

versetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Es entsteht eine voluminöse, krystallinische, ziemlich schwer filtrirbare Masse, welche mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und 24 Stunden im gekühlten Vacuum-Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet wurde. Analyse VII¹⁾:

				Mittel
Na ₂ O nach 1 b	33.9	34.2	34.1	34.1 pCt.
Wirksamer O nach 2 b	12.9	12.9	—	12.9 »
CO ₂ nach 3 a	0.5	—	—	0.5 »
H ₂ O nach 4 b	—	—	—	52.5 »
				100.0 pCt.

Daraus berechne ich folgende Zusammensetzung¹⁾:

Procente: Na₂O 45.1; Na₂CO₃ 0.9; NaOH 11.2; H₂O 42.7.

Ferner ergibt sich das Verhältniss zwischen Natron (abzüglich des auf Natriumcarbonat fallenden) und wirksamem Sauerstoff zu:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{O} = 100 : 38.3,$$

während dasselbe für Natrihydroxyd beziehungsweise Natrium-superoxyd

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{O} = 100 : 51.6 \text{ bez. } 100 : 25.8$$

ist.

Herrn cand. chem. Schmiedel, welcher mich bei dieser Arbeit aufs Eifrigste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

433. Moses Kann²⁾ und Julius Tafel: Ueber α -Phenyläthylamin. (Amino-1¹-äthyl-benzen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das α -Phenyläthylamin, C₆H₅ · CH(NH₂) · CH₃, hat der Eine von uns vor mehreren Jahren durch Reduction des Acetophenon: Phenylhydrazons erhalten³⁾. Später stellte Leuckart⁴⁾ denselben Körper durch Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniumformiat dar und endlich hat ihn Krafft⁵⁾ aus Acetophenonoxim durch Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure gewonnen.

¹⁾ Vgl. oben.

²⁾ Die vorliegende Arbeit wurde schon vor mehreren Monaten abgeschlossen. Inzwischen hat leider Hr. Kann in Freiburg i. B. einen allzu frühen Tod gefunden. Tafel.

³⁾ Diese Berichte 19, 1929; 22, 1856.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1413. Leuckart stellte eine nähere Untersuchung des Körpers in Aussicht, ist aber unseres Wissens nicht mehr darauf zurückgekommen.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 2783.

Wir haben uns zunächst überzeugt, dass die Substanz sowohl aus dem Oxim als dem Hydrazon des Acetophenons sehr bequem und in guter Ausbeute durch Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol gewonnen werden kann¹⁾ und haben einige einfache Derivate des Körpers dargestellt, welche im Folgenden beschrieben sind.

Phenyläthylaminnitrit. Das Salz wurde nach der Vorschrift von Curtius²⁾ durch Schütteln von reinem, trockenem, salzsaurem Phenyläthylamin mit Silbernitrit unter Aether gewonnen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum blieb ein farbloses Oel, das erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 16.66.

Gef. » » 16.90.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 75° unter heftiger Gasentwicklung und Bildung eines stechend riechenden Oels.

Acetylphenyläthylamin. Durch Kochen der Base mit der fünffachen Menge Eisessig wurde ein unter dem Druck von 752 mm

¹⁾ Die Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung ist in letzter Zeit von verschiedenen Forschern zur Darstellung einzelner Amine aus Oximen verwendet worden. Ich habe mich überzeugt, dass auch bei den einfachen Oximen, wie Acetaldoxim, Benzaldoxim, Acetoxim, diese Methode die früher von mir an den Phenylhydrazonen ausgearbeitete, von H. Goldschmidt auf die Oxime angewendete Verfahren der Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung ersetzen kann. Nicht so allgemein scheint dies bei den einfachen Phenylhydrazonen der Fall zu sein. So liefert das Acetonphenylhydrazon bei der Reduction mit dem gleichen Gewichte Natrium in siedendem Alkohol nur etwa 10 pCt. der nach der Theorie zu erwartenden Menge an Base, während ich nach meinem Verfahren aus 440 g Acetonphenylhydrazon 109 g reines, wasserfreies Isopropylamin darstellen konnte. Das entspricht 62 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Die Frage, ob man zur Umwandlung eines Ketons oder Aldehyds in das entsprechende Amin das Oxim oder besser das Phenylhydrazon benutzt, wird sich nicht allgemein entscheiden lassen. Zur Darstellung grösserer Mengen gerade der einfacheren Amine, z. B. des Isopropylamins, halte ich aber die Verwendung der Phenylhydrazone für vortheilhafter. Dieselben lassen sich ausserordentlich leicht und rasch quantitativ darstellen und, wenn nöthig, durch Destillation im Vacuum oder durch Krystallisation reinigen. In vielen Fällen ist es nicht einmal nöthig, sie zu isoliren, sondern man kann die einige Zeit erhitzte alkoholische Lösung äquivalenter Mengen Phenylhydrazin und Aldehyd resp. Keton direct der Reduction unterwerfen. Die Entfernung des als Nebenproduct entstehenden Anilins ist in allen von mir untersuchten Fällen so ausserordentlich einfach, dass ich in ihr keinen Nachteil gegenüber der Verwendung des Phenylhydrazins erblicken kann. Tafel.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 399.

bei 292—293° (Faden ganz im Dampf) siedendes Oel gewonnen, welches bald krystallinisch erstarrte.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO$.

Procente: C 73.63, H 7.98, N 8.59.

Gef. » » 73.63, » 8.10, » 8.62.

Das Acetylproduct ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in den übrigen, gewöhnlich angewendeten Lösungsmitteln. Das destillierte Product schmilzt bei 57°.

Benzoylphenyläthylamin. Weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 120°, löslich im Alkohol, Benzol und Ligroin, kaum löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}NO$.

Procente: C 80.00, H 6.66, N 6.20.

Gef. » » 79.92, » 6.76, » 6.31.

Benzylidenphenyläthylamin. Benzaldehyd und Phenyläthylamin vereinigen sich unter spontaner Erwärmung und Austritt von Wasser zu einem farblosen Oel, welches bei der Destillation unter Atmosphärendruck sich zersetzt, im Vacuum aber unzersetzt destillirt werden kann. Es siedet unter einem Druck von 14 mm bei 273 bis 275°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N$.

Procente: C 85.64, H 7.18, N 6.70.

Gef. » » 85.63, » 7.36, » 6.90.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol, sowie in verdünnten Säuren; beim Kochen mit letzteren wird er in seinen Componenten gespalten. Er konnte auch bei — 15° nicht zum Erstarren gebracht werden.

Phenyläthylharnstoff. Werden äquivalente Mengen salzsauren Phenyläthylamins und cyansauren Kalis in wässriger Lösung kurze Zeit im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich der Harnstoff beim Erkalten in Krystallen ab.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O$.

Procente: C 65.85, H 7.32, N 17.07.

Gef. » » 65.81, » 7.51, » 17.30.

Der Harnstoff schmilzt bei 137° und zersetzt sich bei etwa 210°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und warmem Essigester.

Diphenyläthylloxamid. 2 Moleküle Phenyläthylamin mit 1 Molekül Oxalester auf dem Wasserbade erwärmt, spalten rasch zwei Moleküle Alkohol ab und es bleibt eine weisse Krystallmasse, welche zunächst zur Entfernung eines geringen Ueberschusses von Base mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und dann aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 72.97, H 6.75, N 9.45.

Gef. » » 72.91, » 7.14, » 9.25.

Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin kaum oder gar nicht löslich. Bei 180° sintert er zusammen und schmilzt bei etwa 185° zusammen.

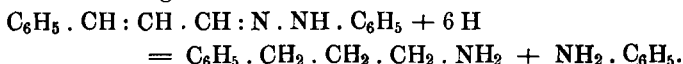
434. Ludwig Senfter und Julius Tafel:

Ueber γ -Phenylpropylamin (Amino-1³-propyl-benzen) und dessen Ueberführung in Allylbenzol (Propenyl-1²-benzen).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

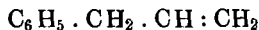
(Eingegangen am 13. August.)

Das γ -Phenylpropylamin hat der Eine von uns ¹⁾ vor 6 Jahren durch Reduction des Zimmtaldehydphenylhydrazons mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung dargestellt. Es entsteht nach der Gleichung:

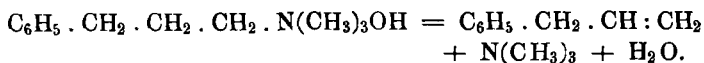


Es findet also neben oder vielleicht vor der Spaltung der Hydrazongruppe durch den nascirenden Wasserstoff eine Wasserstoffanlagerung an die ungesättigte Zimmtaldehydgruppe statt. Es ist uns nicht gelungen, die letztere zu verhindern. Ebenso wenig Erfolg hatte der Versuch, die erwähnte Reductionsmethode durch das Verfahren der Reduction mit Natrium und siedendem Alkohol zu ersetzen. Wir erhielten dabei nur etwa 20 pCt. der theoretisch errechneten Menge an Phenylpropylamin, während die alte Methode bis zu 50 pCt. ergab.

Wir haben, um die Base etwas genauer zu charakterisiren, einige Derivate derselben dargestellt, unter anderen ein Trimethylammoniumjodid derselben. Dieses schien uns willkommene Gelegenheit zu bieten, einen bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten Kohlenwasserstoff, das »eigentliche« Allylbenzol oder Propenyl-1²-benzen der Formel



darzustellen, denn es war zu erwarten, dass die dem Jodid entsprechende Ammoniumbase bei der trocknen Destillation in Trimethylamin und diesen Kohlenwasserstoff zerfalle nach folgender Gleichung:



¹⁾ Tafel, diese Berichte 19, 1930 und 22, 1857.