

367. O. Emmerling: Ueber Ammoniakbestimmung in Wässern.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juni 1902.)

Bei Ammoniakbestimmungen in Wässern nach der colorimetrischen Methode mittels Nessler'schem Reagens wird vielfach so verfahren, dass die Wässer nach dem Versetzen mit Natronlauge und Natriumcarbonat direct mittels obigem Reagens geprüft werden. Man umgeht dabei die zeitraubende Destillation mit Natronlauge oder besser Magnesiumoxyd.

Wie ich mich überzeugt habe, ist unter Umständen mit dieser Bestimmung ein Fehler verbunden, sobald Eiweisssubstanzen in irgend erheblicher Menge vorhanden sind, ein Fall, welcher bei an organischen Körpern reichen Abwässern eintreten kann. Eiweisskörper verhindern nämlich die bekannte Gelbfärbung in ganz hervorragendem Grade. Man kann sich hiervon leicht durch den Versuch überzeugen. Beschickt man nämlich zwei Cylinder mit je 1 ccm der gebräuchlichen Ammoniumchlorid-Vergleichslösung (1 ccm = 0.001 g NH_3) und 100 ccm Wasser und löst in dem einen eine kleine Menge Pepton, Albumin oder Leim auf, so entsteht in der eiweissfreien Flüssigkeit durch Nessler'sches Reagens eine starke Gelbfärbung, während die andere farblos bleibt. Kleinere Mengen Ammoniak müssen auf diese Weise ganz übersehen werden.

Es empfiehlt sich daher, bei stark verunreinigten Wässern unter alien Umständen die Destillationsmethode anzuwenden. Anstatt Magnesiumoxyd habe ich das Bleihydroxyd sehr branchbar gefunden. Aminosäuren verhindern die Gelbfärbung nicht.

368. F. Kunckell und F. Vossen:**Einwirkung von Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin auf *p*-Methyl- α - β -dichlorstyrol.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

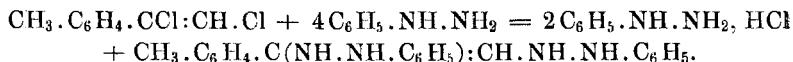
(Eingegangen am 11. Juni 1902.)

Bei der Einwirkung von Alkylbromiden¹⁾ auf Phenylhydrazin entsteht sowohl α - als auch β -Phenylalkylhydrazin. Harries²⁾ studirte das Verhalten von Aethylenbromid gegen Phenylhydrazin. Er erkannte, dass sich Phenylhydrazin gegenüber Aethylenbromid nicht

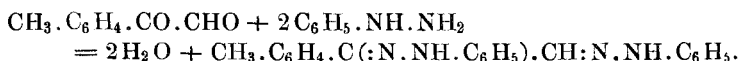
¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 325; diese Berichte 17, 2844 [1884].²⁾ Diese Berichte 26, 1865 [1893].

wie Anilin, sondern wie Ammoniak verhält, welches neben Aethylen-diamin und wenig Piperazin hauptsächlich complicirtere basische Substanzen liefert. Harries erhielt bei der fractionirten Krystallisation seines Einwirkungsproductes zwei Substanzen: In grösserer Menge das Diäthylentriphenylhydrazin, $(C_2H_4)_2(:N.NH.C_6H_5)(NH.NH.C_6H_5)_2$, welches sich von dem Hofmann'schen Diäthylentriamin ableitet, und in geringer Menge ein isomeres Derivat. U. Alvisi¹⁾ aber gelangte durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Phenylhydrazin zu dem bei 180° schmelzenden Osazon des Glyoxals. Michaelis und Burkhardt²⁾ haben über die Reaction von Aethylenbromid mit Natriumphenylhydrazin berichtet. Michaelis und Hirschmann³⁾ theilen über mehrere Derivate des α -Aethylenphenylhydrazins mit.

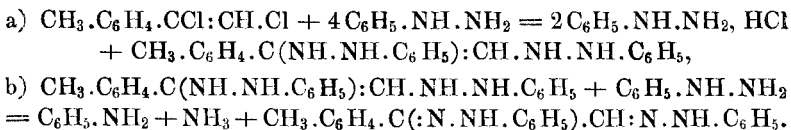
Wir haben die Einwirkung von Phenylhydrazin auf *p*-Methyldichlorstyrol näher untersucht und gefunden, dass die beiden Chloratome leicht durch Phenylhydrazin entfernt werden können. Anfangs glaubten wir für je ein Chloratom einen Phenylhydrazinrest eingeführt zu haben:



Bei eingehenderer Untersuchung stellte es sich aber heraus, dass das entstandene Derivat mit dem von von Pechmann⁴⁾ aus *p*-Tolylformaldehyd und Phenylhydrazin dargestellten *p*-Tolylglyoxal-osazon identisch ist:



Da bei der von uns ausgeführten Reaction stets Ammoniak in reichlicher Menge entwich, und es unbedingt nöthig war, nicht nur, wie in obiger Gleichung angegeben, vier Moleküle Phenylhydrazin, sondern mindestens sechs in Arbeit zu nehmen, muss die Reaction in zwei Phasen verlaufen sein:



¹⁾ Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendic. 1893, I, 219—223.

²⁾ Diese Berichte 21, 3203 [1888]; Ann. d. Chem. 254, 115.

³⁾ Ann. d. Chem. 310, 156.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 2561 [1889]. Hr. Professor von Pechmann hatte die Güte, die Substanzen auf ihre Identität zu prüfen.

Experimenteller Theil.

Erhitzt man *p*-Methyl- α - β -dichlorstyrol mit der sechsfachen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so tritt innerhalb kurzer Zeit Reaction ein. Es scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin an der Oberfläche des Reaktionsgemisches aus, während sich die ganze Masse intensiv roth färbt. Sobald die Reaction träger zu werden anfängt, erhitzt man noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf 150° im Oelbade. Alsdann ist die Umsetzung beendet. Nach dem Erkalten wäscht man mit wenig Wasser das gebildete salzsaure Phenylhydrazin aus und entfernt darauf mit verdünnter Essigsäure das noch vorhandene Phenylhydrazin. Das nun bleibende rothbraune Oel erstarrte oft bald, oft auch erst in einiger Zeit; es enthielt aber stets noch Styrol beigemischt. Um das Styrol zu entfernen, saugt man die gelbbraune Masse an einem Filter ab. Es filtrirt das Styrol, und das gelbrothe Reactionsproduct $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bleibt zurück. Aus Alkohol erhält man das Osazon in goldgelben Nadeln. Die erste Krystallisation enthielt stets rothbraune Kryställchen¹⁾ beigemischt. Zur vollständigen Reinigung des Productes krystallisirt man aus Benzol, dem etwas Ligroin zugesetzt ist, um. Die so erhaltenen Nadeln schmelzen bei 146° und reduciren Fehling'sche Lösung nicht.

0.1225 g Sbst.: 0.3416 g CO_2 , 0.0746 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 16.5 ccm N (24° , 768 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_4$. Ber. C 76.36, H 6.66, N 16.97.

Gef. » 76.13, » 6.77, » 17.13.

Die Ausbeute ist oft gering. Es ist jedenfalls geboten, mit absolut reinen Substanzen zu arbeiten. Man muss sowohl das Phenylhydrazin als auch das Dichlorstyrol vorerst destilliren. Das Styrol muss wasserhell sein und darf nicht mehr stechend riechen. Verwendet man zu dieser Reaction ein nur einmal destillirtes, ein wenig gelb aussehendes Dichlorstyrol, so tritt beim Erwärmen desselben mit Phenylhydrazin sehr heftige Reaction ein, und die ganze Masse verkohlt. Als wir zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins an Stelle verdünnter Essigsäure Eisessig nahmen, erhielten wir neben dem Osazon, das sich leicht in Aether löst, eine weisse, in Aether unlösliche Substanz, das α -Acetylphenylhydrazin.

Löst man das *p*-Tolyglyoxalosazon in Aether und leitet in diese Lösung gasförmige Salzsäure, so scheidet sich ein intensiv roth gefärbter Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 155° schmilzt. Bei längerem Kochen mit Alkohol zerfällt das Salz in seine Componenten.

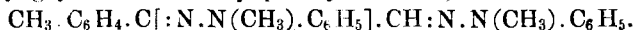
0.0786 g Sbst.: 0.0327 g AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. Cl 9.71. Gef. Cl 10.1.

¹⁾ Der geringen Ausbeute wegen haben wir dieselben noch nicht untersuchen können.

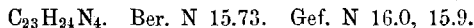
Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung des Osazons scheidet sich ebenfalls ein intensiv roth gefärbter Körper aus.

Leichter als Phenylhydrazin geht das α -Methylphenylhydrazin mit dem p -Methyl-dichlorstyrol Osazonbildung ein. Durch Erhitzen von einem Mol. Gew. p -Methyl- α,β -dichlorstyrol mit 6 Mol. Gew. α -Methylphenylhydrazin auf 230° erhielten wir eine reiche Ausbeute an p -Tolylglyoxal-dimethylphenylosazon,



Das Reactionsproduct wurde auch hier mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen. Das aus Alkohol, besser aus Benzol-Ligroin, krystallisirte Osazon bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 208° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Benzol lösen.

0.1345 g Sbst.: 18.1 ccm N (12° , 762 mm). — 0.1109 g Sbst.: 15.5 ccm N (20° , 766 mm).



Leitet man in die ätherische Lösung dieses methylirten Osazons Salzsäure, so färbt sich zwar die Lösung roth, aber ein salzsaures Salz konnte nicht erhalten werden.

Ganz anders verhält sich das *symm.* Methylphenylhydrazin gegen das p -Methyl- α,β -dichlorstyrol. Bei Einwirkung genannter Substanzen auf einander bilden sich gelbe Krystalle, die bei 173 — 174° schmelzen und bedeutend mehr Stickstoff enthalten, als das angeführte Osazon. Auch diese Substanz bildet ein salzsaures Salz (Schmp. 155°).

Mit eingehenderer Untersuchung dieser Substanzen sind wir noch beschäftigt.

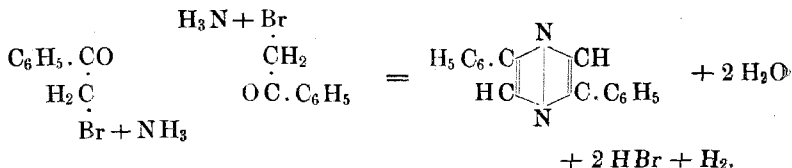
369. F. Kunckell und F. Vossen:

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf α,β -Dichlorstyrole.
[Vorläufige Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 11. Juni 1902.)

Staedel und Rügheimer¹⁾ erhielten schon durch Einwirkung von Ammoniak auf ω -Chloracetophenon ein 2.5-Diphenylpyrazin. Noch bessere Ausbeute erhielten genannte Forscher bei Anwendung von Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema.



¹⁾ Diese Berichte 9, 563 [1876].