

Die vorstehenden Experimente beweisen demnach, dass der Druck die Verbindung der festen Körper unter sich stark beeinflusst; die Menge der erzeugten Verbindung hängt sowohl von der Grösse der Berührungsflächen wie auch von der Dauer der Berührung selbst ab. Man würde also, mit anderen Worten, bereits nach der ersten Pressung ein völlig zur Bildung der Sulfide führendes Resultat erreichen, wenn es möglich wäre, zuvor eine genügend innige Mischung zwischen Metall und Schwefel zu gestalten.

Die Erscheinungen der chemischen Vereinigung unter Druck kann man mit langsamen Verbrennungen vergleichen, welche unter gewissen Bedingungen statthaben, wenn auch die Temperatur unterhalb des eigentlichen Entflammungspunktes liegt.

Aus Vorstehendem erhellt, dass man ein unvollkommenes Resultat zu erwarten hat, wenn man ein Gemisch verschiedener fester Körper nur einer einzigen Pressung während einer kurzen Zeitdauer aussetzt. Dies hat Hr. Jannettaz gethan<sup>1)</sup>. So erkläre ich es mir vollkommen, dass er nicht im Stande war, durch Druck eine schmelzbare Legirung zu erhalten; würde er den erhaltenen Metallblock wieder in Feilspäne zerschnitten und von Neuem comprimirt haben und derart dieselben Bedingungen eingegangen sein wie ich, so würde er sich leicht von der Genauigkeit meiner Beobachtungen überzeugen haben.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass ich vor einigen Tagen das Vergnügen hatte, Hrn. Oechsner de Coninck zu Lüttich in meinem Laboratorium das Resultat dieser Experimente zu zeigen. Er comprimirte eine Mischung von Wismuth, Blei, Zinn und Cadmium in Form von Feilspänen in den bestimmten Verhältnissen, und hat sich davon überzeugt, dass das erhaltene Produkt bereits nach der zweiten Pressung in heissem Wasser schmolz.

### 306. A. Francksen: Ueber Derivate des Phenpropylamins.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Derivate des Anilins sowie der Toluidine, namentlich diejenigen des schon lange bekannten Paratoluidins, sind in ausgedehnter Weise studirt worden, um Vieles weniger dagegen die Abkömmlinge der homologen primären Basen und insbesondere solcher Amine mit nur einem einzigen, aber grössern Alkoholradikal im Molekül.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 98.

Ohne Zweifel ist eine genauere Kenntniss der Abkömmlinge dieser höher molekularen Amidverbindungen, schon im Interesse einer gleichmässigen Bearbeitung des Gesamtgebietes, sehr wünschenswerth, und habe ich, veranlasst durch Hrn. Prof. Merz, Reaktionsverhältnisse und Derivate, speciell des aus Propylalkohol und Chlorzinkanilin dargestellten Amidopropylbenzols oder Phenpropylamins untersucht.

Ich verfuhr bei der Bereitung dieser Base nach den Angaben von E. Louis <sup>1)</sup>, und kann ich dieselben im Ganzen bestätigen.

Die reine Base zeigte den mitgetheilten Siedepunkt 224—226°.

Erwähnt sei hier, dass sich die Ausbeute an der Phenpropylbase am Günstigsten gestaltete, wenn das Chlorzinkanilin in grossem Ueberschusse genommen und die Mischung relativ sehr hoch, auf circa 280°, erhitzt wurde; allerdings stellt sich dann als Uebelstand ein so hoher Druck ein, dass ihn nur sehr gute Röhren auszuhalten vermögen.

Die Ausbeute an reinem Phenpropylamin betrug beim Erhitzen auf 260° circa 22 pCt., auf 280° gegen 30 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Salzsaures Phenpropylamin,  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

Louis giebt an, dass sich dieses Salz nicht krystallisiren lasse, was ich jedoch nicht bestätigen kann.

Versetzt man Phenpropylamin mit sehr concentrirter Salzsäure, so scheidet sich salzsaures Phenpropylamin, obschon nur in geringer Menge, als eine blättrig-krystallinische Substanz aus; concentrirt man dann die Mischung auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so schiessen in grosser Menge schmale, strahlenförmig geordnete Blättchen an. Das Ganze bildete schliesslich eine grüne durchscheinende Masse, welche ich abpresste, trocknete und so als ein weisses, blättrig-krystallinisches Präparat erhielt.

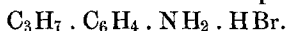
#### Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.70	20.23 pCt.

Das salzsaure Phenpropylamin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, weniger leicht in Aether löslich. Schmelzpunkt 203—204°.

Mit Platinchlorid bildet es ein in kleinen, hellgelblichen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Bromwasserstoffsäures Phenpropylamin,



Die concentrirte Lösung des Phenpropylamins in warmer, starker Bromwasserstoffsäure erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche abgepresst und getrocknet wurde.

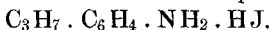
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 105.

## Brombestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Brom	37.04	37.13 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Phenpropylamin bildet schöne, weisse, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen. Schmelzpunkt 213°.

## Jodwasserstoffsäures Phenpropylamin,



Beim Vermischen des Phenpropylamins mit 57procentiger Jodwasserstoffsäure schied sich sofort eine weisse Masse in Form feiner Blättchen aus, die ich durch Pressen reinigte; in ganz kurzer Zeit trat jedoch an der Luft Bräunung, also Zersetzung des Salzes ein.

## Analyseergebniss mit frisch dargestelltem Präparat.

	Berechnet	Gefunden
Jod	48.29	47.83 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist in Wasser, auch in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Diphenpropylthioharnstoff,  $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

Wird Phenpropylamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in einem Kolben am Rückflusskühler erwärmt, so entweicht bald reichlich Schwefelwasserstoff; schon am zweiten Tage schied die Lösung beim Erkalten eine gelbliche, blättrig-krystallinische Masse aus.

Damit war aber die Reaktion noch nicht beendet, und musste das Erwärmen eine Reihe von Tagen fortgesetzt werden, ehe die Schwefelwasserstoffentwicklung beinahe ganz aufhörte. Nach beendigter Reaktion reinigte ich die Krystalle durch Absaugen, dann Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

## Analyseergebniss.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.08	73.18 72.90 pCt.
Wasserstoff	7.69	8.38 7.90 »
Schwefel	10.26	9.94 10.09 »

Der Diphenpropylthioharnstoff krystallisirt in schön weissen, glänzenden Blättern, löst sich spärlich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; der Schmelzpunkt befindet sich bei 138°.

Phenpropylthioharnstoff,  $\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)$ .

Salzsaures Phenpropylamin und Rhodan ammonium wurden in wässriger Lösung vermischt und diese eingedampft.

Den Verdampfungsrückstand, eine schmutzig weisse, krystallinische Masse, habe ich mit heissem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten schieden sich sehr rasch schön weisse Nadelchen aus.

#### Schwefelbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	16.49	16.32 pCt.

Der Phenpropylthioharnstoff bildet glänzend weisse Krystallnadelchen, ziemlich wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Schmelzpunkt  $159^\circ$ .

Phenpropylsenföl,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCS}$ .

Ich hielt mich bei der Bereitung dieses Senföls an das Verfahren von A. W. Hofmann <sup>1)</sup>, Senföle aus den aromatischen disubstituirten Sulfoharnstoffen durch Erhitzen mit Phosphorsäure darzustellen.

Diphenpropylthioharnstoff wurde mit etwa dem dreifachen Gewichte syrupöser Phosphorsäure unter Rückfluss erhitzt. Bald erfolgte Aufschäumen und erschienen im Kühler ölige Tropfen. Nach 15–20 Minuten hörte das Schäumen vollständig auf und war die Operation als beendet anzusehen. Um das entstandene Senföl zu isoliren, wurde die dunkle syrupöse Reaktionsmasse mit Wasserdampf behandelt; zuerst ging sehr reichlich ein helles Oel über, später aber folgte in geringer Menge eine weisse, blättrige Masse, die sich grösstentheils im Kühlrohr absetzte. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ( $133$ – $134^\circ$ ) stimmte annähernd mit dem des Diphenpropylthioharnstoffes ( $138^\circ$ ) überein, und hatte sich offenbar dieser Harnstoff zurückgebildet, wie denn ja ähnliche Fälle wiederholt, namentlich von K. Mainzer <sup>2)</sup> beobachtet worden sind. Das übergegangene Senföl habe ich durch Destillation abermals mit Wasserdampf, dann für sich gereinigt.

#### Analysenergebniss.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	67.80	68.12	67.67 pCt.
Wasserstoff	6.21	6.17	6.03 »
Schwefel	18.08	17.93	17.83 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 985.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2016.

Das reine Phenpropylsenföl ist ein farbloses Oel, wird aber an der Luft bald gelblich; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 263°.

### Diphenpropylharnstoff, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

Der obige Harnstoff entsteht aus dem gewöhnlichen Harnstoff in nahezu theoretischer Menge, wenn dieser mit überschüssigem Phenpropylamin auf 150—170° erhitzt wird. Natürlich entweicht Ammoniak. Die im Anfang sehr lebhaft entwickelte Ammoniakentwicklung hörte nach circa 14 Stunden fast vollständig auf, und bildete das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten eine blättrig krystallinische, aus sternförmig gruppirten Partien bestehende Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich den Diphenpropylharnstoff völlig rein und in Form einer voluminösen, weissen, aus büschlig angeordneten Nadeln zusammengesetzten Substanz.

Der Harnstoff ist in kaltem Alkohol spärlich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich; er schmilzt bei 205°.

#### Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	77.03	76.53	76.74 pCt.
Wasserstoff	8.11	8.25	8.27 »

Die Ausbeute aus reinem Diphenpropylharnstoff betrug reichlich das Vierfache vom Gewicht des angewandten gewöhnlichen Harnstoffs.

Weiter habe ich den Diphenpropylharnstoff auch dargestellt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Phenpropylamin in Benzollösung. Die Lösung schied nach kurzer Zeit feine Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 205°.

Auffallender Weise entsteht der Diphenpropylharnstoff, obschon nicht in grosser Menge, auch bei der Einwirkung von Kaliumisocyanat auf das schwefelsaure Salz des Phenpropylamins. Als ich das Sulfat in warm gesättigter Lösung (trotzdem nicht reichhaltige Lösung) mit reinem Kaliumisocyanat versetzte und damit weiter erwärmte, schied sich eine braun gefärbte, krystallinische Substanz ab. Der Niederschlag krystallisirte aus warmem Weingeist in feinen Nadeln, welche durchaus den Typus der Krystalle des Diphenpropylharnstoffs und auch seinen Schmelzpunkt (205°) besaßen.

Dass sich in der That dieser Harnstoff gebildet hatte, bestätigte eine Elementaranalyse.

Gefunden Kohlenstoff 77.57, Wasserstoff 8.38 pCt., ber. s. a. a. O.

Monophenpropylharnstoff,  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)$ .

Um diese Verbindung darzustellen, versetzte ich zunächst eine warme concentrirte Lösung von salzsaurem Phenpropylamin mit Kaliumisocyanat; sofort bildete sich eine aufschwimmende ölige Abscheidung, welche ihr Geruch als Phenpropylamin kennzeichnete, auch trat Kohlendioxyd auf. Beim weiteren Erhitzen entstand auch hier der bei  $205^0$  schmelzende Diphenpropylharnstoff.

Das zunächst gebildete isocyansaure Phenpropylamin scheint nur langsam in den isomeren Monophenpropylharnstoff überzugehen; unter solchen Umständen in der Wärme zersetzt sich wohl ein Theil der Isocyansäureverbindung und tritt hierbei unter Anderem Phenpropylamin auf, durch dessen Wechselwirkung mit schon gebildetem Monophenpropylharnstoff der disubstituirte Harnstoff entstehen muss.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Phenpropylamins in der Kälte mit Kaliumisocyanat, so tritt beim Erwärmen eine geringe ölige Abscheidung der Base ein; es ist zweckmässig, dieselbe abzuschöpfen; sodann erhält man beim Eindampfen ausschliesslich Monophenpropylharnstoff. — Ich habe den fast weissen Verdampfungsrückstand mit warmem Alkohol ausgezogen (ungelöst Chlorkalium) und den Monophenpropylharnstoff durch Umkrystallisiren gereinigt.

#### Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67.42	67.13 pCt.
Wasserstoff	7.86	8.06 »

Der Monophenpropylharnstoff bildet kleine, farblose Krystallblättchen, löst sich spärlich in kaltem, aber leicht in warmem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Wasser. Schmelzpunkt  $143^0$ .

Diphenpropylguanidin,  $\text{C}(\text{NH})(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

Behufs Darstellung dieses Guanidins erwärmte ich Diphenpropylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Bleioxyd. Bald trat Schwärzung des Bleioxyds ein, und nach ein paar Stunden enthielt die Lösung keinen Schwefel mehr, worauf sie abfiltrirt und stark eingeengt wurde. Doch erfolgte keine Krystallisation, und schliesslich hinterblieb nur syrupöse Substanz. Dagegen bildeten sich bei einem zweiten Versuche, als ich zur warmen alkoholischen Lösung eine reichliche Menge Wasser setzte, sofort kleine weisse Krystallnadeln, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden.

## Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.28	76.89 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.60 »

Diphenpropylguanidin krystallisirt in weissen Nadeln, ist leicht löslich in warmem Alkohol und Aether, schmilzt bei  $113^{\circ}$ .

Platindoppelsalz,  $(C_{19}H_{25}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

Wird auf Zusatz von Salzsäure, dann von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Guanidins allmählich abgesetzt als ein gelblich-braunes, scheinbar amorphes Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Platin	19.46	19.16 pCt.

Phenyldiphenpropylguanidin,  $C(NC_6H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2$ .

Diphenpropylthioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Anilin und Bleioxyd erwärmt. Auch hier trat rasch Schwärzung ein. Die schwefelfreie Lösung wurde durch Abdestilliren vom Weingeist, dann durch Kochen mit Wasser vom überschüssigen Anilin befreit. Im Rückstande befand sich das Guanidin als ein gelbliches Harz. Alle Krystallisationsversuche, so mit verdünntem Alkohol, Alkohol-Aether, Petroläther, sind erfolglos geblieben.

Die Analyse der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Verbindung gab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.86	80.65 pCt.
Wasserstoff	7.82	7.77 »

Das Phenyldiphenpropylguanidin ist ein gelbliches, in warmem Alkohol, in Aether und Benzol leicht lösliches Harz.

Triphenpropylguanidin,  $C(NC_6H_4 \cdot C_3H_7) \cdot (NH \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7)_2$ .

Die Triphenpropylbase wurde nicht anders dargestellt als das Phenyldiphenpropylguanidin, nur trat an die Stelle des Anilins Phenpropylamin. Auch das Triphenpropylguanidin liess sich nicht krystallisiren, sondern nur als eine harzige Masse erhalten.

## Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.36	81.07 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.50 »

Die Löslichkeitsverhältnisse des Triphenpropylguanidins stimmen im Ganzen mit denjenigen des Phenyldiphenpropylguanidins überein.

Platindoppelsalz,  $(C_{28}H_{35}N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

Bräunliches, scheinbar amorphes, in Alkohol schwer lösliches Pulver.

## Platinbestimmung.

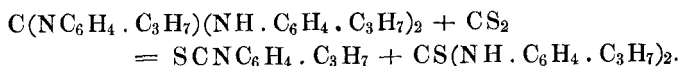
	Berechnet	Gefunden
Platin	15.74	15.51 pCt.

Wie bekannt, werden die trisubstituirten Guanidine beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines Schwefelharnstoffs und eines Senföls zersetzt. Dieses Verhalten zeigt auch das Triphenpropylguanidin.

Als ich das Guanidin und überschüssigen Schwefelkohlenstoff 8 Stunden auf  $190-200^{\circ}$  erhitzt hatte, enthielt das Versuchsrohr ausser flüssigen Theilen eine ziemlich dunkle krystallinische Masse, welche ich mit Alkohol abgespült, hierauf aus warmem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in weissen Krystallblättern erhalten habe. Die Krystalle besaßen durchaus den Habitus des Diphenpropylthioharnstoffs und hatten auch den gleichen Schmelzpunkt  $136-137^{\circ}$ .

Die vom rohen Schwefelharnstoff getrennte Flüssigkeit hinterliess beim Abdunsten ein von festen Theilen durchsetztes Oel, welches in charakteristischer Weise nach Senföl roch, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde und sich in der That als das erwartete Senföl erwies. Siedepunkt  $263^{\circ}$ . Auch stimmte der beim Vermischen, dann Erwärmen der alkoholischen Lösung des obigen Oels mit Phenpropylamin gebildete, blättrig krystallisirende Körper mit dem Diphenpropylthioharnstoff durchaus überein. Schmelzpunkt wie normal  $138^{\circ}$ .

Das Triphenpropylguanidin war also, wie erwartet, zersetzt worden im Sinne der Gleichung:

Carbodiphenpropylimid,  $C(NC_6H_4 \cdot C_3H_7)_2$ .

Wird nach Weith<sup>1)</sup> der Diphenylthioharnstoff in warmer Benzollösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd digerirt, so entlässt er auf jedes seiner Moleküle die Elemente von einem Molekül Schwefelwasserstoff und es entsteht die Verbindung  $C_{13}H_{10}N_2 = C(NC_6H_5)_2$  — das Carbodiphenylimid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 10.



Dieses Imid und ebenso das Carbodi-*o*-tolylimid können nicht krystallisirt werden, wogegen das Carbodi-*p*-tolylimid<sup>1)</sup> leicht krystallisirt.

Charakteristisch für die Carbodüimide ist ihr grosses Reaktionsvermögen; so geht die Phenylverbindung durch Kochen mit wasserhaltigem Weingeist in Carbanilid über; Schwefelwasserstoff ruft die Bildung von Thiocarbanilid, Schwefelkohlenstoff gegen 140—150° diejenige des Phenylsenföls hervor; mit Anilin verbindet sich das Diimid zu Triphenylguanidin.

Ich habe den von mir erhaltenen Diphenpropylthioharnstoff, gut getrocknet, in wasserfreiem Benzol mit überschüssigem Bleioxyd erwärmt. Das Metalloxyd schwärzte sich bald. Nach einigen Stunden war die Reaktion vollständig geworden. Die heiss abfiltrirte, farblose Lösung setzte sehr rasch kleine, farblose, büschelförmig gruppirte Krystallnadelchen ab, die den constanten Schmelzpunkt 168° zeigen und einen scharfen, etwas senfölnlichen Geruch besitzen.

#### Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.01	81.62 pCt.
Wasserstoff	7.91	8.40 »

Das salzsaure Salz,  $C(NC_6H_4 \cdot C_3H_7)_2 \cdot HCl$ , scheidet sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine heisse Benzollösung des Carbodiphenpropylimids aus in Form weisser Krystallblättchen.

#### Chlorbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	11.29	11.54 pCt.

Das Carbodiphenpropylimid geht leicht in den zustehenden Harnstoff über. Die Metamorphose erfolgte schon als ich das Diimid mit verdünntem Weingeist auf dem Wasserbade erwärmte. Während des Erkaltes schossen weisse Krystallnadeln an, die den Schmelzpunkt 205° zeigten und sich überhaupt als mit dem Diphenpropylharnstoff identisch erwiesen.

Durch Schwefelkohlenstoff wird das Diimid bei 160° noch nicht verändert, weshalb ich die Temperatur auf 190° erhöhte und entstand nun in der That das erwartete Phenylsenföl.

Der zähflüssige, gelbbraune Inhalt der Versuchsröhre löste sich leicht in Aether, wurde daraus wieder abgeschieden, hierauf mit Wasserdampf behandelt, wobei ein farbloses Oel überging. Das Oel besass

<sup>1)</sup> W. Will, diese Berichte XIV, 1487.

alle Eigenschaften des Phenpropylsenföls, bildete auch mit Phenpropylamin den erwarteten Thioharnstoff. Schmelzpunkt  $138^{\circ}$ .

Mit Phenpropylamin vereinigte sich Carbodiphenpropylimid schon beim Erwärmen in Benzollösung und lieferte Triphenylpropylguanidin als ein bräunliches Harz, dessen Platindoppelsalz ich darstellte und untersuchte.

	Berechnet	Gefunden
Platin	15.74	15.47 pCt.

Die Behandlung des Carbodiphenpropylimids mit Schwefelwasserstoff, um so Diphenpropylthioharnstoff zu erhalten, blieb resultatlos; ich stellte Versuche sowohl in heissem Benzol, wie auch in heissem Toluol an; in beiden Fällen blieb das Diimid unangegriffen. Weith hat unter analogen Verhältnissen Diphenylthioharnstoff erhalten.

Das Carbodiphenpropylimid ist ohne Zweifel nicht in demselben Grade reaktionsfähig wie die normale Phenylverbindung, so wirkt ja auch Schwefelkohlenstoff auf diese schon bei  $140^{\circ}$ , aber auf den Diphenpropylkörper erst gegen  $190^{\circ}$  ein.

#### Phenpropylecyanür, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ .

Um dieses Cyanür zu erhalten, wurde Phenpropylsenföl mit unmittelbar vorher im Leuchtgasstrom schwach ausgeglühtem, überschüssigem Kupferpulver im Destillirkölbchen und im Oelbad, unter Ausschluss der Luft durch Kohlendioxyd, auf ca.  $220^{\circ}$  erhitzt.

Das Kupferpulver schwärzte sich rasch und machte sich der furchtbare Geruch nach Pseudocyanür bemerkbar, welcher aber nach längerem Erhitzen dem Nitrilgeruch wich. Das Nitril wurde direkt abdestillirt. Bis  $160^{\circ}$  gingen nur wenige Tropfen über, hierauf bei  $227-228^{\circ}$  destillirte ein gelbliches, süsslich aromatisch riechendes Oel. Durch mehrmalige Destillation über Kupferpulver erhielt ich das Nitril als ein farbloses, jedoch bald gelblich werdendes, öliges Liquidum. Siedepunkt  $227^{\circ}$ .

Die Dampfdichte stimmte auf die Formel  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ .

	Berechnet	Gefunden
Dichte	5.02	4.96.

Um die Stellung zu erfahren, in der beim Phenpropylamin das Alkyl zum Amid steht, hatte es Interesse, die dem Nitril entsprechende Benzoësäure kennen zu lernen.

Ich erhitzte das Nitril mit überschüssiger Salzsäure zunächst acht Stunden auf  $160^{\circ}$ ; doch war dessen Metamorphose noch keineswegs vollständig geworden und konnten nur einige wenige Krystalle wahr-

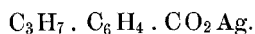
genommen werden. Relativ leicht erfolgte die Reaktion bei 200°. Im Versuchsrohr fanden sich langgestreckte, schmale, farblose Krystallblättchen, die ich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem sie sich wenn auch nur schwierig lösten, rein erhielt.

Vortheilhafter ist es wohl noch, die Krystalle aus der Versuchsröhre, nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen, ohne Weiteres zu sublimiren. Ich bekam bei zweimaligem Sublimiren prachtvolle, weisse, glänzende, etwas verflachte Krystallnadeln. Schmelzpunkt 137°.

Der Schmelzpunkt der Paranormalpropylbenzoësäure, die zuerst von Paternò und Spica<sup>1)</sup> bei der Oxydation von *p*-Propylisopropylbenzol mit verdünnter Salpetersäure erhalten worden ist, wird von ihnen zu 138 — 139° angegeben. Da die übrigen Eigenschaften der beiden Säuren ebenfalls übereinstimmten, so ist an ihrer Identität nicht zu zweifeln — und dürfte derart erwiesen sein, dass das Alkyl und Amid des Phenpropylamins zu einander in der Parastellung sich befinden, welcher Beweis auch mit den von E. Louis<sup>2)</sup> gemachten Angaben übereinstimmt. — E. Louis stellte aus Phenpropylamin ein Jodpropylbenzol dar und erhielt aus diesem durch Oxydation mit Chromsäure die wohl charakterisirte *p*-Jodbenzoësäure.

Um vollständig sicher zu gehen, habe ich noch eine Partie meiner Säure in ihr Silbersalz übergeführt durch Aufnahme derselben in ammoniakhaltigem Wasser, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks über Schwefelsäure, dann Zusatz von Silbernitrat; sofort entstand ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, welcher sich am Licht mit der Zeit etwas grau färbte.

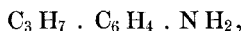
Der Silbergehalt des Niederschlags entsprach demjenigen nach der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Silber	39.85	39.63 pCt.

### Z u s a m m e n f a s s u n g.

Der Zweck meiner Untersuchung war, wichtigere Derivate des beim Erhitzen von Chlorzinkanilin und Propylalkohol gebildeten Phenpropylamins:



kennen zu lernen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1746.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 111.

Die von mir erhaltene Base siedet bei  $224 - 226^{\circ}$  und bildet, frisch destillirt, ein nahezu farbloses Oel. Ausbeute an reiner Verbindung gegen 30 pCt. der theoretischen Menge.

Das salzsaure Phenpropylamin und dessen Platindoppelsalz, sowie das brom- und jodwasserstoffsäure Salz krystallisiren leicht.

Wie die primären aromatischen Basen überhaupt, reagirt auch Phenpropylamin leicht mit Schwefelkohlenstoff unter Hervorgehen von Diphenpropylthioharnstoff, der weisse Krystallblätter bildet und bei  $138^{\circ}$  schmilzt.

Aus dem Thioharnstoff erhielt ich nach dem Hofmann'schen Verfahren durch Erhitzen mit Phosphorsäure Phenpropylsenföl als ein farbloses Oel, welches bei  $263^{\circ}$  siedet.

Monophenpropylthioharnstoff, erhalten aus Phenpropylamin mit Rhodanammonium, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei  $159^{\circ}$ .

Der Diphenpropylharnstoff bildet gleichfalls weisse Krystallnadeln, Schmelzpunkt  $205^{\circ}$ , der Monophenpropylharnstoff Krystallblättchen, die bei  $143^{\circ}$  schmelzen.

Das Diphenpropylguanidin, dargestellt aus Diphenpropylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei  $113^{\circ}$ .

Analog wie dieses Guanidin, habe ich auch das Phenyldiphenpropylguanidin, sowie das Triphenpropylguanidin dargestellt, aber sie liessen sich nicht krystallisiren und wurden nur als Harze erhalten.

Wird Diphenpropylthioharnstoff in Gegenwart von trockenem Benzol mit Bleioxyd erwärmt, so entsteht das in weissen Nadeln krystallisirende, bis  $168^{\circ}$  schmelzende Carbodiphenpropylimid, welches durch warmen, wasserhaltigen Weingeist in Diphenpropylharnstoff übergeht, mit Phenpropylamin Triphenpropylguanidin bildet und beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff Senföl liefert.

Das Phenpropylsenföl verwandelt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver in Phenpropylisocyanür, dann Cyanür, welches verseift wurde und hierbei in die bei  $139^{\circ}$  schmelzende *p*-Normalpropylbenzoësäure überging, wodurch auch bestätigt wird, dass das von mir untersuchte Phenpropylamin den Paraverbindungen angehört.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

---