

Es sei noch erwähnt, dass Nitroso- β -naphtol ein äusserst empfindliches Reagens auf Eisenoxydul ist (vergl. die Eigenschaften des Ferro-nitroso- β -naphtols); z. B. giebt das Charlottenburger Leitungswasser, welches durchschnittlich 3 mg Eisen als Bicarbonat im Liter gelöst enthält, mit wässriger Nitrosonaphtollösung eine schön grüne Färbung.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, das Verhalten des Nitroso- β -naphtols gegen einige andere Metalle näher zu untersuchen.

Berlin, Technische Hochschule.

537. A. W. Hofmann: Nachträgliches über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I. No. DCXIV.]

[Sechste Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 20. August.)

Die Darstellung primärer aliphatischer Monamine nach dem von mir vor einigen Jahren angegebenen Verfahren — Behandlung der Säureamide mit Brom in alkalischer Lösung — ist in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach Gegenstand von Versuchen gewesen. Hr. Erich Lutz hat die gedachte Methode auf das Amid der Myristinsäure angewendet und zunächst das Amin der Tredecanreihe dargestellt, dieses aber durch alkalische Bromlösung nach einer noch jüngst erst beschriebenen Reaction²⁾ in das zugehörige Nitril übergeführt, welches, in Amid verwandelt, Amin, Nitril, Amid und Säure der Dodecanreihe geliefert hat. Hr. Paul Ehestädt hat die Untersuchung an der Stelle aufgenommen, an welcher Hr. Lutz den Versuch abbrach; indem er, von dem Amid der Laurinsäure ausgehend, durch das Amin, Nitril und Amid der Undecanreihe hindurch zu dem Amin der Decanreihe gelangte, um dieses schliesslich bis zur Nonoxylsäure abzubauen. Die genannten Beobachter werden demnächst über ihre Versuche Mittheilung machen.

¹⁾ Die früheren Mittheilungen anlangend, vergl. diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, XVII, 1406.

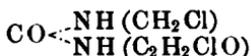
²⁾ Hofmann, diese Berichte XVIII, 1920.

Wenn ich an dieser Stelle nochmals auf diesen Gegenstand zurückkomme, so geschieht es, um einige Beobachtungen, welche entweder früher unerwähnt geblieben sind oder erst neuerdings gemacht wurden, nachzutragen.

Es war zu prüfen, welchen Verlauf die Reaction nehmen werde, wenn man statt der Amidoverbindung deren Substitutionsproducte dem Versuche unterwürfe. Das Chloracetamid schien der für solchen Zweck naturgemäss sich bietende Körper. Durfte man auf diesem Wege die Bildung eines gechlorten oder doch hydroxylierten Methylamins erhoffen, oder verwandelten sich diese Körper, denen man der Natur der Sache nach keine grosse Stabilität zutrauen konnte, schliesslich gar in die so lange gesuchte, noch immer vermisste Verbindung $\text{CH}_3\text{N} = \text{H}_2\text{C}::\text{NH}$, welche zwischen Blausäure und Methylamin in der Mitte liegt? Nichts von alledem.

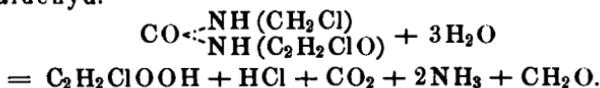
Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Chloracetamid.

Als man beide Substanzen in dem Verhältnisse zusammenbrachte, welches die Ueberführung des Acetamids in Methylamin erheischt (1 Mol. Amid, 1 Mol. Brom und 4 Mol. Alkali), wurde eine lebhaft entwickelte Stickstoff beobachtet, offenbar in Folge einer Spaltung des Amids in Säure und Ammoniak, welches, mit dem Brom zusammentreffend, sich zerlegte. Als man dagegen die für die Harnstoffbildung geeigneten Verhältnisse wählte, wurde in einigen Operationen ein schwerlöslicher, harnstoffartiger Körper vom Schmelzpunkte 180° gewonnen, welcher reichliche Mengen Chlor enthielt. Es gelang jedoch nicht, die Bedingungen festzustellen, unter denen diese Verbindung mit Sicherheit erzeugt werden kann. Auch lieferte die Analyse der Substanz keine einfachen Zahlen; dieselben liessen nur erkennen, dass man es mit einem gechlorten Methylacetylharnstoff



zu thun hatte, dem aber schon mehr oder weniger ein zweiter Harnstoff mit Hydroxylgruppen an Stelle des Chlors beigemischt war.

Unter dem Einflusse der Säuren oder Alkalien oder auch des Wassers, des letzteren unter Druck, spaltete sich dieser Harnstoff in Chloressigsäure (Glycolsäure), Salzsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Methylaldehyd.



Der Methylaldehyd gab sich sofort durch den Geruch zu erkennen. Es wurde Abstand davon genommen, den Aldehyd durch weitere Ver-

suche zu identificiren, da sich alsbald in einer zweiten, vollkommen analogen Reaction, welche sich leichter und schärfer verfolgen liess, Gelegenheit bot, denselben bestimmter zu charakterisiren.

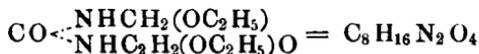
In unmittelbarem Zusammenhange mit der Chloressigsäure steht die Glycolsäure und die Aethoxacetsäure. Es war denkbar, dass sich die Amide dieser Säuren unter den Versuchsbedingungen, welche hier in Frage kommen, stabiler erweisen würden, als das Chloracetamid. Ich habe nur einige Versuche mit der Aethoxacetsäure angestellt.

Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Aethoxacetamid.

Das Amid der Aethoxacetsäure wurde genau nach der Vorschrift von Heintz¹⁾ dargestellt und mit allen von diesem sorgfältigen Beobachter angegebenen Eigenschaften erhalten.

Bei der Einwirkung von alkalischer Bromlösung in dem für die Aminbildung erforderlichen Verhältnisse bildete sich ebensowenig ein äthoxylirtes Methylamin, als man in dem analogen Versuche mit Chloracetamid eine chlorirte oder hydroxylirte Base gewonnen hatte. Dagegen ist es gelungen, einen äthoxylirten, gemischten Harnstoff zu erzeugen.

Lässt man die alkalische Bromlösung auf das Aethoxacetamid in dem Verhältniss wirken, welches die Harnstoffbildung bedingt (also 2 Mol. Amid, 1 Mol. Brom und 2 Mol. Alkali), indem man Sorge trägt, in der Kälte und mit möglichst verdünnter Alkalilösung zu arbeiten, so bildet sich ziemlich leicht der gemischte Harnstoff, welcher im Hinblick auf die Erfahrungen mit dem Acetamid in Aussicht stand. Derselbe stellt schöne farblose Nadeln dar, welche sich sehr gut aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 80°. Der Formel

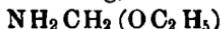


entsprechen folgende Werthe:

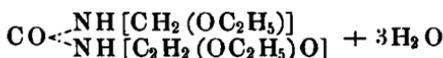
	Theorie		Versuch	
C ₈	96	47.05	46.86	—
H ₁₆	16	7.85	7.85	—
N ₂	28	13.73	—	13.36
O ₄	64	31.37	—	—
	204	100.00.		

¹⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 39.

Nach den bei Untersuchung des Chloracetamids gesammelten Erfahrungen durfte man der Hoffnung, ein Amin von der Formel



zu gewinnen, nicht mehr Raum geben. In der That spaltet sich der gemischte Harnstoff bei Einwirkung von Säuren und Alkalien, wie auch (unter Druck) von Wasser in Aethoxacetsäure, Alkohol, Kohlensäure, Ammoniak und Methylaldehyd:



Da dieser Versuch in grösserem Maassstabe ausgeführt wurde, so konnte der sich reichlich entwickelnde Methylaldehyd mit Leichtigkeit in die polymere Schwefelverbindung $(\text{CH}_2\text{S})_3$ vom Schmelzpunkt 216° verwandelt werden, die ich vor Jahren untersucht habe ¹⁾.

Noch schien, um diese Arbeit zu vollenden, eine Prüfung angezeigt, ob die Reaction, welche sich in der aliphatischen Reihe so umfassend verwerthbar erwiesen hatte, auch für die aromatische Reihe Gültigkeit habe. Allerdings musste man darauf gefasst sein, dass sich bei der Einwirkung von Brom und Alkali auf aromatische Amide neben reinen Aminen auch Anine mit bromirter Phenylgruppe bilden würden.

Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Benzamid.

Die Verbindung, mit welcher in erster Linie Versuche angestellt wurden, war begreiflich das Benzamid, welches sich unter diesen Bedingungen in Anilin verwandeln musste. Diese Erwartung ist denn auch alsbald in Erfüllung gegangen, aber neben dem Anilin erschienen auch die Bromsubstitute, auf deren Bildung man vorbereitet war. Bei dem Versuche war 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Amid in Wechselwirkung getreten, Verhältnisse, welche sich bei der Ueberführung des Acetamids in Methylamin als die günstigsten bewährt hatten. In dieser Reaction ging aber das substituierend in die Phenylgruppe eintretende Brom für die Aminbildung verloren, und es konnte daher nicht befremden, dass sich die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt zeigte. Es hätte kein Interesse gehabt, bessere Reactionsbedingungen zu ermitteln, da es Niemand einfallen wird, auf diese Weise Anilin darzustellen.

Von grösserem Belang schien es, die Reaction für die Gewinnung des Benzylamins und seiner Homologen zu verwerthen, deren Darstellung noch immer einige Schwierigkeiten bietet. Wer jemals Benzyl-

¹⁾ Hofmann, Monatsberichte d. Berliner Akademie 1867, 667, und diese Berichte III, 585.

amin bereitet hat, sei es durch Reduction des Benzonitrils, sei es durch Behandlung von Benzylchlorid mit Ammoniak, sei es durch Einwirkung von Alkali auf Benzylcyanat oder Cyanurat, dürfte zweifelhaft geblieben sein, ob er sich mehr über die Umständlichkeit der Verfahren oder die geringe Ausbeute zu beklagen habe. Neuerdings hat Tiemann¹⁾ ein elegantes Verfahren für die Darstellung der Phenylamidoessigsäure angegeben, welche sich bei der Destillation glatt in Benzylamin und Kohlensäure spaltet. Allein Addition von Blausäure zum Bittermandelöl, Substitution der Amid- für die Hydroxylgruppe und schliesslich Umbildung des Cyans zur Carboxylgruppe sind immer zeitraubende und verlustbedingende Operationen.

Die Darstellung des Phenylessigsäureamids andererseits ist eine leichte und schnelle. Man braucht nur das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cyankalium erhaltene Nitril in Schwefelsäure zu lösen und wieder mit Wasser zu fällen.

Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf das Amid der Phenylessigsäure.

Uebergiesst man das so gewonnene Amid (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und setzt alsdann unter Umschütteln eine 5 procentige Lösung von Alkali (4 Mol.) hinzu, so entwickeln sich beim Einleiten von Wasserdampf aus dieser Lösung reichliche Mengen von Benzylamin, welche sich theilweise in dem mit übergehenden Wasser lösen. Das Destillat riecht auffallend nach Isonitril. Auch in diesem Falle wird die Phenylgruppe von dem Brom angegriffen. Verdampft man das mit Salzsäure übersättigte Destillat, so erkennt man alsbald das Vorhandensein zweier Salze, von denen das löslichere dem Benzylamin, das schwerlöslichere einem gebromten Benzylamin angehört. Letzteres wurde durch Umwandlung in das Platinsalz identificirt. Der Formel



entsprechen 24.90 pCt. Platin; die Platinbestimmung ergab 25.09 pCt. Das Platinsalz des Benzylamins enthält 31.21 pCt. Platin.

Das Vorhandensein einer bromirten Base ergab sich auch sofort, als man das Salzgemenge mit Alkali behandelte und die in Freiheit gesetzte Base nach dem Trocknen der Destillation unterwarf. Bei weitem die grössere Menge siedete bei 182—183°. Zuletzt stieg die Siedetemperatur weit über 200°.

Wiederholte Versuche unter veränderten Bedingungen zeigten, dass sich die Bromirung des Benzolkerns nicht vollständig vermeiden liess,

¹⁾ Tiemann, diese Berichte XIV, 1968.

und es fragte sich nur, ob das Brombenzylamin mit Leichtigkeit beseitigt werden könne.

Obwohl die Siedepunkte des Benzylamins und des Brombenzylamins weit auseinander liegen, so durfte man doch nicht hoffen, dass sich beide Substanzen durch Destillation von einander würden trennen lassen. Man versuchte daher das Brom durch nascenten Wasserstoff zu eliminiren. Zink in saurer Lösung wirkte nur schwierig ein, dagegen erfolgte die Entbromung leicht, als die Lösung der beiden Basen einige Stunden mit Natriumamalgam in Berührung gelassen wurde. Man erhielt auf diese Weise ein bis zum letzten Tropfen constant bei 182—183° siedendes Benzylamin. Es verdient indessen bemerkt zu werden, dass die letzten Spuren Brom nur langsam entfernt werden. Das constant bei der angegebenen Temperatur siedende Benzylamin zeigte bei der Prüfung auf Brom mit Kupferoxyd immer noch eine allerdings sehr geringe und fast augenblicklich verschwindende Grünfärbung der Flamme. Es schien von Interesse, festzustellen, ob noch wägbare Mengen von Brom in der Base vorhanden seien, und es wurde zu dem Ende ein Versuch mit 0.3 g nach Carius ausgeführt; die salpetersaure Lösung opalisirte noch eben; eine wägbare Menge von Brom war nicht mehr vorhanden. Die Ausbeute an Benzylamin ist eine ganz erhebliche. 20 g Amid lieferten im Durchschnitt zweier Versuche 9.5 g Benzylamin = 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Versuche, auch den gemischten Harnstoff zu gewinnen, welcher sich in der aliphatischen Reihe so leicht bildet, haben zu keinem befriedigenden Ergebnisse geführt. Es wird fast die ganze Menge des Amids zurückgebildet. Der Grund ist wohl dieser, dass die im Verhältnisse zum Amid geringe Menge Brom nicht ausreicht, das Amid zu lösen, welches auf diese Weise der Reaction entgeht.

Von den Homologen des Benzylamins ist noch das nächst höhere, nämlich das Phenäthylamin, die Base $[C_2H_4(C_6H_5)]NH_2$ bekannt. Sie ist von Bernthsen¹⁾ und Spica²⁾ nach dem Mendius'schen Verfahren, durch Behandlung von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure, von Fileti und Piccini³⁾ auf gleichem Wege aus dem Amygdalin erhalten worden. Bei dieser Darstellung stösst man auf dieselben Schwierigkeiten, welche die Reduction des Benzonitrils bietet. Die Ausbeute wird aber, wie Spica⁴⁾ gezeigt hat, noch weiter durch den Umstand verringert, dass sich unter Ammoniakabspaltung neben der primären gleichzeitig auch die secundäre und tertiäre Base bildet. Es erschien daher wünschenswerth, die Darstellung dieser Base durch

1) Bernthsen, Lieb. Ann. CLXXXIV, 301.

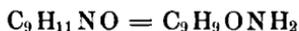
2) Spica, Gazz. chim. Ital. IX, 555.

3) Fileti und Piccini, diese Berichte XII, 1700.

4) Spica a. a. O.

*Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf das Amid
der Phenylpropionsäure*

zu versuchen. Ueber dieses Amid habe ich in der Literatur keine Angaben gefunden. Es bildet sich leicht, wenn man, nach dem von mir für die Darstellung der Säureamide angegebenen Verfahren¹⁾, trocknes phenylpropionsaures (hydrozimmtsaures) Ammoniak im Einschlussrohr 5 Stunden lang auf 230° erhitzt und das Reactionproduct mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält etwa 64 pCt. der theoretischen Ausbeute; das ohne Verlust zurückgewonnene Ammoniaksalz ist nach dem Eindampfen alsbald wieder für eine neue Operation zur Verfügung. Das Amid stellt kleine, dünne Nadeln dar, welche constant bei 105° schmelzen. Die Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen. Der Formel



entsprechen 9.39 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 9.48 pCt.

Uebergiesst man das Amid der Phenylpropionsäure (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und Alkali (4 Mol.) und leitet Wasserdampf durch die Mischung, so beobachtet man dieselben Erscheinungen, welche bei der analogen Behandlung des Phenylessigsäureamids auftreten. Auch in diesem Fall erkennt man beim Eindampfen des mit Salzsäure übersättigten Destillats alsbald die Gegenwart einer kleinen Menge schwerlöslicheren Salzes. Von dem löslicheren Salze getrennt, stellt es nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser perlmutterglänzende Blättchen dar, welche bei der Analyse 15.13 und 15.14 pCt. Chlor gaben. Die Formel



verlangt 15.01 pCt. Chlor. Die aus dem Salze mit Alkali ausgeschiedene Base siedete bei 252—254°.

Um das reine Phenäthylamin zu gewinnen, wurde das Gemenge der bromfreien und bromhaltigen Base einige Stunden lang mit Natriumamalgam behandelt. Man erhielt auf diese Weise ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Oel von stark alkalischer Reaction. Die Reinheit der Substanz wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Der Formel



entsprechen 29.86 pCt. Platin; gefunden wurden 29.79. Die auf die angegebene Weise gewonnene Base siedete constant bei 197—198° unter einen Druck von 753.7 mm. Spica fand den Siedepunkt des von ihm aus Benzylcyanid dargestellten bei 193°, unter einem Druck von 757.8 mm.

¹⁾ Hofmann, Diese Berichte XV, 977.

Die Ausbeute an Phenäthylamin nach diesem Verfahren beträgt etwa 30 pCt.; man muss es sich aber nicht verdriessen lassen, ziemlich lange Wasserdampf durch die Mischung zu leiten, da die hochsiedende Base nur langsam übergeht. In dem Ballon, aus welchem das Phenäthylamin durch Wasserdampf ausgetrieben worden ist, bleiben reichliche Mengen eines krystallinischen, neutralen Körpers und einer krystallinischen Säure zurück, welche beide Brom enthalten, bis jetzt aber noch nicht untersucht worden sind. Gleiche Erscheinungen werden bei der Darstellung des Benzylamins beobachtet.

Ganz ähnliche Ergebnisse wie die Amide der Phenylelessigsäure und Phenylpropionsäure hat auch der Methyläther des Salicylsäureamids geliefert. Wie zu erwarten stand, bildet sich in diesem Falle Anisidin, allein gleichfalls stark mit Bromderivaten gemischt. Ich habe diesen Versuch nicht weiter verfolgt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die Darstellung der einfacheren aliphatischen Monamine aus den Amidn während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium des Oefteren ausgeführt worden ist. Ich habe der eingehenden Mittheilung¹⁾ über die Bereitung des Methylamins, welche ich veröffentlicht habe, nichts Wesentliches hinzuzufügen. Man kann indessen den Process erheblich vereinfachen und kürzen, wenn man die Base mit Wasserdampf übertreibt. Auch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass das salzsaure Methylamin weniger löslich ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dass es sich daher empfiehlt, um die volle Ausbeute zu erhalten, das Gemenge von Salmiak mit salzsaurem Methylamin zum wenigsten zweimal mit absolutem Alkohol auszuziehen.

538. Hugo Erdmann: Nitrirung der Phenylparaconsäure.

(Eingegangen am 14. October.)

Nachdem die Bildung von α -Naphthol aus Phenylparaconsäure beobachtet worden war, lag es ausserordentlich nahe, von substituirten Phenylparaconsäuren auszugehen, um synthetisch zu substituirten Naphtholen von genau bekannter Constitution zu gelangen. Ich stellte daher vor nunmehr zwei Jahren in dieser Absicht durch Nitrirung von Phenylparaconsäure Nitrophenylparaconsäure dar; doch da die Synthese eines Nitronaphthols auf diesem Wege nicht gelang, hielt ich weder den Gedanken noch das Resultat für werth, den Gegenstand

¹⁾ Hofmann, Diese Berichte XV, 766.