

Das aus dem Semicarbazon nach der Phtalsäureanhydridmethode regenerierte Carvotanacetone ergab folgende Werthe:

0.2172 g Subst. (Sdp. 99°, 12 mm): 0.6251 g CO₂, 0.2095 g H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. » 78.49, » 10.72.

C₉H₁₄O. Ber. C 78.26, H 10.14.

Oxaminooxim des Carvotanacetons.

Dasselbe wird genau so wie dasjenige des Carvons bereitet und über das Oxalat gereinigt. Die Verbindung ähnelt im Aussehen derjenigen, welche aus Δ^6 -Menthen-2-on erhalten wurde. Es sind schwer in Aether lösliche weisse Prismen, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich zersetzen. Dieselben sintern bei 155° und schmelzen gegen 162°. Von verdünnten Alkalien und Säuren wird die Substanz leicht aufgenommen, Fehling'sche Lösung in der Kälte sofort reducirt. Ihre wässrige Lösung, mit Quecksilberoxyd gekocht, nimmt keine Blaufärbung an. Es wurden eine ganze Reihe Analysen ausgeführt, deren Werthe nicht besonders mit den von der Theorie verlangten übereinstimmen und darauf hindeuteten, dass das Carvotanacetone nicht nur das Keton C₁₀H₁₆O, sondern noch andere Beimengungen enthält.

Auch hier scheint das Oxaminooxim wie die vorhin beschriebene analoge Verbindung des Δ^6 -Menthenons mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu krystallisiren.

0.1392 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.2996 g CO₂, 0.1336 g H₂O. — 0.1078 g Subst.: 12.8 ccm N (22°, 758 mm)

C₁₀H₂₀N₂O₂ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 57.42, H 10.05, N 13.40.

Gef. » 58.70, » 10.66, » 13.51.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser, der die vorliegende Arbeit eingehend controllirt hat, danken wir verbindlichst.

299. L. Spiegel und S. Sabbath: Ueber einige Aether des *p*-Aminophenols und deren Harnstoffderivate.

(Eingegangen am 12. Juni 1901; vorgetragen von Hrn. L. Spiegel in der Sitzung vom 23. Juli 1900.)

Die Abkömmlinge des *p*-Aminophenols sind physiologisch von hohem Interesse. Der Aethyläther, das *p*-Phenetidin, ist eine stark wirkende Substanz, bei welcher aber die Giftwirkung vor Allem derartig ausgesprochen ist, dass an eine therapeutische Verwendung nicht gedacht werden kann. Durch Einführung von Säureradicalen ist es dagegen gelungen, relativ harmlose Substanzen von hohem therapeu-

tischem Werth zu gewinnen, von denen besonders das Acetylderivat, Phenacetin, ausgedehnte Anwendung findet.

Andererseits ist ein Harnstoffderivat des *p*-Phenetidins, das *p*-Phenetolcarbamid, durch seinen intensiv süssen Geschmack ausgezeichnet und hat deswegen unter dem Namen »Dulcin« als Ersatz des Rohrzuckers für Diabetiker Anwendung gefunden. Steht es auch an Süsskraft dem Saccharin nach, so besitzt es dafür einen angenehmeren, dem des Zuckers näher stehenden Geschmack. Aber es hat sich herausgestellt, dass es für den Organismus durchaus nicht indifferent ist.

Es schien nun nicht ausgeschlossen, dass unter Erhaltung der werthvollen Eigenschaften die Schädlichkeit sowohl des Phenetidins als des Dulcins beseitigt werden könnte, wenn man an Stelle des Aethyls andere Alkyle in die Molekel einführt. Derartige Verbindungen sind auffallender Weise nur in sehr geringer Zahl bekannt geworden, und wir beschlossen daher, die Lücke nach Möglichkeit auszufüllen, indem wir das Aethyl durch einige höhere Alkylradicale ersetzten. Wir wählten dazu sowohl gesättigte als ungesättigte, primäre, secundäre und tertiäre aliphatische, sowie gemischte Radicale.

Es sei hier schon bemerkt, dass die Hoffnung auf therapeutische Verwerthbarkeit sich nicht erfüllte. Die Homologen des Phenetidins, deren Prüfung die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. freundlichst übernahmen, erwiesen sich sämmtlich als stark giftig, und die Harnstoffderivate zeigten durchgehends nicht den süssen Geschmack, welcher den *p*-Phenetol- und den *p*-Anisol-Harnstoff auszeichnet.

Um zu den *p*-Aminophenoläthern zu gelangen, mussten die zu meist noch unbekannten entsprechenden Aether des *p*-Nitrophenols dargestellt werden. Nach vergleichenden Versuchen mit den verschiedenen, für diesen Zweck angegebenen Methoden¹⁾ hielten wir im Allgemeinen ein Verfahren ein, das von Riess für die Gewinnung des Isobutyläthers benutzt worden war, und das auf dem Erhitzen von trockenem Nitrophenolkalium mit Halogenalkyl und gewöhnlichem oder dem Alkyl entsprechendem Alkohol auf ca. 180° beruht. Dieses Verfahren musste modificirt werden für die Darstellung des Benzyläthers, da derselbe bei der angegebenen Temperatur bereits Zersetzung erleidet. Ist hier die Bindung des Alkyls an das Nitrophenol bereits eine sehr lockere, so konnte sie mit tertiären Alkoholradicalen überhaupt nicht zu Wege gebracht werden.

Die Reduction der Nitroverbindungen liess sich im Allgemeinen glatt durch Zinn und Salzsäure bewirken. Nur der Benzyläther zeigte

¹⁾ Willgerodt, diese Berichte 14, 2632 [1881]; Skraup, Monatsh. f. Chem. 6, 761; Riess, diese Berichte 3, 780 [1870].

auch hierbei seine Unbeständigkeit, indem statt des erwarteten Aminophenoläthers dessen Verseifungsproducte resultirten. Er wurde deshalb nach verschiedenen Versuchen mit anderen Reductionsmitteln durch Eisen und Essigsäure reducirt.

Für die Gewinnung der Harnstoffderivate hatte Berlinerblau¹⁾ ursprünglich die allgemeine Methode (Umsetzung mit Kaliumcyanat) benutzt. Da diese aber für die Darstellung im Grossen wenig geeignet erschien, so sind speciell für die Gewinnung des Dulcins eine Anzahl specieller Methoden ausgearbeitet worden²⁾. Wir wählten das Verfahren des D. R. P. 76596, nach welchem die salzsauren Salze der *p*-Aminophenoläther in wässriger Lösung mit Harnstoff erhitzt werden. Hierbei entstehen allerdings meist mono- und di-substituirt Harnstoff neben einander. Es stellte sich aber bald heraus, dass man durch Regelung der Temperatur es in der Hand hat, eines von beiden Producten in überwiegender Menge zu erhalten. Bei Wasserbadtemperatur entsteht fast ausschliesslich monosubstituirtes Product, bei etwa 125° dagegen hauptsächlich das disubstituirt. Auch begegnet die Trennung beider keinen Schwierigkeiten, da allgemein die disubstituirten Harnstoffe selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich sind, während die monosubstituirten sich darin lösen und beim Erkalten auskrystallisiren.

Die Darstellung der Thioharnstoffderivate erfolgte nach den allgemein üblichen Methoden. Auffällig ist bei diesen Producten die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte. Propyl-, Isobutyl- und Amyl-Aether des *p*-Oxyphenylthiocarbamids zeigen nahezu denselben Schmp. (157—158°). Nur der Allyläther bleibt um 10° dahinter zurück.

Experimenteller Theil.

p-Nitrophenolpropyläther,



25 g Propylbromid, 30 g *p*-Nitrophenolkalium, das zuvor bei 130° getrocknet war, und 25 g 16-procentiger Alkohol wurden im Autoclaven 6 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung vom Alkohol befreit und der Rückstand, nebst dem im Autoclaven verbliebenen, mit Aether erschöpfend extrahirt. Die ätherischen Auszüge wurden, um unverändertes Nitrophenol zu beseitigen, mit schwach alkalischem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis Letzteres sich nicht mehr gelb färbte, dann über Chlorcalcium getrocknet und vom Aether befreit. Aus dem Rückstande wurden durch Erhitzen bis 120° die Reste des Lösungsmittels, sowie etwas

¹⁾ Berlinerblau, Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 103.

²⁾ D. R.-P. 63485, 73083, 73698, 76596, 77310, 77420, 79718.

unverändertes Propylbromid abgetrieben. Bei weiterem Erhitzen ging zwischen 285° und 287° der Nitrophenol-Aether als röthlich gefärbtes Oel über. Es tritt hierbei aber theilweise Zersetzung ein, wie die Anwesenheit von *p*-Nitrophenol im Destillat zeigte. Zur Gewinnung analysenreiner Substanz wurde daher das Product mit Wasserdampf destillirt und aus dem Destillat nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Aus diesem hinterblieb es als schwach röthlich gefärbtes Oel von angenehm ätherischem Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, Sdp. 285—287° unter geringer Zersetzung, bei —20° nicht erstarrend.

Bei der Analyse ergaben von der bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz:

0.3282 g Sbst.: 0.7162 g CO₂, 0.1854 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 756.5 mm). — 0.1283 g Sbst.: 9.0 ccm N (25°, 760.5 mm).

C₉H₁₁O₃N. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.74.

Gef. » 59.51, » 6.28, » 8.10, 7.83.

p-Aminophenolpropyläther, C₉H₁₃ON = NH₂.C₆H₄.O.C₃H₇.

Die Reduction des Nitrokörpers erfolgte in alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure. Die Reaction war anfangs sehr heftig, sodass während des Säurezusatzes wiederholt mit kaltem Wasser gekühlt werden musste. Schliesslich musste aber zur Vollendung der Reaction noch mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt werden. Aus dem Reaktionsgemisch wurde nach Beseitigung des ungelösten Zinns und des Alkohols und Zusatz von überschüssiger Natronlauge die Base mit Wasserdampf abgetrieben, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Aetzkali vom Lösungsmittel befreit. Es wurden so etwa 75 pCt. der theoretischen Ausbeute in Gestalt eines in reinem Zustande farblosen, an der Luft sich sehr bald schwach röthlich färenden Oeles gewonnen, das sich bereits bei 80° theilweise zersetzt. Es ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. Zur Analyse wurde es im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2078 g Sbst.: 0.5430 g CO₂, 0.1650 g H₂O. — 0.1406 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 770.5 mm).

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.52, H 8.61, N 9.27.

Gef. » 71.27, » 8.83, » 9.60.

Chlorhydrat, C₉H₇.O.C₆H₄.NH₂.HCl. Wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es nach Zusatz von viel Aether in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 171°, die aber schon beim Erhitzen auf 100° theilweise dissociiren.

0.2352 g Sbst.: 0.1808 g AgCl.

$C_9H_{13}ON \cdot HCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 19.02.

Chloroplatinat, $2(C_3H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$. Fällt bei Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten Lösung des Chlorhydrats in mikroskopischen Nadelchen aus, welche nicht umkrystallisirt werden können, da sie beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol sich unter Abscheidung von Platin zersetzen. Es wurde daher das rohe Salz nach dem Trocknen bei 110° analysirt.

0.1924 g Sbst.: 0.0520 g Pt.

$(C_9H_{14}ON)_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.39. Gef. Pt 27.03.

Pikrat. Fällt als hellgelber Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln krystallisirt, sich bei 162° schwärzt, aber erst bei 176° klar geschmolzen ist, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

p-Propyloxyphenyl-Carbamid, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7$. Wurde bei mehrstündigem Erhitzen von je 1 g salzsaurem *p*-Aminophenolpropyläther, 0.7 g Harnstoff und 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt aus der heiss filtrirten Lösung in farblosen Blättchen, die, von etwas nebenbei gebildetem Diarylharnstoff durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser befreit, bei 147° schmelzen. Es ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Säuren und Ligroin, leichter in siedendem Wasser, leicht in den meisten organischen Solventien.

0.1550 g Sbst.: 0.3516 g CO_2 , 0.998 g H_2O . — 0.1038 g Sbst.: 13.1 ccm N (24° , 759 mm). — 0.1275 g Sbst.: 16.8 ccm N (25° , 758 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 61.86, H 7.22, N 14.43.

Gef. » 61.87, » 7.15, » 14.12, 14.65.

Di-*p*-propyloxydiphenyl-Carbamid, $CO < \begin{matrix} NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7 \end{matrix}$.

Wurde durch Erwärmen von 5 g salzsaurem *p*-Aminophenolpropyläther, 3 g Harnstoff und 20 ccm Wasser in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen im Oelbade auf 120 – 125° erhalten. Es scheidet sich allmählich ein röthliches Oel ab; das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine Zunahme der Oelschicht mehr zu beobachten war. Wird zu lange erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein, welche sich durch Abscheidung eines weissen Pulvers zu erkennen giebt. Die Schmelze wurde zur Beseitigung von Monoarylharnstoff wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht, dann aus 70-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das Product krystallisirt daraus in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 201° , unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

0.1734 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.1166 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 8.8 ccm N (27°, 744 mm).

C₁₉H₂₄O₃N₂. Ber. C 69.51, H 7.32, N 8.54.

Gef. » 69.36, » 7.47, » 9.10.

p-Propyloxyphenyl-Thiocarbamid, NH₂.CS.NH.C₆H₄.O.C₃H₇.

Wurde durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von äquimolekularen Mengen des salzsauren *p*-Aminophenolpropyläthers und von Ammoniumrhodanat auf dem Wasserbade bis zur Trockne gewonnen. Das Reactionsproduct wurde mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus 60-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es krystallisirt in prachtvollen, farblosen Nadeln vom Schmp. 158°, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1086 g Sbst.: 13.0 ccm N (25°, 760.5 mm). — 0.1404 g Sbst.: 0.154 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄ON₂S. Ber. N 13.33, S 15.24.

Gef. » 13.36, » 15.14.

p-Nitrophenol-allyläther, NO₂.C₆H₄.O.C₃H₅.

Die Darstellung ist analog der des Propyläthers. Die letzten Spuren des zur Darstellung benutzten Allyljodids können durch Erhitzen nicht entfernt werden, da bei 140° bereits Zersetzung eintritt. Man kann entweder bei der Destillation mit Wasserdampf das zuerst Uebergehende, welches sämtliches Allyljodid neben wenig Nitrophenoläther enthält, verwerfen, oder man bringt das ölige Rohproduct durch Abkühlen zum Erstarren und befreit die Krystallmasse durch Auspressen auf porösem Porzellan von dem flüssig gebliebenen Allyljodid. Die reine Substanz bildet nadelförmige Krystalle von eigenthümlich lauchartigem Geruch, bei 36° schmelzend, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1378 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 11.1 ccm N (25°, 760.5 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.32, » 5.29, » 8.01.

p-Aminophenol-allyläther, NH₂.C₆H₄.O.C₃H₅.

Wie die Propylverbindung gewonnen. Schwach röthlichgelb gefärbtes Oel.

0.1694 g Sbst.: 0.4483 g CO₂, 0.1134 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 751.5 mm).

C₉H₁₁ON. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.38.

Gef. » 72.17, » 7.44, » 9.35.

Chlorhydrat. Wurde durch Versetzen der freien Base mit der entsprechenden Menge conc. Salzsäure dargestellt und zur Reinigung

aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt. Es ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 205°, dissociirt aber schon theilweise bei 80°.

0.3996 g Sbst.: 0.3076 g AgCl.

$C_9H_{11}ON.HCl$. Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.04.

Das Chlorplatinat fällt als schwach gelbgefärbter, nicht krystallisirbarer Niederschlag, das Pikrat als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in dunkelgelben Nadelchen vom Schmp. 164° krystallisirt.

p-Allyloxyphenyl-Carbamid, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_3H_5$.

Analog der Propylverbindung hergestellt; krystallisirt aus Wasser in farblosen, feinen Nadelchen vom Schmp. 154°, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

0.1514 g Sbst.: 0.3498 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.1214 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » 62.60, » 6.17, » 14.71.

Di-*p*-Allyloxyphenyl-Carbamid

schmilzt bei 211° und ist in heissem Wasser unlöslich.

p-Allyloxyphenyl-Thiocarbamid, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.OC_3H_5$.

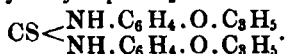
Aus salzsaurem *p*-Aminophenolallyläther und Ammoniumrhodanat erhalten; krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadelchen vom Schmp. 148°; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1390 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 766 mm). — 0.1366 g Sbst.: 0.1512 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{12}ON_2S$. Ber. N 13.46, S 15.38.

Gef. » 13.46, » 15.20.

Di-*p*-Allyloxydiphenyl-Thiocarbamid,



Wird *p*-Aminophenolallyläther in überschüssigem Schwefelkohlenstoff gelöst, so entsteht nach einigen Minuten ein dicker Krystallbrei. Nach Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs wurden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten farblose Nadeln vom Schmp. 161°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.1662 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 749 mm). — 0.2774 g Sbst.: 0.1862 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{20}O_2N_2S$. Ber. N 8.24, S 9.41.

Gef. » 8.19, » 9.22

p-Nitrophenol-amyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$.

Wurde analog den bisher beschriebenen Verbindungen aus Nitrophenolalkalien und Amylbromid bei Gegenwart von Amylalkohol hergestellt. Nach Verjagen der leichter flüchtigen Bestandtheile durch Erhitzen auf 170° wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Product ist ein schwach röthlich gefärbtes Oel von angenehm ätherartigem Geruch, bei $309-310^\circ$ unter theilweiser Zersetzung siedend, mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig.

0.1924 g Sbst.: 0.4462 g CO_2 , 0.1254 g H_2O . — 0.2050 g Sbst.: 0.4788 g CO_2 , 0.1376 g H_2O . — 0.1400 g Sbst.: 0.3254 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.1912 g Sbst.: 11.6 ccm N (24.5° , 759 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 63.16, H 7.18, N 6.64.
Gef. » 63.25, 63.72, 63.39, » 7.24, 7.46, 7.00, » 6.79.

Der

p-Aminophenol-amyläther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$,

ist ein schwach gelbliches Oel, das in organischen Solventien leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, beim Erhitzen für sich aber schon bei 90° Zersetzung zeigt. Man kann diese Base, wie übrigens die meisten Homologen, völlig farblos erhalten, wenn man sie mit Zinkstaub behandelt. An der Luft nimmt sie aber bald wieder eine geringe Färbung an.

0.1674 g Sbst.: 0.4512 g CO_2 , 0.1448 g H_2O . — 0.1032 g Sbst.: 7.3 ccm N (18° , 751 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 73.74, H 9.50, N 7.82.
Gef. » 73.51, » 9.60, » 8.07.

Chlorhydrat. Wurde aus der ätherischen Lösung der Base durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure gefällt und durch Auskrystallisiren aus der mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzten alkoholischen Lösung gereinigt. Es bildet weisse, an der Luft sich röthlich färbende Krystalle vom Schmp. 236° ; äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0.2056 g Sbst.: 0.1384 g AgCl .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ONCl}$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.65.

Chloroplatinat. Fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base nach Zusatz von Platinchlorid in gelblichen, mikroskopischen Nadelchen aus, die sich sehr leicht, sowohl im trocknen Zustande an der Luft, als auch in wässriger Lösung, zersetzen.

0.1572 g Sbst.: 0.0394 g Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 25.36. Gef. Pt 25.06.

Das Pikrat konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Der Acetyl-*p*-aminophenol-amyläther, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, wurde durch gelindes Erwärmen der Base mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhalten. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein Oel ab, das beim Reiben

mit einem Glasstabe bald erstarrte. Das Product wurde, nach Auswaschen mit kaltem Wasser, mehrmals aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne, farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 97° , schwer löslich in heissem Wasser und in verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in 96-procentigem Alkohol und in Aether.

0.1723 g Sbst.: 9.9 ccm N (24° , 759.5 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.44.

p-Amyloxyphenyl-Carbamid, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}$.

Die Bildung dieses Harnstoffs erfolgt in analoger Weise wie bei den bisher beschriebenen, die Reaction ist hier aber schon in kürzerer Zeit (ca. 3 Stdn.) vollendet. Der Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 133° , ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether jedoch leicht löslich.

0.2158 g Sbst.: 0.5110 g CO_2 , 0.1594 g H_2O . — 0.1213 g Sbst.: 14.4 ccm N (24° , 747 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 64.86, H 8.11, N 12.61.

Gef. » 64.58, » 8.21, » 13.07.

Di-*p*-Amyloxydiphenyl-Carbamid, $CO < \begin{matrix} NH.C_6H_4.O.C_5H_{11} \\ NH.C_6H_4.O.C_5H_{11} \end{matrix}$,

entsteht beim Erhitzen von salzsaurem *p*-Aminophenolamyläther mit Harnstoff auf $120-125^{\circ}$ als Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser aus 80-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 170° , in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1234 g Sbst.: 0.3248 g CO_2 , 0.0948 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 7.8 ccm N (28° , 756 mm).

$C_{23}H_{32}O_4N_2$. Ber. C 71.87, H 8.33, N 7.29.

Gef. » 71.78, » 8.54, » 7.51.

p-Amyloxyphenyl-Thiocarbamid, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}$, durch Eindampfen der Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniumrhodanat erhalten, krystallisirt aus 30-procentigem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 157° .

0.2850 g Sbst.: 29.3 ccm N (21° , 756 mm). — 0.2226 g Sbst.: 0.2152 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}ON_2S$. Ber. N 11.76, S 13.45.

Gef. » 11.64, » 13.27.

p-Nitrophenol-benzyläther, $NO_2.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$.

Bei der Darstellung dieses Productes darf die bisher eingehaltene Temperatur ($170-180^{\circ}$) nicht angewendet werden, da hierbei bereits Zersetzung eintritt und keine Spur des gewünschten Aethers erhalten

wird. Die Darstellung gelang durch Erhitzen von *p*-Nitrophenolkalium mit Benzylchlorid und Alkohol im Einschlussrohr auf 100° und noch glatter durch Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler. Die Substanz krystallisirt aus Aether in mikroskopischen Nadelchen, aus Alkohol in langen verästelten Nadeln vom Schmp. 108°. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, in anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2078 g Sbst.: 0.5170 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.3132 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₃H₁₁O₃N. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.

Gef. » 67.86, » 5.07, » 6.11.

p-Aminophenol-benzyläther, NH₂.C₆H₄.O.CH₂.C₆H₅.

Zinn und Salzsäure wirken in der Kälte auf *p*-Nitrophenolbenzyläther garnicht ein, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Abspaltung von Benzylchlorid ein; von dem erwarteten Aminophenoläther wird keine Spur erhalten.

Aehnlich ist das Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure, nur geht mit diesen Agentien die Verseifung langsam schon in der Kälte vor sich.

Alkoholisches Schwefelammonium blieb bei gewöhnlicher und bei Siede-Temperatur ganz wirkungslos.

Zum Ziele führte die Behandlung mit Eisen und Essigsäure. 5 g *p*-Nitrophenolbenzyläther, 5 g reine Eisenspäne und 500 ccm 1-procentiger Essigsäure wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mehrmals mit 90-procentigem Alkohol ausgekocht. Die filtrirte alkoholische Lösung schied nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung beim Erkalten die Base krystallinisch aus. Diese krystallisirt aus Wasser, sowie aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 56°, die in starkem Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich sind.

0.1880 g Sbst.: 0.5394 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.2314 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 754.5 mm).

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.39, H 6.53, N 7.04.

Gef. » 78.25, » 6.55, » 7.40.

Chlorhydrat. Fällt aus der alkoholischen Lösung der Base nach Versetzen mit concentrirter Salzsäure sofort krystallinisch aus. Es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, zerfällt aber dabei zum Theil in Benzylchlorid und *p*-Aminophenol. Es ist daher vortheilhafter, das rohe Salz in heissem Alkohol zu lösen und diese Lösung mit Aether zu fällen. Schmp. 213°.

0.1942 g Sbst.: 0.1166 g Ag Cl.

C₁₃H₁₄ONCl. Ber. Cl 15.07. Gef. Cl 14.86.

Das Chloroplatinat fällt als schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das Pikrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen citronengelben Nadelchen, Schmp. 155° unter Zersetzung.

p-Benzyloxyphenyl-Carbamid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, konnte wegen der Zersetzlichkeit des Chlorhydrats beim Erhitzen in wässriger Lösung nicht auf dem bisher eingehaltenen Wege dargestellt werden. Es entsteht sehr glatt beim Eindampfen der Lösung des genannten Salzes mit Kaliumcyanat. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Harnstoff bildet farblose, zugespitzte Nadeln vom Schmp. 174°; nahezu unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser erleidet er Zersetzung.

0.0978 g Sbst.: 0.2450 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1842 g Sbst.: 18.8 ccm N (24°, 754.5 mm.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » 70.22, » 6.00, » 11.38.

p-Nitrophenol-isobutyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ist bereits von Riess dargestellt worden und soll nach dessen Angabe bei 275—280° fast ohne Zersetzung siedend. Riess führt aber weder für diesen Körper noch für den daraus hergestellten Aminophenoläther Analysen an. Von uns wurde der Aether in üblicher Weise aus Nitrophenolkalium, Isobutylbromid und Isobutylalkohol dargestellt. Er hinterblieb aus Aether als schwach röthlichgelb gefärbtes Oel, das bei starker Abkühlung zu langen, concentrisch angeordneten Nadeln erstarrte, wegen der grossen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aber nicht umkrystallisirt werden konnte. Er schmilzt bei 39° und siedet bei 293—295° unter theilweiser Zersetzung.

0.2000 g Sbst.: 0.4498 g CO_2 , 0.1246 g H_2O . — 0.1856 g Sbst.: 12.8 ccm N (25.5°, 760 mm.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.

Gef. » 61.34, » 6.92, » 7.39.

p-Aminophenol-isobutyläther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, lässt sich leicht aus der Nitroverbindung mittels Zinn und Salzsäure erhalten. Farbloses, an der Luft sich schwach gelblich färbendes Oel, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

0.1660 g Sbst.: 0.4402 g CO_2 , 0.1412 g H_2O . — 0.1200 g Sbst.: 0.3188 g CO_2 , 0.1010 g H_2O . — 0.2246 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 768.5 mm.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.48.

Gef. » 72.13, 72.45, » 9.14, 9.35, » 8.68.

Chlorhydrat. Wird als Krystallmasse beim Verreiben der Base mit der entsprechenden Menge concentrirter Salzsäure erhalten und lässt sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren. Am besten reinigt man es durch Versetzen der concentrirten alkoholischen Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung. Es scheiden sich dann allmählich lange, farblose Nadeln aus. Schmp. 209° , in Wasser und Alkohol in der Kälte nur mässig, in der Wärme leicht löslich.

0.1616 g Sbst.: 0.1158 g AgCl.

$C_{10}H_{16}ONCl$. Ber. Cl 17.66. Gef. Cl 17.48.

Das Platindoppelsalz, das nach Riess gut, in braunrothen Prismen krystallisiren soll, fällt als gelber, krystallinischer, sehr zersetzlicher Niederschlag aus, das Pikrat krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 155° .

p-Isobutyloxyphenyl-Carbamid,
 $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH(CH_3).C_2H_5$,

krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 156° ; fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

0.1244 g Sbst.: 0.2874 g CO_2 , 0.0872 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 20.3 ccm N (19° , 760.5 mm)

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 63.46, H 7.69, N 13.46.

Gef. » 63.01, » 7.79, » 13.71.

p-Isobutyloxyphenyl-Thiocarbamid,
 $NH_2.CS.NH.C_6H_4.O.CH(CH_3).C_2H_5$.

Wurde durch mehrmaliges Eindampfen des salzsauren *p*-Aminphenolisobutyläthers mit Rhodanammonium und Umkrystallisiren des zuvor mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Rückstandes aus heissem 30-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhalten. Schmp. 158° .

0.1176 g Sbst.: 13.2 ccm N (22° , 762 mm). — 0.1520 g Sbst.: 0.1592 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{16}ON_2S$. Ber. N 12.50, S 14.29.

Gef. » 12.75, » 14.38.

Versuche zur Darstellung von Aethern mit tertiärem Alkoholradical.

Beim Erwärmen von trockenem *p*-Nitrophenolkalium, Tertiärbutylchlorid und Alkohol im Autoclaven trat bereits bei 140° ein so hoher Druck (20—24 Atm.) auf, dass auf Zersetzung zu schliessen war. In der That war noch nach 6-stündigem Erhitzen keine Spur des erwarteten Aethers nachzuweisen.

Es wurde nun versucht, den Aether ohne erhebliche Temperaturerhöhung zu gewinnen, und zu diesem Zwecke das Silbersalz des *p*-Nitrophenols mit Tertiärbutylchlorid in alkoholischer Lösung in

Reaction gebracht. Es ergab sich in mehreren Versuchen, dass bei 0° überhaupt keine Reaction vor sich geht. Bei Zimmertemperatur, schneller bei Wasserbadtemperatur, erfolgt bereits vollständige Umsetzung, das gesammte Silber wird als Chlorid abgeschieden. Aber von dem gesuchten Aether war auch in den nicht über Zimmertemperatur erwärmten Reactionsgemischen nichts vorhanden, vielmehr wurde quantitativ reines *p*-Nitrophenol beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, selbst wenn auch hierbei jede Temperaturerhöhung vermieden wurde, erhalten. Dasselbe wurde durch das Aussehen, die Eigenschaften, den Schmp. 114° , schliesslich durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

0.1746 g Subst.: 16 ccm N (24° , 716 mm).

$C_6H_5O_3N$. Ber. N 10.97. Gef. N 10.22.

Versuche mit Tertiäramylchlorid ergaben analoge Resultate.

300. H Salkowski: Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Akademie Münster i. W.]

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Ausser den beiden bekannten Hydraten des neutralen Natriumchromats, $Na_2CrO_4 + 4H_2O$ und $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, deren Löslichkeitsverhältnisse jüngst von F. Mylius und R. Funk¹⁾ eingehend untersucht sind, existirt noch das Hydrat $Na_2CrO_4 + 6H_2O$.

Ich habe dasselbe zuerst zufällig beim Abkühlen einer gesättigten Mutterlauge des Tetrahydrats erhalten, später nach Belieben durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von Natriumchromat unter Impfung mit Krystallen des Hexahydrats. Besondere Veranstaltungen zur Erzielung der Krystallisation dieses Hydrates sind nicht erforderlich, insbesondere nicht bezüglich der Temperatur, denn die günstigste Temperatur zu seiner Bildung ist die sogenannte gewöhnliche oder Zimmertemperatur, etwa $18-20^{\circ}$. Sinkt dieselbe tiefer, so kommt es leicht zur Bildung der grossen hellgelben Krystalle des Dekahydrats, die man dann durch Verbringen des Gefässes in einen etwas wärmeren Raum wieder zum langsamen Verschwinden bringen kann. Sehr leicht bildet sich auch das Tetrahydrat, welches ebenfalls bei Zimmertemperatur krystallisirt, besonders, wenn man mit diesem

¹⁾ Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Bd. III, S. 451 [1900]; im Auszuge diese Berichte 83, 3686 [1900].