

Aus dem Chlorid erhält man mit Platinchlorid das entsprechende Chloroplatinat als unlöslichen gelben Niederschlag vom Schmelzpunkt 195° .

Analyse: Ber. für $C_{56}H_{60}N_2PtCl_6$.

Procente: Pt 16.64.

Gef. » » 16.59.

356. C. D. Harries: Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin haben seinerzeit Michaelis und Burkhardt¹⁾ berichtet. Ich habe das gleiche Reaktionsmittel in seinem Verhalten gegen freies Phenylhydrazin untersucht, in der Erwartung, ein substituirtes Piperazin, analog dem Hofmann'schen Diphenylpiperazin aus Anilin²⁾ zu erhalten. Indessen verhält sich Phenylhydrazin gegenüber Aethylenbromid nicht wie Anilin, sondern wie Ammoniak, welches bekanntlich neben Aethylen-diamin und wenig Piperazin in der Hauptmenge complicirtere Basen liefert.

In der Kälte wirkt Aethylenbromid sehr langsam auf Phenylhydrazin, erwärmt man, so tritt alsbald äusserst stürmische Reaction ein, die bis zur Verkohlung führt. Es ist eine sehr erhebliche Verdünnung der Reaktionsmasse mit Alkohol nothwendig. Drei Moleküle Phenylhydrazin zu einem Molekül Aethylenbromid werden mit dem siebenfachen Volumen Alkohol verdünnt. Dies Gemisch wird circa 10 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten.

Nach dem Erkalten scheiden sich grössere Mengen krystallisirter Verbindungen ab. Die abfiltrirte Krystallmasse wird mit viel Wasser gewaschen und zeigt, aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt $179-180^{\circ}$.

Trotz der Constanz des Schmelzpunktes habe ich nach den Analysenresultaten die Ueberzeugung gewonnen, dass stets ein Gemenge der Derivate der Hofmann'schen Aethylenbasen vorliegt³⁾.

Ich unterwarf deshalb das Product der fractionirten Krystallisation und hierbei gelang es mir, nur zwei Körper mit Sicherheit zu isoliren.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3203. ²⁾ Jahresbericht 1859, 388.

³⁾ Auch das Osazon des Glyoxals, welches Hr. U. Alvisi kürzlich bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Phenylhydrazin gewann, hat den Schmp. $179-180^{\circ}$. Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1893 I Sem. 219 bis 223.

Der Hauptbestandtheil ist in Berücksichtigung seiner Eigenschaften und der Analysenresultate das Diäthylentriphenylhydrazin, $(C_2H_5)_2 : N \cdot NHC_6H_5(NHNHC_6H_5)_2$, ein Derivat des Hofmannschen Diäthylentriamins, $(C_2H_5)_3 : NH(NH_2)_2$.

Der Körper ist in Benzol in der Wärme gut, in Alkohol, Aether schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in schönen, stumpf abgeschnittenen langen Prismen von glänzend weisser Farbe. Er reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung schwach, Silberlösung stärker und besitzt wenig basische Eigenschaften.

Das sehr lösliche salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt und die Base regenerirt. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung langsam in groben dunkelrothen Prismen.

In Salpetersäure löst sich die Substanz auch in geringsten Spuren charakteristisch mit tiefblauer Farbe. Durch Reduction mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure wird Anilin und Ammoniak abgespalten. Selbst nach mehrtägiger Reduction konnte ich im Product, welches noch Silber- und Goldlösungen reducirt, keine Aethylenbase nachweisen. Die Resultate der Analyse sind folgende:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}N_6$.

Procente:	C 70.21,	H 7.44,	N 22.34.
Gef.	» » 70.14, 70.22,	» 7.71, 7.52,	» 22.36 22.45, 22.58, 22.72, » 22.15, 22.41.

Aus den Benzolmutterlaugen lässt sich durch Eindampfen derselben eine schön krystallisirte Substanz isoliren, welche den constanten Schmelzpunkt $167-168^\circ$ besitzt. Der Körper zeigt genau die gleichen Eigenschaften wie der zuerst beschriebene, nur ist er in allen Lösungsmitteln löslicher.

Die Analysenresultate stimmen auf dieselbe Formel:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}N_6$.

Procente:	C 70.21,	H 7.44,	N 22.34.
Gef.	» » 70.16, 70.41,	» 7.33, 7.44,	» 22.20.

Es liegt somit ein Isomeres des Diäthylentriphenylhydrazins vor. Ich habe indessen wegen Mangel an Substanz nicht den Grund der Isomerie ermitteln können.

Erhitzt man das Reaktionsgemisch von Phenylhydrazin, Aethylenbromid und Alkohol auf dem Wasserbade zu lange oder zu heftig, so färbt sich die Lösung tiefbraun. Nach dem Erkalten scheidet sich ein krystallisirter Körper ab, der, auf gleiche Weise wie der erste behandelt, bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen ebenfalls den constanten Schmelzpunkt $179-180^\circ$ zeigt. Dieses Product krystallisirt aber in langen hellbraunen Spiessen und giebt mit Salpetersäure keine blaue Färbung.

Auch die Analyse ergibt andere Werthe:

Analyse: Gef. Procente: C 76.32, H 6.48, N 17.57, 17.64.

Der Körper ist wahrscheinlich aus dem Diäthyltriphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entstanden, ich habe aber keine Formel, welche diesem Vorgange Rechnung trägt, aus den gefundenen Werthen aufstellen können.

357. J. Baruch: Zur Constitution der Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem haben A. Holt und ich¹⁾ ein Oxim der Oxybrassidinsäure beschrieben, welchem wir die Formel $C_{19}H_{39}.C:C.CO_2H$



gaben. In derselben sowie auch in der von uns benutzten Formel der Behenolsäure, $C_{19}H_{39}.C:C.CO_2H$, war, wie wir damals ausdrücklich hervorhoben, die doppelte (resp. dreifache) Bindung zwischen dem α - und β -Kohlenstoff keineswegs als bewiesen, sondern lediglich der vorläufigen einfacheren Formulirung wegen angenommen.

Das Oxybrassidinsäureoxim hatten wir durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in ein isomeres Product übergeführt, welchem wir die Formel $C_{19}H_{39}.C.CO_2H$ beilegen zu



sollen geglaubt hatten, weil es nicht mehr wie die Ausgangssubstanz beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin abspaltet.

Aus der von mir fortgesetzten Untersuchung scheint zunächst hervorzugehen, dass die genannten Verbindungen zwei Wasserstoffatome mehr enthalten, als früher bei ihrer Formulirung angenommen wurde.

Zu dieser wie zur Formulirung der zugehörigen Oxybrassidinsäure hatte uns ein, für die um zwei Wasserstoffe reichere Formel bisweilen etwas zu niedrig gefundener Wasserstoff- und desgl. ganz wenig zu hoch gefundener Kohlenstoffgehalt veranlasst. Die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung gemäss den beiden fraglichen Formeln $C_{22}H_{40}O_3$ und $C_{22}H_{42}O_3$ sind allerdings recht gering. Für die Oxybrassidinsäure wollen wir daher die Frage, welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, vorläufig noch offen lassen. Bei dem Oxim und dessen Umlagerungsproduct stimmen aber auch die meisten Analysen noch etwas besser zu den um zwei Wasserstoffe

¹⁾ Diese Berichte 26, 838.