Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XX. Abhandlung.

4. Das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure;

von

Heinrich Jordan.¹⁾

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Curtius habe ich das Hydrazid der Phenylpropionsäure dargestellt, um durch die Reactionen dieses Körpers eine weitere Bestätigung der bisherigen Erfahrungen zu gewinnen, also an einer Substanz, welche als eine durch ein aromatisches Radical substituirte Säure der Fettreihe zu betrachten ist. Es zeigte sich, dass auch hier alle Reactionen äusserst glatt und mit sehr guten Ausbeuten verliefen. Die erhaltenen Körper waren alle gut krystallisirt.

Die Esterificirung der Phenylpropionsäure wurde mit alkoholischer Salzsäure nach der Vorschrift von E. Fischer ausgeführt.²⁾ Nach diesem Verfahren wurde eine Ausbeute an Phenylpropionsäureester von über 90 % erhalten. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat lieferte der Ester glatt und in vorzüglicher Ausbeute das schön krystallisirte Phenylpropionsäurehydrazid $C_6H_5CH_2CH_2CONHNH_2$.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich aus dem Hydrazid leicht und quantitativ das Phenylpropionylazid $C_6H_5CH_2CH_2CON_3$.

Das Azid der Phenylpropionsäure ist bei gewöhnlicher

¹⁾ Vgl. H. Jordan: Ueber das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure. Inaug.-Diss. Bonn, Druck von A. Henry 1899.

²⁾ Ber. 28, 3252.

Temperatur fest und konnte in kleinen Kryställchen erhalten werden. Das damit in Vergleich zu ziehende Chlorid dieser Säure ist dagegen flüssig, das Bromid scheint bisher nicht dargestellt zu sein.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol lieferte das Azid das niedrig schmelzende β -Phenyläthylurethan

Mit Wasser gekocht giebt Phenylpropionylazid den in schönen Blättern krystallisirenden symmetrischen Diphenyläthylharnstoff

Sowohl aus dem Urethan wie aus dem Harnstoff entstand durch Hydrolyse mit concentrirter Salzsäure das salzsaure β -Phenyläthylamin. Während beim Urethan diese Spaltung schon durch längeres Kochen bewirkt wurde, vollzog sie sich beim Harnstoff erst unter Druck bei etwa 140°.

Die aus dem salzsauren Salz mit Alkali dargestellte freie Base erwies sich als identisch mit dem von Spika¹⁾ aus Benzylcyanid, von Hofmann²⁾ aus Phenylpropionsäureamid erhaltenen β -Phenyläthylamin.

Um das Phenylpropionylhydrazid als primäres Hydrazid zu charakterisiren, wurden einige Condensationsprodukte desselben mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. Diese Körper bilden sich, mit Ausnahme der Acetonverbindung, leicht schon, indem man die wässrige Lösung des Hydrazides mit dem betreffenden Aldehyd bezw. Keton schüttelt. Die Acetonverbindung entsteht durch Einwirkung von Aceton auf das feste Hydrazid.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Phenylpropionsäurehydrazid Jod einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und jodwasserstoffsäurem Hydrazin das symmetrische secundäre Phenylpropionylhydrazin

Dieser Körper scheidet sich auch aus der Lösung des salzsauren Hydrazides beim Stehen aus, bei einer Reaction, die

¹⁾ Gazz. chim. 9, 555.

²⁾ Ber. 18, 2740.

bisher an den Säurehydraziden noch nicht beobachtet worden ist; sie verläuft wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

Durch die Einwirkung eines Moleküls Brom auf die trockne Lösung des Phenylpropionsäureazides sollte nach Analogie derjenigen auf Benzazid Dibromisocyansäurephenyläthylester entstehen:

Dieser Körper scheint sich in der That zu bilden, doch gelang es nicht, durch Destillation des erhaltenen stechend riechenden Oeles das Brom glatt abzuspalten und so den freien Isocyansäureester zu gewinnen, vielmehr zersetzte sich dasselbe beim gelinden Erwärmen schon vollständig. Indess wurde beim Kochen des Oels mit Wasser, eine beträchtliche Kohlensäureabspaltung beobachtet, und in der wässrigen Lösung fand sich nach beendigter Reaction bromwasserstoffsäures β -Phenyläthylamin. Es ist also offenbar der intermediär gebildete Harnstoff durch den entstandenen Bromwasserstoff sogleich weiter gespalten worden.

Das bromwasserstoffsäure Amin fand sich überdies schon neben dem oben erwähnten Oel in der Lösung nach beendigter Bromeinwirkung; seine Bildung erklärt sich wohl in der Weise, dass die Lösung nicht absolut trocken war, und so der zunächst entstehende Harnstoff durch Bromwasserstoff zersetzt wurde. So würde sich also auch durch Einwirkung von Brom auf eine feuchte Lösung des Azides direct das Amin gewinnen lassen.

Experimentelles.

Phenylpropionsäurehydrazid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CONHNH_2$.

10 Grm. Hydrazinhydrat wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, und hierzu allmählich 30 Grm. Phenylpropionsäureester zutropfen gelassen. Anfangs ging die Reaction nur langsam vor sich, nach einiger Zeit aber lösten sich die zugefügten Estertropfen fast augenblicklich in der Flüssigkeit auf. Nachdem die gesammte Estermenge zugesetzt war, wurde noch etwa 5—6 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit zu einer weissen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Diese wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, zunächst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, dann nochmals mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat mehrere Stunden lang gekocht, worauf beim Erkalten eine neue Menge Hydrazid erhalten wurde. Nachdem diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt wurde, konnte schliesslich eine Gesamtausbeute von etwa 96 %—97 % erzielt werden. Der Körper zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 103° .

0,1951 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4693 Grm. CO_2 und 0,1315 Grm. H_2O , entsprechend 0,1279 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

0,1786 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 24° und 746 Mm. 27,8 Ccm. N, entsprechend 0,03058 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2$:	Gefunden:
$C_9 = 108 = 65,85$	65,55 %
$H_{12} = 12 = 7,31$	7,48 „
$N_2 = 28 = 17,07$	17,12 „
$O = 16 = 9,77$	9,85 „
<hr/> M. = 164 = 100,00	<hr/> 100,00 %.

Phenylpropionylhydrazid krystallisirt aus wässriger Lösung in wundervollen 2—3 Cm. langen, prismatischen Nadeln, die optisch anisotrop sind. Aehnlich, doch nicht so schön ausgebildet, krystallisirt es aus Alkohol. In letzterem ist es sehr leicht löslich, in kaltem Wasser löst es sich nur schwierig, ebenso in Aether und Benzol. In diesen beiden Lösungsmitteln ist es dagegen in der Siedehitze leicht löslich und krystallisirt

daraus beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadelchen. Leicht löslich ist es auch in Eisessig und Aceton.

Concentrirte Säuren und Alkalien spalten das Hydrazid beim Kochen in seine Componenten, wobei sich das gebildete Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin nachweisen lässt. Die Lösung des Hydrazides reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

Beim schnellen Erhitzen des trocknen Hydrazides in einem Siedekölbchen destillirte gegen 305° etwa die Hälfte der Substanzmenge über, bei weiterem Erhitzen begann sich die Flüssigkeit unter Gasentwicklung zu bräunen, wobei das Thermometer sehr rasch stieg. Das erste Destillat erstarrte in der Vorlage wieder, es erwies sich nach dem Umkrystallisiren als unverändertes Hydrazid. Der Rückstand wurde ebenfalls überdestillirt; das Destillat bestand aus einem zähflüssigen, gelben Oel von einem ausgesprochenen Rübengeruch, es wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Salzsaures Phenylpropionylhydrazid,

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde das Hydrazid in trockenem Aether unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol gelöst, und in diese Lösung unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Fast augenblicklich schied sich ein Brei von blättrigen, weissen Krystallen ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Aether gewaschen und zur Vertreibung der Salzsäure im Vacuum über Kali mehrere Tage stehen gelassen.

0,2184 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,00 Ccm. N bei 19,5° und 748 Mm., entsprechend 0,03046 Grm. N.

0,3046 Grm. gaben, mit AgNO₃ aus wässriger Lösung gefällt, 0,2225 Grm. AgCl, entsprechend 0,0550 Grm. Cl.

Berechnet für C ₉ H ₁₃ ON ₂ Cl:	Gefunden:
N ₂ = 28 = 13,96	13,94 %
Cl = 35,5 = 17,70	18,05 „.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Salz in schön ausgebildeten, glänzenden lang-prismatischen Nadeln.

302 Jordan: Das Hydrazid u. Azid d. Phenylpropionsäure.

Dieselben sind lebhaft anisotrop und zeigen rechtwinklige Spaltbarkeit; die Auslöschung findet statt parallel zu den Spaltungsrichtungen. Der Körper krystallisirt also wahrscheinlich rhombisch. In Wasser und Alkohol ist er sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Benzalphenylpropionylhydrazid,

Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst, und die Lösung mit Benzaldehyd so lange geschüttelt, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens Benzaldehyd keine Trübung mehr entstand. Die Verbindung fiel hierbei als weisser, anfangs flockiger, dann körnig werdender Niederschlag aus; derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 132,5°.

0,3314 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 33,1 Ccm. N bei 20° und 753 Mm., entsprechend 0,03751 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$:

$\text{N}_2 = 28 = 11,11$

Gefunden:

11,32 %.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen, weissen, glänzenden, rhombenförmigen Blättern, optisch anisotrop. In Wasser ist derselbe unlöslich, leicht löslich ist er in Aether, Benzol, Eisessig und Aceton.

o-Oxybenzalphenylpropionylhydrazid,

2 Grm. Hydrazid wurden in wässriger Lösung mit 1,5 Grm. Salicylaldehyd versetzt, und diese Mischung wurde längere Zeit kräftig geschüttelt. Hierbei entstand zunächst ein schwammiger weisser Niederschlag, der sich beim Stehen nach einiger Zeit in lockeren Körnern absetzte. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzp. 148,5°.

0,0908 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2378 Grm. CO_2 und 0,0520 Grm. H_2O , entsprechend 0,0648 Grm. C und 0,0057 Grm. H.

0,1374 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,5 Ccm. N bei 21° und 752 Mm., entsprechend 0,01407 Grm. N.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_2$:	Gefunden:
$C_{18} = 192 = 71,64$	71,36 %
$H_{18} = 18 = 5,97$	6,27 „
$N_2 = 28 = 10,44$	10,24 „
$O_2 = 32 = 11,95$	12,13 „
<hr/> 268 100,00	<hr/> 100,00 %.

Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, filzigen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen von gräulich-weisser Farbe. Dieselben sind anisotrop und zeigen unregelmässige Auslöschung. Der Körper löst sich leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Aceton, ist dagegen unlöslich in Wasser.

Acetessigesterphenylpropionylhydrazid,

Die wässrige Lösung des Hydrazids wurde mit der berechneten Menge Acetessigester kräftig geschüttelt; nach einiger Zeit entstand zunächst eine milchige Trübung, die sich aber bald vermehrte und nach und nach zu einem weissen, flockigen Niederschlag zusammenballte. Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 95°.

0,1424 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3405 Grm. CO_2 und 0,0970 Grm. H_2O , entsprechend 0,0928 Grm. C und 0,0107 Grm. H.

0,1538 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,4 Cm. N bei 18° und 751 Mm., entsprechend 0,01529 Grm. N.

Berechnet auf $C_{18}H_{20}O_3N_2$:	Gefunden:
$C_{18} = 180 = 65,21$	65,17 %
$H_{20} = 20 = 7,25$	7,51 „
$N_2 = 28 = 10,14$	9,94 „
$O_3 = 48 = 17,40$	17,38 „
<hr/> 276 100,00	<hr/> 100,00 %.

Die Acetessigester Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, weichen, schneeweissen Nadelchen; sie sind anisotrop, zweiaxig, Auslöschung parallel der Längsrichtung. In Wasser ist der Körper unlöslich, sehr leicht löslich in Aether, leicht in Benzol, Eisessig und Aceton.

Acetonphenylpropionylhydrazid,

Dieser Körper liess sich nur schwierig auf analoge Weise, wie die Acetessigesterverbindung gewinnen. Nur in ganz concentrirter Lösung des Hydrazids schieden sich nach sehr langem Schütteln einige Flocken der Acetonverbindung aus. Sehr leicht wurde er dagegen auf folgende Weise erhalten: Das Hydrazid wurde in wenig mehr als der berechneten Menge Aceton unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Beim Erwärmen erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt dann unscharf bei 93°.

0,1672 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4304 Grm. CO₂ und 0,1211 Grm. H₂O, entsprechend 0,1174 Grm. C und 0,0134 Grm. H.

0,1081 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,0 Ccm. N bei 18° und 757 Mm., entsprechend 0,01495 Grm. N.

Berechnet auf C ₁₂ H ₁₆ ON ₂ :	Gefunden:
C ₁₂ = 144 = 70,59	70,21 %
H ₁₆ = 16 = 7,84	8,01 „
N ₂ = 28 = 13,73	13,83 „
O = 16 = 7,84	7,95 „
204 100,00	100,00 %.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol, ähnlich wie die Acetessigesterverbindung, in feinen, weissen Nadelchen, die schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig sind. Anisotrop. Wird die Verbindung auch nur kurze Zeit in verdünnter alkoholischer oder wässriger Lösung gekocht, so zersetzt sie sich, und man erhält wieder Hydrazid. Schüttelt man die in Wasser suspendirte Verbindung mit einigen Tropfen Benzaldehyd, so resultirt die Benzaldehydverbindung.

Symmetrisches secundäres Phenylpropionylhydrazin,
C₆H₅CH₂CH₂CO.NH.NH.COCH₂CH₂C₆H₅.

5 Grm. Hydrazid wurden in Alkohol gelöst und hierzu unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 1,6 Grm. Jod ebenfalls in alkoholischer Lösung zugefügt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Jodmenge trat eine lebhafte Gasentwick-

lung auf, und augenblicklich entfärbte sich die Jodlösung. Beim Hinzufügen der letzten Mengen ging die Entfärbung langsamer vor sich, doch zeigte die Lösung nach einiger Zeit nur noch eine schwache Gelbfärbung. Gegen Ende der Reaction schieden sich schon aus der heissen Lösung nadelförmige Krystalle aus, die sich beim Erkalten noch vermehrten. Sie wurden abgesaugt, zunächst mit verdünntem Alkohol, dann mit Aether gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingeeengt, worauf beim Erkalten eine neue Menge Dihydrazid auskrystallisierte, die wie die erste behandelt wurde. Schmelzp. 208°.

0,1787 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4769 Grm. CO₂ und 0,1105 Grm. H₂O, entsprechend 0,1300 Grm. C und 0,0123 Grm. H.

0,1386 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 11,7 Ccm. N bei 20° und 758 Mm., entsprechend 0,0134 Grm. N.

Berechnet für C₁₈H₂₀O₂N₂:

C₁₈ = 216 = 72,97

H₂₀ = 20 = 6,75

N₂ = 28 = 9,46

O = 32 = 10,82

296 100,00

Gefunden:

72,75 %

6,88 „

9,68 „

10,69 „

100,00 %

In geringen Mengen wurde das Dihydrazid auch aus der wässrigen Lösung des salzsauren Hydrazids erhalten, es schied sich hieraus nach mehrtägigem Stehen in kleinen, glänzenden Blättern ab. Aus Alkohol krystallisiert es in schön ausgebildeten, glasglänzenden, prismatischen Nadeln; dieselben sind optisch zweiaxig, lebhaft anisotrop, die Auslöschung findet parallel der Längsrichtung statt. In Alkohol ist das secundäre Hydrazin schwerer löslich als das Hydrazid, in Wasser und Aether ist es unlöslich, schwer löslich in Benzol, löslich in Eisessig und Aceton.

Phenylpropionylazid, C₆H₅CH₂CH₂CO.N₃.

10 Grm. salzsaures Hydrazid wurden in Wasser gelöst, und die Lösung mit dem gleichen Volumen Aether überschichtet. Die Flüssigkeit wurde von Aussen mit Eis gekühlt, und darauf aus einem Tropftrichter eine wässrige Lösung von 3,5 Grm. Natriumnitrit ziemlich schnell zufließen gelassen. Hierbei entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Schütteln vom Aether aufgenommen wurde. Die ätherische

306 Jordan: Das Hydrazid u. Azid d. Phenylpropionsäure.

Lösung wurde darauf in einem Scheidetrichter mehrmals mit wenig Sodalösung, dann mit wenig Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium zwei Tage lang getrocknet. Um den Aether zu verdunsten, wurde die Lösung in einem Rundkolben in ein Wasserbad von 25° — 30° eingetaucht, und ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom hindurch gesaugt. Falls der Aether im Vacuum abgedunstet wird, so verflüchtigt sich das Azid zum grössten Theile mit. Zur weiteren Verarbeitung auf Urethan und Harnstoff ist es übrigens nicht erforderlich, den Aether vollständig zu vertreiben. Nachdem der Aether verdunstet ist, beginnen sich allmählich Krystalle abzuscheiden, die sich beim Stehenlassen im Exsiccator noch vermehren; nach einigen Tagen wird die Masse vollkommen fest. Um das feste Azid direct zu gewinnen, kann man bequemer auf folgende Weise verfahren: Die wässrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt, die Mischung durch hineingeworfene Eisstückchen gekühlt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich das Azid sofort in dichten Flocken aus, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen erhält man den Körper als lockres, weisses Pulver von einem stechenden, zu Thränen reizenden Geruch.

Das Azid ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, löslich auch in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, dagegen unlöslich in Wasser. Eine Probe des Körpers, im Reagenrohr auf dem Wasserbade erwärmt, verpuffte leicht. Eine Analyse der Substanz wurde nicht ausgeführt; dass jedoch in dem auf obige Weise gewonnenen Produkt das Phenylpropionylazid vorliegt, ergibt sich einerseits aus dem Verpuffen beim gelinden Erwärmen, ferner aus seinen Reactionen mit Alkohol und Wasser, die zu dem betreffenden Urethan bezw. Harnstoff führen.

β -Phenyläthylcarbaminsäureäthylester,

Die über Chlorcalcium zwei Tage lang getrocknete, ätherische Lösung des Azids wurde mit überschüssigem, absolutem

Alkohol, der durch Destillation über Kalk entwässert war, etwa vier Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Schon beim gelinden Erwärmen trat eine Gasentwicklung auf, die beim Sieden äusserst lebhaft wurde. Das entwickelte Gas rief in Barytwasser keine Trübung hervor. Nach beendigter Reaction wurde die alkoholische Lösung zunächst vorsichtig auf dem Wasserbade eingedunstet und hierauf im Vacuum über Nacht stehen gelassen, wobei die Masse zu einem zähflüssigen Brei erstarrte. Dieser wurde in Ligroin gelöst, die Lösung von etwa gebildetem, in Ligroin unlöslichem Harnstoff abfiltrirt und hierauf in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt. Nach kurzer Zeit schieden sich glänzende, blättrige Krystalle ab, die möglichst schnell abgesaugt und mit eiskaltem Ligroin gewaschen wurden. Bei gewöhnlicher Temperatur zerflossen sie sehr bald wieder, falls nur wenig Ligroin noch zugegen war. Sie wurden daher im Vacuum möglichst schnell von dem anhaftenden Ligroin befreit. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag bei 33,5°. Die Analyse des Körpers gab nur angenäherte Zahlen, da er wegen des niedrigen Schmelzpunktes nur schwierig durch Krystallisation gereinigt werden konnte.

0,1910 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1408 Grm. H₂O und 0,4803 Grm. CO₂, entsprechend 0,0156 Grm. H und 0,1309 Grm. C.

0,2518 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,4 Cem. N bei 23° und 757 Mm., entsprechend 0,01953 Grm. N.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N:	Gefunden:
C ₁₁ = 132 = 68,39	68,53 %
H ₁₅ = 15 = 7,77	8,16 „
N = 14 = 7,25	7,75 „
O ₂ = 32 = 16,59	15,56 „
193 100,00	100,00 %.

Die aus Ligroin erhaltenen Krystalle von Phenyläthylurethan bestehen aus kleinen, fettglänzenden Blättern, die in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich sind. Optisch anisotrop. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Symmetrischer Diphenyläthylharnstoff,¹⁾

Um zum Harnstoff zu gelangen, wurde die ätherische Lösung des Azids mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Anfangs muss sehr vorsichtig erwärmt werden, da sonst sehr leicht, nachdem der Aether verdampft ist, völlige Zersetzung eintreten kann. Es tritt bald eine lebhafte Gasentwicklung von Stickstoff und Kohlensäure auf, und zugleich scheidet sich an der Oberfläche eine feste Krystallkruste ab. Als kein Gas mehr entwich, wurde noch kurze Zeit gekocht, und hierauf nach dem Erkalten die abgeschiedenen Krystalle aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Schmelzp. 138,5°.

0,2641 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,7346 Grm. CO₂ und 0,1833 Grm. H₂O, entsprechend 0,2003 Grm. C und 0,0203 Grm. H.

0,1775 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,6 Ccm. N bei 20° und 758 Mm., entsprechend 0,01895 Grm. N.

Berechnet für C₁₇H₂₀ON₂:

$$\text{C}_{17} = 204 = 76,12$$

$$\text{H}_{20} = 20 = 7,46$$

$$\text{N}_2 = 28 = 10,44$$

$$\text{O} = 16 = 5,98$$

$$\hline 268 \quad 100,00$$

Gefunden:

$$75,84 \%$$

$$7,68 \, ,$$

$$10,68 \, ,$$

$$5,80 \, ,$$

$$\hline 100,00 \%$$

Diphenyläthylharnstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen, grossen, perlmutterglänzenden, quadratischen Tafeln; dieselben sind anisotrop, Auslöschung parallel den Kanten, daher wahrscheinlich rhombisch. In Aether ist der Körper sehr schwer löslich, in heissem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Eisessig, Benzol und Aceton.

Salzsaures β-Phenyläthylamin,²⁾

Zur Bereitung des salzsauren Phenyläthylamins kann man sowohl vom Phenyläthylurethan, als auch vom Diphenyläthylharnstoff ausgehen. Nach beiden Methoden wurde der Körper gewonnen.

¹⁾ Ann. Chem. 309, 200.

²⁾ A. a. O.

I. 2,3 Grm. Urethan wurden mit concentrirter Salzsäure etwa acht Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das bei der Reaction entwickelte Gas konnte durch Barytwasser als Kohlensäure nachgewiesen werden. Die Lösung wurde in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei ein krystallinischer Rückstand hinterblieb. Dieser wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an salzsaurem Phenyläthylamin betrug 1,7 Grm. = 91 % der Theorie.

II. Um aus dem Harnstoff das salzsaure Amin zu erhalten, genügte es nicht, diesen, gleich dem Urethan, mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler zu kochen. Der Harnstoff tritt hierbei nur äusserst träge in Reaction. Er wurde daher mit concentrirter, rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr zunächst acht Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit erwies sich jedoch der Rohrinhalt noch nicht als vollkommen homogene Flüssigkeit, vielmehr war noch ungelöster Harnstoff vorhanden. Es wurde daher nochmals 12 Stunden lang und zwar diesmal auf 140°—145° erhitzt. Nunmehr war die Reaction zu Ende, und beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein starker Druck, von der abgespalteten Kohlensäure herrührend. Die Flüssigkeit wurde, wie oben, eingedampft, und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Aus 2 Grm. Harnstoff wurden 2,1 Grm. salzsaures Salz erhalten, entsprechend 89 % der Theorie. Der Vergleich dieser beiden Darstellungsweisen zeigt, dass die Gewinnung aus dem Phenyläthylurethan die bequemere von beiden ist.

0,1560 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3489 Grm. CO₂ und 0,1117 Grm. H₂O, entsprechend 0,0951 Grm. C und 0,0124 Grm. H.

0,1784 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,0 Ccm. N bei 19,8° und 759 Mm., entsprechend 0,016 Grm. N.

0,2540 Grm. gaben, mit AgNO₃ gefällt, 0,2304 Grm. AgCl, entsprechend 0,0570 Grm. Cl.

Berechnet für C ₈ H ₁₂ NCl:	Gefunden:
C ₈ = 96 = 60,95	60,96 %
H ₁₂ = 12 = 7,62	7,93 „
N = 14 = 8,89	8,97 „
Cl = 35,5 = 22,54	22,44 „
<hr/> 157,5 100,00	<hr/> 100,30 %.

Das salzsaure β-Phenyläthylamin krystallisirt aus absolutem Alkohol in schmalen, rhombischen Tafeln vom Schmelz-

punkt 217°, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Der Schmeltpunkt stimmt überein mit dem von Fileti und Piccini¹⁾, Haushofer²⁾ und Bertram und Walbaum³⁾ für das salzsaure β -Phenyläthylamin angegeben.

Um die freie Base zu isoliren, wurde die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit concentrirter Natronlauge versetzt, worauf das Amin sich in Oeltröpfchen abschied. Die Flüssigkeit wurde mit Aether wiederholt ausgezogen, die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und hierauf über geglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Base fractionirt. Sie ging unter 747 Mm. bei 196° über, Spica⁴⁾ fand den Siedepunkt unter 757,8 Mm. bei 193° bei der aus Benzylecyanid dargestellten Base, während Hofmann⁵⁾ 197°—198° bei 757 Mm. angiebt. Das freie β -Phenyläthylamin zeigt schwachen Amingeruch, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der Luft zieht es begierig Kohlensäure an, indem es in kohlensaures Phenyläthylamin übergeht.

Bromwasserstoffsäures β -Phenyläthylamin,

Die freie Aminbase wurde in wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wurde aus absolutem Alkohol, der mit wenig Aether versetzt war, umkrystallisirt.

0,1797 Grm. gaben, mit AgNO_3 gefällt, 0,1665 Grm. AgBr , entsprechend 0,0708 Grm. Br.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NBr}$:

$\text{Br} = 80 = 39,60$

Gefunden:

39,40 %.

Das bromwasserstoffsäure β -Phenyläthylamin krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in glänzend weissen Blättchen, die unscharf bei 257°—259° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Alkohol sind sie sehr leicht, in trockenem Aether sehr wenig löslich.

¹⁾ Ber. 12, 1308, 1700.

²⁾ Jahresber. 1883, S. 703.

³⁾ Dies. Journ. [2] 50, 556.

⁴⁾ Gazz. chim. 9, 555.

⁵⁾ Ber. 18, 2740.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des β -Phenyläthylamins, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, $HgCl_2$.

Die wässrige Lösung der freien Aminbase wurde mit Quecksilberchlorid, das ebenfalls in Wasser gelöst war, versetzt; sofort entstand ein dicker, käsiger, weisser Niederschlag, der in Wasser auch in der Hitze sehr schwer löslich war. Etwas löslicher war er dagegen in Alkohol; in Säuren war er leicht löslich. Aus heissem Wasser und Alkohol krystallisierte er in feinen farblosen Blättchen, die bei 175° sich bräunen und bei ca. 188° unter Zersetzung schmelzen.

0,1261 Grm. gaben nach Carius 0,0910 Grm. $AgCl$, entsprechend 0,0225 Grm. Cl .

Berechnet für $C_8H_{11}NHgCl_2$:	Gefunden:
$Cl_2 = 71 = 18,11$	17,84 %.

Cadmiumjodid-Doppelsalz des β -Phenyläthylamins, $(C_6H_5CH_2CH_2NH_2)_2$, CdJ_2 .

Zu der Lösung der freien Base in Wasser wurde Cadmiumjodidlösung zugesetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand, ähnlich dem der Quecksilberchloridverbindung. Derselbe war in heissem Wasser etwas löslicher als das Quecksilberchloriddoppelsalz und krystallisierte daraus in farblosen, dünnen Blättchen. In verdünnten Säuren und Ammoniak ist die Verbindung leicht löslich; sie schmilzt unscharf bei 102° bis 103° . Wegen Mangels an Substanz konnte nur eine Jodbestimmung ausgeführt werden, die annähernd die erwartete Zusammensetzung ergab.

0,0695 Grm. gaben nach Carius 0,0517 Grm. AgJ , entsprechend 0,0279 Grm. J .

Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2CdJ_2$:	Gefunden:
$J_2 = 254 = 41,77$	40,14 %.

Einwirkung von Brom auf Phenylpropionsäureazid.

Zur Darstellung des Azids wurden 12 Grm. Hydrazid in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und unter Eiskühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Azid wurde mit Tetrachlorkohlenstoff, dem wenig Aether zugesetzt war, aufgenommen und diese Lösung

mit Soda und hierauf mit Wasser gewaschen. Nachdem sie drei Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet worden, wurde der Aether mittelst Hindurchsaugen eines trocknen Luftstromes entfernt. Dann wurde die Flüssigkeit mit der auf das angewandte Hydrazin berechneten Menge Brom (1 Mol. Brom auf 1 Mol. Azid), das ebenfalls mit Chlorcalcium getrocknet war, versetzt. Ein Theil dieser Lösung wurde nochmals eine Nacht über Chlorcalcium in der Kälte stehen gelassen. Die zweite Portion wurde in einem Kolben, der mit eingeschliffenem Kühler versehen war, auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei trat eine lebhafte Gasentwicklung auf. Nachdem diese vollkommen zu Ende war, und eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Lösungsmittels beim Erwärmen nicht mehr verpuffte, wurde die Lösung, die noch roth gefärbt war, im Vacuumexsiccator verdunstet. Schon bald schieden sich grosse blätterige Krystalle aus, die sich beim weiteren Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs bedeutend vermehrten. Als letzterer vollständig vertrieben war, wurde die Masse, die nun aus einem Brei jener Krystalle und einer geringen Menge eines gelblichen, stechend riechenden Oeles bestand, mit wenig trockenem Aether aufgenommen und von den Krystallen abgesaugt. Letztere erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen bromwasserstoffsäuren β -Phenyläthylamin. Die ätherische Lösung des Oeles wurde über Chlorcalcium getrocknet, und hierauf ein Theil derselben nach dem Abdampfen des Aethers destillirt. Es war jedoch kaum eine Bromentwicklung wahrzunehmen, vielmehr zersetzte sich die Masse schon bei vorsichtigem Erwärmen vollständig. Nur wenige Tropfen destillirten in die Vorlage über, die beim Erkalten sofort erstarrten und sich als bromwasserstoffsäures Phenyläthylamin erwiesen.

Der zweite Theil der ätherischen Lösung wurde zur Entfernung des noch etwa darin enthaltenen freien Broms und des bromwasserstoffsäuren Amins mit Soda und Wasser gewaschen und hierauf mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Hierbei trat zwar eine Entwicklung von Kohlensäure auf, doch schied sich der erwartete Diphenyläthylharnstoff nicht ab. Es hinterblieb ein braunes, zähflüssiges Oel, und die filtrirte, wässrige Lösung ergab nach dem Verdampfen eine geringe Menge eines

festen Rückstandes, der sich wiederum als bromwasserstoffsaures Amin erwies. Es scheint also trotz des Waschens mit Soda noch Dibromisocycansäureester vorhanden gewesen zu sein, der dann beim Kochen mit Wasser sogleich unter intermediärer Bildung von Isocycansäureester und Harnstoff zum bromwasser-sauren Amin führte.

Der zweite Theil der mit Brom versetzten Tetrachlor-kohlenstofflösung wurde, nachdem er eine Nacht über Chlorcalcium gestanden, ebenfalls am Rückflusskühler erhitzt. Auch hierbei trat lebhafte Gasentwicklung auf, zugleich entfärbte sich aber nun die Flüssigkeit, und schon in der Wärme trat eine Abscheidung von blätterigen Krystallen ein. Beim Oeffnen des Kolbens entwichen bedeutende Mengen von Bromwasserstoff. Es wurde vermuthet, dass vielleicht das Brom substituierend auf ein Wasserstoffatom des Benzolkerns oder der Seitenkette gewirkt habe, doch ist dies wohl nicht anzunehmen, da sich die abgeschiedenen Krystalle abermals als bromwasserstoffsaures β -Phenyläthylamin erwiesen.

Experimentell abgeschlossen Heidelberg, Februar 1899.