

505. Heinrich Goldschmidt und Natalie Polonowska:
Ueber das Anisamin.

(Eingegangen am 29. August.)

Das Anisamin, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ wurde zuerst von Cannizzaro¹⁾ aus Anisylchlorid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Nach seinen Angaben erstarrt die anfangs flüssige Verbindung bei längerem Stehen zu kleinen Nadeln, die über 100° schmelzen. Er hat ferner das in weissen Nadeln krystallisirende chlorwasserstoffsäure Salz und das in goldgelben Blättern krystallisirende Platindoppelsalz beschrieben.

Die von dem Einen von uns gefundene Bildungsweise primärer Amine durch Reduction der Oxime erwies sich als sehr geeignet, grössere Mengen von Anisamin, wie wir sie zu einer eingehenderen Untersuchung bedurften, zu liefern. Das Ausgangsmaterial war Anisaldehyd, das wir nach den Angaben von Westenberger²⁾ mit freiem Hydroxylamin behandelten. Das Anisaldoxim bildet sich momentan beim Zusammengiessen des in Alkohol gelösten Aldehyds mit der Hydroxylaminlösung, wobei Erwärmung beobachtet wird. Das sich ausscheidende Oel wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des Aethers erstarrt es zu einer Masse langer, derber Prismen. Das Anisaldoxim zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 61°, während Westenberger 45° angiebt. Um uns zu überzeugen, dass das von uns erhaltene Präparat, trotz des höheren Schmelzpunktes wirklich Anisaldoxim, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOH}$ war, unterwarfen wir es der Analyse.

0.1798 g Substanz gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 712 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	9.30	9.33 pCt.

Die Reduction des Oxims wurde nach dem bei der Reduction des Benzaldoxims zu Benzylamin angegebenen Verfahren³⁾ vorgenommen. Sie geht sehr glatt und vollständig vor sich. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde vom Quecksilber abgegossen und mit Aether extrahirt, wodurch kleine Mengen von unangegriffenem Anisaldoxim entfernt wurden. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 240.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2993.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

Das klare Destillat, das stark basische Reaction zeigte, wurde mit Salzsäure versetzt und eingeeengt. Aus der Lösung schieden sich lange, durchsichtige Prismen aus. Diese erwiesen sich als:

Salzsaures Anisylamin, $C_8H_{11}NO, HCl$. Dieses besitzt den Schmelzpunkt 231° , es ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen festgestellt:

0.1704 g gaben 0.3484 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.

0.1024 g gaben 7.5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 718.5 mm Druck.

0.121 g brauchten 6.97 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung.

	Gefunden	Berechnet
C	55.76	55.33 pCt.
H	7.34	6.92 »
N	7.83	8.07 »
Cl	21.03	21.04 »

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}NO, HCl)_2 PtCl_4$, fällt aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid sofort in goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

0.1112 g gaben 0.0317 g Platin.

0.1006 g gaben 0.0295 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.51 28.44	28.45 pCt.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_{11}NO, HCl, HgCl_2 + H_2O$, fällt beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in silberglänzenden Blättchen aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, gereinigt. Das Krystallwasser ist sehr fest gebunden. Es entweicht erst beim Erhitzen auf 130° vollständig. Das Salz schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

0.1661 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.0832 g Schwefelquecksilber.

0.1520 g gaben 0.076 g Schwefelquecksilber.

0.2276 g verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0091 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Hg	43.18 43.12	43.26 pCt.
H ₂ O	4.0 —	3.89 »

Die freie Base, das Anisamin, wurde aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mittelst Natron in Freiheit gesetzt. Sie wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Aetzkali getrocknet und der Aether sodann vertrieben. Das zurückbleibende Oel destillirt völlig unzersetzt bei $234-235^\circ$ (Barometerstand 724 mm). So gereinigt stellt das Anisamin ein farbloses Oel von basischem Geruch vor, das in Wasser löslich ist. Aether entzieht der wässerigen Lösung fast nichts von der Base. Auf Zusatz von Alkalien scheidet es sich

aus der Lösung aus. Bei Abschluss der Luft bleibt das Anisamin flüssig. Sobald man es aber an der Luft stehen lässt, erstarrt es zu kleinen weissen Nadelchen, die bei 110° schmelzen. Diese sind eine Verbindung des Anisamins mit Kohlensäure, was schon daraus hervorgeht, dass sie sich in stärkeren Säuren unter Kohlensäureentwicklung lösen. Offenbar ist der feste Körper anisylcarbaminsaures Anisylamin. Cannizzaro's Angabe, dass die Base beim Stehen fest wird, bezieht sich demnach auf die Bildung dieser Verbindung.

Von Derivaten des Anisamins haben wir folgende dargestellt:

Acetylanisamin (Anisylacetamid),
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}.$

Das Anisamin reagirte mit Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Auf Wasserezusatz schied sich der Acetylkörper krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er Büschel farbloser Nadeln. Schmelzpunkt 96° .

0.1182 g lieferten 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 30° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.03	7.83 pCt.

Anisylharnstoff, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2.$

Salzsaures Anisamin wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumisocyanat in Wasser gelöst. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade schieden sich lange, dünne, durchsichtige Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 167° schmolzen.

0.1034 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.74	15.56 pCt.

Anisylthioharnstoff, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ wird beim Eindampfen der wässerigen Lösung äquivalenter Mengen des salzsauren Salzes und von Rhodan ammonium erhalten. Er wird dem Verdampfungsrückstand mit Aetheralkohol entzogen. Aus Alkohol krystallisirt er in sternförmig angeordneten, durchsichtigen Nadeln, die bei 95° schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

Dianisylthioharnstoff, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH})_2\text{CS}$. Wird Anisamin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, so entsteht unter Wärmeentwicklung ein festes Additionsproduct. Wird dieses mit Alkohol gekocht, solange Schwefelwasserstoff entweicht, und wird der Alkohol dann verdunstet, so hinterbleibt Dianisylthioharnstoff, farblose Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Schmp. $149-150^{\circ}$.

0.0839 g gaben 7.1 pCt. feuchten Stickstoff bei 24° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	9.0	8.86 pCt.

Nitrirung des Acetylanisamins.

Amsel und Hofmann¹⁾ erhielten durch Nitriren von Acetylbenzylamin das *p*-Nitrobenzylacetamid, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5O & (1) \\ NO_2 & (4). \end{cases}$

Da im Anisamin die Parastelle zu der amidhaltigen Seitenkette durch die Methoxygruppe besetzt ist, so war zu erwarten, dass bei der Nitrirung der Acetylverbindung die Substitution in der Ortho- oder in der Metastellung stattfindet. Wir haben den Verlauf der Nitrirung der Untersuchung unterworfen.

Acetylanisamin wurde in kleinen Portionen in stark gekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Lösung wurde in Eiswasser gegossen, wobei sich geringe Mengen gelblicher Flocken abschieden, von denen abfiltrirt wurde. Dann wurde mit Ammoniak übersättigt, worauf die Ausscheidung eines reichlichen gelben, krystallinischen Niederschlages begann. Dieser wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden schwach gelblich gefärbte, schöne Prismen vom Schmelzpunkt 137° gewonnen. In heissem Wasser, Aether und Benzol ist der Körper sehr schwer löslich. Der Analyse zufolge ist

er Nitroacetylanisamin, $C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ NO_2 \\ CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5O. \end{cases}$

0.1082 g gaben 12.8 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 722.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	12.50	12.50 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe aufzuklären, wurde das Nitroacetylanisamin der Oxydation unterworfen. 1 g des Körpers wurde mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumbichromat in 15 Theile Wasser und 5 g concentrirter Schwefelsäure gekocht. Dann wurde filtrirt und der erhaltene feste Körper mit Ammoniak behandelt. Ein Theil löste sich, während unangegriffener Nitrokörper zurückblieb.

Aus der ammoniakalischen Lösung fiel mit Salzsäure ein weisser Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt in feinen weissen Nadelchen, vom Schmp. 186°, erhalten wurde. Der Körper zeigte stark saure Eigenschaften und erwies sich als identisch mit der

Nitranissäure, $C_6H_4 \begin{cases} COOH & (1) \\ NO_2 & (3) \\ OCH_3 & (4). \end{cases}$

Die Zusammensetzung folgte aus der Analyse des Barytsalzes, das durch Füllen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum als weisser, flockiger Niederschlag erhalten wurde.

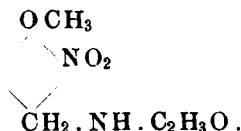
0.0532 g bei 180° getrocknete Substanz gab 0.0201 g Baryumcarbonat.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1284.

	Gefunden	Berechnet
Ba	26.26	25.89 pCt.

Die Identität ergab sich aus dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen. Wir bereiteten uns ferner den Methylester der von uns erhaltenen Säure. Dieser krystallisierte in weissen Nadeln vom Schmp. 108°. Für den Methylester der Nitranissäure wird von Cahours¹⁾ der Schmp. 100° angegeben. Um diesen Unterschied aufzuklären, stellten wir durch Nitrierung von Anissäure Nitranissäure dar und verwandelten diese in den Methylester. Derselbe glich im Aussehen dem zuerst gewonnenen vollständig und zeigte ebenfalls der Schmp. 108°. Es kann also an der Identität des Oxydationsproductes das Nitroacetylanisamins mit der Nitranissäure nicht gezweifelt werden.

Damit ist aber die Constitution des Nitroacetylanisamins völlig aufgeklärt. Diese wird durch die folgende Formel gegeben:



Es ist als *m*-Nitranisylacetamid zu bezeichnen.

Wie oben erwähnt, beobachteten wir beim Eingiessen des Nitrierungsgemisches in Wasser einen geringen, flockigen Niederschlag, dessen Menge zunahm, wenn die Nitrierung zu rasch ausgeführt wurde. Die Untersuchung desselben ergab, dass er *p*-Nitranisol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 (1) \\ \text{OCH}_3 (4) \end{smallmatrix}$ war. Der Körper krystallisierte aus Alkohol in breiten, gelben Prismen vom Schmp. 51°. Die Analyse stimmte auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$.

0.1329 g lieferten 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	8.96	9.15 pCt.

Die Verbindung wurde zum Zweck der vollständigen Identificierung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoffs wurde das Filtrat concentrirt und dann mit Natronlauge versetzt. Es fiel ein weisser krystallinischer Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildete. Er schmolz bei 52°, besass einen angenehmen Geruch und zeigte ausgesprochen basische Eigenschaften. Aus der salzsauren Lösung fällte Platinchlorid ein goldgelbes Doppelsalz aus.

Mit Chromsäuremischung erwärmt gab die Verbindung den charakteristischen Chinongeruch. Alle diese Eigenschaften sprechen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 56, 351.

für das Vorliegen von *p*-Anisidin, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ OCH_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$. Die Analyse stimmte ebenfalls auf eine solche Verbindung.

0.086 g gaben 9.25 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	11.31	11.38 pCt.

Somit wird nachgewiesen, dass als Nebenproduct der Nitrirung von Acetylanisamin *p*-Nitranisol entsteht. Das Auftreten dieses Körpers erinnert an die Entstehung von *p*-Nitrozimmtsäure bei der Nitrirung von Cumenylacrylsäure¹⁾.

Reduction des *m*-Nitranisylacetamids.

Versuche, aus dem Nitroacetylanisamin die Acetylgruppe zu eliminiren, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Hingegen zeigte es sich, dass bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Acetylgruppe entfernt wird und man zu dem *m*-Amidoanisamin gelangt, so wie Amsel und Hofmann (loc. cit.) bei der Reduction des Nitroacetylbenzylamins *p*-Amidobenzylamin erhielten.

Wenn nach Beendigung der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf den Nitrokörper das gelöste Zinn entfernt ist und die Lösung eingeeengt wird, so scheiden sich kleine, dünne, farblose Nadelchen, das salzsaure Salz, aus. Dieses ist sehr unbeständiger Natur und färbt sich rasch schwarz. Aus seiner concentrirten Lösung fällt Platinchlorid orangegelbe Blättchen aus, die rasch abfiltrirt und getrocknet werden müssen, da sie sich sonst zersetzen.

Es ist das Platindoppelsalz des salzsauren *m*-Amidoanisamins. Diesem kommt eine ähnliche Formel zu, wie dem Chloroplatinat des salzsauren Amidobenzylamins. Die Analyse stimmte auf die Formel $[C_6H_3(OCH_3)(NH_2HCl)CH_2 \cdot NH_2HCl]_2PtCl_4$.

0.0884 g gaben 0.0219 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.77	24.56 pCt.

Das freie *m*-Amidoanisamin ist ein Oel von basischem Geruch, das beim Stehen an der Luft Kohlensäure anzieht und fest wird. Es ist in Aether schwer löslich und mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig.

Diacetyl-*m*-Amidoanisamin, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O \\ NH \cdot C_2H_3O \\ OCH_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \\ (4) \end{smallmatrix}$

Wird die freie Base mit Essigsäureanhydrid vereinigt, so tritt eine heftige Reaction unter Wärmeentwicklung ein. Es scheiden sich weisse Nadeln aus, die erst aus heissem Wasser, dann aus Alkohol

¹⁾ Einhorn und Hess, diese Berichte XVII, 2016.

umkrystallisirt wurden. Sie besaßen den Schmelzpunkt 185°. In verdünnten Säuren löste sich der Körper auf, Alkalien fällten ihn wieder aus.

0.0658 g gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

0.0885 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
N	11.94	11.76	11.87 pCt.

Somit ist der bei 185° schmelzende Körper Diacetyl-*m*-Amido-anisamin.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

506. Heinrich Goldschmidt und August Gessner: Ueber das Cumylamin.

[Eingegangen am 3. August.]

Rossi¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Cumenylchlorid mit alkoholischem Ammoniak das Cumylamin $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ CH_2 \end{smallmatrix} . NH_2$ ⁽¹⁾/₍₄₎ gleichzeitig mit Dicumylamin und Tricumylamin. Später hat Czumpelik²⁾ diese Base aus Thiocuminamid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CS . NH_2$, durch Reduction mit Zink und Salzsäure dargestellt. Eine weitere Untersuchung der Base rührt von Raab³⁾ her, die eine Reihe von Derivaten derselben kennen lehrte. Raab ging vom Cumenylchlorid, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2Cl$, aus. Dieses verwandelte er in das Cumenylisocyanat, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NCO$. Durch Destillation desselben, sowie des Cumenylharnstoffs, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . NH . CONH_2$, mit Kali erhielt er das freie Cumylamin, das zur Darstellung weiterer Derivate diente. Ueber die Eigenschaften des Cumylamins findet sich in der Literatur die Angabe, dass es ein in Wasser fast unlösliches Oel ist, welches bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Wir haben das Cumylamin einer neuerlichen Untersuchung unterworfen. Es gelang uns leicht, dasselbe in grösseren Quantitäten darzustellen, indem wir das von Westenberger⁴⁾ beschriebene Cuminaldoxim, $C_3H_7 . C_6H_4 . CHNOH$, mit 2½ procentigem Natriumamalgam und Essigsäure reducirten. Die Reduction wurde in alkoholischer

¹⁾ Ann. Suppl. 1, 141.

²⁾ Diese Berichte II, 185.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1848; diese Berichte X, 52.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2994.