat des Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amins abfiltriert. Die salzsaure Lösung wurde von der ätherischen, die das unverbrauchte Benzylcyanid enthält, abgetrennt und eingedunstet. Das hierbei erhaltene Gemisch vom Chlorhydrat des β -Phenyläthylamins und des Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amins wurde durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Es wurden folgende auf angegriffenes Material berechnete Ausbeuten erhalten:

	prim. Amin in Proc.	sek. Amin in Proc.
1.	25	70
2.	50	40
3.	96	1

Versuch zur Klärung des Einflusses der Reduktionsgeschwindigkeit auf das Mengenverhältnis von primärem und sekundärem Amin.

Benzonitril und Benzylcyanid wurden unter gleichen Versuchsbedingungen in essigsaurer bzw. alkoholischer Lösung katalytisch reduziert. Die Mengenverhältnisse, Reaktionsdauer und die erzielten Ausbeuten sind im nachstehenden angegeben.

1. $\frac{1}{5}$ Mol Nitril wurde in 150 ccm Eisessig gelöst und die Lösung unter Verwendung von 4 g Palladiummohr bei 35° und 2,5 Atm. Überdruck katalytisch reduziert.

	Reduziert nach	Amin in Proc. ber. auf angegriffenes Material	
		prim. Amin	sek. Amin
Benzonitril . .	20 Min. 100 Proc.	99	> 1
Benzylcyanid .	420 „ 95 „	50	40

2. $\frac{1}{10}$ Mol Nitril wurde in 150 ccm 96-proc. Alkohol gelöst. Die Lösung wurde unter Verwendung von 2 g Palladiummohr als Katalysator bei 35° und 2 Atm. Überdruck reduziert.

	Reduziert nach	Amin in Proc. ber. auf angegriffenes Material	
		prim. Amin	sek. Amin
Benzonitril . .	180 Min. 70 Proc.	96	4
Benzylecyanid .	180 „ 50 „	17	68

Reduktion von Benzylecyanid bei Gegenwart von Dipropylamin.

Eine Lösung von 23,4 g Benzylecyanid ($\frac{1}{5}$ Mol) und 15,1 g Dipropylamin ($\frac{3}{10}$ Mol, also 50 Proc. Überschuß) in 150 ccm Alkohol wurde unter Verwendung von 3 g Palladiummohr bei 55° und einem Überdruck von 2 Atm. reduziert. Die Reduktion wurde nach 14 Stunden unterbrochen. In dieser Zeit wurden 45 Proc. der theoretisch notwendigen Wasserstoffmenge angenommen. — Das Filtrat vom Katalysator wurde unter vermindertem Druck eingedunstet, der Rückstand in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt. Hierbei schieden sich 2,4 g Chlorhydrat vom Di- $[\beta$ -phenyläthyl]-amin ab: Schmelzp. 268° (korr.). Das salzsaure Filtrat vom obigen Chlorhydrat wurde eingedunstet und aus dem Rückstand das *N*-Dipropyl- β -phenyläthylamin in der üblichen Weise isoliert. Das Amin stellt ein farbloses Öl dar, das bei 254—255° (F. g. i. D.) siedet und ein Pikrat vom Schmelzp. 99—100° (korr.) liefert. — Ebenso hoch lag der Schmelzpunkt des Pikrats vom *N*-Dipropyl- β -phenyläthylamin, das Kindler¹⁾ durch elektrochemische Reduktion von *N*-Dipropyl-phenylacetamid gewonnen hat. Mischschmelzp. 99—100° (korr.).

Auf angegriffenes Material berechnet, hatten sich gebildet: 66 Proc. des genannten tertiären Amins und 24 Proc. des sekundären Amins.

¹⁾ Arch. 1927, 404.