

Aus den mit * bezeichneten beiden Grundwerthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.7150 : 1 : 3.2597.$$

Die Ebene der optischen Axen liegt dem Makropinakoid (100) parallel. Ob die mit der Axe c zusammenfallende Mittellinie die erste ist, war nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da infolge der sehr vollkommenen Spaltbarkeit keine Platte normal zur anderen Mittellinie hergestellt werden konnte. In einer Spaltplatte parallel (001) wurde der scheinbare Axenwinkel in Mandelöl bestimmt und ergab für

Lithiumlicht	96° 10 $\frac{1}{2}$ '
Natriumlicht	95° 40'
Thalliumlicht	95° 7'.

Chem. Laboratorium an der Königl. Hochschule Belgrad.

380. Alfred Neubert: Zur Kenntniss einiger Derivate des Phenäthylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXXXXV.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Vor einigen Jahren fand A. W. Hofmann¹⁾ ein Verfahren zur Darstellung primärer aliphatischer Monamine, welches auf der Reaction zwischen Brom und Säureamiden in alkalischer Lösung beruht. Diese Reaction vollzieht sich, wie spätere Untersuchungen²⁾ desselben Verfassers zeigen, auch in der aromatischen Reihe und eignet sich namentlich zur Bereitung phenylirter Amine der Fettreihe, z. B. des Benzylamins und Phenäthylamins aus den Amidn der Phenyl-essigsäure resp. -propionsäure.

Ich habe nach dem angegebenen Verfahren das Phenäthylamin, welches bisher schwer zugänglich war, in grösserer Menge dargestellt und einige Derivate desselben untersucht, die ich nachstehend beschreibe.

Monophenäthylthioharnstoff, NH₂.CS.NH.C₈H₉.

Die wässrige, neutrale Lösung von salzsaurem Phenäthylamin wurde mit der berechneten Menge Rhodankalium versetzt, zunächst auf

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, XVII, 1406.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2734.

100°, dann auf dem Sandbade so lange erwärmt, bis eine Probe, mit Wasser versetzt, eine ölige, zähe Abscheidung ergab. Wäscht man das braune Reactionsproduct mit Wasser und nimmt das Unlösliche mit heissem, verdünntem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung Monophenäthylthioharnstoff in weissen, rhombischen Blättchen aus, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich bei 123° verflüssigen; sie schmelzen auch unter kochendem Wasser. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

Ber. für C ₉ H ₁₂ N ₂ S		Gefunden	
		I.	II.
C	60.00	59.85	— pCt.
H	6.66	6.98	— „
S	17.77	—	17.58 „

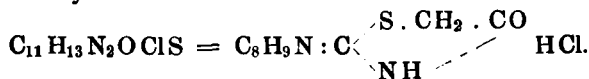
Der vorliegende Harnstoff kann durch Einwirkung von Monochloressigsäure in den

Monophenäthylglykolythioharnstoff (Monophenäthylsulfhydantoin)

übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des Monophenäthylthioharnstoffs in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 1 Molekül Monochloressigsäure in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr auf dem Wasserbade ca. 20 Minuten gelinde erhitzt, dann erkalten und der Alkohol im Vacuum verdunsten gelassen. Es schieden sich prachtvolle, gelbe Krystalle ab, die durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem, absolutem Alkohol farblos werden; bei 165° nehmen sie gelbe, bei ca. 178° braune Farbe an, sintern bei 184° und schmelzen bei 188° zu einer hellrothen Flüssigkeit.

Die Krystalle stellen, wie die Analysen zeigen, das salzsaure Salz des Monophenäthylglykolythioharnstoffs dar; dasselbe ist sehr leicht in heissem Alkohol und Wasser, wenig in kaltem, absolutem Alkohol und nicht in Aether löslich.

Die Analysen führten zur Formel



Ber. für C ₁₁ H ₁₃ N ₂ OClS		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51.46	51.27	—	— pCt.
H	5.06	5.36	—	— „
S	12.47	—	12.33	— „
Cl	13.84	—	—	13.58 „

Die wässrige Lösung des Salzes schied auf Zusatz von Kalilauge den Harnstoff ab als weisses, fadenförmiges Gebilde. Von einer

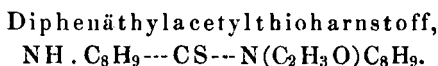
Analyse desselben musste aus Mangel an Material Abstand genommen werden.

Diphenäthylthioharnstoff, $\text{NH} \cdot \text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_8\text{H}_9$, entsteht, wenn man Phenäthylamin in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff so lange am Rückflusskühler kocht, als noch Schwefelwasserstoff entweicht; schon während des Erwärmens scheiden sich Krystalle aus. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein grünliches, wasserunlösliches Liquidum zurück, das allmählich erstarrt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weisse, bei 84° schmelzende Blättchen liefert. In heissen Alkalien und concentrirter Salzsäure schmilzt der Körper, ohne sich zu lösen; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch	
C	71.83	71.43	—
H	7.04	7.13	—
S	11.26	—	11.01

Kocht man Diphenäthylthioharnstoff mit ca. 10 Theilen Essigsäureanhydrid, so bildet sich

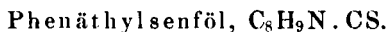


Die Mischung wird 10 Minuten gelinde, sodann 30 Minuten stärker in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr erhitzt. Nach Erkalten der heissen Lösung schiessen braune Prismen an, die durch Umkrystallisiren aus starker und durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure farblos werden, sich sehr leicht in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser lösen und bei 73° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	69.93	69.80	—
H	6.74	6.97	—
S	9.81	—	9.43

Versuche, durch Entschwefeln des Diphenäthylthioharnstoffs mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak zu einem Guanidin zu gelangen, missglückten; es wurden immer nur harzige Massen erhalten.



Phenäthylamin verbindet sich, ähnlich dem Benzylamin, unter lebhafter Erwärmung mit Schwefelkohlenstoff und liefert eine weisslich gelbe Krystallmasse von phenäthylsulfocarbaminsäurem Phenäthyl-

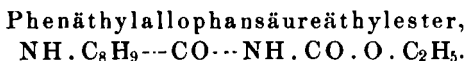
amin $C_8H_9NH \cdot CS \cdot SNH_3C_8H_9$; dieses Salz ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei $128-130^\circ$ und scheidet auf Zusatz von Salzsäure die freie Aminsäure in Oeltropfen aus.

Das aus 5 g Amin erhaltene pbenäthylsulfocarbaminsäure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2.5 g Quecksilberchlorid versetzt, Wasserdampf durch die Mischung geleitet und das Destillat mit Aether ausgezogen; beim Verdunsten des letzteren blieb Phenäthylsenföl als dickflüssiges, hellgelbes Oel zurück, das den charakteristischen Geruch der Senföle zeigte.

Angesichts der geringen Ausbeute — aus 5 g Base nur 0.4 g Senföl — musste von einer eingehenden Untersuchung des Senföles Abstand genommen werden.

Die Elementaranalyse ergab:

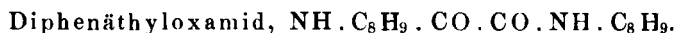
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	66.25	65.88	—
H	5.52	5.75	—
S	19.63	—	19.30



Monophenäthylharnstoff, den ich nach Spica¹⁾ aus dem salzsauren Salz der Base und Kaliumcyanat darstellte, wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthyläther vermischt, am aufsteigenden Kühlrohr auf dem Wasserbade ca. 30 Minuten erhitzt und darnach mit kaltem Wasser versetzt; es scheiden sich rehfarbne Krystalle aus, welche aus heissem Wasser in verzweigten, farblosen, bei 106° schmelzenden Nadeln erhalten werden und Phenäthylallophansäureäthylester darstellen; selbiger ist leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Aether und kaltem absoluten Alkohol löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	C	144	61.01	60.86
H	16	6.77	7.007	—
N	28	11.86	—	12.08



Versetzt man Phenäthylamin tropfenweise mit dem Aethylester der Oxalsäure, so erstarrt die Masse zu einem weissen Krystallbrei, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, prachtvoll weisse Krystalle liefert.

¹⁾ Jahresber. 1879, 440.

Die neue Verbindung schmilzt constant bei 180°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser.

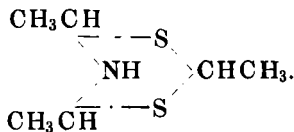
Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C	72.97	72.66	—
H	6.75	6.99	—
N	9.45	—	9.59

381. W. Marckwald: Ueber Zersetzungsproducte des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins.

[Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCXXXXVI.]
(Eingegangen am 2. Juli.)

Liebig und Wöhler¹⁾ haben zuerst das Thialdin, C₆H₁₃NS₂, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aldehyd-ammoniak dargestellt; demselben kommt nach den Untersuchungen Guareschi's²⁾ sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel zu:



Löst man diese Base in der äquivalenten Menge etwa dreiprocentiger Salzsäure unter Erwärmen auf und versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss einer concentrirten Rhodankaliumlösung, so krystallisirt beim Erkalten rhodanwasserstoffsäures Thialdin in prächtigen, langen Nadeln nahezu vollständig aus. Die Schwefelbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
S	43.21	43.20 pCt.

Das Salz ist fast gar nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 132° unter Zersetzung. Die Verbindung giebt sowohl mit Eisenchlorid die Rhodan-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, 1.

²⁾ Diese Berichte XI, 1384, 1692.