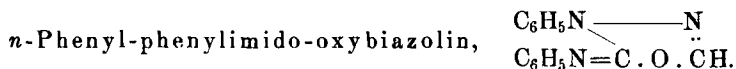


Es ist uns bisher nicht gelungen, diese Umsetzung glatt zu bewerkstelligen; dagegen gelangt man zu den Verbindungen leicht, wenn man Isocyanphenylchlorid auf nicht ganz trockene Phenylhydrazinderivate reagiren lässt. Die nähere Untersuchung dieser Körper, welche bereits vor längerer Zeit hergestellt worden sind, ist im Gange.

Experimenteller Theil.

Die Herstellung des Isocyanphenylchlorids erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben von Sell und Zierold ¹⁾.

In 50 g Phenylsenföl, gelöst im gleichen Volumen Chloroform, welche sich in einem Fractionirkolben befanden, wurde unter Kühlung mit Wasser so lange ein trockener Chlorstrom geleitet, bis der zumal bei langsamem Einleiten anfangs entstehende gelbe Körper sich vollkommen wieder gelöst hatte. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun und die über derselben stehende Luftschicht gelb von nicht absorbirtem Chlor. Dieser Punkt ist bei mässig schnellem Chlorstrom nach $1\frac{3}{4}$ — 2 Stunden erreicht. Das Chloroform und der gebildete Chlorschwefel wurden nun alsbald aus dem Wasserbade abdestillirt und dann sofort die restirende Flüssigkeit über freier Flamme fractionirt. Nach zweimaliger fractionirter Destillation wurde in einer Ausbeute von 82 pCt. der Theorie ein wasserhelles Oel erhalten, welches, wie auch Nef ²⁾ gefunden, bei 205° constant und ruhig siedete und bis zum letzten Tropfen ohne Zersetzung übergang.



Erhitzt man gut getrocknetes Formylphenylhydrazin, suspendirt in Chloroform, mit der berechneten Menge von Isocyanphenylchlorid, so tritt alsbald unter Salzsäureentwicklung Abscheidung des Chlorhydrats der neuen Verbindung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde einige Stunden gelinde digerirt, das abgesogene Product mit Soda zerlegt und die sich ausscheidende Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Die Substanz wurde erst im Vacuum, dann 5 Stunden bei 60 — 70° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 70.88, H 4.64, N 17.72.
Gef. » » 70.2, 70.68, » 4.8, 4.8, » 17.91.

Moleculargewichtsbestimmung Lösungsmittel Phenol:

Berechnet 237 Gefunden 229.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, nicht löslich in Wasser. Mit

¹⁾ Diese Berichte 7, 1228.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 282.

Wasser oder Sodalösung gekocht schmilzt er, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N_3O \cdot HCl$, wird aus der alkoholischen Lösung der Verbindung durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure in weissen Nadeln erhalten, welche durch Wasser dissociirt werden. Schmp. 185—186°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O \cdot HCl$.

Procente: Cl 12,98.

Gef. » » 12,99.

Formylamido-diphenylharnstoff,
 $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$.

Digerirt man feuchtes Formylphenylhydrazin, suspendirt in Chloroform, mit Isocyanphenylchlorid, so erhält man nach mehrstündigem Kochen eine fast klare braune Lösung. Der Verdunstungsrückstand lieferte nach der Behandlung mit Soda eine Verbindung, die aus starkem Alkohol in Blättchen, aus verdünntem in Nadeln vom Schmp. 164° krystallisirt.

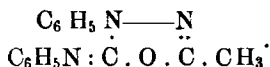
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$.

Procente: C 65,88, H 5,1, N 16,47.

Gef. » » 65,6, » 5,27, » 16,8.

Um über die Constitution dieser Verbindung einen Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, das *n*-Phenylphenylimido-oxybiazolin in diesen höher schmelzenden Körper überzuführen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 130° entstand nur salzsaures Phenylhydrazin. Ein besseres Resultat wurde durch 3 Stunden langes, heftiges Kochen mit starker Salzsäure unter Rückfluss erzielt. Zweckmässiger aber dürfte es sein, die concentrirte alkoholische Lösung des Oxybiazolins mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure zu versetzen und die Lösung im Wasserbade zu concentriren. Aus einer auf diese Weise erhaltenen, bräunlich gefärbten Lösung wurden mit Soda Blättchen frei, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 164° zeigten und sich auch sonst mit der oben beschriebenen Verbindung identisch erwiesen. Der Körper hat schwach basische Eigenschaften, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, nicht in Aether und Wasser. Mit verdünnter alkoholischer Kalilauge heftig gekocht und bis zur Krystallisation in der Siedehitze eingedampft, erleidet er keine Veränderung.

n-Phenyl-methyl-phenylimido-oxybiazolin,



Der Körper entsteht durch mehrstündige Digestion von trockenem Acetylphenylhydrazin mit Isocyanphenylchlorid und Chloroform, Verdunsten des Reactionsproductes und Krystallisation des durch Soda

abgeschiedenen Niederschlag aus Alkohol. Weisse Nadeln oder Warzen vom Schmp. 75°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: C 71.71, H 5.18, N 16.73.

Gef. » » 71.22, » 5.29, » 17.04.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin, nicht löslich in Wasser.

Mit Wasser oder mit Sodalösung gekocht, schmilzt der Körper ohne sich zu zersetzen. In starker Salzsäure löst er sich leicht auf und es bleibt beim Verdunsten das entstandene Chlorhydrat als ein gelbliches Oel zurück, das unter Wasser schon in der Kälte sich allmählich zersetzt und die Base abscheidet. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine röthliche Lösung, die freies Phenylhydrazin enthält.

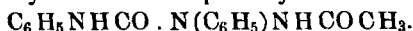
Das Platinsalz, aus stark salzsaurem Lösung ausgefällt, lässt sich aus salzsäurehaltigem Alkohol in quastenförmig scheinenden Nadeln vom Schmp. 92° gewinnen. Es wurde im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{13}N_3O.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 21.38.

Gef: » » 20.99.

Acetylamido-diphenylharnstoff,



Lässt man Isocyanphenylchlorid auf feuchtes Acetylphenylhydrazin einwirken, so entsteht auch hier wie bei dem Formylhydrazid nicht der oben beschriebene, sondern ein um ein Molekül reicherer Körper.

Beim Eindampfen des aus feuchtem Material hergestellten Reactionsproducts machte sich als erster Unterschied die eigenthümliche rothbraune Farbe des dabei zurückbleibenden Oels bemerkbar. Dasselbe wurde mit Sodalösung gut durchgerührt und nach dem Abgessen der wässrigen Lösung einige Tage stehen gelassen, wobei das Reactionsproduct zu einem dicken Brei von wasserhellen Krystallen erstarrte. Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, ergaben sich Nadeln vom Schmp. 181°.

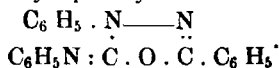
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O_2$.

Procente: C 66.9, H 5.58, N 15.6.

Gef. » » 66.56, » 5.8, » 15.9.

Der Körper hat ganz schwach basische Eigenschaften: er ist löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Aether.

n-Phenyl-phenyl-phenylimido-oxybiazolin,



Trocknes Benzoylphenylhydrazin wurde mit Isocyanphenylchlorid und Toluol bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung gekocht, die

entstandene Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Weisse Nadeln, die bei 102° erweichen, bei 106° geschmolzen sind.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4S \cdot HCl$.

Procente: C 76.68, H 4.79, N 13.4 .

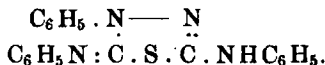
Gef. » » 76.29, » 4.92, » 13.17.

Der Körper ist löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Beim heftigen Kochen mit Sodalösung schmilzt die Verbindung, ohne sich zu zersetzen.

Desgleichen wurde sie durch zehn Minuten langes heftiges Sieden mit starker Salzsäure nicht im Geringsten angegriffen. Sie ist in Salzsäure unlöslich.

n-Phenyl-phenylamido-phenylimido-thiobiazolin,



Beim Erwärmen von Diphenylsulfosemicarbid (Schmelzpunkt 176°) mit Chloroform und Isocyanphenylchlorid tritt eine heftige Reaction ein, die nach wenigen Minuten beendet ist. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Chlorhydrat der neuen Verbindung, welches aus Alkoholäther in schwach gelblich-grünen, rhombischen Tafeln gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4S \cdot HCl$.

Procente: Cl 9.35.

Gef. » » 9.18.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, entwickelt das Salz bei etwa 140° Chlorwasserstoff und schmilzt dann bei 215°. Es ist in Wasser und Salzsäure schwer löslich.

Die mit Soda abgesetzene Base krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4S$.

Procente: C 69.77, H 4.65, N 16.28.

Gef. » » 70.08, » 4.84, » 16.83.

Die Base ist löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Kochen mit Sodalösung greift den Körper nicht an. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht er glatt in das Chlorhydrat über.

Nitrosoverbindung.

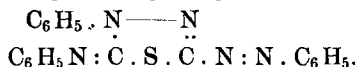
Löst man das Chlorhydrat in warmem, absoluten Alkohol und setzt allmählich eine concentrirte, wässrige Lösung von Kaliumnitrit zu, so scheidet sich alsbald die Nitrosoverbindung in Gestalt mikroskopisch kleiner, goldgelber Nadelchen aus. Auf Thon getrocknet,

zersetzt sie sich bei 110°. Lässt man sie in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so färbt sie sich alsbald braun. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, weniger in Ligroin, nicht in Wasser. Aus keinem Lösungsmittel aber lässt sie sich umkrystallisiren, da sie sich schon beim Anflösen zu zersetzen scheint. Der Körper giebt die Liebermannsche Reaction.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_5SO$.

Procente: N 18.78.
Gef. » » 18.17.

Benzolazo-*n*-phenyl-phenylimido-thiobiazolin,



Erwärmt man Isocyanphenylchlorid mit einer Lösung von Diphenylsulfocarbazon¹⁾ in Chloroform eine halbe Stunde und verdunstet dann das braunrothe Filtrat, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, die einige Male mit Alkohol ausgekocht wurde. Löst man dieselbe in Benzol und fügt Alkohol bis zur Trübung hinzu, so erhält man ziegelrothe Nadelchen von Schmelzpunkt 180—181.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_5S$.

Procente: C 67.23, H 4.20, N 19.61, S 8.96.
Gef. » » 67.71, » 4.48, » 19.36, » 8.79.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Aether, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Kocht man die Substanz mit alkoholisch-wässrigem Schwefelammon, so krystallisirt aus dem Filtrat die Hydrazoverbindung in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 150° aus.

536. Martin Freund und Eugen König: Ueber das β -Phenylpropylamin²⁾.

(Eingegangen am 30. November.)

Vor einiger Zeit haben wir das β -Phenylpropylamin dargestellt, um sein Verhalten gegen salpetrige Säure zu prüfen. Wenn auch die dabei gemachten Beobachtungen zu unvollständig sind, als dass wir sie zu veröffentlichen beabsichtigten, so möchten wir doch über die Eigenschaften des β -Phenylpropylamins Einiges mittheilen. Zur Bereitung desselben wurde Methylbenzylcyanid, welches wir, den Angaben V. Meyer's³⁾ folgend, in einer Ausbeute von 79 pCt. der Theorie

¹⁾ E. Fischer und Besthorn, Ann. d. Chem. 212, 216.

²⁾ Vergl. Eugen König: Beitrag zur Linnemann'schen Reaction. Inaug.-Diss., Berlin, 1893.

³⁾ Ann. d. Chem. 250, 118.