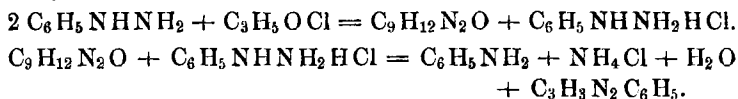


63. F. Gerhard: Ueber die Base  $C_9H_{12}N_2O$  aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem Univers.-Laboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

L. Balbiano <sup>1)</sup> kochte Epichlorhydrin mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, ohne auf die dabei eintretende Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin Rücksicht zu nehmen, in einer Lösung von Benzol mehrere Stunden am Rückflusskühler und erhielt bei der Destillation der entstehenden Producte im Wasserdampfstrom ein Gemenge von Anilin und einer Base Phenylpyrazol. Er nahm an, dass sich ausser dem abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin noch das Additionsproduct  $C_9H_{12}N_2O$  gebildet und dass sich dieses dann mit dem salzsauren Phenylhydrazin umgesetzt habe nach den folgenden Gleichungen:



Da auch Ad. Fauconnier <sup>2)</sup> bei seinen Arbeiten über Epichlorhydrin und Anilin von einer bis jetzt noch nicht untersuchten Einwirkung von Epichlorhydrin auf Phenylhydrazin spricht, so war es von Interesse, das Zwischenproduct  $C_9H_{12}N_2O$  zu gewinnen und näher zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden Epichlorhydrin und Phenylhydrazin nach dem Mengenverhältniss 1 : 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> in ätherischer Lösung zusammengebracht und bei einer Temperatur, die 15° C. nicht überstieg, stehen gelassen. Es trat langsam Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin ein, die nach etwa vierzehn Tagen beendet war.

Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin und langsamen Abdunsten des Aethers hinterblieb neben der Mutterlauge eine krystallinische Masse. Diese wurde zunächst mehrmals aus Aether umkrystallisirt, wodurch die Mutterlauge, die äusserst hartnäckig anhaftete, grösstentheils beseitigt wurde, und dann in warmem Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim Erkalten und Verdunsten des letzteren schied sich eine sehr lockere Krystallmasse ab, die durch vielfaches Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und zuletzt aus Benzol gereinigt wurde.

Der erhaltene Körper war schneeweiss, asbestartig. Bei längerem Stehen im Tageslicht ging seine Farbe allmählich in gelb über. Die

<sup>1)</sup> Atti d. R. Acc. d. Lincei 1887 I Rndct., S. 339—343. (Diese Berichte XX, Ref. 329.)

<sup>2)</sup> Compt. rend. (1888) 106, 605—607.

Ausbeute war eine sehr geringe. Der Schmelzpunkt stieg mit der durch wiederholtes Umkrystallisiren zunehmenden Reinheit, bis er bei 103—104° C. stehen blieb. In warmem Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und heissem Schwefelkohlenstoff ist der Körper leicht löslich. Aus Aether krystallisirt er bei langsamem Verdunsten in harten, perlmutterglänzenden Prismen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.235 g Substanz lieferten 0.5661 g Kohlensäure = 65.69 pCt. Kohlenstoff und 0.1604 g Wasser = 7.58 pCt. Wasserstoff.  
 II. 0.255 g Substanz lieferten 0.6144 g Kohlensäure = 65.7 pCt. Kohlenstoff und 0.1755 g Wasser = 7.64 pCt. Wasserstoff.  
 I. 0.2322 g Substanz lieferten nach der volumetrischen Bestimmung 31.66 ccm = 17.13 pCt. Stickstoff.  
 II. 0.2637 g Substanz lieferten 35.6 ccm = 17.33 pCt. Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	65.69	65.7	65.85 pCt.
H	7.58	7.64	7.32 »
O	—	—	6.76 »
N	17.13	17.33	17.07 »

Es liegt also in der That das von Balbiano vermuthete Zwischenproduct  $C_9H_{12}N_2O$  vor.

Beim Kochen des Körpers mit reinem salzsauren Phenylhydrazin in benzolischer Lösung im Oelbad, wobei man mit grosser Vorsicht verfahren muss, da sonst leicht Zersetzung eintritt, entstanden die von Balbiano erhaltenen Producte. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde zum Nachweis dieser Körper der Rückstand im Wasserdampfstrom destillirt, wobei Anilin und Phenylpyrazol übergingen, während Chlorammonium zurückblieb. Nach Ausziehen des Destillats mit Aether und nach Abdunsten des letzteren hinterblieb nämlich Anilin, das sich durch die bekannten Reactionen nachweisen liess, sowie Phenylpyrazol, das in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Platinsalz des letzteren wurde dargestellt. Es zeigte den Schmelzpunkt 173° C. und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.264 g Substanz lieferten 0.0703 g Platin = 26.62 pCt. Platin.

Pt	Gefunden	Berechnet
		für $(C_9H_8N_2HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
	26.62	26.57 pCt.

Das Platinsalz des neuen Körpers  $(C_9H_{12}N_2OHCl)PtCl_4, 2H_2O$  wurde erhalten beim Zusatz einer concentrirten, salzsauren Platinchloridlösung. Es schieden sich nach längerem Stehen in der Kälte schöne, gelbroth gefärbte, harte, prismenartige Krystalle aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1397 g des Salzes lieferten 0.0352 g Platin = 25.26 pCt.

Gefunden		Berechnet
		für $(C_9H_{12}N_2OHCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
Pt	25.26	25.19 pCt.

Von dem lufttrockenen Salz verloren 0.197 g bei 120° C. im Toluolbad getrocknet 0.0904 g Wasser, entsprechend 4.57 pCt.

Gefunden		Berechnet
		für zwei Moleküle Wasser
H <sub>2</sub> O	4.58	4.67 pCt.

Die Verbindung ist sehr beständig, leicht löslich in warmem Wasser, sowie wasserhaltigem Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Bei 156° C. trat unter Entweichen von Salzsäuredämpfen Schmelzung und Zersetzung des Salzes ein.

Was die weiteren Eigenschaften des neuen Körpers anlangt, so zeigte er deutlich die Hofmann'sche Isonitrilreaction<sup>1)</sup>, indem beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und auf Zusatz von einigen Tropfen Chloroform der unangenehme Geruch nach Isonitril auftrat. Ausserdem reducirte er alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) beim Kochen ziemlich leicht. Phenylhydrazin giebt in derselben Weise Isonitril und reducirt Fehling'sche Lösung.

Oxydationsmittel wirkten sehr leicht auf den Körper ein. Mit Salpetersäure entstand anfangs violette Färbung, die bei grösserer Zugabe von Säure oder nach einigem Stehen in Braun überging. Chromsäure bewirkte eine lebhaft Rothfärbung. Kaliumpermanganat wurde reducirt. Auf Zusatz von Eisenchlorid und einigen Tropfen Salzsäure trat eine prächtige weinrothe Färbung ein. Von Reduktionsmitteln wurde Natrium und absoluter Alkohol auf den Körper einwirken lassen. Es trat gelinde Rothfärbung des Alkohols ein, und im ätherischen Auszug konnte Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Die Bromirung ging leicht von statten, indem beim Zugiessen von Bromwasser die wässrige Lösung des Körpers sich hellgelb färbte und einen aromatischen Geruch annahm. Auf eine eingehendere Untersuchung der durch diese Einwirkungen entstehenden Producte musste jedoch verzichtet werden, weil die Ausbeute an sich und durch die beim Reinigen verursachten Verluste eine allzu geringe war.

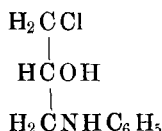
Die Anlagerung des Phenylhydrazins an das Epichlorhydrin erfolgt wohl in entsprechender Weise, wie solche von Anilin an Epichlorhydrin bekannt ist.

J. v. Hoermann<sup>2)</sup>, der die Einwirkung der beiden letztgenannten in verschiedenen Molecularverhältnissen untersuchte, nahm an, dass

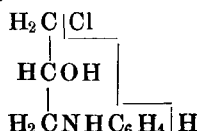
<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 767.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1541.

sich beide Körper entweder einfach aneinander lagerten zu der Verbindung:



oder aber, dass sich Salzsäure abspalte, und das dazu erforderliche Wasserstoffatom dem Phenylrest entstamme:



Hoermann liess jedoch die Frage, welche von diesen Annahmen die richtige wäre, unbeantwortet, da er keine reinen Endproducte erhalten konnte. Erst Fauconnier<sup>1)</sup> gelang es, das aus zwei Molekülen Anilin und einem Molekül Epichlorhydrin entstehende Product rein darzustellen, für das er nach seinen Untersuchungen zu der Formel kam:  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ . Er nahm also das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an und wies dieselbe nach durch das Verhalten der Base gegen Essigsäureanhydrid sowie gegen salpetrige Säure, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch die Radicale  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{NO}$  vertreten wurde. Es diente mithin bei der Umsetzung von einem Molekül Epichlorhydrin und zwei Molekülen Anilin das eine Wasserstoffatom der einen Amidogruppe zur Bindung des Chloratoms am Epichlorhydrin zu Salzsäure, während ein Wasserstoffatom der zweiten Amidogruppe sich mit dem Sauerstoff des Epichlorhydrins zur Hydroxylgruppe vereinigte.

Dass auch die vorliegende neue Base  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  eine Hydroxylgruppe enthielt, bewies die Darstellung des essigsauren Salzes durch Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid. Die Analyse des Salzes führte zu folgenden Ergebnissen:

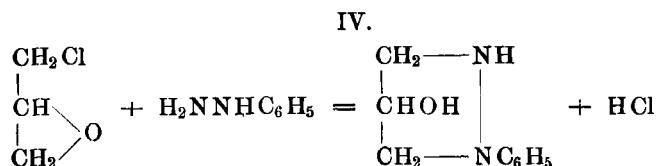
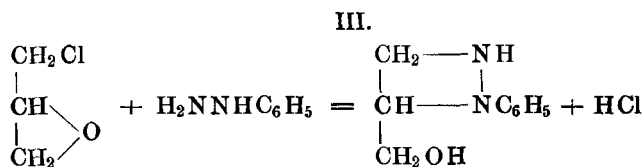
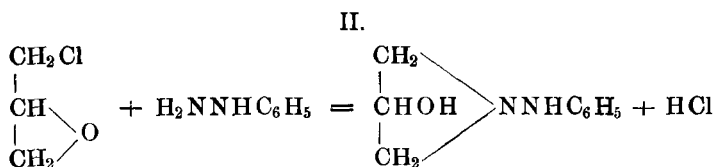
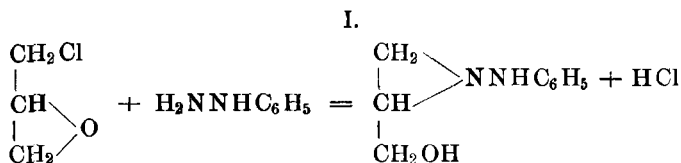
0.293 g Substanz lieferten 0.686 g Kohlensäure = 63.84 pCt. Kohlenstoff und 0.182 g Wasser = 6.9 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNHC}_3\text{H}_5\text{OCH}_3\text{CO}$
C	63.84	64.07 pCt.
H	6.9	6.79 »

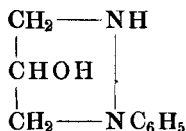
Die Umsetzung zwischen Epichlorhydrin und Phenylhydrazin lässt sich also derart erklären, dass das eine Wasserstoffatom der Amidogruppe mit dem Chlor des Epichlorhydrins Salzsäure bildete, die sich mit Phenylhydrazin verband, während das andere Wasserstoffatom

<sup>1)</sup> Compt. rend. 107, 250—252. Diese Berichte XXI, Ref. 735.

bezw. das Wasserstoffatom der Gruppe  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  an das Sauerstoffatom des Epichlorhydrins trat. Man könnte hierbei an folgende Vorgänge denken:



Den beiden ersten Formeln entsprechend, liesse sich die Base auch als Glycerin ansehen, dessen zwei Hydroxylgruppen durch das zweiwerthige Radical  $=\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  vertreten sind. Für die vierte Formel



spricht einmal der Umstand, dass aus der Base unter Austritt von Wasserstoff und Wasser Phenylpyrazol entsteht und ferner, dass sie das für die Pyrazole charakteristische Verhalten gegen Oxydationsmittel zeigt, die selbst in den grössten Verdünnungen eine violette Färbung hervorrufen. Ausserdem reducirt die Base Kaliumpermanganat in einer Lösung von Soda, welches Verhalten ganz besonders den Pyrazolinabkömmlingen eigen ist.

Von der gleichen atomistischen Molecularformel  $C_9H_{12}N_2O$  giebt es eine ganze Anzahl von Körpern, die jedoch hinsichtlich der Entstehung sowie in ihren Eigenschaften von der vorliegenden Verbindung verschieden sind. Ebenfalls ein Hydrazinabkömmling ist das isomere Propionylphenylhydrazin<sup>1)</sup>  $C_6H_5NHNHCO C_2H_5$ , entstanden aus Phenylhydrazin und Propionamid mit dem Schmelzpunkt  $156-157^{\circ}C.$ , während die vorliegende neue Base bei  $103-104^{\circ}C.$  schmilzt.

#### 64. C. Scheibler: Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts zähflüssiger Substanzen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter dieser Aufschrift ist kürzlich (diese Berichte S. 182) von J. W. Brühl ein Verfahren zur Lösung der genannten Aufgabe beschrieben worden, von der Meinung ausgehend, dass es bisher an einem solchen gefehlt habe. Letzteres ist aber keineswegs der Fall, denn ich selbst habe bereits vor 12 Jahren auf einer Versammlung der Chemiker der Zuckerindustrie, welcher ich präsidirte, eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Rüben-Melasse, welche bekanntlich eine sehr zähflüssige Substanz ist, beschrieben. Diese Methode ist allerdings wenig bekannt geworden, sie hat meines Wissens durch chemische Fachschriften keine Verbreitung gefunden. Da ich dieselbe aber für einfacher in der Handhabung und genauer in den Resultaten halte als die von Brühl beschriebene, so möge sie hier besprochen werden.

Auf der Versammlung der Chemiker des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs im Mai 1878, beschrieb ich (m. s. Zeitschrift dieses Vereins, Jahrg. 1878, S. 479) das Verfahren mit folgenden Worten:

»Anstatt der (Pyknometer) Fläschchen benutze ich eine  
 »Pipette, welche nach beiden Seiten durch Glashähne abzu-  
 »schliessen ist, und welche an beiden Glashähnen aufge-  
 »schliffene Verlängerungsröhren trägt. Man braucht nur ein  
 »für allemal für eine gegebene Normaltemperatur den Inhalt  
 »der Pipette an Wasser zwischen den beiden Glashähnen zu  
 »ermitteln, mit Einschluss der Wassermengen, welche in den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2461.