

sondere Fall einer allgemeineren Reaction. Ich habe mich bereits überzeugt, dass das Phenyllactosazon¹⁾ bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak eine Verbindung liefert, welche ganz ähnliche Reactionen wie die Glucosamine zeigt, und man darf also hoffen, auf diesem Wege eine grössere Zahl von Ammoniakderivaten der Zuckerarten zu gewinnen. Für die Physiologen wird die Kenntniss solcher Verbindungen nicht ohne Interesse sein, denn sie bilden vielleicht die Zwischenproducte bei den noch so räthselhaften Vorgängen, durch welche im pflanzlichen Organismus aus den Kohlehydraten die Proteinstoffe entstehen. Versuche, derartige Basen aus den Zuckerarten durch directe Einwirkung von Ammoniak zu bereiten, habe ich bereits unternommen und dabei die Beobachtung gemacht, dass die Lävulose viel leichter als die Dextrose von Ammoniak oder essigsaurem Ammoniak verändert wird.

Die Bildung von Aminbasen aus den Verbindungen des Phenylhydrazins ist nicht auf die Zuckergruppe beschränkt. Wie Hr. J. Tafel in der folgenden Abhandlung zeigen wird, gelingt dieselbe bei den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone ebenso leicht, und man wird deshalb in Zukunft das Phenylhydrazin nicht allein für die Erkennung jener Körper, sondern auch für ihre Umwandlung in Amine benutzen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Wilh. Wislicenus unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

402. Julius Tafel: Eine neue Darstellungsweise der primären Aminbasen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die primären Amine der Fettreihe wurden zuerst von Würtz aus den Isocyan säureestern oder Isocyanursäureestern durch Kochen mit Aetzkali erhalten. Später hat sie A. W. Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide gewonnen. Die Schwierigkeit der Bereitung reiner Isocyan säureester einerseits und andererseits der Umstand, dass bei der Hofmann'schen Methode neben primären auch secundäre, tertiäre und quarternäre Basen entstehen, treten der allge-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 583.

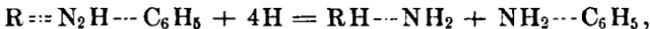
meinen Anwendung dieser Reactionen als Darstellungsmethode der Aminbasen hindernd in den Weg.

Auch die von Mendius beschriebene Reduction der Säurenitrile ergibt nicht die gewünschten, glatten Resultate. Andere Bildungsweisen der Amine sind nur in einzelnen Fällen beobachtet und als Darstellungsweise verwerthet worden.

Erst vor einigen Jahren hat A. W. Hofmann ein Verfahren beschrieben¹⁾, das sich auf die Einwirkung von Brom und Alkali auf Säureamide stützt, und welches mit experimenteller Einfachheit den Vorzug verbindet, dass nur primäre Amine erhalten werden. Indessen liefert diese Methode bei den kohlenstoffreicheren Amiden nur geringe Ausbeuten.

Um so interessanter erschien der Versuch, auf einem anderen, nicht minder einfachen Wege zu den Aminen zu gelangen, welcher ebenfalls reine primäre Base zu liefern versprach. Das Phenylhydrazin verbindet sich mit den Aldehyden und Ketonen in bekannt leichter Weise unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Körpern, welche in quantitativer Ausbeute rein erhalten werden können.

In diesen Substanzen musste voraussichtlich die Hydrazingruppe durch geeignete Behandlung mit reducirenden Agentien gespalten werden können in zwei Amidogruppen:



so dass neben Anilin das dem Aldehyd oder Keton entsprechende Amin zu erwarten war.

Bei einigen derartigen Phenylhydrazinderivaten ist diese Reduction schon früher gelungen. Emil Fischer und Friedrich Jourdan²⁾ haben bei der Reduction der Phenylhydrazinbrenztraubensäure das Auftreten von Anilin beobachtet; Alfred Elbers³⁾ erhielt bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure einerseits Phenylhydrazidophenyl-essigsäure und andererseits neben Anilin Phenylamidoessigsäure. Endlich ist es Emil Fischer in neuester Zeit gelungen aus dem Glucosazon durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung ein Isomeres des Glucosamins zu gewinnen.

Es blieben demgemäss nur die Bedingungen zu suchen, unter welchen diese Reaction einer allgemeinen Anwendung auf ähnlich constituirte Verbindungen fähig ist. Ich fand dieselben in der Einwirkung von Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung der Phenylhydrazinderivate.

¹⁾ Diese Berichte XV, 762.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2244.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 343.

Bisher ist die Reaction auf Aethylaldehyd, Oenanthol, Benzaldehyd und Zimmtaldehyd, ferner auf Aceton, Methylpropylketon und Acetophenon ausgedehnt worden, und in jedem Falle erhielt ich die entsprechende Aminbase. So wurden aus dem Acetonphenylhydrazin 70 pCt. der Theorie an reinem Isopropylamin gewonnen. Bei den übrigen sind die Ausbeuten geringer, zum Theil noch nicht befriedigend. Ich gebe mich jedoch der Hoffnung hin, dass es gelingen wird, durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen dieselben erheblich zu steigern.

Aus dem Zimmtaldehydphenylhydrazin entsteht bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Essigsäure nicht das ungesättigte Amin



sondern in Folge einer weiter schreitenden Reduction Phenylpropylamin,



Aethylamin. 1 Theil Aethylidenphenylhydrazin¹⁾ wurde in 5 Theilen 96procentigen Alkohols gelöst und unter Kühlung mit kleinen Portionen 2procentigem Natriumamalgam und Eisessig geschüttelt, mit der Vorsicht, dass letzterer stets im Ueberschuss blieb. Anfangs wird aller Wasserstoff absorbirt. Nachdem wenig mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam eingetragen war, wurde vom Quecksilber abgegossen, mit concentrirtem Natron übersättigt und destillirt. Das ammoniakalisch riechende Destillat wurde bis zur Röthung von Laccuspapier mit Schwefelsäure versetzt und abgedampft. Dabei geht ein Theil des Anilins weg, der Rest ist im Rückstande als schwefelsaures Salz enthalten neben Aethylaminsulfat. Das syrupöse Salzgemisch wurde mit viel gepulvertem Kali gemengt, wobei unter heftiger Erwärmung Aethylamin übergeht und in einer Kältemischung condensirt werden kann. Es waren an diesem Producte 45 pCt. der theoretisch berechneten Menge entstanden; daneben machte sich etwas Ammoniak bemerkbar.

Das Platindoppelsalz der Base wurde in wohl ausgebildeten, meist tafelförmigen, hexagonalen Prismen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_6$
Pt	38.79	38.94 pCt.

Isopropylamin. Acetonphenylhydrazin liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung geringe Mengen Aminbase, neben viel Ammoniak. Wird statt Zink Natriumamalgam angewendet und bei niederer Temperatur gearbeitet, so kann die Bildung von Ammoniak vollständig vermieden werden.

1 Theil der Phenylhydrazinverbindung wurde in 16 Theilen 96procentigen Alkohols gelöst und mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Eisessig versetzt. Durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

diese Flüssigkeit liess man in einer unten durch Quecksilber abgeschlossenen Röhre das $2\frac{1}{2}$ fache der theoretisch berechneten Menge eines 0.67 pCt. Natrium enthaltenden Amalgams in feinem Strahl so lange durchlaufen, bis dasselbe unwirksam geworden. Die Temperatur wurde unter 25° gehalten. Gegen das Ende der Operation scheidet sich essigsäures Natron aus, welches durch weiteren Zusatz von Eisessig wieder gelöst wurde.

Die farblose Reactionsflüssigkeit wurde, wie beim Aethylamin angegeben, weiter behandelt. Beim Vermischen des völlig trockenen Gemenges der Sulfate mit gepulvertem Kali destillirt ganz reines, bis zum letzten Tropfen bei 31° siedendes Isopropylamin in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie über.

Das Platindoppelsalz wurde in gelben, flachen Nadeln erhalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_3H_{10}N)_2PtCl_6$
Pt	36.94	36.87 pCt.

Pentylamin,
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_3 \end{array}$$
 1 Theil Methylpropylketonphenylhydrazin in 10 Theilen Alkohol wurde mit 25 Theilen $2\frac{1}{2}$ procentigen Natriumamalgams und der nöthigen Menge Eisessig in kleinen Portionen versetzt und unter Kühlung tüchtig geschüttelt. Als nach kurzer Zeit bedeutende Mengen Wasserstoff entwichen, wurde das Kühlen unterlassen. Die weitere Behandlung war ganz analog der beim Aethylidenphenylhydrazin beschriebenen. Das Gemenge der Sulfate wurde zur Entfernung von geringen Mengen Harz mit Aether gewaschen und nach vollständigem Verdunsten des letzteren mit trockenem Kali vorsichtig erhitzt. Es destillirt dann das Pentylamin als wasserhelles Oel über, das nur Spuren von Anilin enthält. Die Ausbeute an diesem Producte betrug 46 pCt. der theoretischen Menge.

Zur Analyse wurde das Destillat zuerst mit Natrium behandelt und dann über Baryumoxyd destillirt. Es siedete zwischen 89 und 91° bei 755 mm Barometerstand. (Faden ganz im Dampf.) Für die genauere Bestimmung des Siedepunktes reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{13}N$
C	68.66	68.96 pCt.
H	14.76	14.94 »

Die bis jetzt unbekannt Base ist ein leichtflüssiges, stark ammoniakalisch riechendes Oel, mit Wasser, Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, concentrirte Natronlauge scheidet aus ihr die Verbindung ölig ab.

Von den Salzen des Amins krystallisiren am besten das Hydrochlorat und das neutrale Oxalat.

Wird die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure versetzt, so fallen seideglänzende Nadelchen aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Base alkoholische Oxalsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, so fällt ein dicker, krystallinischer Niederschlag, der sich in warmem Alkohol leicht löst und daraus in Blättchen krystallisirt.

Ueberschüssige, alkoholische Oxalsäure nimmt die Verbindung sehr leicht auf. Aether fällt dann das saure Salz in Blättchen. Beide Oxalate sind in Wasser leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des Pentylamins löst sich in Wasser, sowie in heissem Alkohol sehr leicht, etwas weniger in kaltem Alkohol. Es krystallisirt in hellgelben Nadelchen.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{14}N)_2PtCl_6$
Pt	33.33	33.33 pCt.

Oenanthylamin. Oenantholphenylhydrazin wird von Natriumamalgam und Essigsäure ziemlich langsam angegriffen. Die Reduction geht am besten vor sich zwischen 25 und 30°. Die Ausbeute betrug bei den ersten Versuchen 23 pCt. der Theorie. Die Behandlung war dieselbe, wie früher beschrieben, nur wurde die Trennung der Base vom Anilin durch Behandeln des Sulfatgemisches mit kaltem Alkohol bewerkstelligt. Derselbe lässt weitaus das meiste Anilinsulfat zurück. Das schwefelsaure Heptylamin wurde dann mit Alkali zersetzt, die Base mit Aether aufgenommen und über Baryumoxyd destillirt. Sie siedete zwischen 153 und 154°, bei 741 mm Barometerstand. Denselben Siedepunkt (153—155°) hat A. W. Hofmann¹⁾ für das aus Octoxylsäure gewonnene Amin angegeben, während Pelouze und Cahours und ferner Schorlemmer aus Petroleumheptan ein Amin vom Siedepunkt 142—148 resp. 145—147° erhalten haben.

Das in Wasser ziemlich schwierig lösliche Platindoppelsalz des Heptylamins ergab einen Platingehalt von 30.24 pCt., statt der berechneten 30.41 pCt.

Benzylamin. Von allen bisher untersuchten Phenylhydrazinderivaten wird das Benzylidenphenylhydrazin von Natriumamalgam und Essigsäure am schwierigsten angegriffen. Am besten verläuft die Reaction zwischen 30 und 40°. Nach dreistündiger Behandlung mit kleinen Portionen des Reducionsgemenges wurde die Flüssigkeit mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt und vom ausgeschiedenen Ausgangsmaterial abfiltrirt. Dann wurde mit Natron übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat ward mit Salzsäure angesäuert und auf ein kleines Volumen eingedampft.

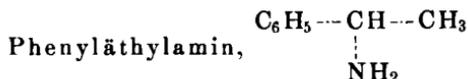
¹⁾ Diese Berichte XV, 772.

Zur Befreiung dieses Benzylamins, sowie der noch zu beschreibenden, hochsiedenden Basen vom beigemengten Anilin habe ich auf den Rath Hrn. Prof. Fischer's die wässrige Lösung der Sulfat- oder Chloridgemische angesäuert und unter starker Kühlung so lange mit Natriumnitritlösung versetzt, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Alkali an Aether kein Anilin mehr abgab, was mittelst der Chlorkalkreaction leicht constatirt werden kann. Unter diesen Bedingungen wird das Benzylamin sowie seine Homologen von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Nach beendeter Reaction wird mit starkem Alkali übersättigt und die Base mit Aether ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf destillirt.

Aus dem Benzylamin wurde das salzsaure Salz dargestellt, welches etwas über 240° schmilzt; es enthielt geringe Mengen Salmiak, welcher bei der Umwandlung in das Platindoppelsalz leicht entfernt werden kann. Das Benzylaminplatinchlorid krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, dünnen, gelben Blättern.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}N)_2PtCl_6$
Pt	31.19	31.19 pCt.



Diese Base ist bisher noch nicht beschrieben. Ihr Isomeres von der Formel $C_6H_5---CH_2---CH_2NH_2$ dagegen wurde schon auf verschiedenen Wegen, zuerst durch Reduction des Benzylcyanids von Spica erhalten.

Zur Darstellung des neuen Phenyläthylamins wurden 12 g Phenylhydrazinacetophenon in 50 g Alkohol gelöst und mit 325 g 2 $\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam und der nöthigen Menge Eisessig behandelt. Bei 35° geht die Reduction ziemlich glatt vor sich. Die Reactionsflüssigkeit wurde, wie beim Benzylamin beschrieben, weiter verarbeitet. Ich erhielt 2.3 g bei 182—185° (741 mm Barometerstand) siedender Base, was einer Ausbeute von 46 pCt. der Theorie entspricht.

Das Amin selbst ist bisher noch nicht analysirt worden. Es stellt ein eigentümlich riechendes Oel vor, welches in Wasser ziemlich löslich ist und sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, concentrirte Natronlauge scheidet daraus die Base als Oel ab.

An der Luft zieht das Phenyläthylamin sehr begierig Kohlensäure an unter Bildung eines krystallinischen, weissen Körpers, welcher bei 96° schmilzt und bei höherer Temperatur zu sternförmig vereinigten Nadeln sublimirt.

Die Salze des Phenyläthylamins krystallisiren sehr gut, ich habe das Hydrochlorat, Sulfat, die Oxalate und das Platindoppelsalz dargestellt.

Das Hydrochlorat wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure als Oel ausgefällt. Wird dies in Alkohol gelöst und mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit lange, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, aber an der Luft nicht zerfliessen. Schmelzpunkt 155° .

Das Sulfat wird aus der alkoholischen Lösung der Base durch alkoholische Schwefelsäure in farblosen, sternförmig vereinigten Blättern gefällt. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Aus heissem Alkohol lassen sie sich gut umkrystallisiren. Schmelzpunkt 170° .

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N)_2H_2SO_4$
S	9.68	9.47 pCt.

Das neutrale Oxalat fällt als dichter, weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben versetzt wird. Dasselbe ist auch in heissem Alkohol schwer löslich, löst sich dagegen äusserst leicht in Wasser. Aus heissem, ganz wenig verdünntem Alkohol krystallisirt es in glänzenden, flachen Nadeln.

Ueberschüssige, alkoholische Oxalsäure nimmt das Salz sehr leicht auf. Aus dieser Lösung fällt Aether das saure Oxalat in farblosen Blättchen.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}N)_2PtCl_6$
Pt	29.90	29.85 pCt.

Phenylpropylamin. 20 g Zimmtaldehydphenylhydrazin wurden in 300 g Alkohol unter Erwärmen gelöst, auf 30° abgekühlt und mit 50 g Eisessig versetzt. Unter Vermeidung zu starker Erwärmung wurden nun 700 g $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam in Portionen von 10—20 g eingetragen und kräftig geschüttelt. Als sich nach einiger Zeit essigsaures Natron ausschied, setzte ich noch 20 g Eisessig zu.

Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde mit Natron übersättigt und nach Abdampfen des Alkohols die Base durch längeres Einleiten von Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde eingeeengt und, wie beschrieben, das Anilin mit salpetriger Säure entfernt. Nach dem Uebersättigen mit Alkali nahm Aether ein tiefbraunes Oel auf, welches zur Reinigung in das Oxalat übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Oels mit alkoholischer Oxalsäure genau neutralisirt. Es fällt das neutrale Oxalat krystallinisch aus und kann mit Aether gewaschen werden. Ich erhielt so 4.3 g rein weisses Salz, d. i. 30 pCt. der berechneten Menge.

Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Aether überschichtet, dann vorsichtig concentrirtes Alkali unter stetigem Schütteln zugegeben; so wird eine nur ganz wenig gefärbte Lösung der Base erhalten, welche mit Aetzkali getrocknet wurde. Nach Abdunsten des Aethers wurde die Verbindung über Baryt destillirt. Sie siedete bis fast zum letzten Tropfen bei 215—216° (uncorr.; 752 mm Barometerstand).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N$
C	80.39	80.00 pCt.
H	9.57	9.63 »

Das Phenylpropylamin zieht an der Luft rasch Kohlensäure an und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. In kaltem Wasser ist die Base nicht sehr leicht löslich, sie mischt sich dagegen mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Kochen derselben verflüchtigt sich die Base leicht unter Verbreitung eines äusserst stechenden Geruchs.

Bei Gegenwart von Alkali färbt sich die Verbindung an der Luft sehr rasch braun.

403. J. Bongartz: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit der Thioglycolsäure und der Thiocetsäure.
(Eingegangen am 5. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die Mittheilungen von E. Baumann¹⁾ über Verbindungen von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren mit Mercaptanen, welche theils einfache Additionsproducte darstellen, theils Körper, welche sich unter Austritt von Wasser bilden, gaben Veranlassung, die Reactionsfähigkeit der Repräsentanten obiger Körperklassen auch gegen andere, die HS-Gruppe enthaltende Verbindungen zu prüfen. Dass derartige Körper, wie die Thioglycolsäure, Thiocetsäure und Xanthogensäure leicht mit der Brenztraubensäure Verbindungen eingehen, hat Baumann früher schon angedeutet¹⁾.

Als Hauptresultat dieser Versuche ergab sich, dass von allen, bis jetzt zur Untersuchung gelangten, die HS-Gruppe enthaltenden Verbindungen, die Thioglycolsäure die stärkste Reactionsfähigkeit zeigt. Diese Säure tritt noch leichter als die eigentlichen Mercaptane mit Alde-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 258 und 883.