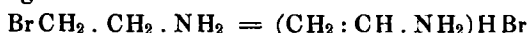


## 568. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber Vinylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einigen Jahren hat der Eine<sup>1)</sup> von uns eine Darstellung des Vinylamins beschrieben, welche darin besteht, dass man eine Lösung von Bromäthylaminbromhydrat mit feuchtem Silberoxyd destillirt; später<sup>2)</sup> wurde es zweckmässiger gefunden, die Lösung des bromwasserstoffsäuren Bromäthylamins mit der äquimolekularen Menge Kalilauge auf 45—48° zehn Minuten lang zu erwärmen und alsdann das nach der Gleichung



gebildete Vinylamin nach Zusatz von Alkalilauge abzudestilliren.

Auf diesen Wegen sind stets so verdünnte Lösungen der Base erhalten worden, dass damals der Versuch unterblieb, das wasserfreie Amin herzustellen, zumal da die Beobachtung vorlag, dass die Base in wässriger Lösung allmählich Umwandlungen unbekannter Art erleidet.

Wir haben deshalb einige Versuche angestellt, von vorn herein stärkere Lösungen des genannten Amins zu gewinnen, in der Voraussicht, es aus ihnen abscheiden zu können.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir rohes Bromäthylaminbromhydrat; dies wird zweckmässig in der Weise bereitet, dass man 50 g Bromäthylphtalimid mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.49$ ) und — zur Erleichterung der Umsetzung — mit 25 ccm Eisessig im Rohr 3 Stunden auf 170° erhitzt, dann den Rohrinhalt mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der freien Bromwasserstoffsäure eindampft; der syrupöse Rückstand (ca. 40 g) erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, etwas hygroscopischen Masse.

Uebergiesst man diese in einem geräumigen, etwa 250—300 ccm fassenden Fractionirkolben, welcher mit einem Kühler verbunden ist, mit 100 ccm 33procentiger Kalilauge, so senkt sich zunächst eine Oelschicht von freiem Bromäthylamin zu Boden, welche aber nach kurzer Zeit unter knatterndem Geräusch in Lösung geht; man destillirt nun über freiem Feuer etwa 20 ccm Flüssigkeit (A) ab, welche die Hauptmenge der entstandenen flüchtigen Basen enthalten und stark alkalisch reagiren; die späteren Destillate enthalten nur noch geringe Mengen einer basischen Substanz, welche sich von dem Vinylamin durch ein schwerlösliches Pikrat und ein schwerlösliches Goldsalz unterscheidet; sie soll nach Beschaffung einer genügenden Menge untersucht werden.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 21, 1049.

<sup>2)</sup> Ebenda 2664.

Als man das erste Destillat A unter Kühlung mit festem Kali versetzte, stieg ein farbloses, leicht bewegliches Oel an die Oberfläche, dessen Menge nach dem 24stündigen Trocknen mit festem Kali etwa 4.8 g betrug.

Die in dieser Weise aus zusammen 200 g rohem Bromäthylaminbromhydrat gewonnenen Oelschichten wurden fractionirt, wobei (I) 16 g zwischen 54 — 67°, (II) 6 g zwischen 67 — 100° und (III) ca. 2 g wenig über 100° übergangen. Die beiden letzteren Fractionen, in welchen sich die Anwesenheit der auch in den späteren wässrigen Destillaten (s. oben) vorhandenen Base durch die Fähigkeit, ein krystallisirtes schwerlösliches Gold- und pikrinsaures Salz zu bilden, verrieth, wurden zunächst bei Seite gestellt.

Die erste Fraction geht, nachdem sie über Nacht mit metallischem Natrium getrocknet ist, völlig zwischen 55 — 56° (Faden ganz im Dampf) bei 756 mm Druck über; das Destillat ist wasserklar, leicht beweglich, bildet an der Luft Nebel, riecht stark ammoniakalisch, ist mit Wasser mischbar, ätzt die Haut und hat das specifische Gewicht 0.8321 bei 24°. Es besteht den Analysen zufolge aus

#### Vinylamin, $C_2H_5N$ .

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N$ .

Procente:	C 55.8,	H 11.6,	N 32.6.
Gef.	»	» 55.4,	» 11.8, » 32.9.

Die wässrige, mit Salzsäure übersättigte Lösung liefert mit Natriumpikrat das früher beschriebene Vinylaminpikrat<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 142°, mit Jodwismuthkalium das charakteristische feurig-rothe Jodwismuthdoppelsalz<sup>2)</sup> in sechseckigen Blättchen; beim Eindampfen der mit Schwefligsäure übersättigten Lösung der Base hinterbleibt Taurin<sup>3)</sup> in charakteristischen Nadeln.

Vinylaminoxalat  $C_2H_5N \cdot C_2H_2O_4$  scheidet sich nach Hrn. Dr. P. Rehländer<sup>4)</sup> in feinen Nadeln aus, wenn man alkoholische Vinylaminlösung mit alkoholischer Oxalsäurelösung zusammenbringt; weitere Mengen des Salzes werden durch Zusatz von Aether niedergeschlagen.

Das Salz ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich und schmilzt bei 115° unter Zersetzung. Hr. Rehländer hat folgende Zahlen bei der Analyse erhalten;

Analyse: Ber. für  $C_4H_7NO_4$ .

Procente:	C 36.1,	H 5.3,	N 10.5.
Gef.	»	» 35.6, 35.8,	» 5.5, 5.4, » 10.3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1050.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1051.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 2667.

<sup>4)</sup> Inaug.-Diss., Berlin 1893, S. 9—10.

## Weiteres Verhalten des Vinylamins.

### 1. Wasser.

Erhitzt man eine wässrige Vinylaminlösung im Rohr einige Stunden auf 100°, so ist der Amingeruch völlig verschwunden, und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade ein farbloser zäher Syrup, aus welchem krystallisirte Salze nicht zu gewinnen waren. Dagegen bleibt das Vinylamin unverändert, wenn man nicht mit Wasser, sondern mit absolutem Alkohol in gleicher Weise erhitzt.

### 2. Methyljodid

wirkt auf Vinylamin unter starker Erwärmung ein; man bringt daher die beiden Körper zweckmässig in methylalkoholischer Lösung zusammen, aus welcher sich alsdann bald ein farbloses Krystallpulver abscheidet. Aus siedendem Wasser schießt das Product in flachen farblosen Nadeln an, welche, wie die folgenden Analysen zeigen, aus

Jodäthyltrimethyliumjodid,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$

bestehen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NJ}_2$ .

	Procen-	C 17.6,	H 3.8,	J 74.5.
Gef.	»	» 17.3, 17.4,	» 3.9, 4.0,	» 74.5.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, welcher von E. Schmidt<sup>1)</sup> zu 230—231° angegeben wird, hängt, da sie sich beim Schmelzen unter Schäumen und Dunkelbraunfärbung zersetzt, von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab; wir fanden ihn bei 240° auch 234°.

Die Bildung des Jodäthyltrimethyliumjodids erfolgt offenbar in der Weise, dass sich der bei der Einwirkung des Jodalkyls auf das Amin frei werdende Jodwasserstoff an die Vinylgruppe anlagert; in ähnlicher Weise kann man bekanntlich das Vinylamin in Jodäthylamin überführen und Vinyltrimethyliumhydrat (Neurin) in Jodäthyltrimethyliumhydrat verwandeln.

### 3. Schwefelkohlenstoff

verbindet sich mit Vinylamin unter Detonation und Bildung eines zähen gelben Syrups. Wird aber eine Lösung der Base in eiskaltem wasserfreiem Aether allmählich mit einer ebensolchen Lösung von Schwefelkohlenstoff versetzt, so scheidet sich eine gelbliche halb feste Masse ab, welche bald bröcklich wird und deren Menge beim Stehen noch zunimmt. Das nach dem Abwaschen mit Aether lockere hellgelbliche Pulver wird im Vacuum allmählich farblos, beginnt aber dabei zähe und klümperig zu werden, war also für die Analyse nicht geeignet. Erwärmt man es jetzt auf dem Wasserbade, so geht es in eine glasige Masse über, welche beim Erkalten grösstentheils kry-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 267, 302—312.

stallinisch erstarrt; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder durch Lösen in warmer Alkalilauge und Ausfällen mit Salzsäure gewinnt man daraus farblose Krystalle vom Schmp. 106—107<sup>o</sup>, welche sich durch ihr Verhalten und Analyse:

Ber. für C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub>.

Procente: S 53.8.

Gef. » » 53.7.

als  $\mu$ -Mercaptothiazolin<sup>1)</sup>,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{array} \text{C} \cdot \text{SH}$ , erwiesen. Wahr-

scheinlich ist das in erster Linie entstandene Pulver vinylthiocarbaminsaures Vinylamin, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NH.CS.SH)NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, verliert beim Erhitzen Vinylamin unter Bildung von Vinylthiocarbaminsäure, CH<sub>2</sub>:CH.NH.CSSH, und lagert sich diese in Mercaptothiazolin um.

Es sei bei dieser Gelegenheit eine Beobachtung mitgeteilt, welche im Verlaufe einer anderen, noch nicht abgeschlossenen Untersuchung gemacht worden ist und zeigt, wie

#### *Mercaptothiazolin und Salpetrigsäure*

auf einander wirken.

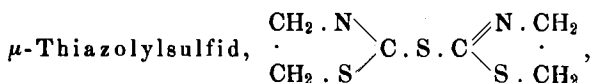
3.5 g Mercaptothiazolin werden in ca. 20 ccm heissem absoluten Alkohol gelöst. Die Lösung kühlt man schnell unter Umschwenken ab, wobei sie zu einem Brei gesteht. Man leitet nun unter Kühlung Salpetrigsäure ein, wodurch die farblosen Krystalle einer gelben Emulsion Platz machen, die sich an den Gefässwandungen zu gelblichen, harzigen, bald krystallinisch erstarrenden Massen verdichtet. Sie werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen und aus heissem Essigester umkrystallisirt. Die neue Base bildet massive gelbe Krystalle vom Schmp. 79—81<sup>o</sup> und ist, wie die von Hrn. Dr. Th. Posner ausgeführten Analysen zeigen, nach der Formel C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zusammengesetzt:

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Procente: C 35.3, H 3.9, N 13.7, S 47.1.

Gef. » » 34.9, » 4.1, » 14.1, » 47.9.

Der Körper ist also aus 2 Mol. Mercaptothiazolin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub>, durch Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff hervorgegangen, demnach wohl als



anzusprechen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1153.

## 4. Benzoylchlorid.

Zur Benzoylirung wird eine Lösung von 1 g Vinylamin in ca. 30 ccm eiskaltem Wasser unter Kühlung und Umschütteln zunächst mit 3 g Soda und dann allmählich mit ca. 3.5 g Benzoylchlorid versetzt. Das in der eiskalten Flüssigkeit schwimmende farblose Oel erstarrt schliesslich (s. unten), wenn man das Ganze in einer Kältemischung abkühlt, zu einer Krystallmasse, die wenige Grade über 0° wieder schmilzt und im Wesentlichen aus dem gewünschten Benzoylvinylamin besteht.

Es enthält noch immer gewisse Mengen Chlor, ist aber für die weiter unten geschilderten Umsetzungen rein genug. Zur Gewinnung eines für die Analyse bestimmten Präparats wurde ein Theil der Emulsion mit Dampf destillirt und das übergegangene Oel mit Aether ausgezogen, der Aether verjagt, das dabei verbliebene farblose Oel  $\frac{1}{4}$  Stunde bei 100° und dann im Vacuum über Schwefelsäure 24 Stunden lang getrocknet. Die Analyse des Körpers stimmt auf

Vinylbenzamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO$ .

Procente: C 73.5, H 6.1.

Gef. » » 73.9, » 6.4.

Das Vinylbenzamid erstarrt in einer Kältemischung zu einer wenig über 0° schmelzenden, harten, farblosen Krystallmasse, mit der man das vorher erwähnte noch unreine Product ebenfalls zur Krystallisation anregen kann. Versucht man das Amid zu destilliren, so tritt bei einer gewissen Temperatur plötzlich heftiges Aufkochen ein, und dann geht etwa ein Viertel der angewandten Menge bei 240° über; das Destillat besteht nach Siedepunkt, Geruch und leichter Löslichkeit in Säuren aus  $\mu$ -Phenyloxazolin,  $C_2H_4 \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ N \end{matrix} \diagup C_6H_5$ <sup>1)</sup>, welches

mit dem Vinylbenzamid isomer ist; im Kolben bleibt eine zähe, theerige Masse zurück.

Das Vinylbenzamid zeigt noch in viel höherem Grade als das Vinylamin selber die Neigung, die Elemente der Halogenwasserstoffsäure anzulagern; übergiesst man es nämlich selbst mit verdünnter Salzsäure, so erstarrt es beim Durchrühren sofort zu einem Krystallbrei von  $\beta$ -Chloräthylbenzamid,  $ClCH_2CH_2NHCO C_6H_5$ <sup>2)</sup>, vom Schmp. 102°; mit Bromwasserstoffsäure wird auf demselben Wege das ebenfalls schon bekannte  $\beta$ -Bromäthylbenzamid<sup>3)</sup> vom Schmp. 105–106°, und mit verdünnter Jodwasserstoffsäure das noch unbekannt

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte 23, 2496.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2499.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, ebend. 22, 2222; S. Gabriel und Ph. Heymann, ebend. 23, 2495.

$\beta$ -Jodäthylbenzamid,  $\text{JCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO C}_6\text{H}_5$ ,

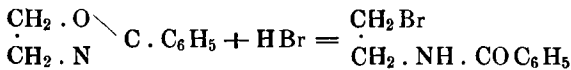
erhalten; letzteres krystallisirt, nachdem es mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet worden ist, aus warmem Essigester in glänzenden, schwach gelblichen Blättchen und schmilzt bei  $110^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOJ}$ .

Procente: C 39.3, H 3.6, J 46.2.

Gef. » » 39.5, » 3.9, » 46.3.

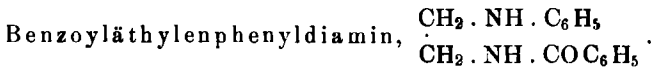
Zum Unterschiede vom Vinylbenzamid giebt das isomere Phenyl-oxazolin mit kalten, verdünnten Halogenwasserstoffsäuren keine Krystalle, sondern eine klare Lösung der betreffenden Oxazolinsalze; erst wenn man diese mit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eindampft, verwandeln sie sich, wie früher gezeigt worden ist, in Halogenäthylbenzamid, z. B.:



Da es nach dem Vorangehenden leicht gelingt, Halogenwasserstoff an Vinylbenzamid anzulagern, so haben wir versucht, ob man umgekehrt durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bromäthylbenzamid wieder zum Vinylbenzamid gelangen kann; Alkalien waren für diesen Zweck ausgeschlossen, da sie die Halogenverbindung unter Ringschluss in Phenylloxazolin überführen. Wir glaubten, statt des Alkalis Anilin anwenden zu können, und haben deshalb die

*Einwirkung des Bromäthylbenzamids auf Anilin*

studirt. Erwärmt man ein Gemisch der beiden Substanzen (1:2) eine Stunde lang im Wasserbade und bläst alsdann aus der von Anilinchlorhydrat durchsetzten Masse das Anilin durch Wasserdampf ab, so verbleiben unter der Wasserschicht zähe Tropfen, die bald erhärten und beim Erkalten ihrer Lösung in 50procentigem Alkohol Krystallschuppen liefern. Diese werden durch Lösen in verdünnter Salzsäure von indifferenten Stoffen befreit, mit Ammoniak wieder abgeschieden, schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei  $127^\circ$  und bestehen den Analysen und Umsetzungen zufolge aus



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 75.0, H 6.7, N 11.7.

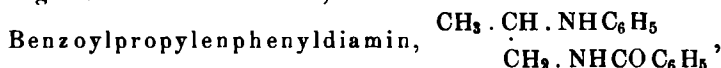
Gef. » » 74.8, » 7.0, » 12.1.

Der Körper ist also aus dem Bromäthylbenzamid lediglich durch Eintritt der Anilidogruppe für Brom entstanden; er geht, wie zu erwarten, beim Kochen mit Benzoylchlorid in Dibenzoyläthylenphenyl-

diamin,  $C_2H_4 \cdot N_2H(C_6H_5)(C_7H_5O)_2$  vom Schmp.  $147^{0.5}$  über und wird durch Salzsäure bei  $100^0$  in Benzoesäure und Aethylenphenyldiamin,  $C_6H_5NH \cdot CH_2CH_2 \cdot NH_2$  zerlegt, dessen Pikrat den früher<sup>2)</sup> angegebenen Schmelzpunkt  $142-143^0$  zeigte. Das Chloroplatinat des Benzoyläthylenphenyldiamins,  $(C_{15}H_{16}N_2O)_2H_2PtCl_6$  (ber. 22.1, gef. 22.1 pCt. Pt) bildet schwer lösliche, gelbe Nadelchen und schmilzt gegen  $205^0$  unter Zerfall.

#### *β-Brompropylbenzamid und Anilin*

setzen sich in derselben Weise, wie es vorher für die Aethylverbindung beschrieben worden, um; die Aufarbeitung geschieht wie oben, nur schüttelt man die von säureunlöslichen Anteilen befreite und dann mit Ammoniak wieder abgeschiedene Base mit Aether aus, der sie nach dem Verdunsten als ein allmählich erstarrendes Oel hinterlässt. Dies wird mit Petroläther wiederholt ausgekocht; beim Erkalten der Auszüge schießt die neue Base, das



in Nadelchen vom Schmp.  $110-111^0$  an.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_2O$ .

Procente: C 75.6, H 7.1, N 11.0.

Gef. » » 75.5, » 7.5, » 11.4.

Das Platinsalz der Base  $(C_{16}H_{18}N_2O)_2H_2PtCl_6$ , gelbbraunliche Körner, ergab bei der Analyse 21.6 statt 21.2 pCt. Platin.

#### *5. Phenylsenföhl*

und Vinylamin werden in stark gekühlter, ätherischer Lösung zusammengebracht; die Mischung erstarrt sehr bald zu einem aus seidenglänzenden, schneeweissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die Krystalle werden mit eiskaltem Aether gewaschen; sie lösen sich nur spurenweise in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, nicht in verdünnter, kalter Salzsäure, schmelzen bei  $80^0$  und sind der erwartete

Vinylphenylthioharnstoff,  $C_2H_3NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2S$ .

Procente: C 60.1, H 5.6, N 15.7, S 18.0.

Gef. » » 60.7, » 5.9, » 15.9, » 17.7.

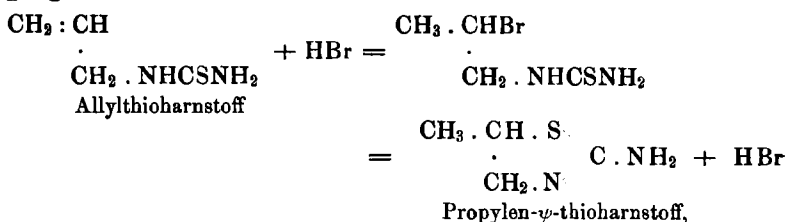
Da früher<sup>3)</sup> gezeigt worden ist, dass Harnstoffe, welche ein ungesättigtes Radical z. B. den Allyl- oder Styrylrest enthalten, unter

<sup>1)</sup> Newman (diese Berichte 24, 2193) giebt den Schmelzpunkt irrtümlich zu  $143^{0.5}$  an.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 22, 2225.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 22, 2984; vgl. auch Prager, ebend. 22, 2991; Hirsch, ebend. 23, 972; Avenarius, ebend. 24, 260; Baringer, ebend. 23, 1003; Posner, ebend. 26, 1856.

dem Einfluss starker Halogenwasserstoffsäure in isomere Basen umgelagert werden können z. B.



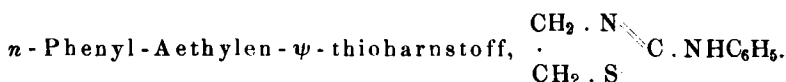
so war das Verhalten des Vinylphenylthioharnstoffs nach dieser Richtung zu prüfen.

Uebergiesst man den genannten Vinylkörper mit rauchender Salzsäure, so geht er unter Aufzischen in Lösung; letztere wird im Rohr 1 Stunde lang auf 100° erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, von den geringen Mengen eines ausgefallenen Harzes abfiltrirt und mit Alkali übersättigt; es fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen und Trocknen sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, warmem Amylalkohol und Essigester löst. Aus Benzol schießt das Product in beiderseitig zugespitzten derben Säulchen an, schmilzt bei 160°, löst sich leicht in Säuren und ist mit dem Vinylphenylthioharnstoff isomer:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: S 18.0,  
Gef. » » 18.0,

es besteht also aus dem erwarteten



Anlässlich einer anderen Untersuchung, die später mitgeteilt werden soll, hat Hr. E. M e n n e im hiesigen Laboratorium dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Bromäthylamin auf Phenylsenföle erhalten.

#### 6. Phenylcyanat

reagirt ähnlich dem Phenylsenföle äusserst heftig auf Vinylamin; man lässt deshalb zweckmässig in eine ätherische stark gekühlte Lösung von 1 g Vinylamin eine eben solche Lösung von 2.4 g Phenylcyanat einfließen; das Ganze gesteht sehr bald zu einem dicken weissen Krystallbrei, den man absaugt und aus Aether oder Petroläther umkrystallisirt. Dabei erhält man in derben, diamantglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83°

Vinylphenylharnstoff,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 66.7, H 6.2, N 17.3.  
Gef. » » 66.7, » 6.4, » 17.4.



Aus den Gründen, die weiter oben bei der Besprechung des Vinylphenylthioharnstoffs angegeben worden sind, wurde nun auch das Verhalten des Vinylphenylharnstoffs gegen Salzsäure geprüft.

Beim Uebergiessen dieses Harnstoffs (0.8) mit concentrirter Salzsäure (8 ccm) machte sich zwar ebenfalls starke Erwärmung bemerkbar, doch trat nicht völlige Lösung ein, vielmehr entstand eine harzige, allmählich krystallinisch erstarrende Masse; nachdem das Ganze eine Stunde lang im Rohr erhitzt worden war, hatte sich eine klare Lösung gebildet, die beim Erkalten milchig-trübe wurde und beim Vermischen mit Wasser zu einem Krystallbrei (A) erstarrte. Die Krystalle wurden abgesogen; aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellen sie farblose Schuppen dar, schmelzen bei  $124^{\circ}$ , lösen sich leicht in Essigester, schwerer in kaltem Benzol; sie sind, wie die folgende Analyse zeigt, durch Anlagerung von Chlorwasserstoff aus dem Vinylphenylharnstoff entstanden, bestehen also aus

$\beta$ -Chloräthylphenylharnstoff,  $\text{ClC}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$ .

Procente: Cl 17.9.

Gef. » » 17.9.

Der Chloräthylphenylharnstoff ist also viel beständiger als der Chloräthylphenylthioharnstoff; letzterer hat sich bei der Einwirkung der starken Salzsäure auf Vinylphenylthioharnstoff wohl zweifellos in erster Linie gebildet, aber alsbald in salzsauren *n*-Phenyläthylen- $\psi$ -thioharnstoff umgelagert.

Ein kleiner Theil des Chloräthylphenylharnstoffs scheint sich allerdings unter den gegebenen Bedingungen d. h. bei Anwesenheit der starken Salzsäure ebenfalls in den entsprechenden Phenyläthylen- $\psi$ -harnstoff verwandelt zu haben: wenigstens fiel aus dem Filtrat von (A) auf Zusatz von Alkali als Emulsion eine Base aus, die sich mit Aether ausziehen, aus Wasser umkrystallisiren liess und zwischen  $104$ — $107^{\circ}$  schmolz; sie konnte aus Mangel an Material nicht weiter gereinigt werden und bestand wohl wesentlich aus unreinem Phenyläthylen- $\psi$ -harnstoff (s. u.).

Letzteren gewinnt man rein in folgender Weise durch Einwirkung von

$\beta$ -Chloräthylphenylharnstoff auf kochendes Wasser.

Das chlorirte Amid wird mit etwa 10 Th. Wasser gekocht, die entstandene Lösung mit Alkali deutlich übersättigt, das Ganze  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann heiss von geringen Harzmengen abfiltrirt und noch heiss mit heisser Kalilauge solange versetzt, als die dabei entstehende Trübung noch verschwindet; beim Erkalten scheiden sich jetzt farblose, glasglänzende Nadeln vom Schmp.  $119$ — $120^{\circ}$  ab, welche sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen und diesem deutlich alkalische Reaction gegen Lakmus ertheilen. Die Base zeigte am

Kupferdraht verglüht, deutliche Chlorreaction, doch war der Halogengehalt so gering, dass bei einer Carius'schen Bestimmung mit 0.12 g Substanz nur unwägbare Mengen Chlorsilber gefunden wurden. Eine Stickstoffbestimmung

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O$ .

Procente: N 17.3.

Gef. » » 17.5.

zeigt, dass die neue Base durch Austritt von Chlorwasserstoff aus dem Chloräthylphenylharnstoff hervorgegangen ist; sie besteht also aus



Ebenfalls unter Abspaltung von Chlorwasserstoff aber in anderer Richtung zerfällt

$\beta$ -Chloräthylphenylharnstoff mit alkoholischem Kali.

Kocht man nämlich diese beiden Substanzen, so scheidet sich bald Chlorkalium ab, und erhält man nach dem Einengen der Lösung auf Zusatz von Wasser Krystalschuppen, welche nach dem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol völlig halogenfrei sind, bei 160—161° schmelzen, sich in Salzsäure nicht lösen und mit dem Phenyläthylen- $\psi$ -harnstoff isomer sind:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2O$ .

Procente: C 66.7, H 6.2.

Gef. » » 66.7, » 6.5.

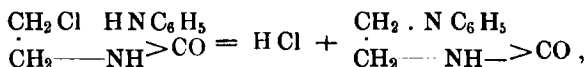
Der vorliegende Körper ist nach seinen Eigenschaften identisch mit



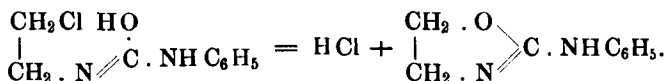
welchen H. E. Newmann<sup>1)</sup> durch Abspaltung von Ammoniak aus Anilidoäthylenharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH C}_6\text{H}_5$  dargestellt hat.

Demnach reagirt der Chloräthylphenylharnstoff sowohl in der normalen wie in einer  $\psi$ -Form, nämlich

1. mit alkoholischem Kali nach der Gleichung



2. mit Wasser nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2192.