

Natrium, schon am 14. November 1886 der Akademie dei Lincei in Rom vorgelegt wurde. Meine Arbeit wurde daher vor jener des Hrn. Wislicenus veröffentlicht, welche in dem am 10. Januar dieses Jahres erschienenen Heft XVIII der Berichte enthalten ist.

Ich glaube daher, dass Hr. W. Wislicenus nicht berechtigt ist, dieses Arbeitsgebiet für sich allein in Anspruch zu nehmen.

Sassari, den 10. April 1887. Universitäts-Laboratorium.

**267. Rachel Lloyd: Ueber die Umwandlung höherer Homologen des Benzolphenols in primäre und secundäre Amine.**

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Versuche zur Ueberführung des Benzolphenols in Anilin sind wiederholt unternommen worden, aber zunächst mit keinem oder nur geringem Erfolg.

Die HH. V. Merz und W. Weith<sup>1)</sup> zeigten jedoch 1881, dass sich aus dem Benzolphenol mit Chlorzink-Ammoniak bei 280—300° nicht nur erhebliche Mengen von Anilin, sondern auch Diphenylamin erhalten lassen.

Buch<sup>2)</sup> bekam später aus dem Parakresol nach demselben Verfahren wohl primäres, aber nicht mit Sicherheit secundäres Tolyamin.

Unlängst theilten V. Merz und P. Müller<sup>3)</sup> mit, dass obige Metamorphose des Benzolphenols besonders gut gelinge, wenn zum Chlorzink-Ammoniak Salmiak gesetzt und die Temperatur über 300° erhöht wird.

Die drei Kresole<sup>4)</sup> gehen unter solchen Umständen ausgiebig in die ihnen entsprechenden Mono- und Ditolyamine über und auch aus Xylenolen<sup>5)</sup> wurden primäre und secundäre Amine erhalten.

Beinahe ebenso wirksam wie Chlorzink-Ammoniak und Salmiak erwies sich ein Gemenge von Bromzink-Ammoniak und Bromammonium.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich nach oben erwähnter Methode auch andere, noch höher moleculare Glieder der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1298.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2637.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2901.

<sup>4)</sup> V. Merz und Müller, diese Berichte XX, 544.

<sup>5)</sup> Müller, diese Berichte XX, 1039.

Benzolphenolreihe in die ihnen entsprechenden primären und secundären Basen überzuführen versucht.

Ich wende mich zu den einzelnen Versuchen.

### Isobutylphenol.

Reines, bei 230° siedendes Isobutylphenol (nach Liebmann dargestellt) wurde mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium im Verhältniss von 1:3:1 Gewichtstheilen unter Verschluss 40 Stunden auf 320—330° erhitzt.

Die Reactionsmasse bestand aus einer dunkelgrünen, scheinbar amorphen obern und einer nur undeutlich davon getrennten, hellgrünen und reichlich mit dunkleren Theilen untermischten unteren Schicht. Dazu kamen noch eine geringe Menge dunkelgrünen Oels und in vielen kleinen Tropfen Wasser.

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ziemlicher Druck und es entwich ein aromatisch riechendes, brennbares Gas.

Weiteres sechsständiges Erhitzen auf oben genannte Temperatur veränderte den Röhreninhalt nicht wesentlich.

Ich verarbeitete die Reactionsmasse mit dem Isobutylphenol (wie später auch diejenigen mit anderen Phenolen) in der Hauptsache nach dem Verfahren, welches Merz und Müller zur Trennung und quantitativen Bestimmung des Monophenyl- und Diphenylamins, sowie des noch unveränderten Phenols aus dem Benzolphenol benutzt haben, und kann daher auf dasselbe<sup>1)</sup> verwiesen werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich das Isobutylphenol, wenigstens in qualitativer Beziehung, dem Benzolphenol, den Kresolen und Xylenolen durchaus analog verhält.

Phenisobutylamin. Die aus dem ätherischen Extract (siehe loc. cit.) abgeschiedene, noch rohe, primäre Base, ein hellbraunes Oel, siedete in der Hauptsache so gut wie farblos von 230—231° und konnte durch abgestufte Destillation mit constant diesem Siedepunkt erhalten werden. Ganz ebenso kocht, nach Studer<sup>2)</sup> sein aus salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol dargestelltes Amidoisobutylbenzol. Die mit Essigsäureanhydrid bereitete Acetylverbindung meiner Base krystallisirte zudem aus warmem Alkohol wie diejenige des Amins von Studer in schönen farblosen Blättchen und hatte den gleichen Schmelzpunkt 170°.

Offenbar war also Studer's Base, nach Pahl's Untersuchung das *p*-Amidoisobutylbenzol<sup>3)</sup>, entstanden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2902.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 236.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1233.

Diphenisobutylamin. Das in üblicher Weise isolirte secundäre Amin, eine dickkölige braune Flüssigkeit, wurde zweimal mit überhitztem Wasserdampf destillirt und so nur noch wenig gelb gefärbt erhalten. Bei der Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre siedete eine kleine Fraction von 290—305°, die Hauptmenge jedoch von 305—315°, von welchem Temperaturpunkt an der nur noch geringe Rückstand gelbweissen Dampf auszustossen anfang und sich offenbar langsam zersetzte.

Die Analyse des Destillats von 305—315° stimmte auf die Formel des erwarteten secundären Amins  $(C_4H_9 \cdot C_6H_5)_2NH = C_{20}H_{27}N$ .

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	85.41	85.13	— pCt.
Wasserstoff	9.61	9.34	— »
Stickstoff	4.98	5.51	5.15 »

Das dickkölige Diphenisobutylamin erstarrte auch bei  $-15^\circ$  nicht. Seine gelbbraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbte sich mit einem Tropfen Salpetersäure rasch vorübergehend violett, dann blau und später blauschwarz.

Ein Theil des Isobutylphenols blieb bei allen Versuchen unverändert und wurde zurückgewonnen.

Nicht völlig so gute Resultate als mit dem Isobutylphenol, Bromzink-Ammoniak und Bromammonium erhielt ich beim Ersatz der letzten zwei Körper durch die entsprechenden Chlorverbindungen.

Nachfolgend mitgetheilte Versuchresultate: a) I. II. und III. sind unter Benutzung von Bromzink-Ammoniak und Bromammonium; b) I. bis III. von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak erzielt worden.

Immer wurden 20 g Phenol mit 60 g Halogenzink-Ammoniak und 20 g Halogenammonium angewandt.

Versuchstemperatur stets  $320-330^\circ$ , Operationsdauer 40 Stunden.

Die Aminausbauten sind in Procenten vom Gewicht des angewandten Isobutylphenols ausgedrückt.

Isobutylphenol	Zn Br <sub>2</sub> · 2NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Br			Zn Cl <sub>2</sub> · 2NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Cl		
	I. pCt.	II. pCt.	III. pCt.	I. pCt.	II. pCt.	III. pCt.
Phenisobutylamin . . . . .	30	34	35	20	30	28
Diphenisobutylamin . . . . .	25	20	22.5	19	20	18
Kohleartige Substanz . . . . .	2	1	1.6	2	2.1	3.9
Unverändertes Phenol . . . . .	38	40	36.5	45	44.5	44

## Derivate des Diphenisobutylamins.

Platindoppelsalz,  $(C_{20}H_{26}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Wird, zu dem in salzsäurehaltigem Alkohol gelösten secundären Amin eine gleichfalls alkoholische Platinchloridlösung gesetzt, so entsteht eine ölige Ausscheidung, dann aus dieser nach und nach eine feste körnige, gelbbraune Masse.

Die Masse war in Wasser nur wenig, dagegen in kochendem Alkohol reichlich löslich und schoss daraus in goldgelben Nadeln an, welche durch weiteres Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Untersucht bei  $110^{\circ}$  getrocknetes Doppelsalz.

	Berechnet für $(C_{20}H_{26}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden	
Platin	20.01	20.30	20.14 pCt.

Acetyldiphenisobutylamin,  $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_2N \cdot C_2H_3O = C_{22}H_{29}NO$ . Diphenisobutylamin und überschüssiges Essigsäureanhydrid wurden längere Zeit auf  $130^{\circ}$  erhitzt, hierauf das gebildete dunkle Product mit Sodalösung behandelt, der grauweiße Rückstand gut gewaschen, getrocknet und aus etwas Alkohol haltigem warmem Benzol aus- und umkrystallisirt.

Ich erhielt weiße, glänzende Krystallblättchen vom constanten Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ . Sie lösten sich kaum in Wasser, reichlich in Alkohol und Benzol. Durch warme Natronlauge wird die Acetylverbindung nicht zersetzt.

Analysenergebniss:

	Berechnet für $C_{22}H_{29}NO$	Gefunden
Kohlenstoff	81.73	81.39 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.14 »

## Isamylphenol.

Die nach Liebmann bereitete reine Verbindung (Siedepunkt  $249^{\circ}$ ) ist mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium in demselben Verhältniss wie früher das Isobutylphenol vermischt und gleich lang, aber etwas höher, auf  $330-340^{\circ}$ , erhitzt worden.

Die Reaktionsmasse hatte ungefähr dasselbe Aussehen. Druck beim Oeffnen der Röhren gering. Es entwich ein brennbares, widerwärtig riechendes Gas.

Ich verarbeitete die Reaktionsmasse wie diejenige mit dem Isobutylphenol.

Phenisamylamin. Das rohe Amin destillirte in der Hauptsache von  $259-262^{\circ}$  und war bei  $266^{\circ}$  bis an etwas kohleartige Substanz alles übergegangen.

## Analyse des von 259—262° aufgefangenen Amins:

	Berechnet für $C_{11}H_{17}N$	Gefunden
Kohlenstoff	80.98	80.50 pCt.
Wasserstoff	10.43	10.16 »

Vermuthlich ist diese Verbindung identisch mit dem von Calm<sup>1)</sup> aus Chlorzink-Anilin und Gährungsamylalkohol dargestellten Amidoamylbenzol, dessen Siedetemperatur zu 256—258° angegeben wird.

Diphenisamylamin,  $(C_5H_{11} \cdot C_6H_4)_2NH = C_{22}H_{31}N$ . Bei ihrer Destillation siedete die rohe, dunkelbraune, dickölige Base von 301—325°. Sie ist durch zweimaliges Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf nahezu farblos erhalten worden und kochte nun in einer Wasserstoffatmosphäre bei 319—321°. — Analysenergebniss:

	Berechnet für $C_{22}H_{31}N$	Gefunden
Kohlenstoff	85.44	85.45 pCt.
Wasserstoff	10.03	10.32 »
Stickstoff	4.53	4.73 »

Das nach der Destillation kaum gefärbte ölige Amin dunkelt bald an der Luft. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön goldgelber Farbe, welche durch Salpetersäure oder Nitrite ins Lichtviolette, dann Dunkelblaue umschlägt.

Qualitativ gleiche Resultate, wie soeben mitgetheilt, wurden beim Erhitzen des Isamylphenols auch mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak erhalten. Mischungsverhältniss, Versuchstemperatur und Operationsdauer nicht geändert.

## Ausbeutenergebnisse:

Isamylphenol	$ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ $NH_4Br$			$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ $NH_4Cl$		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Phenisamylamin . . . . .	35	38	31	25	35	33.2
Diphenisamylamin . . . . .	21	20	25	17.4	19.1	18
Kohleartige Substanz . . . . .	1	0.5	0.8	3	2.8	4
Unverändertes Phenol . . . . .	36	37	35.7	40	32	39.3

## Derivate des Phenisamylamins.

Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Wurde mit Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base als gelber, scheinbar amorpher Niederschlag erhalten, welcher sich nur wenig in warmem Wasser, reichlich in warmem Weingeist löste und aus einer Mischung beider in schön goldgelben Nadeln krystallisirte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1644.

Bei 100—110° getrocknetes Platindoppelsalz:

Berechnet	Gefunden
für $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$	
Platin 26.41	26.33 pCt.

Benzoylphenisamylamin,  $(C_5H_{11}.C_6H_4)HNC_7H_5O$ . Chlorbenzoyl wirkt auf das Phenisamylamin ohne Weiteres lebhaft ein; zuletzt wurde noch erwärmt. Das krystallinische Product ist vom überschüssigen Säurechlorid mit Sodalösung befreit, dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt worden. Ich erhielt so weisse, perlmutterglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 148.5°.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{18}H_{21}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 80.89	80.76 pCt.
Wasserstoff 7.87	7.83 „

Calm fand den Schmelzpunkt des Benzoylderivats seines Amidoamylbenzols nur wenig scharf, bei 146—149°.

Derivate des Diphenisamylamins.

Platindoppelsalz,  $(C_{22}H_{30}NH.HCl)_2PtCl_4$ . Die in Aether gelöste secundäre Base ist mit Chlorwasserstoff behandelt, der Aether verjagt, das zurückgebliebene ölige Salz in Alkohol aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt worden. Beim Eindunsten der Lösung schied sich eine schwach krystallinische, dunkelgoldgelbe, auch in warmem Alkohol nur wenig lösliche Substanz aus, welche mit Alkohol, dann Wasser gewaschen und zuletzt bei 100—110° getrocknet wurde.

Berechnet	Gefunden
für $(C_{22}H_{30}NH.HCl)_2PtCl_4$	
Platin 18.92	18.41 18.76 pCt.

Acetyldiphenisamylamin,  $(C_5H_{11}.C_6H_4)_2NC_2H_3O$ . Wurde durch Erhitzen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid dargestellt, dann mit Wasser und Sodalösung behandelt. Die rückständige, grauweiße Masse krystallisirte aus heissem Benzol in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 81° schmelzen, sich in warmem Benzol und Chloroform und auch in kochendem, absolutem Alkohol leicht lösen.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{24}H_{33}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 82.05	81.89 pCt.
Wasserstoff 9.40	9.65 „

Thymol.

Das benutzte reine Thymol (Kochpunkt 230°) ist mit seinem dreifachen resp. gleichen Gewicht Bromzink-Ammoniak und Bromammonium 40 Stunden auf 350—360° erhitzt worden. Druck in den

Einschmelzröhren sehr gering. Sie umschlossen eine zweischichtige, unten hellere, aber von dunklem Oel durchsetzte, oben dunkle, jedoch mit lichern, krystallinischen Theilen vermischte Masse.

Aehnlicher Beschaffenheit war das bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak auf Thymol erhaltene Product. Verarbeitung nach früheren Angaben.

Thymylamin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2$ . Das rohe, ölige, nur wenig gefärbte Amin wurde durch zweimalige abgestufte Destillation farblos und vom constanten Siedepunkt  $230^{\circ}$  erhalten.

Offenbar musste die aus dem Thymol hervorgegangene Base mit dem Cymylamin identisch sein, welches O. Widman<sup>1)</sup> aus dem Cuminol als Ausgangsmaterial erhalten und ins Thymol übergeführt hat.

Dithymylamin,  $(C_{10}H_{13})_2NH$ . Die rohe, dunkle secundäre Base wurde wiederholt mit überhitztem Wasserdampf, dann für sich im Wasserstoffstrom destillirt, wobei die Hauptmenge von  $340-345^{\circ}$  überging.

Das so erhaltene Dithymylamin bildete ein nahezu farbloses und sehr angenehm aromatisch riechendes Oel, welches in einer Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrte. Concentrirte Schwefelsäure wirkte leicht lösend. Die gelbbraune, schwach rothstichige und etwas fluorescirende Lösung färbte sich mit Nitriten grünblau, mit Salpetersäure sofort dunkelblau.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{27}N$	Gefunden
Kohlenstoff	85.41	85.82 pCt.
Wasserstoff	9.61	9.33 >
Stickstoff	4.98	5.17 >

#### Ausbeutenergebnisse.

Thymol	$ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ $NH_4Br$			$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ $NH_4Cl$		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Thymylamin . . . . .	25	21.5	29	23	24	22.6
Dithymylamin . . . . .	24	30	28.5	20	25	20.5
Kohleartige Substanz . . .	1	0.5	0.9	2	1.9	2.3
Unverändertes Thymol . . .	45	40	89	48	46	44.3

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 166.

## Derivate des Thymylamins.

Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ . Vermischt man die Lösung der Base in Alkohol mit nicht zu viel Salzsäure und dann mit alkoholischen Platinchlorid, so bilden sich rasch gelbe Nadeln; sie sind aus warmem Alkohol umkrystallisirt worden. Kochendes Wasser schied aus den Krystallen Base ab.

Platingehalt des bei 100—110° getrockneten Doppelsalzes:

Berechnet	Gefunden	
für $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$		
Platin 27.48	27.41	27.42 pCt.

Acetylthymylamin,  $(C_{10}H_{13}.H)NC_2H_3O$ . Bereitet aus dem Thymylamin mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung krystallisirte aus Alkohol in seidenartig glänzenden, weissen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 112.5°. Nach Widman schmilzt sein Acetamidin bei 112°.

## Derivate des Dithymylamins.

Platindoppelsalz,  $(C_{20}H_{26}NH.HCl)_2PtCl_4$ . Zur ätherischen Lösung des secundären Amins wurden Salzsäure und alkoholisches Platinchlorid gesetzt. Die eindunstende Flüssigkeit schied ein dickes, gelblichbraunes Oel aus, welches, weil in kaltem Alkohol nicht löslich, vollständig damit abgewaschen und dann getrocknet wurde, schliesslich bei 100°.

Berechnet	Gefunden	
$C_{20}H_{26}NH.HCl)_2PtCl_4$		
Platin 20.01	19.88	pCt.

Acetyldithymylamin,  $(C_{10}H_{13})_2NC_2H_3O$ . Bildete sich glatt bei einstündigem Erhitzen der berechneten Menge Base und Essigsäureanhydrid auf circa 130°. Das gelblichweisse, feste Reactionproduct krystallisirte aus heissem Alkohol in weissen Blättchen vom bleibenden Schmelzpunkt 78°. Dieselben lösten sich leicht in warmem Benzol und Petroläther, spärlich in Alkohol.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{22}H_{29}NO$	Gefunden
Kohlenstoff	81.73	81.43 pCt.
Wasserstoff	8.98	9.15 >

## Carvacrol.

Behufs Ueberführung des Carvacrols (gleichmässig bei 236° siedendes Präparat) in Amine, mittelst Bromzink-Ammoniak und Bromammonium, wurde genau so wie mit dem isomeren Thymol verfahren.

Die untern dichtern Theile des Rohrinhalts waren licht gelbbraun, die obern, mehr körnigen Partien ziemlich dunkel gefärbt,

aber von viel schwachgelbem Oel durchsetzt. Auch viel Wasser entstand. Druck war so zu sagen null.

Dagegen trat bei den entsprechenden Versuchen mit Carvacrol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak ziemlich reichlich ein aromatisch riechendes, brennbares Gas auf. Dessgleichen entstand hier auch mehr kohleartige Substanz. Trennung der Amine wie bisher.

Carvacrylamin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2$ . Wurde noch roh als gelblich-braunes Oel erhalten. Dasselbe siedete bis an wenig Rückstand von  $240-245^\circ$  und bei wiederholter Destillation in der Hauptsache von  $241-242^\circ$ .

Das frisch destillierte primäre Amin bildet ein nicht gerade angenehmes riechendes, so gut wie farbloses, öliges Liquidum, welches sich aber beim Aufbewahren bald gelb und schliesslich braun färbt. Bei  $-16^\circ$  erstarrte es zu einer nicht deutlich krystallinischen Masse.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{10}H_{13}N$	Gefunden
Kohlenstoff	80.54	81.03 pCt.
Wasserstoff	10.06	10.02 »

Dicarvacrylamin,  $(C_{10}H_{13})_2NH$ . Die rohe, dunkle, ölige Base ist mit überhitztem Wasserdampf und dann im Vacuum destilliert worden. Sie siedete nun der Hauptmenge nach von  $344-348^\circ$ .

Das Dicarvacrylamin bildet ein nahezu farbloses, ungemein wohlriechendes Oel, erstarrt noch nicht bei  $-18^\circ$ , löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol. Seine goldgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch zugesetztes Nitrit oder Nitrat grünblau, dann blau gefärbt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{27}N$	Gefunden
Kohlenstoff	85.41	85.45 pCt.
Wasserstoff	9.61	9.68 »
Stickstoff	4.98	4.90 »

#### Ausbeutenergebnisse.

Carvacrol	$ZnBr_2 \cdot 2NH_3$ $NH_4Br$			$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ $NH_4Cl$		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Carvacrylamin . . . . .	30	35	36	28	27	25.6 pCt.
Dicarvacrylamin . . . . .	40	38	39	32.1	29.6	27.4 »
Kohleartige Substanz . . . . .	0.5	0.9	1	3	4.1	4.5 »
Unverändertes Phenol . . . . .	24.2	20	20.3	32	34.3	40.2 »

## Derivate des Carvacrylamins.

Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{13}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Versetzt man die salzsaure Lösung des Amins mit Platinchlorid, so bildet sich ein gelber, nadelig-krystallinischer Niederschlag, welcher aus warmem Alkohol in schönen, zu Büscheln gestellten Prismen krystallisierte. Diese Verbindung ist in heissem Wasser nur wenig, in heissem Alkohol oder Benzol leicht löslich.

Analysirt bei 100—110° getrocknetes Präparat.

Berechnet für		Gefunden
$(C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Platin	27.48	27.55 pCt.

Acetylcarvacrylam,  $(C_{10}H_{13} \cdot H)NC_2H_5O$ . Carvacrylam und Essigsäureanhydrid (gleichmolec. Mengen) reagiren sofort unter Braunfärbung; zur Sicherheit ist schliesslich erwärmt worden. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer weissen Masse.

Ich erhielt durch Krystallisation dieser aus warmem verdünntem Weingeist glänzende, weisse Tafeln. Schmelzpunkt constant 115°. Die Acetylverbindung löst sich nur spärlich in heissem Wasser, reichlicher in Aether und besonders in Benzol und leicht in warmem Alkohol.

Benzoylcarvacrylam,  $(C_{10}H_{13} \cdot H)NC_7H_5O$ . Benzoylchlorid entwickelt mit dem primären Amin sofort lebhaft Chlorwasserstoff. Beim schliesslichen Erwärmen wiederholte sich diese Reaction.

Die erhaltene krystallinische, nur schwach gelbliche Masse ist von überschüssigem Säurechlorid wie üblich befreit und dann in kochendem Benzol gelöst worden, aus dem sie in flachen, glänzenden Rhomben oder federartigen Bildungen anschoss. Constanter Schmelzpunkt der Krystalle 102°. Sie sind in Aether und Benzol reichlich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber nur wenig und in Wasser gar nicht löslich.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{17}H_{19}NO$		Gefunden
Kohlenstoff	80.63	80.58 pCt.
Wasserstoff	7.51	7.63 »

## Derivate des Dicarvacrylamins.

Salzsaures Salz,  $C_{20}H_{26}NH \cdot HCl$ . Leitet man in eine benzolische Lösung des secundären Amins Chlorwasserstoff, so bildet sich ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag, welcher mit etwas Benzol abgewaschen, im Exsiccator über Paraffin und für die Analyse zudem bei 100° getrocknet wurde.

Ber. für $C_{20}H_{27}N \cdot HCl$	Gefunden
Chlor 11.18	11.15 pCt.

Die Salzsäureverbindung ist wenig beständig. Sie zersetzt sich mit überschüssigem Wasser, unter Ausscheidung von Base. in ihre Bestandtheile.

Platindoppelsalz,  $(C_{20}H_{26}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Dasselbe wurde nach gleichem Verfahren wie das correspondirende Doppelsalz des Dithymylamins dargestellt. Doch ist es im Gegensatz zu diesem unverkennbar krystallinisch, zeigt übrigens goldgelbe Farbe und löst sich kaum in kaltem Weingeist.

Untersucht bei  $100^{\circ}$  getrocknetes Salz:

Berechnet für $(C_{20}H_{26}NH \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Platin 20.01	19.93 pCt.

Acetyldicarvacrylamin,  $(C_{10}H_{13})_2NC_2H_3O$ . Dargestellt wie die Acetylverbindung des Dithymylamins. Das Acetyldicarvacrylamin krystallisirt aus warmem Benzol in glänzenden weissen Schuppen. Schmelzpunkt  $78^{\circ}$ . Sie lösen sich nur spärlich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in den warmen Flüssigkeiten.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{22}H_{29}NO$	Gefunden
Kohlenstoff 81.73	81.38 pCt.
Wasserstoff 8.98	9.12 »

### Zusammenfassung.

Das Isobutylphenol, Isamylphenol, Thymol und Carvacrol gehen bei anhaltendem Erhitzen mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium oder mit den entsprechenden Chlorverbindungen auf  $320$  bis  $350^{\circ}$  in die correspondirenden primären und secundären Amine über. Nebenbei entsteht etwas kohleartige Substanz.

Am Erfreulichsten war die Ausbeute an Aminen beim Carvacrol; sie betrug hier bis über 70 pCt. vom Gewicht des Oxykörpers, während sie bei den drei andern Phenolen zwischen etwa 45 und 60 pCt schwankte.

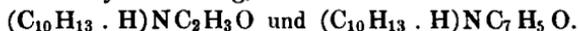
Die höheren Homologen des Benzolphenols wechselwirken also mit den Halogenzink-Ammoniak und Ammoniumhalogenüren noch in ähnlicher Weise wie dieser Oxykörper selbst und die Kresole, aber im Grossen und Ganzen scheinen sie doch weniger reactionsfähig zu sein.

Mit Bromzink-Ammoniak und Bromammonium wurden übrigens unverkennbar bessere Resultate erzielt, als mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Unter den dargestellten primären Aminen ist das Carvacrylamिन,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2$ , soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben worden.

Dasselbe bildete, frisch destillirt, ein beinahe farbloses Oel, welches in einer Kältemischung unschwer erstarrte und der Hauptmenge nach bei  $241 - 242^\circ$  siedete.

Seine Derivate scheinen durchweg gut zu krystallisiren. Bereitet wurden das Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$ , die Acetyl- und Benzoylverbindung,



Die secundären Basen, nämlich das Diphenisobutylamin,  $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_2NH$ , Diphenisamylamin,  $(C_5H_{11} \cdot C_6H_4)_2NH$ , sowie das Dithymyl- und Dicarvacrylamिन, je  $(C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3)_2NH$ , bilden insgesamt ölige Flüssigkeiten, welche oberhalb  $300^\circ$  siedend, soeben destillirt, beinahe farblos sind, aber sich beim Aufbewahren zunehmend färben. Sehr angenehm riechen die Dicarvacryl- und Dithymylbase.

Ich habe, behufs weiterer Charakterisirung der secundären Amine, ihre Platindoppelsalze und zudem die Acetyl- oder Benzoylderivate dargestellt. Bis an das ölige Chlorplatinat des Dithymylamins liessen sich alle diese Verbindungen krystallinisch erhalten.

Zum Schluss bleibe nicht unerwähnt, dass Versuche zur Darstellung der Pikrate des Diphenisamylamins und Dithymylamins schön krystallisirte Substanz geliefert haben, in deren Mutterlauge aber noch viel freie Base vorkam. Die Analyse der Krystalle stimmte wenigstens angenähert auf Pikrinsäure, aber sie besaßen durchaus andere Eigenschaften, so war der Säurecharakter verschwunden.

Ich beabsichtige, diese auffallenden Verhältnisse näher zu untersuchen und hoffe, darüber später berichten zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. H. Merz.

## 268. Th. Zincke: Untersuchungen über $\beta$ -Naphtochinon. II.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 28. April.)

Ueberführung von Dichlor- $\beta$ -naphtochinon in Indonaphtenderivate von Th. Zincke und C. Frölich.

Wie der Eine von uns in diesen Berichten (XIX, 2493) mitgetheilt hat, wird das Dichlor- $\beta$ -naphtochinon von Alkali glatt in eine Säure  $C_{10}H_6Cl_2O_3$  übergeführt, für welche wir als wahrscheinlichste Formel:

