

tration ein grauweißer, flockiger Niederschlag aus. Nimmt man mit Aether auf und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die rasch in undeutlichen Krystallen erstarrt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak, Filtriren, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, erhält man so eine farblose, krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung noch wiederholt mit Chloroform gewaschen werden muss.

Die farblose Substanz schmilzt nach mehrmaliger Bestimmung genau bei 142° C. unter Braunfärbung. Die Analysen gaben jedoch Zahlen, die nicht vollständig mit den für die Acetylorthoamidophenyl-essigsäure berechneten übereinstimmen. Da man aber aus dieser Substanz mit Leichtigkeit schon durch Erhitzen mit kohlensaurem Baryt, noch schneller durch Natronlauge oder Salzsäure, beinahe quantitativ Oxindol erhalten kann, da die Substanz selbst ferner einen entschieden sauren Charakter hat und mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge giebt, so glaube ich doch die gesuchte Säure unter den Händen zu haben. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	59.86	60.05	59.78	62.17 pCt.
H	5.76	5.64	5.35	7.69 - .

Die angeführten drei Analysen wurden von drei verschiedenen erhaltenen Substanzen ausgeführt.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Oxindol Körper entstehen, die durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt werden, und deren näheres Studium aber noch nicht beendet ist.

329. E. Custer: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäure-äthers auf Mono- und Diamylamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Januar von Hrn. Tiemann.)

Das sich von dem Gährungsamylalkohol ableitende Amylcyanat ist zuerst von Wurtz¹⁾ durch Destillation von Kaliumcyanat mit amylschwefelsaurem Kalium erhalten worden; es lässt sich auf diese Weise jedoch nicht in völlig reinem Zustande gewinnen. Herr Prof. A. W. Hofmann rieth mir daher, die Reindarstellung des Amylcyanats nach einem Verfahren²⁾ zu versuchen, welches derselbe zur Bereitung von Cyansäureäthern der aromatischen Reihe (von Phenyl-, Tölyl-, Xyl- und Naphtylcyanat) mit Erfolg angewendet hatte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 340.

²⁾ Diese Berichte III, 655. Jahresber. 1849, S. 363, 1858, S. 348.

Nach dieser Methode werden die primären Amine durch Chlorkohlensäureäthyläther zunächst in substituirte Carbaminsäureäthyläther (Urethane) umgewandelt, welche bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid unter Alkoholabspaltung in Cyansäureäther übergehen.

Darstellung der Amylamine. Das zu den folgenden Versuchen erforderliche Amylamin wurde aus Amylbromid (Sdp. 119—121°) und alkoholischem Ammoniak durch Digestion in geschlossenen Gefässen dargestellt. Die bei 92—93° siedende Base lässt sich durch Destillation leicht von Di- und Triamylamin, welche gleichzeitig entstehen, trennen. Das Gemisch der beiden letzteren Verbindungen, welche in Wasser ganz unlöslich sind, wird von der wässrigen Salzlösung abgehoben.

Die Trennung des Diamylamins vom Triamylamin gelingt dagegen nicht durch Absieden. Die Temperatur steigt von 90° anfangend bis auf 240°, solange überhaupt noch Substanz vorhanden ist.

Monoamylcarbaminsäureäthyläther,
(C₅ H₁₁ N H C O O C₂ H₅).

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man auf in Aether gelöstes Amylamin, das sich in einem, mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben befindet, allmählich und unter Abkühlung so viel Chlorkohlensäureäther einwirken, dass auf 1 Mol. des letzteren, 2 Mol. Amylamin kommen. Die Reaction erfolgt, zumal im Anfange, mit grosser Heftigkeit, indem salzsaures Amylamin sich ausscheidet. Nach dem Erkalten des Reactionsproductes filtrirt man die Lösung des Urethans von den Krystallen ab, und zerlegt letztere durch Natronlauge, um das darin enthaltene Amylamin wieder zu gewinnen. Die ätherische Lösung hinterlässt eine bei 218° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Es ist dies das gesuchte Urethan. Elementaranalysen:

Theorie			Versuch	
			I	II
C ₈	96	60.38	60.68	—
H ₁₇	17	10.69	10.85	—
N	14	8.81	—	8.82
O ₂	32	20.12	—	—
	159	100.00.		

Das reine Monoamylurethan ist ein farbloses, dickflüssiges, bitter schmeckendes Oel von 0.93 specifischem Gewicht. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amylcyanat,
(C₅ H₁₁ C N O).

Zur Darstellung des Cyanates wurde das Urethan in kleinen Portionen in einer geräumigen Retorte, die mit Kühler versehen

war, mit Phosphorsäureanhydrid der trockenen Destillation unterworfen. Um 135° C. geht bei sehr vorsichtigem Erhitzen eine farblose Flüssigkeit von widerlichem Geruch über, während der Rückstand in der Retorte sich stark aufbläht und zum grossen Theil verkohlt. Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind nur geringe. Das reine Amylcyanat ist ein bei $134-135^{\circ}$ C. siedendes, leicht bewegliches, sehr flüchtiges Liquidum, das die Respirationsorgane stark angreift. Es ist leichter als Wasser und darin unlöslich. In Alkohol ist es leicht löslich und verbindet sich damit bei längerem Kochen zu Urethan. Bringt man das Cyanat mit Triäthylphosphin in ätherischer Lösung zusammen, so erhält man feine Krystallschüppchen von Amylcyanurat, die beim Erhitzen in das Cyanat zurückgehen. Bei dem Hinzufügen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure bilden sich aus dem Cyanat sofort weisse Krystallschuppen von chlorwasserstoffsaurom Amylamin.

Analysen des Amylcyanates:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₆	72	63.72	63.72	—
H ₁₁	11	9.73	9.92	—
N	14	12.39	—	12.04
O	16	14.16	—	—
	113	100.00.		

Durch Einwirkung von Ammoniak, Mono- und Diamylamin auf Amylcyanat entstehen die im Folgenden beschriebenen Harnstoffe.

Monoamylharnstoff,
 $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_5\text{H}_{11})]$.

Durch Digestion von Amylcyanat mit überschüssigem Ammoniak am Rückflusskühler und nachheriges Eindampfen entsteht eine ölige Flüssigkeit, welche, sobald das Wasser vollständig entfernt ist, zu schönen Krystallen erstarrt. Man wäscht dieselben mit kaltem Wasser, presst sie zwischen Fliesspapier und krystallisirt sie aus Alkohol um.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV
C ₆	72	55.38	55.67	55.79	—	—
H ₁₄	14	10.77	—	10.93	—	—
N ₂	28	21.54	—	—	22.12	21.51
O	16	12.31	—	—	—	—
	130	100.00.				

Reiner Monoamylharnstoff scheidet sich in farblosen, strahlig angeordneten Krystallen aus, die bei $89-91^{\circ}$ C. schmelzen. In Wasser ist der Körper schwer löslich. Ebenso verhält sich der salpetersaure

Monoamylharnstoff, welcher in kleinen, farblosen Prismen krystallisirt. Kochende Alkalilauge spaltet den Harnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Amylamin.

Diamylharnstoff,
(CO[NHC₅H₁₁]₂).

Wenn man Amylcyanat und Amylamin in alkoholischer Lösung im Verhältniss von 1 Mol. zu 1 Mol. kurze Zeit am Rückflusskühler digerirt und das Reactionsproduct auf dem Wasserbade eindampft, so bleibt ein fast farbloses Oel zurück, welches nach dem Erkalten zu Krystallen von Diamylharnstoff erstarrt.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	66.00	65.97	—
H ₂₄	24	12.00	12.37	—
N ₂	18	14.00	—	14.29
O	16	8.00	—	—
	200	100.00		

Diamylharnstoff bildet weissliche, nadelförmige Krystalle, welche bei 37—39° C. schmelzen und deren Siedepunkt bei ca. 270° C. liegt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich jedoch in Alkohol und Aether. Mit Salpetersäure bildet sie ein krystallisirbares Salz; von conc. Alkalilauge wird sie zerlegt.

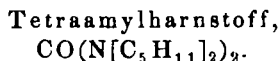
Triamylharnstoff,
(CONHC₅H₁₁N[C₅H₁₁]₂).

Zur Gewinnung von Triamylharnstoff wurde ein Gemisch von Di- und Triamylamin verwendet, welches sich bei der Reaction von Amylbromid auf alkoholisches Ammoniak gebildet hatte und zwischen 185—190° C. destillirte. Es konnten darin nur sehr geringe Mengen von Triamylamin vorhanden sein, da letzteres¹⁾ nach A. W. Hofmann bei 257° siedet. Eine alkoholische Lösung des Gemisches wurde in der mehrfach beschriebenen Weise mit Amylcyanat behandelt. Der sich dabei bildende flüssige Harnstoff ist Triamylharnstoff, wie die folgenden bei der Analyse desselben erhaltenen Zahlen zeigen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	71.11	70.80	—
H ₃₄	34	12.60	13.17	—
N ₂	28	10.37	—	10.42
O	16	5.92	—	—
	270	100.00 pCt.		

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 73, 22.

Der Triamylharnstoff bildet eine neutrale, farblose, zähe Flüssigkeit vom Siedepunkt 260°.

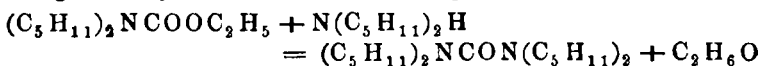


Der über 190° C. siedende Theil der oben erwähnten Mischung von Di- und Triamylamin wurde, um aus dem darin enthaltenen Diamylamin Diamylurethan zu erhalten, in derselben Weise wie Monoamylamin mit Chlorkohlensäureäther behandelt, und zwar wurde, da der Gehalt des Gemisches an Diamylamin unbekannt war, so lange Chlorkohlensäureäther in kleinen Mengen eingebracht, bis eine Einwirkung desselben nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nach Beendigung der Reaction wurde das nicht angegriffene Triamylamin in das chlorwasserstoffsäure Salz übergeführt. Die davon abgegossene ätherische Lösung hinterliess bei dem Verdampfen des Aethers eine Flüssigkeit, welche zwischen 220 und 250° C. siedete und bei der Destillation Ausscheidungen von weissen Krystallen lieferte. Durch vielfaches Fractioniren gelang es endlich, daraus eine Verbindung zu isoliren, welche bei 240—241° C. destillirte. Die ohne constanten Siedepunkt bei etwas höherer Temperatur übergehenden Fractionen lieferten beim Erkalten stets schöne Krystalle, aber in so geringer Menge, dass eine Reinigung derselben sich nicht lohnte. Die Analysen des bei 240—241° C. siedenden Oeles deuten an, dass dasselbe Tetraamylharnstoff ist.

Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{21}	252	74.12	74.11	73.13	—
H_{44}	44	12.94	13.54	13.13	—
N_2	28	8.23	—	—	7.80
O	16	4.71	—	—	—
	140	100.00.			

Es bildet sich voraussichtlich aus Diamylamin zunächst das weiter unten beschriebene Diamylurethan, welches wahrscheinlich durch überschüssiges Diamylamin nach der Gleichung:



zu Tetraamylharnstoff und Alkohol zersetzt wird.

Die Verbindung ist neutral, farblos, dickflüssig, von unangenehmem Geruch und bitterem Geschmack. Bei 0° C. erstarrt dieselbe noch nicht; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, jedoch nicht in Wasser, und wird durch Alkalien in Kohlensäure und die Diaminbase zersetzt.

Darstellung von reinem Diamylamin.

Um aus den bei der Darstellung des Monoamylamins erhaltenen, höher siedenden Fractionen Diamylamin im reinen Zustande zu gewinnen, habe ich versucht, aus dem Gemisch von Di- und Triamylamin zunächst Nitrosodiamylamin darzustellen.

Zu dem Ende verwandelte ich die über 130° siedende Fraction in trocknes, salzsaures Salz, vermischte damit eine gleiche Menge von salpetrigsaurem Natrium, fügte eine zur Lösung unzureichende Menge verdünnten Alkohol hinzu und erwärmte ca. 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf 100° C. Aus der dadurch erhaltenen Lösung schied sich beim Erkalten eine krystallinische Masse ab, welche durch Waschen mit Wasser und Aether gereinigt wurde. Aus der von den Krystallen abgezogenen Mutterlauge wurde durch Destillation mit Natriumhydrat Di- und Triamylamin wieder gewonnen.

Die krystallinische Masse ist allem Anschein nach Nitrosodiamylamin. Die Verbindung zersetzt sich jedoch so leicht, dass sie nicht näher charakterisirt werden konnte. Bei der Destillation mit Natronlauge habe ich daraus reines Diamylamin gewonnen, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Chlorbestimmung des salzsauren Salzes.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Cl	18.34 pCt.	18.37	18.32 pCt.

Verbrennung der reinen Base:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	76.43	75.84	76.48
H ₂₃	23	14.65	14.71	14.75
N	14	8.92	—	—
	157	100.00.		

Das von mir dargestellte Diamylamin stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von A. W. Hofmann¹⁾ beschriebenen überein. Nur den Siedepunkt des reinen Diamylamins, der von A. W. Hofmann zu ca. 170° C., von Silva²⁾ zu 178—180° C. angegeben wird, habe ich abweichend bei 187° gefunden.

Das salzsaure Diamylamin giebt ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

Platinbestimmung:

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{NH}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{PtCl}_6$	
Pt	27.17 pCt.	26.76 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 79, 202.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 457.

Diamylcarbaminsäureäthyläther,
 $(C_5H_{11})_2NCOOC_2H_5$.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf reines Diamylamin habe ich eine ölige, selbst bei $-20^{\circ}C$. noch nicht erstarrende Verbindung erhalten, welche bei $246-247^{\circ}C$. unzersetzt siedete.

Dieselbe ist leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Natronlauge angegriffen.

Das beschriebene Oel ist Diamylurethan.

Elementaranalysen:

	Theorie		I.	II.	III. Versuch	IV.	V.
C_{13}	156	68.12	67.62	67.36	67.46	68.15	—
H_{27}	27	11.79	11.91	12.05	12.01	12.11	—
N	14	6.11	—	—	—	—	6.62
O_2	32	13.98	—	—	—	—	—
	229	100.00.					

330. Ferd. Tiemann u. Ludwig Landshoff: Ueber Aldehydoxybenzoësauren aus Metoxybenzoësaure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIII; eingegangen am 25. Juni.)

K. Reimer und der Eine von uns¹⁾ haben vor einigen Jahren die Aldehydoxybenzoësauren beschrieben, welche bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësaure entstehen. Wir haben, um diese Untersuchung zu vervollständigen, die Metoxybenzoësaure derselben Reaction unterworfen.

Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Metoxybenzoësaure.

Durch Erhitzen einer Auflösung von 28 g Metoxybenzoësaure in 150 ccm dreissigprocentiger Natronlauge mit 35 g Chloroform wird eine gelbe Flüssigkeit erhalten, deren Farbe allmählich aufdunkelt. Nach etwa fünf Stunden unterbricht man die Operation, verjagt das überschüssige Chloroform, säuert mit Salzsäure an und lässt erkalten. Der dabei erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt.

Die Digestion wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vorgenommen. Man erhält die besten Ausbeuten, wenn man, wie angegeben, zu je einer Operation eine nur kleine Menge Metoxybenzoësaure verwendet und die von mehreren Operationen herstammenden Flüssigkeiten vor der weiteren Verarbeitung vereinigt.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1271.