

zum Narkotin gelingt, blieben auch bei Zusatz von Kaliumcarbonat oder organischen Basen als Kondensationsmittel erfolglos.

Hrn. Dr. W. Meiser, A. Süsser und J. Bayer spreche ich für die mir bei diesen Versuchen geleistete eifrige Mitarbeit meinen besten Dank aus.

### 211. F. Wolfheim:

#### Über $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthylamin, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1914.)

Im Hinblick auf die große Reaktionsfähigkeit, welche die halogenisierten Fettamine, speziell das leicht zugängliche Bromäthylamin, nach den Untersuchungen S. Gabriels aufweisen, schien es von Interesse, zum Vergleich auch arylierte Derivate der Halogenäthylamine zu studieren. Als einfachster Repräsentant dieser Reihe kam zunächst das  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthylamin in Betracht. An seinem Beispiel ließ sich zeigen, daß die Reaktionen im wesentlichen analog wie bei den rein aliphatischen Aminen verlaufen.

Für die Gewinnung derartiger halogenisierter Amine kennt man verschiedene Wege<sup>1)</sup>. Im vorliegenden Falle machte ich mit Erfolg von der Methode Gebrauch, in dem entsprechenden Oxyamin das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen.

Das betreffende Oxyamin,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , ist bereits in der Patentliteratur beschrieben; man kann es durch Reduktion des Benzaldehyd-cyanhydrins gewinnen und in das chlorierte Amin überführen. Gleichfalls bekannt sind die Acylderivate<sup>2)</sup> des Oxyamins,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$ , die man durch Reduktion der entsprechenden Acylamino-acetophenone,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$ , erhält<sup>3)</sup>; auch in diesen acylierten Oxyaminen gelang es mir,  $\cdot OH$  durch  $Cl$  zu ersetzen, so daß es also nur noch der Abspaltung des Acyls  $\cdot CO \cdot R$  bedurfte, um zu dem gewünschten Phenyl-chlor-äthylamin zu gelangen. Es zeigte sich hier jedoch, daß die Spaltung der Acetyl-

<sup>1)</sup> Gabriel, B. **21**, 567 [1888]; **25**, 421 [1892]; **27**, 3502 [1894]; **32**, 967 [1899]; v. Braun, B. **38**, 2341 [1905]; **39**, 4116 [1906]; **46**, 281 [1913].

<sup>2)</sup> K. W. Rosenmund, der kürzlich (B. **46**, 1045 [1913]) versuchte, auf andrem Wege zum Phenyl-oxäthylamin zu gelangen, konnte es, wie schon Kolshorn (B. **37**, 2483 [1904]), nur in Form des Benzoylderivates fassen.

<sup>3)</sup> A. Pictet und A. Gams, B. **43**, 2388 ff. [1910].

verbindung nur mit geringer Ausbeute in dem gewünschten Sinne erfolgt, während die Spaltung des Benzoylderivats einen ganz andren Verlauf nahm.

Nachstehend folgen die experimentellen Einzelheiten. Weitere Angaben, sowie Analysendaten finden sich in meiner Dissertation<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

#### 1. Darstellung des $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthylamins.

##### 1. Versuche mit $\omega$ -Benzamino-acetophenon.

Benzamino-acetophenon<sup>2)</sup> wurde nach Pictet und Gams<sup>3)</sup> mit Natriumamalgam in heißer, alkoholischer und neutral gehaltener Lösung reduziert. Hierzu sei jedoch bemerkt, daß man, da das Produkt selbst in heißem Wasser sehr schwer löslich ist, den nach dem Verdampfen der Lösung verbleibenden Rückstand nicht in wenig Wasser, sondern in wenig heißem Alkohol löst, vom beigemengten Salz abfiltriert und erkalten läßt. Das

[Benzamino-methyl]-phenyl-carbinol,



scheidet sich in farblosen sechsseitigen Tafeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 148—149.5° besitzen (Pictet und Gams 145°). Der Körper ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Essigäther, kaum in Ligroin und Äther.

[ $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthyl]-benzamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Da die Oxyverbindung beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr stets außer harzigen Produkten nur Benzoesäure und Ammoniak lieferte, auch schon beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Ammoniak-Abspaltung eintrat, und Geruch nach Phenyl-acetaldehyd sich bemerkbar machte, so verfuhr ich schließlich folgendermaßen:

5 g Benzaminomethyl-phenyl-carbinol wurden mit 13 g Phosphorpentachlorid vermischt; es bildete sich ein gelber Brei, der auf dem Wasserbad zu einer klaren, dunkelgelben Flüssigkeit zusammenschmolz. Als die Salzsäure-Entwicklung nachgelassen hatte, wurde das Reaktionsprodukt in Eis gegossen, nach einiger Zeit gelinde auf dem Wasserbad angewärmt und mit einem Glasstabe gerieben, wodurch das vorher schmierige Produkt bald erstarrte. Der im Vakuum gut getrocknete Körper schießt aus trockenem Benzol

<sup>1)</sup> Diss. i. d. Sammlung »Technische Studien«, Herausg. H. Simon, Verlag G. Stalling, Oldenburg, 1913.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, B. 43, 134 [1910].

<sup>3)</sup> l. c.

in kleinen, verwachsenen, weißen Nadeln an, die nach vorangegangener Sinterung bei 123–124° (unkorr.) schmelzen.

0.1253 g Sbst. (bei 80° getr.): 6.1 ccm N (19°, 767 mm). — 0.1478 g Sbst.: 0.0822 g AgCl.

$C_{15}H_{14}ONCl$ . Ber. N 5.40, Cl 13.66.  
Gef. » 5.64, » 13.76.

Die Substanz löst sich sehr wenig in Ligroin und Petroläther, spielend in Aceton, Essigäther und Chloroform; reichlich in warmem Äther.

Die Versuche, durch Abspaltung des Benzoyls zum  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthylamin zu gelangen, blieben erfolglos, da das Phenyl-chlor-äthyl-benzamid durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasser (s. weiter unten) eine intramolekulare Umlagerung erfährt.

## 2. Versuche mit $\omega$ -Acetamino-acetophenon.

Bei der Acetylierung des  $\omega$ -Amino-acetophenons nach Gabriel<sup>1)</sup> durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielt ich oft nur verschwindend kleine Ausbeuten. Zur Aufklärung dieser Beobachtung wurde 1 g salzsaures Amino-acetophenon mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht, dann das überschüssige Anhydrid durch Erhitzen verjagt, und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Das Produkt (0.75 g) schmolz bei 58–60° und stellte das von Gabriel bereits auf etwas umständlicherem Wege erhaltene 2-Methyl-5-phenyl-oxazol<sup>1)</sup> dar.

Die schlechte Ausbeute bei der oben erwähnten Acetylierungsmethode ist also dadurch veranlaßt, daß stets ein Teil des gebildeten Acetylprodukts sekundär durch Wasserabspaltung in das Oxazol übergeht. Hiernach wurde die Acetylierung mit gutem Erfolge in wäßriger Lösung wie folgt vorgenommen:

8 g salzsaures Amino-acetophenon in 40 ccm Wasser werden bei 0° zuerst mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und dann allmählich unter Umschütteln mit Natriumbicarbonat versetzt. Zuerst erfolgt Auflösung, bald jedoch beginnt sich das schwer lösliche Acetamino-acetophenon in sehr feiner Verteilung abzuscheiden. Man fährt mit dem Eintragen des Bicarbonates fort, bis beim Umschütteln der Suspension ein Überschuß als schwerer Bodensatz bestehen bleibt; gegen Ende der Reaktion gibt man noch etwas Essigsäureanhydrid hinzu. Das Produkt wird scharf abgesogen, mit etwas Eiswasser gewaschen und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 90% der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 43, 1283, 1284 [1910].

[Acetamino-methyl]-phenyl-carbinol,  
 $C_8H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ,

entsteht, wenn man das Acetamino-acetophenon nach Pictet und Gams<sup>1)</sup> mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bei 70° reduziert. Die Isolierung gelingt jedoch nicht durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser, da der Körper in Wasser löslich ist; vielmehr wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, die hinterbliebene Krystallmasse mit etwas 30-prozentigem Alkohol verrieben, um Natriumacetat und etwas Harz zu entfernen, nochmals mit sehr wenig kaltem Wasser gedeckt und aus der 3—4-fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umgelöst. Die Substanz wurde so in oktaeder-artigen, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 122.5—123° aus viel heißem Benzol in vierseitigen, dünnen Blättchen erhalten. Ein auf andrem Wege (s. weiter unten) dargestelltes Präparat schmolz ebenso. (Nach Pictet und Gams soll die Substanz bei 104° schmelzende Nadeln darstellen und in Benzol leicht löslich sein.) Sie löst sich ferner leicht in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther. Die Ausbeute betrug nur 30% der Theorie.

0.1874 g Subst.: 0.4585 g CO<sub>2</sub>, 0.1255 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 66.98, H 7.33.

Gef. » 66.73, » 7.49.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Carbinol konnte kein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Etwas günstigeren Erfolg hatte die Chlorierung mit Salzsäure, die am besten auf folgende Weise gelang:

1.6 g Acetaminomethyl-phenyl-carbinol wurden mit 8 ccm rauchender Salzsäure eine Stunde im Rohr auf 100° erhitzt, sodann eingedampft, in Wasser aufgenommen, mit etwas Tierkohle geschüttelt und wieder eingedampft. Die noch ziemlich schmierige Krystallmasse erstarrte im Vakuumexsiccator völlig und wurde mehrmals aus Amylalkohol umkrystallisiert. Das Produkt<sup>2)</sup> war das Chlorhydrat des β-Phenyl-β-chlor-äthylamins, das durch Überführung in sein bei 147.5—148.5° schmelzendes Pikrat identifiziert wurde.

<sup>1)</sup> B. 43, 2389 [1910].

<sup>2)</sup> Wurde die Lösung im Rohr 4 Stdn. auf 60—65° erhitzt, so erfüllte sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem dünnen Brei von Krystallen, die sich mit Wasser in ein wasser-unlösliches Öl verwandelten. Letzteres löste sich in starker Salzsäure zuerst auf, dann schieden sich die Krystalle wieder ab (lange Nadeln). Es handelt sich hier augenscheinlich um ein leicht hydrolysierbares Chlorhydrat. Von der weiteren Untersuchung mußte aus Mangel an Material Abstand genommen werden.

Da die Ausbeute jedoch auch hier nur 25—30 % betrug, und das erhaltene Chlorhydrat nur unter großen Verlusten völlig rein zu erhalten war, wurden die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

### 3. Versuche mit Benzaldehyd-cyanhydrin.

Reduktion zu Phenyl-oxäthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$  <sup>1)</sup>.

50 g Benzaldehyd-cyanhydrin werden in  $\frac{3}{4}$  l 33-prozentigem Alkohol gelöst, unter 0° abgekühlt und unter Turbinieren mit 2—2½ kg Natriumamalgam von 4 % in Portionen von etwa 100 g im Laufe von 5—6 Stdn. versetzt, wobei durch Zutropfeln von 50-prozentiger Essigsäure die Flüssigkeit möglichst neutral zu halten ist. Nach beendeter Reduktion wird die Flüssigkeit vom Quecksilber und einem körnigen, graugrünen Nebenprodukt (A) getrennt, angesäuert und auf dem Wasserbade nur soweit konzentriert, daß eine Probe beim Erkalten noch keine Krystalle abscheidet. Die ausgeschiedenen Harze werden mit Äther der Lösung entzogen, diese mit festem Kali übersättigt und abermals mit Äther erschöpft. Die Ätherlösung (etwa 250 cem) läßt man in einem hohen Gefäße freiwillig abdunsten. Das gelöste Amin absorbiert dabei Kohlensäure aus der Luft, und das Gefäß erfüllt sich allmählich mit zollangen, prächtigen, dünnen Prismen, die an der Luft noch weiter Kohlensäure aufnehmen und ihren Glanz verlieren. Nach ca. 24 Stdn. wird in Eis gestellt, wodurch sich die Menge der Krystalle noch vermehrt, abgesogen und mit wenig eiskaltem Äther gewaschen. Durch Eindunsten des Filtrats unter etwas vermindertem Druck erhält man eine zweite Krystallisation; der Rest der Mutterlauge liefert einen nur schwierig erstarrenden Sirup. Die Ausbeute betrug im Höchstfalle 17.9 g krystallisiertes Produkt und 8 g Sirup, ist jedoch oft geringer. Der sirupöse Rückstand enthält unreines Oxyamin und ist für die Umsetzung nicht direkt verwendbar; zu seiner Reinigung benutzt man die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats in Eisessig. Man vermischt ihn zu diesem Zwecke mit der 3—4-fachen Menge Eisessig und leitet in die Lösung Salzsäuregas ein. Nach kurzer Zeit ist die Mischung zu einem festen Salzkuchen erstarrt, der auf Ton gestrichen und einmal aus Eisessig umkrystallisiert wird. Das so erhaltene Produkt kann dann ebenso wie das krystallisierte Carbonat chloriert werden, liefert indessen etwas schlechtere Ausbeute.

Die Zusammensetzung des Carbonats ließ sich nicht ermitteln, da es selbst nach 14-tägigem Stehen an der Luft noch keine Gewichtskonstanz zeigte. Es ist in Wasser löslich.

Das Pikrat (aus dem Carbonat und Pikrinsäure) bildet regelmäßig geformte, oft sechsseitige Krystalle, schmilzt nach vorangegangener Sinterung bei 157—158.5°. (In der Patentschrift ist 153—154° angegeben.)

Das Jodhydrat krystallisiert aus Essigäther, in dem es mäßig löslich ist, in länglichen, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 121°.

<sup>1)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, D. R.-P. 193634. Da die Reaktion sehr diffizil ist, beschreibe ich im Folgenden die Bedingungen, unter welchen ich die relativ beste Ausbeute erzielte.

Mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge gibt die Base das oben beschriebene [Benzamino-methyl]-phenyl-carbinol,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , vom Schmp. 148–149.5°.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumbicarbonat behandelt, genau wie oben beschrieben, liefert es [Acetamino-methyl]-phenyl-carbinol vom Schmp. 122.5–123° (s. oben).

Diese äußerst einfache Darstellung der beiden letzteren Verbindungen ist dem früheren langwierigen und verlustreichen Verfahren, das vom Acetophenon ausgeht, vorzuziehen.

Das bei der Reduktion des Benzaldehyd-cyanhydrins entstehende körnige Nebenprodukt (A) scheint nicht vollkommen einheitlich zu sein; jedenfalls konnte in einem Falle eine kleine Menge eines bei 120° schmelzenden, in Nadeln krystallisierenden Körpers [*i*-Hydrobenzoin? <sup>1)</sup>] isoliert werden, während die Verarbeitung der aus andren Versuchen stammenden Nebenprodukte einen ganz andren Körper ergab. Das Nebenprodukt wurde in jedem Falle mit heißem, absolutem Alkohol ausgelaugt und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mehrmals aus Alkohol umgelöst. Das so gereinigte Präparat stellt weiße, körnige Krystalle dar, die bei 103–104° schmelzen, stickstoffhaltig sind und indifferent gegen Säuren und Alkalien.

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Methylalkohol; sie ist nicht löslich in Wasser, nur wenig in Ligroin. Von Benzol, Aceton und Essigäther wird die Substanz leicht aufgenommen und durch Zusatz von Petroläther in sternförmig angeordneten Stäben wieder abgeschieden; aus ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird sie durch Wasser flockig gefällt.

Zur Analyse wurde sie im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet.

0.1479 g Sbst.: 0.4152 g  $CO_2$ , 0.0880 g  $H_2O$ . — 0.1152 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O$ . Ber. C 76.15, H 6.40, N 11.11.

Gef. » 76.56, » 6.65, » 10.63.

Bei der Reduktion des Benzaldehyd-cyanhydrins ist also auch eine nichtbasische Verbindung  $C_{16}H_{16}N_2O$  entstanden, die aus zwei Molekülen Benzaldehyd-cyanhydrin nach folgender Gleichung durch Kondensation und Reduktion gebildet sein müßte:



Die Konstitution des Körpers ließ sich aus Materialmangel nicht aufklären.

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthylamin,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

Die Chlorierung der Oxybase wurde zuerst mit Thionylchlorid ausgeführt; doch erübrigt sich die Beschreibung des Verfahrens, da sie später mit Salzsäure weit besser folgendermaßen gelang:

<sup>1)</sup> Dies soll bekanntlich bei der Reduktion von Benzaldehyd mit Natriumamalgam entstehen

6.8 g Phenyl-oxäthylamin-Carbonat werden mit 24 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschlußrohr 6 Stunden auf 80° erwärmt. Nach dem Öffnen stellt man das Rohr in Eis, worauf der Inhalt allmählich zu einem harten Krystallkuchen des Chlorhydrats der neuen Base erstarrt, den man auf Ton streicht (7.15 g). Die filtrierte, wäßrige Lösung bringt man unter stark vermindertem Druck zur Trockne; das hinterbliebene salzsaure Phenylchlor-äthylamin ist für manche Umsetzungen rein genug. Aus mit Wasser gesättigtem Essigäther krystallisiert es in langen, schief abgeschnittenen Prismen, die bei 162—164° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1153 g Stbst.: 0.1721 g AgCl.

$C_8H_{11}NCl_2$ . Ber. Cl 36.93. Gef. Cl 36.93.

Das Salz ist leicht löslich in Methyl- und Äthyl-, schwerer in Amylalkohol, leicht in heißem Eisessig, nicht in Aceton.

Das Pikrat,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ,  $C_6H_2N_2O_7$ , in Wasser schwer löslich, schießt aus Alkohol in langen, flachen Nadeln an, die bei 147.5—148.5° schmelzen. (Analysiert.)

Das Chloroplatinat,  $[C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2]_2, H_2PtCl_6$ , scheidet sich beim Erkalten der Lösung in fein verästelten, krystallinischen Gebilden ab. (Analysiert.)

Das Goldsalz ist ziemlich wasserlöslich und bildet unregelmäßige Blättchen.

Die freie Base wird aus der Chlorhydrat-Lösung durch kalte Kalilauge als farbloses Öl von charakteristisch aminartigem Geruch abgeschieden.

#### *Umsetzungen des Phenyl-chlor-äthylamins.*

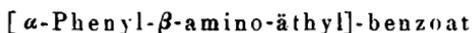
##### a) Verhalten gegen Benzoylchlorid.

[ $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthyl]-benzamid,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , vom Schmp. 123—124°, das, wie oben erwähnt, aus Benzminomethyl-phenyl-carbinol erhältlich ist, kann auch aus Phenyl-chlor-äthylamin-chlorhydrat durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge bereitet werden.

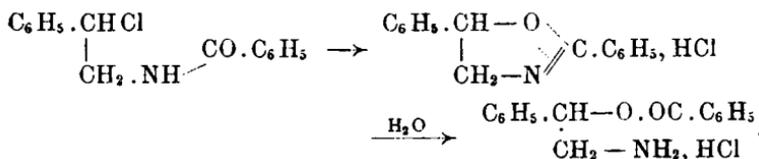
Bereits bei dem Versuche, das [Phenyl-chlor-äthyl]-benzamid aus wasserhaltigem Alkohol umzukrystallisieren, erfuhr es augenscheinlich eine intramolekulare Veränderung; die Analysen zeigen, daß das neue Produkt durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Da, wie Gabriel gezeigt hat<sup>1)</sup>, das Umlagerungsprodukt des Brom-äthyl-benzamids, nämlich das  $\mu$ -Phenyl-oxazolin, beim Eindampfen seiner Chlorhydrat-Lösung die Elemente des Wassers fixiert und in das entsprechende Salz des  $\beta$ -Amino-äthyl-benzoats übergeht, so lag die

<sup>1)</sup> B. 23, 2497 [1890].

Vermutung nahe, daß in vorliegendem Falle das intermediär entstandene Oxazolin zu



aufgespalten wurde:



Diese Vermutung bestätigte sich durch Analyse und Verhalten des Körpers.

1 g [Phenyl-chlor-äthyl]-benzamid wurde in 6 ccm 90-prozentigem Alkohol 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich lange, verwachsene, weiße Nadeln ab, die bei 198° schmolzen. Der Körper ist in Wasser ziemlich leicht mit neutraler Reaktion löslich, wird durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure nicht verändert und verhält sich wie das Chlorhydrat einer Base.

0.2189 g Sbst.: 0.1135 g AgCl.

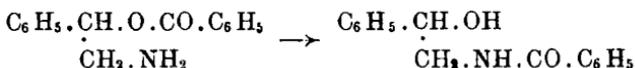
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2] \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$ . Ber. Cl 12.77. Gef. Cl 12.83.

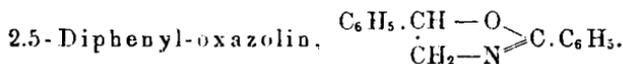
Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2] \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{H}_2 \text{PtCl}_6$ , wird in kleinen, derben, schwach gelben Kryställchen erhalten, die beim Erhitzen allmählich dunkel werden und sich unscharf bei 192—194° zersetzen. (Analytisch.)

Das Bichromat,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2] \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{H}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ , bildet rötliche, büschelförmig angeordnete Nadeln; es verkohlt oberhalb 140°. (Analytisch.)

Das Pikrat,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}[\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2] \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5), \text{C}_6 \text{H}_2 \text{O}_7 \text{N}_3$ , krystallisiert aus Alkohol in citronengelben, schön ausgebildeten Sternchen vom Schmp. 166.5—167.5°.

Um die freie Base darzustellen, wurde eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak oder Alkalilauge übersättigt. Es fiel zunächst ein Öl (A) aus, offenbar wesentlich die freie Base, da es sich, frisch gefällt, in Salzsäure partiell wieder löst. Beim Reiben erstarrt es jedoch sehr schnell zu einem weißen, körnigen, nunmehr in Salzsäure unlöslichen Produkt. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther erwies sich dieses als das oben beschriebene [Benzoyl-amino-methyl]-phenyl-carbinol vom Schmp. 148—149.5°, dessen Bildung durch eine intramolekulare Wanderung des Benzoyls erfolgt:





Diese Verbindung, die bei der Bildung des [Phenyl-amino-äthyl]-benzoats aus Phenyl-chlor-äthyl-benzamid (s. v.) zweifellos als Zwischenprodukt entsteht, kann wie folgt isoliert werden:

2 g [Phenyl-chlor-äthyl]-benzamid werden mit etwas mehr als der äquivalenten Menge einer Lösung von 4% Natrium in absolutem Methylalkohol kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol zum Teil verjagt, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verdunstet und der Rückstand bei stark vermindertem Druck destilliert. Das Oxazolin geht unter 44 mm bei 229–230° als farbloses, klares Öl über.

Das Diphenyl-oxazolin besitzt charakteristischen, aminartigen, aber etwas aromatischen Geruch, petersilien-ähnlichen Geschmack. Es mischt sich nicht mit Wasser, aber mit Alkohol und Äther.

Das Pikrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , krystallisiert aus Alkohol, in dem es auch in der Hitze nur mäßig löslich ist, in kleinen, bernsteingelben Spießen, die bei 141–142° schmelzen. (Analysiert.)

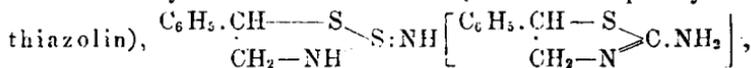
Das Chloroplatinat ist hellgelb, krystallinisch.

#### b) Verhalten gegen Rhodankalium.

2 g Phenyl-chlor-äthylamin-Chlorhydrat und 1.1 g Rhodankalium werden in 15 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, noch einmal mit Wasser aufgenommen und wieder eingedunstet. Die verbliebene, zähe Krystallmasse wird mit wenig starker Salzsäure verrieben, auf Ton gebracht, in Wasser gelöst und in verdünntes Ammoniak gegossen. Das abgeschiedene, unschwer erstarrende Produkt schießt aus viel Wasser (in spitz-rhombischen Krystallen) oder aus viel Ligroin (in mattweißen, langen Nadeln) an und schmilzt bei 111–112°.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, löst sich die Base leicht auf. Die heiße, wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Die Analyse zeigt, daß der erwartete

#### 5-Phenäthyl- $\psi$ -thioharnstoff (2-Amino-5-phenyl-



vorliegt.

0.1527 g Sbst.: 0.3408 g  $\text{CO}_2$ , 0.0802 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1587 g Sbst.: 20.7 ccm N (16°, 771 mm). — 0.1209 g Sbst.: 0.1580 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 60.61, H 5.67, N 15.72, S 18.00.

Gef. » 60.87, » 5.88, » 15.40, » 17.95.

Das Chlorhydrat,  $C_9H_{10}N_2S, HCl, \frac{1}{2}H_2O$ , scheidet sich aus der heißen salzsauren Lösung in silberglänzenden, fast quadratischen Rhomben aus: es schmilzt entwässert bei  $172-173^\circ$ . (Analysiert.)

Das Nitrat aus salpetersaurer Lösung in großen, sechsseitigen Tafeln, die beim langsamen Erhitzen bei  $152-153^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen.

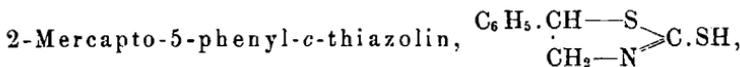
Das Pikrat bildet kleine, derbe Krystalle; es sintert bei  $196^\circ$  und schmilzt bei  $202^\circ$ .

Das Goldsalz bildet goldgelbe, lange Nadeln und schmilzt unscharf oberhalb  $130^\circ$ .

Das Chloroplatinat, tannenzweig-artig angeordnete, hellgelbe Nadeln schmilzt nach vorangegangener Verfärbung bei  $217^\circ$  unter Zersetzung.

### C. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff.

4 g salzsaures Phenyl-chlor-äthylamin in 20 ccm Wasser werden mit 1.7 g Schwefelkohlenstoff und dann unter Umrühren so lange tropfenweise mit verdünnter Kalilauge versetzt, bis das anfangs ausgefallene, bald erstarrende Öl wieder in Lösung gegangen ist. Aus der durch Schütteln mit Tierkohle geklärten Lösung wird durch Salmiak das gebildete



ausgefällt.

Es schießt aus Eisessig in spießartigen, sehr stark lichtbrechenden, aus Alkohol in langen, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $169-170^\circ$  an. In den üblichen organischen Solvenzien ist es ziemlich schwer löslich, seine alkalischen Lösungen werden durch Säuren gefällt; in Wasser ist es unlöslich.

Mit Quecksilberchlorid liefert es ein weißes, krystallinisches Quecksilbersalz.

0.1349 g Sbst. (in vacuo getr.): 0.2747 g  $CO_2$ , 0.0580 g  $H_2O$ . — 0.1024 g Sbst.: 6.2 ccm N ( $18^\circ$ , 776 mm). — 0.1244 g Sbst.: 0.2927 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_9NS_2$ . Ber. C 55.33, H 4.66, N 7.18, S 32.82.

Gef. » 55.53, » 4.81, » 7.13, » 32.33.

Der zugehörige Methyläther,  $C_9H_8NS \cdot S \cdot CH_3$ , durch Erwärmen von 3.6 g Phenyl-mercapto-thiazolin mit 18.5 ccm  $\frac{1}{1}$ -alkoholischen Kalis und 4.6 g Jodmethyl bereitet, ist ein farbloses, eigentümlich süßlich riechendes Öl, welches in Säuren löslich ist und ein in orangefarbenen Nadelchen krystallisierendes Chloroplatinat  $(C_{10}H_{11}NS_2)_2, H_2PtCl_6$ , bildet. (Analysiert.)

Bei der Oxydation mit Bromwasser entstanden ein säurelöslicher und ein saurer Körper (Phenyl-taurin?), die nicht einheitlich erhalten werden konnten.

## d) Verhalten des freien Phenyl-chlor-äthylamins.

Darstellung von Phenyl-äthylenimin. (Styrol-imin),



1.92 g salzsaures Phenyl-chlor-äthylamin, in wenig Wasser gelöst, werden mit 10 ccm Normal-Natronlauge versetzt, worauf sich die Chlorbase als Öl abscheidet. Erwärmt man nun die Flüssigkeit kurze Zeit auf 50—60°, so geht das Öl plötzlich in Lösung, und die Flüssigkeit wird fast neutral. Das gebildete Styrolimin wird mit 10 ccm Normal-Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Dampf übergetrieben. Die ersten Anteile der meist klaren Destillate reagieren stark alkalisch, sind halogenfrei und enthalten das Styrolimin gelöst. Das Destillat wird nur so lange aufgefangen, als es mit 1/2-proz. Pikrinsäure-Lösung sofort die sehr langen, charakteristischen Nadeln des Pikrats ergibt; die späteren Anteile sind stark verunreinigt. Die Ausbeute beträgt, nach der Titration mit Salzsäure berechnet, 60—70 % der Theorie.

Das Pikrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , schmilzt bei ca. 118—119°;

der Schmelzpunkt wechselt etwas mit dem Tempo des Erhitzens; es wurde nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd ohne weitere Reinigung analysiert.

0.1439 g Sbst.: 0.2527 g  $\text{CO}_2$ , 0.0494 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1517 g Sbst.: 21 ccm N (24°, 771 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$ . Ber. C 48.26, H 3.48, N 16.10.

Gef. » 47.89, » 3.84, » 15.74.

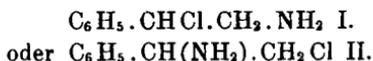
Das freie Styrolimin wird aus dem möglichst konzentrierten, frischen Destillat durch festes Kali und Ausäthern als klares, wasserlösliches Öl von benzylamin-ähnlichem Geruch und stark basischen-Eigenschaften erhalten. Durch Goldchlorid wird die salzsaure Lösung amorph gefällt; bei dem Versuche, das Goldsalz umzukristallisieren, trat Zersetzung ein.

Das Platinsalz ist sehr leicht löslich, dagegen wird durch Versetzen des stark angesäuerten Destillates mit Jodwismutkalium-Lösung ein schwer lösliches, scharlachrotes Doppelsalz gefällt.

Das Styrolimin gleicht an Unbeständigkeit dem Äthylenimin (Vinylamin); beim Stehen an der Luft zieht es Kohlensäure an, ist aber nach kurzer Zeit bereits zum Teil in andre basische Substanzen übergegangen. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Destillate an der Luft ninterblieb eine glasartige Masse, die nunmehr in Wasser unlöslich war; ein in Salzsäure löslicher Anteil derselben lieferte ein amorphes, schwer lösliches Platinsalz. Die wäßrige Lösung des Imins ist ebenso wie die mit Säuren neutralisierte Lösung nicht haltbar: während nämlich frische Lösungen mit Pikrinsäure sofort eine dichte Fällung

des oben beschriebenen Pikrats geben, ist dieses aus den Lösungen nach längerem Stehen nicht mehr zu erhalten.

Das Styrolimin gleicht auch darin dem Äthylenimin, daß es in salzsaurer Lösung kein Brom addiert, dagegen unter Aufspaltung des Ringes eine Reihe von Additions- und Umwandlungsprodukten liefert. Während nun der Bau des Äthylenimin-Moleküls  $(\text{CH}_2)_2\text{NH}$  symmetrisch ist, ist dies beim Phenyl-äthylenimin nicht der Fall: mithin kann die Ringsprengung z. B. durch Anlagerung von HCl entweder



ergeben.

Der Versuch zeigte, daß die Base I., d. h. das ursprüngliche Chloramin zurückgebildet wird.

Die Base II. ist inzwischen auf andrem Wege von S. Gabriel erhalten worden und wird demnächst beschrieben werden.

### Reaktionen des Styrolimins.

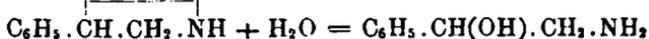
1. *Mit Chlorwasserstoff.* Dampft man eine Styrolimin-Lösung, die mit Salzsäure übersättigt ist, auf dem Wasserbade vollständig ein, so hinterbleibt eine etwas schmierige Krystallmasse, die zum größten Teil aus salzsaurem  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-äthyl-amin besteht; dieses wurde durch Überführung in das Pikrat vom Schmp. 147.5—148.5° identifiziert.

2. *Mit Bromwasserstoff* im Überschuß eingedampft gab die frische Lösung des Imins eine bräunliche Salzmasse vom Bromhydrat des  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -brom-äthylamins  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , HBr. Ein Teil wurde durch Lösen in Wasser und Fällen mit Natriumpikrat in ein schwer lösliches, bromhaltiges Pikrat, lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 150—151°, verwandelt. Der Rest wurde durch Waschen mit warmem Essigäther von Harz befreit und lieferte, aus einem Gemisch von 2 Tln. Essigäther und 1 Tl. Alkohol umkrystallisiert, das reine Bromhydrat in rhombischen, fast quadratischen Tafeln, die nach vorangegangener Sinterung bei 163—164° schmelzen und sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, schwer in Chloroform und Aceton, noch schwerer in Essigäther lösen. (Das Salz ist analysiert.)

3. *Mit Salpetersäure* neutralisierte Styrolimin-Lösung hinterläßt, verdunstet, einen Sirup, der im Vakuumexsiccator allmählich zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese stellt das Nitrat des oben beschriebenen  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxäthylamins dar, wie durch Vergleich der Platinsalze und Pikrate festgestellt wurde.

Das Styrolimin hat also unter dem Einfluß der Salpetersäure ähnlich wie das Äthylenimin die Elemente des Wassers angenommen

und zwar ist die Anlagerung analog derjenigen des Chlorwasserstoffs erfolgt:

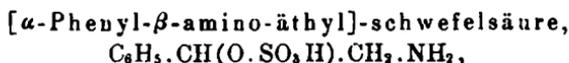


nicht:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Letztere Base wird in einer späteren Arbeit von S. Gabriel beschrieben.

Eine Addition von *schwefliger Säure* an Styrolimin unter Bildung von  $\beta$ -Phenyl-*taurin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , war nicht zu erreichen. Erhitzen einer mit schwefliger Säure bei 0° gesättigten Styrolimin-Lösung im Rohr auf 100° und darauffolgendes Eindampfen führte nur zum schwefligsauren  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxäthyl-amin, wie sich durch Überführung in das Pikrat (Schmp. 157°) ergab. Das Styrolimin hat also lediglich die Elemente des Wassers addiert.

Die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf Styrolimin ergab kein kristallisierbares Produkt, dagegen wurde die erwartete



wie folgt erhalten durch Wechselwirkung von:

#### Phenyl-chlor-äthylamin und Silbersulfat.

3 g Silbersulfat in 300 ccm Wasser wurden heiß mit einer Lösung von 1.8 g salzsaurem Phenyl-chlor-äthyl-amin versetzt, wobei zunächst nur ein Atom Chlor mit dem Silbersulfat reagierte. Nach 3–4-stündigem Kochen am Rückflußkühler war auch das zweite Atom an Silber gebunden; die Lösung wurde nun durch Schwefelwasserstoff völlig entsilbert, eingedampft und der Rückstand zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert.

Man erhält die [Phenyl-amino-äthyl]-schwefelsäure in federartigen Aggregaten, die scharf bei 268.5° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich, am leichtesten in Alkohol, Methylalkohol und Wasser. Sie löst sich in Soda und Alkalilaugen unter Bildung von Salzen, die in Wasser leicht, in den konzentrierten Laugen schwer löslich sind.

Die wäßrige Lösung wird durch Bariumchlorid nicht gefällt; da sie völlig neutral reagiert, wird man der Verbindung wohl die

Formel eines cyclischen Ammoniumsalses,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overline{\text{CH}(\text{O} \cdot \text{SO}_2)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , zuschreiben dürfen.

0.1577 g Sbst.: 0.2548 g  $\text{CO}_2$ , 0.0726 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1233 g Sbst.: 0.1345 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ . Ber. C 44.20, H 5.11, S 14.77.  
Gef. » 44.63, » 5.21, » 14.98.