

0.5179 g Sbst.: 1.4710 g CO<sub>2</sub>, 0.3471 g H<sub>2</sub>O. — 0.1232 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » 77.46, » 7.45, » 15.28.

Zum Vergleich wurden auch die oben angeführten Salze dargestellt und analysirt.

Chloroplatinat (Zersp. 195—196°). — 0.1103 g Sbst.: 0.0272 g Pt.

(C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 24.84. Gef. Pt 24.66.

Chloroaurat (Schmp. 133°). — 0.1074 g Sbst.: 0.0400 g Au.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.HAuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 37.45. Gef. Au 37.25.

Pikrat (Schmp. 116°). — 0.1077 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 746 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 16.87. Gef. N 16.65.

#### 247. Ludwig Knorr und Paul Rössler: Zur Kenntniss des Aethanolamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Das Hydrochlorat und Chloroplatinat des Aethanolamins kennt man seit den wichtigen Arbeiten von Wurtz<sup>1)</sup> über die Alkoholbasen. Später sind noch das Pikrat, Bromhydrat und Nitrat der Base von Gabriel<sup>2)</sup>, das Chloroaurat und Pikrolonat von Knorr<sup>3)</sup> beschrieben worden.

Die Base selbst ist erst im Jahre 1897 durch den Einen<sup>4)</sup> von uns isolirt und durch die Feststellung der physikalischen Constanten charakterisirt worden.

Zur weiteren Kennzeichnung dieses einfachsten Repräsentanten der Alkoholbasen haben wir inzwischen eine Reihe einfacher Abkömmlinge dargestellt, deren Beschreibung den Gegenstand dieser Mittheilung bildet.

##### *Benzoylderivate des Aethanolamins.*

Durch Benzoylirung des Aethanolamins nach Schotten-Baumann gewinnt man zunächst ein *Monobenzoylderivat*, das bei weiterer Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das schon früher beschriebene *Dibenzoylderivat* vom Schmp. 76° übergeht.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 114, 51; 121, 228.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 566, 2664 [1888].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 913 [1897].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 911 [1897].

Beide Derivate hinterbleiben aus Aether als in der Kälte langsam erstarrende Oele. Das Monobenzoylderivat unterscheidet sich von dem Dibenzoylderivat durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Aether.

Nach ihrem Verhalten dürfte die Verbindung als das *Aethanolbenzamid*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , anzusprechen sein.

Die Substanz schmilzt bei ca.  $58^\circ$ .

0.1761 g Sbst.: 0.4231 g  $\text{CO}_2$ , 0.1063 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1940 g Sbst.: 14 ccm N ( $6^\circ$ , 751 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 65.46, H 6.67, N 8.49.  
Gef. » 65.54, » 6.75, » 8.68.

*Diäthanoloxamid*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Aequivalente Mengen von Oxalsäurediäthylester und Aethanolamin vereinigen sich unter lebhafter Reaction. Es bildet sich Diäthanoloxamid als weisse Krystallmasse, welche leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Die Substanz schmilzt bei  $167-168^\circ$ .

Sie ist leicht löslich in Wasser, Eisessig und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in Aether.

0.1695 g Sbst.: 0.2563 g  $\text{CO}_2$ , 0.1104 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 40.91, H 6.82.  
Gef. » 41.24, » 7.23.

*Aethanolbenzolsulfamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Die Verbindung wurde nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt und aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure als schweres Oel abgeschieden. Sie siedet bei  $280^\circ$  und 15 mm Druck unter geringer Zersetzung. Das Aethanolbenzolsulfamid ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

0.1732 g Sbst.: 11 ccm N ( $19^\circ$ , 748 mm). — 0.1474 g Sbst.: 0.1718 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSO}_3$ . Ber. N 6.96, S 15.92.  
Gef. » 7.18, » 16.00.

Das Natriumsalz des *Aethanolbenzolsulfamids* wurde beim Lösen des Amids in starker Natronlauge als dicker Krystallbrei erhalten. Es wurde abgesaugt, abgepresst und durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt.

0.0424 g Sbst.: 0.0136 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NaO}_3\text{SN}$ . Ber. Na 10.3. Gef. Na 10.4.

*Aethanolphenylharnstoff*,  $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$ .

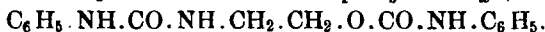
Aethanolamin reagirt mit Phenylecyanat äusserst heftig; es wurden deshalb äquivalente Mengen beider Substanzen in ätherischer Lösung zusammengegeben. Es schied sich sogleich der Aethanolphenylharnstoff aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 122—123° erhalten wurde.

0.1740 g Sbst.: 0.3812 g  $CO_2$ , 0.1078 g  $H_2O$ . — 0.1802 g Sbst.: 23.5 ccm N (9°, 755 mm).

$C_9H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 60.00, H 6.66, N 15.55.

Gef. » 59.75, » 6.88, » 15.50.

Der Harnstoff ist unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in Benzol, Chloroform und kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Alkohol, Wasser und Eisessig.

*Phenylurethan des Aethanolphenylharnstoffs*,

Erwärmt man den Aethanolphenylharnstoff mit überschüssigem Phenylecyanat, so tritt auch das Hydroxyl mit dem Phenylecyanat in Reaction, indem sich das Phenylurethan des Aethanolphenylharnstoffs bildet. Die gleiche Verbindung kann auch direct aus Aethanolamin durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylecyanat gewonnen werden. Sie wurde durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Aether in weissen Nadeln vom Schmp. 195° erhalten.

0.0686 g Sbst.: 0.1608 g  $CO_2$ , 0.0364 g  $H_2O$ . — 0.0871 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{16}H_{17}N_3O_3$ . Ber. C 64.21, H 5.69, N 14.04.

Gef. » 63.99, » 5.89, » 13.80.

*Aethanolphenylthioharnstoff*,  $C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH_2.OH$ .

Phenylsenföl reagirt in ähnlicher Weise wie das Phenylecyanat mit Aethanolamin. Es bildet sich unter starker Wärmeentwicklung der entsprechende Thioharnstoff, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 138° schmilzt.

0.1347 g Sbst.: 16.2 ccm N (9.5°, 757 mm). — 0.1275 g Sbst.: 0.1539 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_{12}N_2OS$ . Ber. N 14.3, S 16.33.

Gef. » 14.4, » 16.60.

*Einwirkung von Cyansäure auf Aethanolamin.*

Beim Vermischen concentrirter, wässriger Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethanolamin schied sich der gesuchte Harnstoff nicht ab.

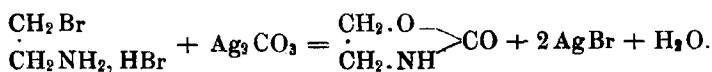
Es wurde die Lösung deshalb auf dem Wasserbade eingedampft und der hinterbleibende ölige Aethanolharnstoff von dem beigemengten Chlorkalium durch Extraction mit absolutem Alkohol getrennt. Da der Aethanolharnstoff nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und sich auch kein gut krystallisirendes Salz daraus gewinnen liess, so wurde er schliesslich der Destillation unterworfen. Dabei machte sich eine deutliche Zersetzung bemerkbar, nach deren Beendigung bei ungefähr 200° und 21 mm Druck ein dickes, farbloses Oel überdestillirte, das sofort in der Vorlage zu farblosen Nadeln erstarrte. Diese Substanz zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 90° und lieferte Zahlen, welche auf die Formel  $C_3H_5NO_2$  hinweisen.

0.1142 g Sbst.: 0.1736 g  $CO_2$ , 0.0611 g  $H_2O$ . — 0.2278 g Sbst.: 32.7 ccm N (24°, 754 mm).

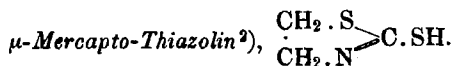
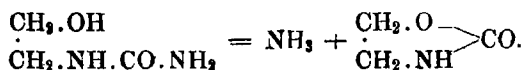
$C_3H_5NO_2$ . Ber. C 41.40, H 5.70, N 16.10.

Gef. » 41.46, » 5.97, » 15.97.

Die Verbindung ist demnach identisch mit dem von Gabriel<sup>1)</sup> bereits gewonnenen inneren Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure. Gabriel gelangte zu dieser Verbindung, indem er dem Bromäthylaminbromhydrat das Brom durch Silbercarbonat entzog:



Bei der Destillation des Aethanolharnstoffs bildet sich die Verbindung unter Ammoniakabspaltung:



Ein Gemisch von 3 Theilen Aethanolamin, 3 Theilen Alkohol, 4 Theilen Schwefelkohlenstoff und 1 Theil Kaliumhydrat wurde auf dem Wasserbade 8 Stunden erwärmt; dann wurden Alkohol und Schwefelkohlenstoff abgetrieben. Beim Abkühlen des Rückstandes und Reiben mit einem Glasstabe schieden sich Krystalle ab, welche sich beim Zufügen von kaltem Wasser noch reichlich vermehrten. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisirt und in Form farbloser Nadeln erhalten, welche bei 105—106° schmolzen.

0.1369 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 754 mm).

$C_3H_3NS_2$ . Ber. N 11.76. Gef. N 11.88.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 569 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1153 [1889].

Die Verbindung erwies sich identisch mit jener Substanz, welche von Gabriel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Bromäthylamin vor längerer Zeit erhalten und von ihm als  $\mu$ -Mercapto-*i*-Thiazolin bezeichnet worden ist.

*Einwirkung von Ketonen auf Aethanolamin.*

Durch Einwirkung von Aldehyden auf Aethanolamin und einige secundäre Abkömmlinge dieser Base haben Knorr und Matthes<sup>2)</sup> Oxazolidine gewinnen können. Aus dem Aethanolamin speciell wurden das  $\mu$ -Methyl- und das  $\mu$ -Phenyl-Oxazolidin erhalten. Ketone scheinen in ähnlicher Weise wie die Aldehyde unter Bildung von Oxazolidinen mit dem Aethanolamin zu reagiren.

Die von uns erhaltenen Producte der Einwirkung von Aceton und Acetophenon konnten vorläufig nicht ganz rein erhalten werden.

Mit Acetylaceton und Acetessigester vereinigt sich das Aethanolamin dagegen leicht und glatt unter Bildung von Anhydriden, welche wahrscheinlich Oxazolidinderivate sind.

*Einwirkung von Acetylaceton auf Aethanolamin.*

Aethanolamin und Acetylaceton reagiren beim Vermischen im Sinne folgender Gleichung:



Als Reactionsproduct entsteht eine feste Substanz, welche, aus Aether umkrystallisirt, in weissen Nadeln vom Schmp. 73° erhalten wird.

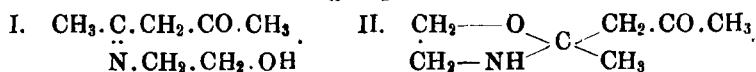
0.1410 g Sbst.: 0.3051 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O. — 0.1298 g Sbst.: 11 ccm N (16°, 749 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 58.74, H 9.09, N 9.79.

Gef. » 59.01, » 9.18, » 9.87.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Aether oder Ligroin, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol.

Es muss vorläufig unentschieden bleiben, welche der beiden folgenden Formeln der Verbindung zugeschrieben werden muss:



Die Ergebnisse der von Knorr und Matthes ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Aldehyden auf Aethanolamin machen es aber wahrscheinlich, dass die Substanz als  $\mu$ -Methyl-acetonyl-oxazolidin anzusehen ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung sofort zerlegt. Das abgespaltene Acetylaceton

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1153 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3484 [1901].

wurde durch Darstellung des Kupfersalzes und durch die Eisenchlorid-reaction identificirt.

*Einwirkung von Acetessigester auf Aethanolamin.*

Aethanolamin reagirt mit Acetessigester in ähnlicher Weise wie mit Acetylaceton. Aequivalente Mengen wurden vermischt. Unter erheblicher Erwärmung trübte sich die Flüssigkeit durch Wasserabspaltung kurze Zeit und wurde dann wieder klar. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und hinterließ nach dem Abdunsten des Aethers als dickes Oel, das in der Kältemischung zu büschelförmig gruppirten Nadeln erstarrte.

Die Verbindung kann aus wenig Aether umkrystallisirt werden und zeigt dann den Schmp. 31—32°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroïn.

0.2466 g Sbst.: 0.5005 g CO<sub>2</sub>, 0.1946 g H<sub>2</sub>O. — 0.2022 g Sbst.: 14.7 ccm N (14.5°, 737 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 55.49, H 8.66, N 8.09.

Gef. » 55.44, » 8.78, » 8.27.

Das Aethanolamin-acetessigester-anhydrid wird durch Säuren leicht unter Rückbildung von Acetessigester gespalten, der durch die Eisenchlorid-Reaction und das Kupfersalz leicht identificirt werden konnte.

Bezüglich der Constitution des Aethanolamin-acetessigester-anhydrids gilt dasselbe, was vorher beim Aethanolamin-acetylaceton-anhydrid gesagt worden ist. Es muss unentschieden bleiben, ob ein einfaches Anhydrid der Formel:



oder ein  $\mu$ -Methyl- $\mu$ -essigester-oxazolidin vorliegt.

248. O. Piloty und W. Vogel: Ueber die Constitution des  
Porphyrexids, eines Analogons des Isatins.

Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1903.)

Es wurde vor einiger Zeit<sup>1)</sup> von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Graf B. Schwerin mitgetheilt, dass durch Einwirkung von nasirender Blausäure auf das Amidin der Nitrosoisobuttersäure eine wohlcharakterisirte Verbindung entsteht, welche wir Porphyrexin nannten, und welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie durch passende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1872 [1901].