

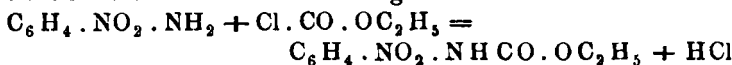
sich überall da, wo es auf absolute Analysenreinheit der Substanz nicht ankommt, an Stelle des Paraffins die höher siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers mit demselben Erfolg anwenden. Es liegt auf der Hand, dass die gleichen Mittel bisweilen werden benutzt werden können, um Gase, z. B. das Leuchtgas, von einem Gehalt an Schwefelkohlenstoff zu reinigen.

318. Ch. Rudolph: Ueber einige Derivate des Orthonitranilins.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Orthonitranilin wurde, in Chloroform gelöst, mit Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler erhitzt. Unter Entwicklung von Salzsäure bildete sich nach der Gleichung



Orthonitrophenylurethan, welches nach dem Abdestilliren des Chloroforms durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther in klaren, schwefelgelben Prismen von bedeutender Längenausdehnung gewonnen wurde. Es schmilzt bei 58°.

0.2138 g lieferten 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und einem Barometerstande von 756 mm = 0.029437 g N = 13.77 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	13.33 pCt.	13.77 pCt.

Durch Reduction des Orthonitrophenylurethans mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats das salzsaure Orthoamidophenylurethan in farblosen, grossen Tafeln, die in Wasser ungemein leicht löslich sind. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser.

1.031 g gaben 0.6818 g Chlorsilber = 16.36 pCt. Chlor.

	Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{NHCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5, \text{HCl}$		
Cl	16.40	16.36.

Alkalien scheiden aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Orthoamidophenylurethan als krystallinischen Niederschlag ab, doch bleibt ein Theil der Base in der Lauge gelöst; ohne vorher zu filtriren, nimmt man daher zweckmässig die Base in Aether auf, destillirt den Aether ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus Wasser oder aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther. Lange, farblose, asbestähnliche Nadeln, welche bei 86° schmelzen. Bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

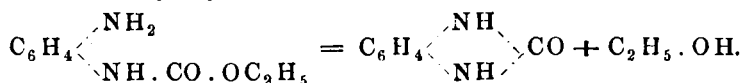
0.21 g lieferten 0.4627 g Kohlensäure = 60.1 pCt. Kohlenstoff

0.131 - Wasser = 6.98 - Wasserstoff.

0.2055 g gaben 29 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und bei einem Barometerstande von 750 mm = 0.032245 g N = 15.69 pCt.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NHCO \cdot OC_2H_5$		
C	60.00	60.1
H	6.67	6.98
N	15.55	15.69.

Durch Erhitzen der Base über ihren Schmelzpunkt hinaus habe ich den Orthophenylenharnstoff erhalten:



Dieses Condensationsprodukt bildet sich auch, wenn bei der Reduction des Orthonitrophenylurethans eine bedeutende Wärmeentwicklung nicht vermieden wird. Der neue Abkömmling des Harnstoffs krystallisirt aus Wasser, in dem er selbst bei Siedebitze schwer löslich ist, sowie aus Alkohol in kleinen, farblosen, stark glänzenden Blättchen, die bei 305° unter Braunfärbung schmelzen. Die bekannte Zersetzung des Phenylurethans in Phenylcyanat und Alkohol liess die Entstehung des Orthoamidophenylcyanats aus dem Orthoamidophenylurethan erwarten, allein die Unlöslichkeit des neuen Körpers in verdünnten Säuren beweist in diesem Falle wohl sicher die Abwesenheit der Amidogruppe und lässt die Formel $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N \equiv CO$ als Ausdruck seiner Constitution nicht zu.

Der Orthophenylenharnstoff lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.164 g lieferten 0.373 g Kohlensäure = 62.01 pCt. Kohlenstoff
0.0685 - Wasser = 4.63 - Wasserstoff.

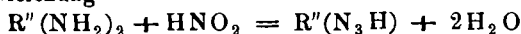
0.1715 g lieferten 32 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und einem Barometerstande von 744 mm = 0.0359968 g Stickstoff = 20.99 pCt.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array} \cdot CO$		Gefunden
C	62.69	62.01
H	4.48	4.63
N	20.89	20.99.

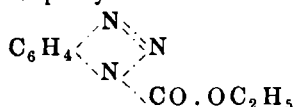
Vermischt man wässrige Lösungen von salzsaurem Orthoamidophenylurethan und Kaliumnitrit, so entsteht nach kürzerer oder längerer Zeit je nach der Concentration der Lösungen ein Niederschlag farbloser, feiner Nadelchen, die, aus Alkohol krystallisirt, bei 73° schmelzen. An der Luft nehmen sie eine schwach röthliche Farbe an. Da nach den Untersuchungen von Hofmann und Ladenburg ¹⁾

¹⁾ Diese Berichte IX, 219.

nur die Orthodiamine der aromatischen Reihe durch salpetrige Säure nach der Gleichung



zersetzt werden, so wird man nicht fehlgehen, wenn man dem neuen Derivate des Orthoamidophenylurethans die Formel



gibt.

Die empirische Formel $C_9H_9N_3O_2$ ist durch das Resultat einer Stickstoffbestimmung festgestellt (Gef. 22.02 pCt. Stickstoff, Ber. 21.99).

Die Untersuchung über Derivate des Orthonitranilins wird fortgesetzt. Vor allem wird es mein Bestreben sein, die Constitution des aus dem Orthoamidophenylurethan mittelst Eisenchlorid gebildeten blauvioletten Oxydationsproduktes festzustellen.

Göttingen, im Juni 1879.

319. Ch. Rudolph: Beiträge zur Kenntniss des Benzylamins.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Es ist mir gelungen in der Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid einen einfachen Weg zur Darstellung von Benzylamin zu finden.

Ich habe die Absicht, das Benzylamin einer genauen Untersuchung zu unterwerfen; um diese Arbeit ungestört zu beendigen, erlaube ich mir der Gesellschaft schon jetzt einige Notizen über Benzylaminderivate mitzutheilen.

Benzylacetamid, durch Einwirkung von Benzylchlorid auf 2 Mol. Acetamid dargestellt, krystallisirt aus Petroleumäther, in dem es ziemlich schwer löslich ist, oder aus Aether in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 57° . Strakosch giebt 30° an ¹⁾. Der Siedepunkt liegt bei 300° .

Es hat Strakosch nicht gelingen wollen, aus Benzylacetamid Benzylamin darzustellen; ich habe in der alkoholischen Kalilauge das Mittel gefunden, im Benzylacetamid die Acetylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Das Benzylamin, welches auf diese Weise erhalten wurde, siedete constant bei 185° .

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in grossen, prachtvollen Blättern.

0.4724 g gaben 0.4685 g AgCl = 24.53 pCt. Cl.

¹⁾ Diese Berichte V, 697.