

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  $142^{\circ}$  C. unter Braufärbung. 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 beendigt ist.

### 329. E. Custer: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Mono- und Diamylamin.

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

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

Das sich von dem Gärungsamylalkohol ableitende Amylycyanat ist zuerst von Wurtz<sup>1)</sup> 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 riet mir daher, die Reindarstellung des Amylycyanats nach einem Verfahren<sup>2)</sup> zu versuchen, welches derselbe zur Bereitung von Cyansäureäthern der aromatischen Reihe (von Phenyl-, Tollyl-, Xylyl- und Naphtylcyanat) mit Erfolg angewendet hatte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 71, 340.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 655. Jahresber. 1849, S. 363, 1858, S. 348.

Nach dieser Methode werden die primären Amine durch Chlor-kohlensäureäthyläther zunächst in substituierte Carbaminsäureäthyläther (Urethane) umgewandelt, welche bei Einwirkung von Phosphorsäure-anhydrid 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 wässerigen 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,**  
(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

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 Chlorkohlen-säureäther einwirken, dass auf 1 Mol. des letzteren, 2 Mol. Amylamin kommen. Die Reaction erfolgt, zumal im Anfange, mit grosser Heftigkeit, indem salzaures Amylamin sich ausscheidet. Nach dem Erkalten des Reactionsproduktes 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 <sub>8</sub>	96	60.38	60.68	—
H <sub>17</sub>	17	10.69	10.85	—
N	14	8.81	—	8.82
O <sub>2</sub>	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,**  
(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CNO).

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 verkehlt. Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind nur geringe. Das reine Amylcyanat ist ein bei 134—135° 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 Triäethylphosphin in ätherischer Lösung zusammen, so erhält man feine Krystalschüppchen von Amylcyanurat, die beim Erhitzen in das Cyanat zurückgehen. Bei dem Hinzufügen von concentrirter Chlorwasserstoffsaure bilden sich aus dem Cyanat sofort weisse Krystalschuppen von chlorwasserstoffsaurem Amylamin.

#### Analysen des Amylcyanates:

	Theorie		Versuch	
	I	II		
C <sub>6</sub>	72	63.72	63.72	—
H <sub>11</sub>	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, [CO(NH<sub>2</sub>)(NHC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)].

Durch Digestion von Amylcyanat mit überschüssigem Ammoniak am Rückflusskübler 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 krystallisiert sie aus Alkohol um.

#### Elementaranalysen:

	Theorie		Versuch			
	I.	II.	III.	IV		
C <sub>6</sub>	72	55.38	55.67	55.79	—	—
H <sub>14</sub>	14	10.77	—	10.93	—	—
N <sub>2</sub>	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° C. schmelzen. In Wasser ist der Körper schwer löslich. Ebenso verhält sich der salpetersaure

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

**Diamylharnstoff,  
(CO[NHC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sub>2</sub>).**

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 <sub>11</sub>	132	66.00	65.97 —
H <sub>24</sub>	24	12.00	12.37 —
N <sub>2</sub>	18	14.00	— 14.29
O	16	8.00	— —
	200	100.00	

Diamylbarnstoff 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 krystallisbares Salz; von conc. Alkalilauge wird sie zerlegt.

**Triamylharnstoff,  
(CONHC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N[C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sub>2</sub>).**

Zur Gewinnung von Triamylbarnstoff 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 letzteres<sup>1)</sup> 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 <sub>16</sub>	192	71.11	70.80 —
H <sub>34</sub>	34	12.60	13.17 —
N <sub>2</sub>	28	10.37	— 10.42
O	16	5.92	— —
	270	100.00 pCt.	

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 79, 22.

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

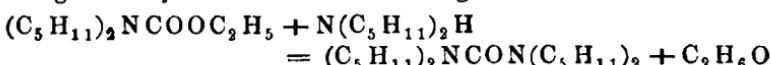
Tetraamylharnstoff,  
 $\text{CO}(\text{N}[\text{C}_5\text{H}_{11}]_2)_2$ .

Der über 190° C. siedende Theil der oben erwähnten Mischung von Di- und Triamylamin wurde, um aus dem darin enthaltenen Di-amylamin 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 Chlor-kohlensäureäther in kleinen Mengen eingebbracht, bis eine Einwirkung des-selben nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nach Beendigung der Reaction wurde das nicht angegriffene Triamylamin in das chlorwasserstoffsaure 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 <sub>21</sub>	252	74.12	74.11	73.13	—
H <sub>44</sub>	44	12.94	13.54	13.13	—
N <sub>2</sub>	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 über-schüssiges 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 Diamin-base 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, salzaures Salz, vermischt damit eine gleiche Menge von salpetrigsaurem Natrium, fügte eine zur Lösung unzureichende Menge verdünnten Alkohol hinzu und erwärme 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 zerstellt sich jedoch so leicht, dass sie nicht näher charakterisiert werden konnte. Bei der Destillation mit Natronlauge habe ich daraus reines Diamylamin gewonnen, wie die folgendem Zahlen zeigen:

#### Chlorbestimmung des salzauren Salzes.

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

#### Verbrennung der reinen Base:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C <sub>10</sub>	120	76.43	75.84 76.48
H <sub>23</sub>	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. Hofmann<sup>1)</sup> beschriebenen überein. Nur den Siedepunkt des reinen Diamylamins, der von A. W. Hofmann zu ca. 170° C., von Silva<sup>2)</sup> zu 178—180° C. angegeben wird, habe ich abweichend bei 187° gefunden.

Das salzaure Diamylamin gibt ein schön krystallisirendes Platin-doppelsalz.

#### Platinbestimmung:

Berechnet für [NH <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Gefunden
Pt 27.17 pCt.	26.76 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 79, 202.

<sup>2)</sup> 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.	IV.	V.
			Versuch				
C <sub>13</sub>	156	68.12	67.62	67.36	67.46	68.15	—
H <sub>27</sub>	27	11.79	11.91	12.05	12.01	12.11	—
N	14	6.11	—	—	—	—	6.62
O <sub>2</sub>	32	13.98	—	—	—	—	—
	229	100.00.					

**330. Ferd. Tiemann u. Ludwig Landshoff: Ueber Aldehydoxybenzoësäuren aus Metoxybenzoësäure.**

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

K. Reimer und der Eine von uns<sup>1)</sup> haben vor einigen Jahren die Aldehydoxybenzoësäuren beschrieben, welche bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure entstehen. Wir haben, um diese Untersuchung zu vervollständigen, die Metoxybenzoësäure derselben Reaction unterworfen.

**Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Metoxybenzoësäure.**

Durch Erhitzen einer Auflösung von 28 g Metoxybenzoësäure in 150 ccm dreissigprozentiger 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 Metoxybenzoësäure verwendet und die von mehreren Operationen herstammenden Flüssigkeiten vor der weiteren Verarbeitung vereinigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1271.