

Diese kurze Mittheilung giebt mir Gelegenheit zu einer Berichtigung.

In meiner Abhandlung »Ueber Oxydationen mit Ozon«, welche vorwiegend Körper der aliphatischen Reihe berührte, habe ich auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen, dass bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen die Oxydation bei der Bildung der Aldehyde stehen bleibt und auch nicht Spuren von den entsprechenden Säuren nachgewiesen werden können. Dieser Passus ist nun so verstanden worden, als ob Aldehyde überhaupt nicht durch ozonisirten Sauerstoff verändert werden könnten. Meine Bemerkung bezog sich aber nur auf die von mir ausgeführten Versuche. Thatsächlich werden die Aldehyde der aromatischen Reihe, wenn lange genug behandelt, in die zugehörigen Säuren verwandelt, die der aliphatischen Reihe allerdings fast garnicht. Z. B. giebt Benzaldehyd Benzoësäure. Es ist indessen noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt, ob die oxydirende Wirkung vom Ozon selbst oder vom begleitenden Sauerstoff herrührt. Diese beiden Agentien scheinen nämlich einen verschiedenen Einfluss zu besitzen. Ich hoffe, später eingehend diese Verhältnisse aufklären zu können.

509. C. Harries und A. S. de Osa: Ueber ein Phenylbuten.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. August 1903.)

In verschiedenen Abhandlungen¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe in sehr reinem Zustande durch Destillation der Phosphate von Aminen gewonnen werden können. Die Untersuchung ist jetzt auch auf die aromatische Reihe ausgedehnt worden, und es scheint, als ob auch hier die Methode einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist. Wir sehen uns zur Veröffentlichung unserer noch nicht abgeschlossenen Arbeit genöthigt, da sich die Forschungen von H.Hrn. Klages und Kunckell auf nahe verwandtem Gebiet bewegen.

Zur Darstellung des Phenylbutens gehen wir vom Benzalacetoxim aus und reduciren dieses mit Natrium und Alkohol zum *Phenyl-β-aminobutan*:

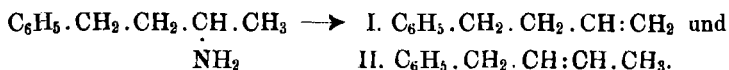
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$$

Letzteres spaltet, mit Phosphorsäure destillirt, glatt Ammoniak ab und liefert das Phenylbuten, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, bezw. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Mit Ozon liess sich nämlich nachweisen, dass

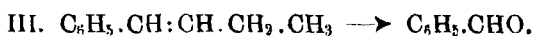
¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 328, 88 [1903].

dieser Kohlenwasserstoff mindestens aus diesen beiden isomeren Producten besteht, denn bei der Oxydation mit diesem Agens wurden Benzaldehyd und sehr wahrscheinlich Hydrozimmtaldehyd gebildet.

Für die Abspaltung des Ammoniaks aus dem *1-Phenyl-β-amino-butan*¹⁾ sind zuerst zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen;



I. musste bei der Oxydation Hydrozimmtaldehyd, II. Phenylessigaldehyd ergeben. Die Entstehung des Ersteren ist wohl als sicher zu betrachten, Letzterer konnte nicht nachgewiesen werden. Der Benzaldehyd, welcher übrigens nur in geringer Menge entsteht, entstammt einem Kohlenwasserstoff, bei dem sich die doppelte Bindung umgelagert haben muss:



Darnach ist der Kohlenwasserstoff ein Gemisch von zwei Substanzen, dem *1-Phenyl-buten-(β)* und *1-Phenyl-buten-(1)*.

Reducirt man das Benzalacetoxim nicht mit Natrium, sondern mit Zinkstaub und Eisessig (Näheres siehe experimenteller Theil), so gelingt es, die Reduction auf die Oximgruppe zu beschränken, und man erhält eine ungesättigte Base, das *1-Phenyl-β-amino-buten-(1)*.



Es ist dies merkwürdiger Weise ein umgekehrter Vorgang wie bei der Reduction des Benzalacetons selbst, bei dem durch Zinkstaub und Eisessig nur die doppelte Bindung aufgehoben wird und nach Schneidewind¹⁾ Benzylacetone entsteht:



ausserdem steht sie mit der Thiele'schen Theorie²⁾ über die Natur der Doppelbindung in Widerspruch. Nach dieser Theorie sollte Phenylbutanonoxim gewonnen werden.

Die Destillation des Phosphates dieser α, β -ungesättigten Base — von solchen existiren bislang nur wenige Repräsentanten — ist noch nicht ausgeführt worden. Es ist aber nicht zu bezweifeln, dass sie zum *1-Phenyl-butadien (1.β)* führen wird.

Experimenteller Theil.

Das Benzalacetoxim erhält man am besten, wenn molekulare Mengen Benzalacetone und Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen

¹⁾ vergl. Ann. d. Chem. 296, 295 [1897].

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

werden. Nach dieser Zeit giesst man das Reactionsproduct in verdünnte Sodalösung. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren sehr gut.

1-Phenyl-3-aminobutan. Je 10 g Oxim werden in je 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Natrium reducirt. Dann wird aus der Reductionsmasse die Base mit Wasserdampf abgetrieben. Fängt man den zuerst übergehenden Alkohol gesondert auf, so gelingt es, die mit dem Wasser übergehende Base, welche auf dem Destillat schwimmt, direct abzuheben. Aus dem alkoholisch-wässrigen Destillat kann man durch Eindampfen mit Salzsäure den Rest als Chlorhydrat gewinnen. Das gelbe Oel wird nach dem Trocknen mit Stangenkali im Vacuum fractionirt; es siedet unter 14 mm Druck zwischen 100–117°, ist darnach also ein Gemisch.

Zur Reinigung wurde dieses Oel in das gut krystallisierende Chlorhydrat (vergl. weiter unten) übergeführt und daraus durch concentrirtes Alkali abgeschieden. Bei der Destillation im Vacuum erhielten wir eine reine, farblose Base von folgenden Eigenschaften: Schwer löslich in Wasser, Sdp. 101–102° unter 14 mm, 221–222° (uncorr.) unter 750 mm Druck corrigirt nach Diäthylanilin 224–225°. Geruch schwach aromatisch-ammoniakalisch. $D_{20}^{20} = 0.9298$, $n_D^{20} = 1.51520$. Molekularrefraction für $C_{10}H_{15}N$ ber. 48.19, gef. $\sqrt[3]{3}$ 48.34.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N.HCl$, wird am besten durch Eindampfen der Base mit concentrirter Salzsäure erhalten, der Rückstand lässt sich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether umkrystallisiren. Der Schmp. liegt bei 142–143°.

0.1176 g Sbst. (im Vac. getr.): 0.2782 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.1954 g Sbst.: 0.1508 g Cl. — 0.2171 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{10}H_{15}NCl$. Ber. C 64.69, H 8.63, N 7.55, Cl 19.13.

Gef. » 64.52, » 8.74, » 7.83, » 19.09.

Aus 30 g Benzalacetoxim erhält man 18 g Chlorhydrat oder ca. 52 pCt. der Theorie.

Als Nebenproduct bildet sich ein stickstoffreies Oel, wahrscheinlich der Alkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. Dasselbe findet sich in der Mutterlauge des Chlorhydrates.

Das saure Phosphat der Base wird erhalten durch Vermischen von alkoholischen Lösungen der Base und Phosphorsäure als weisse, pulvrige Masse, welche durch Lösen in viel absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

0.1811 g Sbst.: 8.9 ccm N (20.5°, 753.5 mm).

$(C_{10}H_{15}N)_2H_3PO_4$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.56.

Der Schmelzpunkt des Oxalats, welches durch Fällen einer absoluten ätherischen Lösung der Base mit einer eben solchen von wasserfreier

Oxalsäure erhalten wurde, liegt nach dem Umkrystallisiren desselben aus Wasser bei 110—112°. Trocknet man dieses Salz einige Tage im Vacuum, so schmilzt es nachher bei 224° u. Z.

1-Phenyl-3-ureido-butan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

Erhält man durch Erwärmen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats und Kaliumcyanats. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es weisse Prismen vom Schmp. 119.5°.

0.1961 g Sbst.: 24.9 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.53.

1-Phenyl-3-benzoylamino-butan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird am besten durch Vermischen einer Pyridinlösung der Base mit Benzoylchlorid gewonnen. Durch Eingiessen in verdünnte Mineralsäure wird das Benzoylproduct abgeschieden; aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 108°.

0.2078 g Sbst.: 0.6130 g CO_2 , 0.1412 g H_2O . — 0.2216 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{17}H_{19}NO$. Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53.

Gef. » 80.44, » 7.55, » 5.61.

Das durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid entstehende Acetylderivat war bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Phenylbuten.

Unterwirft man das vorhin beschriebene Phosphat der Base der trocknen Destillation unter Einleiten von Kohlensäuregas, so erhält man in einer Ausbeute von ca. 75 pCt. einen Kohlenwasserstoff, der, nach dem Waschen mit verdünnter Phosphorsäure, Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid, über Natrium unter 747 mm Druck bei 182—185° uncorrectirt, nach Anilin correctirt bei 186—187° siedet; unter 12 mm Druck geht das Product bei 69—73°, Hauptmenge bei 71°, über.

0.0946 g Sbst.: 0.3325 g CO_2 , 0.0823 g H_2O .

$C_{10}H_{12}$. Ber. C 90.91, H 9.09.

Gef. » 91.04, » 9.18.

Der Geruch ist sehr charakteristisch, scharf kresseartig.

$$D_{19.5}^{19.5} = 0.8954, \quad D_4^{19.5} = 0.89405.$$

$$D_{24}^{24} = 0.8892. \quad n_D^{19.5} = 1.52085.$$

Molekularrefraction ber. $\sqrt{4}$ 44.54, gef. 44.87.

Die Bestimmung der Dielektricitätsconstante im Apparat von Nernst ergab folgende Daten: Einstellung mit Luft 2.6, Benzol 4.3, Kohlenwasserstoff 4.5, Temperatur 24°. Daraus berechnet sich

unter Einsetzung der Werthe von Landolt und Jahn¹⁾ für C, H und 4 die Zahl 69.56 als Molekularrefraction. Dieselbe steht mit der theoretisch berechneten in keiner Uebereinstimmung²⁾.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt leicht Brom, liefert aber kein festes Dibromid.

Nitrosit, $C_{10}H_{12}N_2O_3$. Unter Befolgung der Vorschrift von Wallach für die Darstellung des Terpinennitrosits erhält man leicht aus dem Phenylbuten eine weisse, krystallinische Verbindung der Zusammensetzung eines Nitrosits; dieselbe lässt sich schwer umkrystallisiren, man wäscht sie am besten nur mit Aether und Wasser. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 110° .

0.1705 g Sbst.: 20 ccm N (22° , 753 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.46.

Da die Ausbeute an dieser Substanz nur gering ist und 10 pCt. der Theorie nicht übersteigt, ist es wohl möglich, dass sie nicht dem Hauptkohlenwasserstoff des Phenylbutens, sondern der Beimengung eines Isomeren ihre Entstehung verdankt.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Ozon.

Je 1 g des Phenylbutens werden auf 2 g Wasser geschichtet und während 2 Stunden mit einem langsamen Strom von ozonisirtem Sauerstoff³⁾ behandelt.

Das spec. Gewicht des Oeles wird hierbei grösser, und am Schluss sinkt alles zu Boden.

Die Flüssigkeit wird mit absolutem Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Letzteren der ölige Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin fiel ein festes, gelbes Hydrazon aus, das sich bei näherer Untersuchung als Benzalphenylhydrazon vom Schmp. 159° nach Analyse und Eigenschaften erwies. Die Ausbeute an diesem Phenylhydrazon war sehr gering: sie entsprach ungefähr derjenigen des Nitrosits, sodass es ziemlich sicher erscheint, dass der Hauptantheil des Kohlenwasserstoffs in anderer Weise oxydirt wird. Das rohe Oxydationsproduct zeigt nämlich einen so ausgesprochenen Geruch nach Hydrozimmtaldehyd, dass dieser Aldehyd sicher zugegen sein muss. Da die Bearbeiter dieses Körpers E. Fischer und Hoffa⁴⁾, ein Phenylhydrazon nicht beschrieben haben, so ist es wahrscheinlich, dass Letzteres schwer

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 10, 289 [1892].

²⁾ Ich habe für eine ganze Reihe von Cyclohexadienen die Dielektricitätsconstante bestimmt, bisher aber noch nirgends eine Uebereinstimmung von theoretisch berechneten und gefundenen Werthen ermitteln können. Ich werde darüber später Mittheilung machen. Harries.

³⁾ Diese Berichte 36, 1933 [1903]. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 1992 [1898].

im krystallinischen Zustand zu erhalten ist. In der Mutterlauge vom Benzalphenylhydrazon befindet sich ein dickes, rothes Oel, in welchem wir das Hydrozimmtaldehydphenylhydrazon vermuten. Die Oxydation des Phenylbutens mit Ozon soll in grösserem Maassstabe wiederholt werden.

1-Phenyl-3-amino-buten-(2), $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Verfahren, welches Goldschmidt ¹⁾ bei der Reduction des Carvoxims zu Carvylamin befolgt hat, in modificirter Weise angewendet.

10 g Benzalacetoxim wurden in einer Mischung von je 80 ccm absolutem Alkohol und Eisessig gelöst und unter starker Kühlung 40 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Zum Schluss wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird filtrirt, darauf mit Wasserdampf zuerst der Alkohol und nach dem Alkalisiren mit Natronlauge die Base übergetrieben. Aus dem wässrigen Destillat wird die wasserlösliche Base mit festem Kali abgeschieden, ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum mit Baryumoxyd fractionirt. Der Siedepunkt liegt unter 12 mm Druck bei 119°. Der Geruch ist ammoniakalisch, basischer als derjenige des Phenylaminobutans. Das Oxalat schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt, bei 120—122°. Zur Analyse wurde die Benzoylverbindung $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot COC_6H_5$ nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirtten, glänzenden Nadelchen, welche bei 136—137° schmelzen. Die Benzoylverbindung entfärbt in Chloroformlösung momentan und zeigt dadurch den ungesättigten Charakter der Base, während der zuerst beschriebene Benzoylkörper unter den gleichen Bedingungen Brom nicht entfärbt. Die Bromverbindung erstarrt beim Verdunsten der Chloroformlösung und lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, sie schmilzt bei 169—170° unter Bräunung.

Analyse der Benzoylverbindung:

0.1282 g der im Vacuum getrockneten Stbst.: 0.3813 g CO_2 , 0.0810 g H_2O .
— 0.1641 g der im Vacuum getrockneten Stbst.: 8.3 ccm N (22°, 755 mm)

$C_{17}H_{17}NO$. Ber. C 81.27, H 6.77, N 5.58.

Gef. » 81.27, » 7.02, » 5.69.

Nach diesen Ergebnissen ist es sichergestellt, dass die ungesättigte Base $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ vorliegt. Mit der Untersuchung derselben und homologer Verbindungen werden wir uns eingehend beschäftigen.

¹⁾ H. Goldschmidt und Fischer, diese Berichte 30, 2069 [1897].