

197. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Derivate der Alphetoluylsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. Mai.)

Seit längerer Zeit bin ich mit der Untersuchung des Phenyläthylamins ($C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$) und des der Alphetoluylsäure entsprechenden Phenyläthylalkohols $C_6H_5-CH_2-CH_2.OH$ beschäftigt. Der Weg, auf welchem ich das Amin darstellen wollte, war einerseits der, direct Wasserstoff an das Benzylecyanid zu addiren, andererseits war Aussicht vorhanden, durch Reduction einer etwaigen Schwefelwasserstoffverbindung des Cyanids zu der Base zu gelangen. Die Bildung des Alkohols aus dem Amin vermitteltst salpetriger Säure war nicht sehr wahrscheinlich, auch das Chlorid oder Anhydrid der Alphetoluylsäure zu reduciren, erschien vorläufig nicht empfehlenswerth; leichter konnte dagegen eine Reduction ihres Amides zum Ziele führen.

Da das eben erschienene Aprilheft der Gazette Chimica S. 124 einige Notizen der Herren Colombo und Spica enthält, welche meine Resultate zum Theil nahe berühren, so sehe ich mich veranlasst, einen Theil derselben schon jetzt mitzutheilen, um mir das Recht zur weiteren Fortsetzung meiner Arbeit zu wahren.

Das Benzylecyanid, mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung behandelt, nimmt sehr langsam Wasserstoff auf. Die dabei erhaltene Base, das

Phenyläthylamin, $C_6H_5-CH_2-CH_2.NH_2$, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist, stellt kleine, weisse, in Wasser wenig, in Aether ungemein lösliche Blättchen von charakterischem Geruche dar. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt stark basische Eigenschaften und zieht Kohlensäure aus der Luft an; mit Salzsäure verbindet es sich unter Wärmeentwicklung.

Das salzsaure Phenyläthylamin, $C_6H_5-CH_2-CH_2.NH_2.HCl$, bildet schöne, weisse, lanzettförmige Kryställchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Platinchloridverbindung erscheint unter dem Mikroskope in gelben Blättchen; sie lässt sich aus heissem Wasser und heissem Alkohol umkrystallisiren und giebt Zahlen, welche zu der Formel $[C_6H_5-CH_2-CH_2.NH_2.HCl]_2PtCl_4$ stimmen (berechnet 30.13 pCt., gefunden 29.60 pCt. Pt.).

Es war zu erwarten, dass Schwefelwasserstoff ein Sulfamid nach Art des Thiobenzamids von Cahours liefern würde. In eine alkoholische Lösung des Benzylecyanids wurde unter Zusatz von etwas NH_3 Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach acht-tägigem Stehen scheiden sich beim Concentriren der Flüssigkeit grössere Mengen hellgelber, verfilzter Nadeln aus; ausser diesen wurden

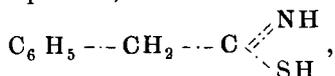
aus der Mutterlauge dicke, farblose Prismen gewonnen. Die Verbindungen erwiesen sich beide als schwefelhaltig.

Die erste derselben bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne, weisse, zofflange Nadeln; sie ist in kaltem Wasser und in Alkohol nicht sonderlich, in warmem Wasser sehr leicht löslich. Bei etwa 160° beginnt sie sich zu zersetzen, indem die Nadeln sich gelb bis braun färben; bei 197—198° schmilzt sie dann unter Aufkochen zu einer schwarzen Masse; auf dem Platinblech verbrennt sie dabei mit russender Flamme unter Hinterlassung eines Harzes.

Die wässrige Lösung fällt Metallsalze; durch KHO wird die Substanz zersetzt und es bildet sich Benzylecyanid und Schwefelkalium. Eine Schwefelbestimmung ergab 20.80 pCt. S.

Die zweite Verbindung krystallisirt in dicken, anscheinend triklinen Prismen. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur in Benzylecyanid und Schwefelwasserstoff. Die wässrige Lösung zersetzt Metallsalze schnell unter Abscheidung des Schwefelmetalls; beim Erhitzen mit Kali scheint kein Nitril gebildet zu werden.

Ueber die Constitution der beiden Verbindungen will ich mich noch nicht näher aussprechen; vielleicht kommt ersterer die Formel



letzterer die Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CS.NH}_2$ zu.

Zur Bildung des Phenaethylalkohols $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ OH}$ will ich schon einige Bemerkungen machen, die die Darstellung des Amids der Alphatoluylsäure betreffen.

Bei der Einwirkung von Wasser auf Benzylecyanid in der nur zur Amidbildung, nicht zur Verseifung theoretisch nöthigen Menge war es zweifelhaft, ob die Gruppe $\text{--- C} \equiv \text{N}$ in die Gruppe

$\text{--- C} \equiv \text{ON} \equiv \text{H}_2$ übergehen, oder ob das Cyanid zur Hälfte unverändert bleiben, zur Hälfte in alphatoluylsaures Ammoniak verwandelt werden würde. Der Versuch ergab, dass beim Erhitzen von gleichen Molekülen Benzylecyanid und Wasser auf 250° das Amid der Alphatoluylsäure (Phenylacetamid, $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CO.NH}_2$) gebildet wird; dasselbe ist bereits von Strecker¹⁾ und von Weddige²⁾ beschrieben worden; es bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 154—154½°. Ich habe dieses Amid auch durch Einwirkung von alkoholischem und von wässrigem Ammoniak auf den Aethyläther der Alphatoluylsäure erhalten; es bildet sich sehr langsam bei gewöhn-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 56.

²⁾ Städel, Jahresber. 1873, S. 324.

licher Temperatur, schnell jedoch beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 140—150°. Ausserdem entsteht hierbei in kleinerer Menge α -toluylsaures Ammoniak.

Colombo und Spica haben die zweite von mir beschriebene Schwefelverbindung, deren Krystallform und Schmelzpunkt sie angeben, ebenfalls aus Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff erhalten; die Bildung des ersten Körpers scheint ihnen entgangen zu sein, vermutlich weil sie das Reactionsprodukt mit Wasser gefällt haben. Sie haben die Verbindung dann mit Zink und Salzsäure reducirt und auf die Weise zwar nicht die freie Base, aber das salzsaure Salz und das Chloroplatinat des oben beschriebenen Phenaethylamins (*ammina alfatohuica*) dargestellt.

Die Eigenschaften derselben stimmen ganz mit den von mir oben angegebenen überein.

Ich bin mit der näheren Untersuchung dieser Körper beschäftigt und werde demnächst der Gesellschaft weitere Mittheilungen vorlegen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, den 12. Mai 1875

Correspondenzen.

198. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 3./15. April 1875.

Die HHrn. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten, dass sie aus m $C_6H_4Cl_2$ Chlornitroanilin $C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$ in gelben Nadeln erhalten haben. Letztere schmelzen bei 124°—125°, die Acetylverbindung schmilzt bei 115°. Durch Reduction geht dieses Chlornitroanilin in $C_6H_3Cl(NH_2)_2$ über, welches bei 72° schmilzt.

Bei der Reduction des Dichlornitrobenzols $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp. 33°) erhielt man das gewöhnliche Dichloranilin (Schmelzp. 63°) und die Acetylverbindung, die bei 142° schmilzt.

$C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$ (Schmelzp. 124—125°) giebt mit salpetriger Säure p $C_6H_4Cl(NO_2)$.

o Chloracetanilid (Schmelzp. 87—88°) giebt beim Nitriren $C_6H_3Cl(NO_2)(NH_2)$, das bei 117—118° schmilzt, seine Acetylverbindung schmilzt bei 153—154°. Durch salpetrige Säure wird es in p $C_6H_4Cl.NO_2$ übergeführt.

Dichlorphenol (Schmelzp. 42—43°, Siedep. 213—214°) giebt mit P Cl_3 gewöhnliches Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ (Schmelzp. 16°, Siedep. 213°). Es wurden dargestellt die Sulfosalze des Trichlorbenzols, ferner $C_6H_2Cl_3(NO_2)$ (Schmelzp. 58°) und $C_6H_2Cl_3NH_2$ (Schmelzp. 93—94°).