

35. R. Schreiber: Ueber Phenoxäthylamin und *p*-Kresoxäthylamin.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCVIII.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Im Anschluss an die von Ch. Schmidt¹⁾ gegebene kurze Schilderung des Phenoxäthylamins habe ich auf Veranlassung des Hrn Prof. Dr. Gabriel diese Base etwas genauer charakterisirt und alsdann ein Homologes derselben, das *p*-Kresoxäthylamin, dargestellt und untersucht.

I. Phenoxäthylamin, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Aus 15 g der Phenoxäthylphtalaminsäure gewann ich nach Schmidt (l. c.) 4.5 g Phenoxäthylaminchlorhydrat, also 50 pCt. der Menge, welche der Theorie nach zu erwarten ist. Die Base wurde durch festes Kaliumhydroxyd frei gemacht, mehrere Stunden mit festem Kali getrocknet, wobei sich die anfangs trübe Oelschicht klärte, und dann destillirt. Die Base geht bei einem Barometerstande von 755 mm bei 228—229° als wasserhelle Flüssigkeit über.

Ber. für $C_8H_{11}NO$	Gefunden
N 10.21	9.94 pCt.

Die Base löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction und zieht unter Bildung krystallinischer Krusten Kohlensäure aus der Luft an.

Das Benzoylderivat des Phenoxäthylamins wird erhalten, wenn man 1 g des Phenoxäthylaminchlorhydrates, 15 ccm Normal-Natronlauge und 0.9 g Benzoylchlorid tüchtig mit einander durchschüttelt, wobei sich ein fester, weisser Körper abscheidet. Derselbe krystallisirt aus stark verdünnter Essigsäure in feinen, weissen Nadeln, zeigt die erwartete Formel $C_6H_5OCH_2CH_2NHCO C_6H_5$ und schmilzt bei 93°.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gefunden
N 5.80	5.75 pCt.

Das Acetylderivat des Phenoxäthylamins bildet sich, wenn 1 g Phenoxäthylaminchlorhydrat mit 1 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid im Wasserbade 2 Stunden erwärmt wird. Man giesst hierauf das Product in Wasser; auf Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction scheidet sich ein fester Körper aus, welchen man mit Aether der wässerigen Flüssigkeit entzieht und nach dem Verdunsten des Aethers in weissen Krystallen erhält. Sie sind

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3256.

$C_6H_5OCH_2CH_2NHCOCH_3$, lösen sich leicht in den meisten Reagentien und schmelzen bei 78° :

Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
N 7.82	7.71 pCt.

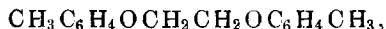
II. *p*-Kresoxäthylamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

1. Darstellung des Bromäthylkresoläthers,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$.

Man löst 21 g Natrium in circa 250 cem absolutem Alkohol, giebt 100 g Kresol und 500—600 g Aethylenbromid (das 3—4fache der berechneten Menge) hinzu und erwärmt das Gemisch in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 4 Stunden lang, wobei sich Bromnatrium in reichlichen Mengen abscheidet. Hierauf wird der Alkohol und mit ihm zugleich der Ueberschuss des Aethylenbromids abdestillirt und alsdann durch den Rest Wasserdampf geleitet, solange ein Oel mit übergeht. Dieses Oel besteht aus unangegriffenem Kresol, Aethylenbromid und Bromäthylkresoläther,



während Aethylendikresoläther,



der bereits von Fuchs ¹⁾ dargestellt worden ist, im Kolben zurückbleibt. Das Kresol entfernt man durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und trennt das Aethylenbromid durch fractionirte Destillation. Da sich jedoch bei wiederholten Versuchen ergab, dass bei der Anwendung eines so grossen Ueberschusses von Aethylenbromid nahezu gar kein Aethylendikresoläther entstanden war, wurde später das Abblasen mit Wasserdämpfen unterlassen und das Oel direct fractionirt. Der Bromäthylkresoläther geht bei $254—255^{\circ}$ unzer setzt über und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer harten, röthlich-weißen Krystallmasse. Die Krystalle schmelzen bei 40° , sind in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich und lassen sich aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiren.

Ber. für $C_9H_{11}BrO$	Gefunden	
	I.	II.
C 50.02	50.44	— pCt.
H 5.11	5.30	— »
Br 37.20	—	37.23 »

2. Bromäthylkresoläther und Phtalimidkalium.

Gleiche Gewichtsmengen Bromäthylkresoläther und Phtalimidkalium werden gepulvert, sorgfältig mit einander gemischt und in einem Rundkolben etwa eine Stunde lang auf circa 220° erhitzt. Das

¹⁾ Diese Berichte II, 625.

Reactionsproduct erstarrt zu einer harten, braunen Masse, welche nach dem Zerreiben zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgekocht wird. Hierauf krystallisirt man das Product aus 96 procentigem Alkohol um, aus dem es in hellgelben Krystallen ausfällt. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der berechneten. Diese Krystalle sind *p*-Kresoxäthylphtalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)^{\text{II}}$, und schmelzen bei 135° .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	72.59	73.30	— pCt.
H	5.33	5.55	— »
N	4.98	—	5.01 »

a) *p*-Kresoxäthylphtalimid und Salzsäure. Das Kresoxäthylphtalimid (8 g) wird mit 40 ccm roher Salzsäure etwa 4 Stunden lang auf $170-190^\circ$ erhitzt. Den flüssigen Rohrinhalt filtrirt man von dem festen Rückstand (Phtalsäure) ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und dampft das Filtrat zur Trockene. Der Trockenrückstand wird nun mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, die ungelöst gebliebene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat abermals zur Trockniss verdampft, wobei eine gelbliche Masse verbleibt, welche salzsaures Kresoxäthylamin ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$)HCl darstellt und sich aus Alkohol in Nadeln und Blättchen erhalten lässt.

b) Kresoxäthylphtalimid und Kalilauge. Kocht man die Phtalylverbindung mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur Lösung, giesst diese Lösung in viel kaltes Wasser und giebt Salzsäure hinzu bis zur sauren Reaction, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet binnen Kurzem einen weissen, flockigen Niederschlag aus, welcher zweifellos Kresoxäthylphtalaminsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ darstellt. Durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen aus stark verdünnter Lösung mit Salzsäure kann man den Körper in schönen, silberweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 137° erhalten.

Es wurde nun ein Theil mit Ammoniak erwärmt, vom Ungelösten abfiltrirt, im Filtrat das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt und mit Silbernitrat das Silbersalz der Kresoxäthylphtalaminsäure gefällt, welches sich als weisser, fein krystallinischer Niederschlag ausschied:

Ag	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{Ag}$	Gefunden	
		26.68 pCt.	
	26.60		

Der bei Behandlung mit Ammoniak verbliebene Rückstand schmolz bei 135° ; es ist somit wahrscheinlich, dass sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Kaliumsalz der Kresoxäthylphtalaminsäure eine kleine Menge der vorerwähnten Phtalylverbindung zurückgebildet hatte, eine Vermuthung, welche durch das sonstige Verhalten des Körpers

bestätigt wurde; eine solche Rückbildung von Imid aus Aminsäure ist bereits früher bei analogen Operationen beobachtet worden ¹⁾.

Die *p*-Kresoxäthylphtalaminsäure lässt sich analog dem Imid spalten, wenn man sie mit der 5- bis 6-fachen Menge concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Sandbade kocht; sobald man bemerkt, dass sich nichts mehr löst, verfährt man ebenso wie vorhin, um die Phtalsäure von dem entstandenen *p*-Kresoxäthylaminchlorhydrat zu scheiden. Auch bei dieser Spaltung bilden sich gewisse Mengen Kresoxäthylphtalimid zurück, welche zugleich mit der Phtalsäure ungelöst bleiben und durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak von der letzteren befreit werden können.

Das Kresoxäthylaminchlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ schmilzt bei 240° unter Dunkelfärbung:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOCl}$	Gefunden
Cl 18.71	18.72 pCt.

Aus dem Chlorhydrat erhält man ein gut krystallisirtes Pikrat, Gold- und Platindoppelsalz. Analyse des Chloroplatinats,

$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gefunden
Pt 27.28	27.15 pCt.

Analyse des Pikrates, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)$:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$	Gefunden
N 14.73	14.66 pCt.

Behandelt man das in der eben angegebenen Weise gewonnene oder das aus dem Imid (s. oben) erhaltene Chlorhydrat mit festem Kaliumhydroxyd, so scheidet sich die Base als ein braunes, streng alkalisch riechendes Oel ab, das im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Mit festem Kali getrocknet, destillirt

p-Kresoxäthylamin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

unzersetzt unter 779 mm Druck bei $242-243^\circ$ als wasserhelle Flüssigkeit über. An der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure an, wobei ein Carbonat in krystallinischen Krusten entsteht. Die Base ergab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden		
	I.	II.	
C 71.52	71.37	—	pCt.
H 8.60	9.03	—	»
N 9.27	—	9.18	»

Die Base scheint ein beständiges Nitrit zu bilden.

Um das Benzoylderivat der Base $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ zu erhalten, löst man 1 g des salzsauren Kresoxäthylamins in Wasser,

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2226; Schmidt, diese Berichte XXII, 3256.

setzt 2 Moleküle Natronhydrat (0,5 g) und die berechnete Menge Benzoylchlorid (1 Mol.) hinzu. Hierauf schüttelt man tüchtig durch, worauf sich ein fester Körper abscheidet, der aus Alkohol, Benzol und Eisessig in feinen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° anschiesst.

Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N$	Gefunden
C 75.29	75.46 pCt.
H 6.66	6.73 »

Kaliumcyanat und Kresoxäthylaminchlorhydrat, setzen sich in üblicher Weise um, wenn man sie in Wasser löst und auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft. Zieht man den Rückstand alsdann mit siedendem Alkohol aus, so krystallisirt nach dem Einengen und Erkalten der entstandene *p*-Kresoxäthylharnstoff: $CH_3C_6H_4OC_2H_4NHCO NH_2$ in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° aus:

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N 14.43	14.04 pCt.

c) *Nitrirung des Kresoxäthylphthalimids*¹⁾. 5 g Kresoxäthylphthalimid wurden allmählich in rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure eingetragen und hierauf die dunkel gefärbte Lösung in viel Wasser unter Umrühren gegossen. Es trat hierbei zunächst eine Trübung auf und nach einiger Zeit schied sich ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättern vom Schmelzpunkt 88° anschoss.

Die Analyse ergab, dass ein Dinitrokresoxäthylphthalimid $CH_3C_6H_2(NO_2)_2OCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4$ entstanden war:

Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_7$	Gefunden	
	I.	II.
C 54.99	54.59	— pCt.
H 3.5	3.94	— »
N 11.32	—	11.44 »

Um dies Imid in die zugehörige Aminsäure überzuführen, wurden 5 g des Nitrokörpers in Wasser mit Baryumhydroxydlösung unter Kochen solange versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte. Der Baryt wurde nun durch Zutropfeln von Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat eingedampft, wobei ein rothgelber Syrup zurückblieb. Wenn man letzteren mit Salzsäure übergoss und erwärmte, so entwickelten sich Gase, in welchen Salpetersäure mit Jodkaliumstärkekleister nachgewiesen werden konnte: hiernach muss man schliessen, dass durch die Einwirkung des Baryts die Nitrogruppen eliminirt worden sind, womit auch die Beobachtung übereinstimmt, dass bei Weitem mehr als 1 Molekül Baryt auf 1 Molekül Imid verbraucht wurde, um eine alkalisch reagirende Lösung zu erzielen.

¹⁾ Duclou, Ann. Chem. Pharm. 109, 141.

Als man den gelben Syrup mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft hatte, wurde im Rückstande Phtalsäure gefunden; eine organische Base liess sich dagegen nicht nachweisen, weil sie offenbar unter dem Einfluss der Salpetersäure weiter verändert worden war.

III. Verhalten des Bromäthylkresoläthers gegen einige Agentien.

1. *Salpetersäure.* Ich versuchte den Bromäthylkresoläther zu nitriren in der Hoffnung, dass, wenn eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zu $\text{OC}_2\text{H}_4\text{Br}$ getreten wäre, durch Reduction und nachherige Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff ein Azoxin ¹⁾ entstehen würde.

Eine Lösung von 5 g Aether in 10 ccm Eisessig liess ich unter Umschütteln in rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure eintropfen und goss das dunkel gefärbte Product in Eiswasser, wobei ein rothgelbes Oel theils niederfiel, theils suspendirt blieb. Nach mehreren Stunden erstarrten die Abscheidungen zu krystallinischen Massen, welche nach dem Trocknen und Aufstreichen auf Thon aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 83° erhalten wurden. Letztere erwiesen sich durch Schmelzpunkt, Analyse und Verhalten als Dinitro-*p*-kresol. Mithin ist während der Nitrirung des Bromäthyl-*p*-kresoläthers gleichzeitig mit dem Brom die Aethylgruppe abgespalten worden.

2. *Anilin.* Man lässt gleiche Gewichtsmengen Anilin und Bromäthylkresoläther im Wasserbade 2 Stunden auf einander einwirken. Hierauf werden Wasserdämpfe durch das Product geleitet, wobei das entstandene Anilinbromhydrat in Lösung geht, das überschüssige Anilin mit fortgerissen wird, während ein Oel zurückbleibt. Dieses zieht man mit heisser Salzsäure aus und fügt zur heissen Lösung Natronlauge hinzu. Es scheidet sich Kresoxäthylanilin,



als fester Körper ab.

Die Base lässt sich aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Schmelzpunkt 55° .

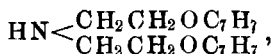
	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	79.29	79.17	—	pCt.
H	7.49	7.89	—	»
N	6.17	—	6.32	»

Die Analyse des salzsauren Salzes der Base, welches sich aus heisser Salzsäure abgeschieden hatte und über Schwefelsäure und Kalk bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden war, ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ONCl}$	Gefunden
Cl	13.47	13.54 pCt.

¹⁾ Knorr, diese Berichte XXII, 2081.

3. *Ammoniak*. Als Ammoniak und Bromäthylkresoläther in alkoholischer Lösung 2 Stunden lang auf 100° erwärmt wurden, bildete sich vornehmlich Imidoäthylkresyläther oder Dikresoxäthylamin:



ein Homologes der von Weddige auf demselben Wege dargestellten Phenylverbindung¹⁾. Aus Alkohol krystallisirt dieser Körper in sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 49—50° schmelzen. Es wurde sein bei 217° schmelzendes Chlorhydrat analysirt:

	Berechnet für C ₁₈ H ₂₄ O ₂ NCl	Gefunden
Cl	11.04	10.97 pCt.

4. *Alkoholisches Kali*. 6 g Bromäthylkresoläther werden mit 25 ccm einer 25 pCt. alkoholischen Kalilauge im Wasserbade am Rückflusskühler etwa 1 Stunde lang gekocht, alsdann die von ausgeschiedenem Bromkalium erfüllte Flüssigkeit in eine Schale gegossen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich hierbei ein gelbbraunes Oel ab, das mit Aether dem Wasser gänzlich entzogen und nach Verdunsten desselben durch Destillation von der geringen Menge unveränderter Ausgangssubstanz getrennt werden kann. Der neue Körper geht bei 243—244° als eine wasserhelle Flüssigkeit über und besteht aus Tolyläthylglycoläther, CH₃C₆H₄.OCH₂CH₂O.C₂H₅. Das alkoholische Kali hat also im vorliegenden Falle wie Kaliumäthylat gewirkt.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Gefunden
C	73.73	73.07 pCt.
H	8.88	8.88 »

Eine Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung lieferte bei 0.2989 g Substanz und 25.65 g Eisessig eine Depression von 0.25°. Hiernach berechnet sich das Moleculargewicht auf 180, was der theoretischen Zahl genau gleichkommt.

5. *Natriummethylat*. Bromäthylkresoläther wird mit der äquivalenten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol alsdann weggedampft und der Rest mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt ein Oel zurück, welches bei 230° als wasserhelle Flüssigkeit übergeht. Es ist Tolylmethylglycoläther, CH₃C₆H₄.OCH₂CH₂O.CH₃.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	72.29	71.83 pCt.
H	8.43	8.62 »

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 242.

6. *Natriumphenolat*. 0.7 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 3 g Phenol und 3 g Bromäthylkresoläther versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Verfährt man dann ebenso, wie bei der Darstellung der vorigen Verbindung, so bleibt ein Körper im Wasser ungelöst, der aus Alkohol in grossen, durchsichtigen Blättern vom Schmp. 99° krystallisirt. Es ist Tolyphenylglycoläther, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gefunden
C	78.94	78.64 pCt.
H	7.01	7.26 »

7. *Cyankalium*. Man löst Bromäthylkresoläther in Alkohol unter Erwärmen und lässt durch den Rückflusskühler eine concentrirte, wässrige Lösung von Cyankalium (das Dreifache der berechneten Menge) zufließen. Nach zweistündigem Kochen scheiden sich beim Erkalten glänzende Krystallblätter aus. Man verdunstet nun das Product in einer Schale zur Trockniss, löst in Wasser das Bromkalium und überschüssige Cyankalium und krystallisirt den in Wasser unlöslichen Theil aus heissem Alkohol um, aus dem er beim Erkalten in grossen, wasserhellen Tafeln anschießt. Dieser Körper ist gegen Erwartung frei von Stickstoff und mit dem von Fuchs bereits dargestellten Aethylendikresoläther, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ¹⁾, vom Schmp. 134.5° identisch:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$	Gefunden
C	79.34	78,44 pCt.
H	7.43	7.74 »

Vermuthlich wirkt Cyankalium im vorliegenden Falle wie ein Alkali verseifend unter Bildung von Glycolbromhydrin oder Glycol und Kresolkalium, welches letztere sich mit einem noch unversehrten Molekül Bromäthylkresoläther zu dem Aethylenester umsetzt.

8. *Dimethylanilin*. Ich liess 1 g Bromäther auf 1 g Dimethylanilin im Wasserbade mehrere Stunden lang einwirken. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich unter Abscheidung heller Krystalle tiefblau. Der Ueberschuss des Dimethylanilins wurde mit Wasserdämpfen entfernt, während in der wässrigen Flüssigkeit das Bromhydrat des Dimethylanilins enthalten war und ein blauer Syrup an den Wänden des Gefässes haften blieb. Löst man ihn in heissem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche bei 133° schmelzen und Aethylendikresoläther darstellen: Dimethylamin hat mithin ebenso wie Cyankalium auf den Bromäthylkresoläther eingewirkt.

¹⁾ Diese Berichte II, 626.