

**343. H. Schäfer und B. Tollens: Ueber die Bildung von Basen aus Acetophenon, Formaldehyd und Chlorammonium<sup>1)</sup>.**

[Mitgetheilt von B. Tollens.]

(Eingegangen am 7. Juni 1906.)

**1. Einleitung und Uebersicht.**

Ein Theil der Mittheilungen von v. Marle und B. Tollens<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Formaldehyd auf Aldehyde und Ketone betraf die Einwirkung des Formaldehyds auf Acetophenon, und es hatte sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, dass sich nichts Greifbares isoliren liess, wenn auf die von Tollens und seinen Mitarbeitern (Wigand, Rave, Hosäus, Apel) befolgte Weise, d. h. mit Kalk oder Baryt als Condensationsmittel gearbeitet wurde, und ebensowenig war ein Resultat zu erhalten gewesen, als nach Tollens und Henneberg, M. Schulz, Weber, Pott, Clowes mit Salzsäure die Condensation versucht wurde.

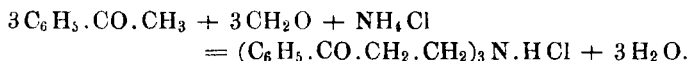
Wohl aber waren krystallisirte Stoffe gewonnen, als van Marle und Tollens Acetophenon, Formaldehyd und Salmiak erhitzen, und die Genannten hielten die Producte nach den Resultaten der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen für Acetophenon, in welches, analog den früher mit Acetaldehyd, Aceton u. s. w. erhaltenen Resultaten, die Gruppe  $\text{CH}_2\text{.OH}$  oder Methylol eingetreten war. So waren Acetophenon-Methylol etc. beschrieben, und auch ein durch Verlust von Wasser hiervon sich ableitendes, ungesättigtes Keton,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH:CH}_2$ , das Vinylphenylketon, erhalten werden. Die Ausbeuten an diesen Producten waren jedoch gering, und eine Nachprüfung der Untersuchung mit grösseren Mengen neuen Materiales schien erforderlich.

Dies ist von uns geschehen. Wir können zwar die allgemeinen Erscheinungen, welche van Marle und Tollens beschrieben haben, und besonders die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenylvinylketons bestätigen, jedoch nicht die in Betreff der zuerst erhaltenen krystallinischen Stoffe gezogenen Schlüsse. Denn die aus Acetophenon, Formaldehyd und Salmiak erhaltenen Substanzen enthalten nicht nur, wie zuerst vermuthet, ca. 69.2 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff, sondern auch, wie hier zuerst Hr. Dr. Böttcher fand, Stickstoff und Chlor, und es hat sich erwiesen, dass,

<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaugural-Dissertation von Dr. H. Schäfer, Göttingen 1906. Eine ganz kurze, vorläufige Nachricht befindet sich in diesen Berichten **37**, 1435 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1351 [1903].

wenn auch zuerst Methylol in Acetophenon eingetreten ist, doch dann das Hydroxyl des Methylols mit Wasserstoff des Chlorammoniums als Wasser ausgetreten ist, sodass sich Tri-Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrat gebildet hat, welches annähernd dieselben Kohlenstoff- und Wasserstoff-Procente enthält, wie einige der früher beschriebenen Substanzen, welche jetzt zu streichen sind:



*symm.* Tri-Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrat<sup>1)</sup>.

Neben diesem Chlorhydrat scheinen auch die Chlorhydrate des Di- und vielleicht auch des Mono-Amins entstanden und in den beim Reinigen der Triverbindungen erhaltenen Lösungen vorhanden zu sein.

Aus dem obigen bei 200—201° schmelzenden Salze wird durch Alkali die freie, bei 147° schmelzende Base gefällt, und diese, sowie ihr Sulfat, Nitrat und Chloroplatinat haben wir näher untersucht.

Eine der bemerkenswerthesten Eigenschaften des Hydrochlorates ist die schon von van Marle und Tollens studirte Zersetzung dieses Salzes beim Kochen mit Wasserdampf. Hierbei destillirt das Phenyl-Vinyl-Keton,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , als Oel über, welches sich im Laufe einiger Tage styrolartig in eine harte, hornartige Masse von gleicher Zusammensetzung umwandelt, vor dieser Umsetzung jedoch die Eigenschaften eines ungesättigten Ketons zeigt, d. h. sich mit 2 Atomen Brom zu dem von van Marle und Tollens schon beschriebenen, schön krystallisirenden Bromid  $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$  vereinigt und welches mit Phenylhydrazin ein ebenfalls gut krystallisirendes Phenylhydrazon liefert.

## 2. Darstellung des *symm.* Tri-Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrates.

Zuerst arbeiteten wir mit den früher angegebenen Verhältnissen der Materialien; als wir jedoch erkannt hatten, dass der Stickstoff des Salmiaks in die Verbindung eintritt, erhöhten wir die Menge des Salmiaks, und wir sind schliesslich bei dem Verhältniss 25 g Acetophenon, 37.5 g 33-procentiger Formaldehyd und 7.5 g sublimirter zerriebener Salmiak stehen geblieben, bei welchem Formaldehyd und besonders Salmiak dem Acetophenon gegenüber im Ueberschusse sind.

In weite Probirröhren, welche von ca. 65 ccm zu ungefähr  $\frac{2}{3}$  angefüllt werden, gaben wir die obigen Substanzen und erhitzen gleichzeitig je

<sup>1)</sup> Man kann die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$  auch Methylenacetophenon oder Phenyl-Aethylen-Keton nennen; in Uebereinstimmung mit Hrn. Jacobson ziehe ich den obigen Namen vor.

4 oder 8 solcher Röhren in einem Wasserbade, indem wir während des Erhitzens mittels eingesetzter Glasstäbe häufig umrührten.

Zuerst löste sich der Salmiak, dann begannen nach etwa 8 oder 10 Minuten ziemlich lebhafte Reaction und Aufkochen, was durch Mässigen der Flamme und Umrühren sich mildern liess. Allmählich sank das zuerst oben schwimmende Acetophenon nach unten und färbte sich das Gemenge erst grünlich und dann gelb.

Nach einer Stunde haben wir die Operationen unterbrochen, weil eine Verlängerung die Ausbeuten nicht zu steigern schien (bei kürzerer Erhitzungsdauer waren die Ausbeuten geringer).

Der Inhalt der Röhren wurde in einem Becherglase vereinigt, mit dem sechsfachen Volum Wasser zerrührt und bis zum folgenden Tage unter zeitweiligem Rühren bei Seite gestellt. Das zuerst gefällte Oel war dann krystallinisch erstarrt. Die Masse wurde darauf auf Porzellan-Saugfilter gebracht und kräftig abgenutscht.

100 g Acetophenon lieferten auf diese Weise ca. 75 g noch feuchtes Rohproduct. Das Letztere wurde darauf in einer Flasche mit Aether durchgeschüttelt, welcher mehrfach erneuert und abgegossen wurde, und so wurde das Product möglichst von öligen Bestandtheilen befreit; dann wurde der Krystallbrei einmal mit etwas Alkohol zum Schmelzen erhitzt und nach dem Wiedererstarren auf Thon gebracht.

Gelegentlich haben wir versucht, die während der Reaction aus den im Wasserbade erhitzten Röhren entweichenden Stoffe zu sammeln; hierbei erhielten wir eine Flüssigkeit, welche die Fractionen 45–70°, 70–90°, 90–98°, von welchen die mittlere Benzolgeruch besass, lieferte; der geringen Menge halber haben wir die Sache nicht verfolgt.

Aus dem Rohproduct versuchten wir durch langes Krystallisiren aus Alkohol eine Substanz von constantem Schmelzpunkt zu erhalten, doch war dies mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil mit dem hochschmelzenden Salze (200–201°) stets niedriger und schliesslich bei ca. 134° schmelzende Parteen gewonnen wurden, deren Analysen zeigten, dass wir es mit Hydrochloraten von kohlenstoffärmeren Basen zu thun hatten, denn die erhaltenen Zahlen stimmen annähernd zu den von einem *symm.* Di-Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrat,  $(C_6H_5.CO.CH_2.CH_2)_2NH.HCl$ , verlangten und garnicht mit den sich für die Tri-Base berechnenden.

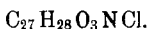
$C_{18}H_{19}O_2NCl$ .	Ber. C 68.03,	H 6.30,	N 4.41, Cl 11.18.
	Gef. » 68.70, 69.18,	» 7.62, 7.05,	» 4.15, » 11.24, 11.25.
$C_{27}H_{28}O_2NCl$ .	Ber. » 72.05,	» 6.27,	» 3.12, » 7.88.

Leichter erhielten wir ein constant bei 200–201° schmelzendes Chlorhydrat, als wir das Rohproduct einige Male mit nicht zu viel Chloroform in der Kälte digerirten und die Lösungen von dem ungelösten abfiltrirten; diese Lösungen liessen schlecht krystallisirte Verdunstungsrückstände, aber aus diesen erhielten wir ohne besondere Schwierigkeit durch einige Krystallisationen aus Alkohol das bei

200 — 201° schmelzende Tri-Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrat.

Es bildet eine weisse, krystallinische Masse und zeigt unter dem Mikroskop schlanke, weisse, gut polarisirende Nadeln. Es ist in Aether gar nicht, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, noch leichter in Benzol und sehr leicht in Chloroform löslich. Die Lösungen in verdünntem Alkohol geben mit den für Alkaloid-Reactionen gebräuchlichen Substanzen, Jodjodkalium, Jodkalium-Quecksilberjodid, Phosphorwolframsäure, Bromwasser, Platinchlorid, Niederschläge.

Die Verbrennungsanalysen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom mit vorgelegter Silberspirale und später besonders mit Passiren der Verbrennungsgase über in einem übergeschobenen Blechkasten auf ca. 200° erhitztes Bleisuperoxyd angestellt, und die Chlorbestimmungen wurden nach Carius ausgeführt, da die Fällungen der nicht vorher zerstörten Substanz in wässrigen oder alkoholischen Lösungen wegen des Mitausfallens von organischem unsichere Resultate gaben.



Ber. C 72.06,

H 6.27,

N 3.12, Cl 7.88.

Gef. » 72.00, 72.42, 72.56, 71.45. » 6.42, 6.37, 6.27, 6.44, » 3.17, » 8.88, 9.12.

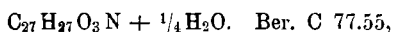
*symm.* Tri-Phenacylomethyl-Amin. Freie Base  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O})_3\text{N}$ .

Die freie Base wird aus dem in Wasser suspendirten Chlorhydrat durch Natriumhydroxyd als Oel gefällt, welches man durch Ausschütteln mit Aether gewinnt; die ätherische Lösung scheidet bald feine Nadeln der Base aus, falls man eine Spur der Letzteren einimpft. Ehe wir die krystallisirte Base besaßen, fand das Krystallisiren nicht statt; wir erhielten die ersten Krystalle aus dem Oele, welches beim kurzen Destilliren des Rohproductes unter Zusatz von kohlen-saurem Natrium im Wasserdampfstrom in der Retorte sich ausgeschieden hatte (s. u.).

Die Base ist in Wasser kaum, aber in warmem Alkohol, in Aether und in Chloroform leicht löslich, so lange sie ölig ist; die krystallisirte Base ist dagegen in Aether schwer löslich.

Die nadeligen, aus Alkohol erhaltenen flachen Krystalle gehören nach Bestimmungen von Schäfer dem monoklinen System an. Auf den vorherrschenden Flächen des Pinakoides 010 beträgt die Auslöschungsschiefe etwa 10°. Die Ebene der optischen Axen ist 010.

Die Base ist chlorfrei, wie die Kupferdrahtprobe sofort zeigt. Die Analysen der lufttrocknen Substanz stimmen auf eine Formel mit noch etwas Wasser, und wir wagten wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben nicht, sie bei 100° zu trocknen.



Ber. C 77.55,

H 6.65,

N 3.36.

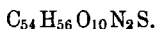
Gef. » 77.50, 77.66, » 6.60, 6.76, » 3.30, 3.55.

4. Sulfat der Base  $[(C_9H_9O)_3N]_2 \cdot H_2SO_4$ .

1 g der Base wurde mit 350—400 ccm Aether auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zur Lösung erwärmt, und dann wurde die berechnete Menge einer wenig verdünnten Schwefelsäure hinzugesetzt. Der entstehende Niederschlag wurde am folgenden Tage abgesogen und aus viel Alkohol umkrystallisirt.

Das Sulfat schmilzt bei 180—181°, es bildet nicht, wie das Hydrochlorat, Nadeln, sondern ist weniger deutlich krystallisirt.

Es ist in Wasser, Alkohol und Aether schwerer löslich als das Hydrochlorat.



Ber. C 70.08, H 6.12, N 3.04, S 3.47.

Gef. » 69.71, 70.48, 70.66, » 6.14 (5.36), 6.72, » 2.85, » 3.47, 3.57.

5. Nitrat der Base,  $(C_9H_9O)_3 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

1 g des Chlorhydrats wurde im Scheidetrichter mit Aether überschichtet und dann wurde Natriumhydroxyd zugegeben. Die ausfallende Base löste sich beim Schütteln im Aether, und die sich abscheidende Chlornatriumlösung wurde, sowie etwas Nachwaschwasser, entfernt. Darauf wurde die berechnete Menge etwas verdünnter Salpetersäure eingebracht und durch Schütteln vertheilt, und allmählich schied sich das Nitrat aus, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 142—143° schmolz. Es bildet schöne mikroskopische Nadeln und ist in Wasser und in Aether schwer löslich, in Alkohol löst es sich leichter als das Hydrochlorat und das Sulfat.

Die lufttrockne Substanz gab folgende Zahlen:

$C_{27}H_{29}O_6 \frac{1}{2}N_2$ . Ber. C 66.75, H 6.03, N 5.79.

Gef. » 66.50, » 6.21, » 6.07.

6. Platinsalz der Base,  $[(C_9H_9O)_3N \cdot HCl]_2PtCl_4$ .

Es wurde aus alkoholischen Lösungen des Hydrochlorats mit Platinchlorid als dunkelgelber, krystallinischer, bei 207° schmelzender Niederschlag erhalten. Auch aus wässriger Lösung fallen Platinsalze, diese sind etwas heller, und sie gaben bei der Analyse etwas zu hohe Platinzahlen.

$C_{54}H_{56}O_6N_2PtCl_6$ . Ber. C 52.42, H 4.58, Pt 15.76.

Gef. » 52.10, » 4.71, » 16.06, 16.06, 15.71.

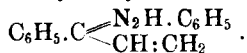
## 7. Verhalten der Base gegen Hydroxylamin.

Es entwich beim Kochen von 1 g des Tri-Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrates mit Wasser, salzsaurem Hydroxylamin- und Mono Natriumcarbonat am Rückflusskühler Ammoniak, und im Rückstand fand sich ein intensiv nach Zimmt riechendes Oel, sodass nicht unmöglich ist, dass hierbei Zimmtaldehyd oder aber das Moureu'sche nach Zimmt riechende Oel entstanden ist.

Beim längeren Erwärmen des Chlorhydrats der Base mit Alkohol und Hydroxylamin-Chlorhydrat wurde einmal die Lösung einer bei 228° schmelzende Substanz beobachtet, jedoch später nicht mehr.

## 8. Verhalten der Base gegen Phenylhydrazin.

Entstehung des Phenylvinylketon-Phenylhydrazons,



Da die Base Keton-Sauerstoff enthält, war die Bildung von Phenylhydrazonen zu erwarten.

Um zu sehen, ob ein oder mehrere Moleküle Phenylhydrazin reagiren würden, gaben wir zu einer Lösung von 1.8 g der Base zuerst 0.4 g Phenylhydrazin, also etwas weniger als 1 Mol. Phenylhydrazin, und erwärmten längere Zeit auf 60—70°. Da sich keine Abscheidung zeigte, gaben wir noch 0.4 g Phenylhydrazin hinzu, und als auch dies wirkungslos blieb, noch einmal diese Menge. Jetzt schieden sich gelbe Nadeln ab, und zwar bereits in der Wärme.

Darauf wurde zu einer anderen Portion der Base gleich die grössere Menge Phenylhydrazin gegeben, und wir beobachteten, dass nach 2—2½-stündigem Erwärmen die Ausbeute an Abscheidungen sich nicht mehr vergrösserte. Bei diesen Bereitungen bemerkten wir einen Geruch nach Ammoniak und Bläuung von über das Gemenge gehaltenem rothem Lakmuspapier. Die ausgefallenen Nadeln wurden nach dem Erkalten der Mischung abgesogen, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden bei 152—153° schmelzende, bis über 1 cm lange Nadeln, welche sich unter dem Mikroskop als dicke, gelbe Prismen zeigten, erhalten; in dem Rohproducte waren neben den Nadeln noch andere, leichter lösliche Krystalle zu bemerken.

Die Krystalle sind monoklin und zeigen Prismen- und Pinakoïd-Flächen, von welchen die ersteren vorherrschend ausgebildet sind. Auf den Flächen des Pinakoïds 010 beträgt die Auslöschungsschiefe etwa 20°.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Ligroïn nicht ganz leicht löslich, leichter in Benzol und sehr leicht in Chloroform. Die verdünnten Lösungen in Alkohol zeigen eine grünblaue, und die Lösungen in Aether, Ligroïn, Benzol eine sehr schöne tiefblaue Fluorescenz.

Die Resultate der ausgeführten Analysen befriedigten uns anfänglich nicht, und besonders zeigten die Bestimmungen des Stickstoffs stets ein Deficit von ca. 2 pCt. gegen die von der vermutheten Formel  $(\text{C}_9\text{H}_9:\text{N}_2\text{H}.\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$  verlangten Procente, und es hat sich gezeigt, dass nicht das Tri-Hydrazon der angewandten Base, sondern unter Freiwerden des Ammoniaks das Mono-Hydrazon der in der Base dreifach vorhandenen, einfachen Keton-Gruppe entstanden ist, und hierauf deutete auch der während der Bereitung des Hydrazons aufgetretene Geruch nach Ammoniak.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. C 81.00,

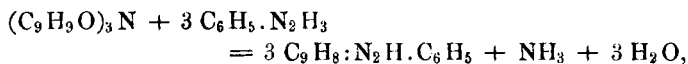
H 6.36,

Gef. » 81.22, 81.42, 80.59, 80.85, » 6.04, 6.67, 6.51, 6.55,

Ber. N 12.64. Gef. N 12.57, 12.35, 12.79.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Beckmann's Siedepapparat in Benzol bestätigte die Formel, denn wir fanden 216 statt der geforderten 222.

Also ist folgende Zersetzung vor sich gegangen:



und das Hydrazon muss dasjenige des Phenyl-Vinyl-Ketons,  $C_6H_5.CO.CH:CH_2$ , sein.

Um dies näher zu prüfen, haben wir das von v. Marle und Tollens schon untersuchte Phenylvinylketon in etwas grösserer Menge dargestellt und dann mit Phenylhydrazin zusammengebracht.

#### 9. Phenyl-Vinyl-Keton <sup>1)</sup>, $C_6H_5.CO.C_2H_3$ .

Wenn man das reine Tri Phenacylomethyl-Amin-Chlorhydrat oder auch das Rohproduct mit Wasserdampf destillirt, so erhält man ein milchiges, stark reizend riechendes Destillat, aus welchem sich Oeltropfen absetzen. Beim Schütteln des Destillates mit Aether geht das Oel in den Letzteren über und hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers. Versuche, das Oel zum Krystallisiren zu bringen, schlugen fehl, dagegen haben wir mehrfach die von van Marle und Tollens beschriebene, allmählich besonders am Lichte stattfindende Umwandlung in das hornartig harte Product bemerkt.

Ebenfalls haben wir das Bromür dargestellt, indem wir dem mit dem Rohdestillat geschüttelten und von demselben getrennten Aether eine ätherische Bromlösung zusetzten, bis die anfänglich sofort eintretende Entfärbung der Mischung nicht mehr stattfand. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel, welches nach der Impfung mit etwas des krystallisirten Bromürs fast augenblicklich Krystalle auszuscheiden beginnt und vollständig erstarrt. Dies fand auch statt, als eine Spur eines von van Marle und Tollens hergestellten Präparates zum Impfen verwandt wurde.

Grössere, beim Umkrystallisiren erhaltene Krystalle wurden krystallographisch von Dr. Schäfer untersucht. Sie gehören dem rhombischen System an <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ein Phenyl-Vinyl-Keton,  $C_9H_8O$ , ist von Moureu (Ann. chim. phys. [7] 2, 198. Bull. Soc. chim. [3] 9, 570) aus Acrylchlorür und Benzol dargestellt. Es ist in Richter's Lexicon und in Beilstein's Handbuch aufgeführt (III, S. 153 Propenoyl-Phen) und wird als bei 42° schmelzende Krystalle, deren Geruch entfernt an Zimmtaldehyd erinnert, beschrieben. Moureu (S. 572) giebt an, dass er ein sehr veränderliches, bei 130° schmelzendes Hydrazon dieses Ketons erhalten hat, und spricht nicht von der obigen Fluorescenz.

<sup>2)</sup> Siehe das Nähere sowie ein Krystallbild in Dr. Schäfer's Dissertation.

10. Phenyl-Vinyl-Keton-Phenylhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \nwarrow \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH} : \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ .

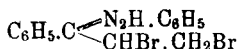
Wenn man das mit Wasserdampf aus dem Chlorhydrat der Base erhaltene Destillat nicht mit Aether ausschüttelt, sondern mit Phenylhydrazin versetzt, so zeigt sich eine zuerst milchige Abscheidung, welche sich allmählich zu gelben, flockigen Massen vereinigt. Kocht man eine solche Mischung des Destillates mit Phenylhydrazin, nachdem man ihr das gleiche Volum Alkohol zugesetzt hat, auf, so lösen sich zuerst die Flocken, sehr bald scheiden sich jedoch schöne, gelbe Nadeln ab, welche makro- und mikro-skopisch sich nicht von denen des aus der Base direct erhaltenen Hydrazons unterscheiden.

Sie zeigten nach dem Umkrystallisiren denselben Schmp. 152—153° und in verdünnten Lösungen die schönen Fluorescenzerscheinungen jenes Hydrazons. Gefunden wurde 13.27 pCt. Stickstoff, während die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$  12.64 pCt. verlangt.

11. Versuche, sowohl Phenylhydrazin als auch Brom in das Keton einzuführen.

Nachdem wir das Bromür des Ketons einerseits und andererseits das Phenylhydrazon dargestellt und untersucht hatten, versuchten wir, in das Keton beide Substanzen zugleich einzuführen, indem wir das Phenylhydrazon mit Brom, und das Bromür mit Phenylhydrazin behandelten, doch haben wir hierbei keinen Erfolg gehabt.

a) Beim Zusammenbringen von je in Aether gelösten 0.5 g des Hydrazons und 0.6 g Brom trat eine heftige Reaction ein, und aus der schwarzgrün gefärbten Flüssigkeit schieden sich dunkle Krystalle ab, welche beim Lösen in Alkohol mit Blutkohle 0.2 g weisse Krystalle lieferten. Eine Brombestimmung gab 21.89 pCt. Brom, während die Verbindung



mehr, nämlich 26.58 pCt. Brom verlangt.

b) Als 3 g des Bromürs und 1.5 g Phenylhydrazin mit Alkohol übergossen wurden, trat Erwärmung ein, und es schied sich ein gelblicher, seidenglänzender Niederschlag ab. Als dieselben Mengen der Substanzen mit Aether übergossen wurden, trat ohne bemerkbare Erwärmung die Abscheidung von Krystallen ein.

Mit Aether gewaschen zeigten die Krystalle die Eigenschaften des von Broche beschriebenen bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazins, denn ihr Schmelzpunkt war 208—209°, und sie reducirten Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Mit Silbernitrat geben sie einen weissen, bald missfarbig werdenden Niederschlag.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{HBr}$ . Ber. C 38.07, H 4.80, Br 42.28, N 17.85.

Gef. » 37.79, » 4.97, » 43.18, » — .



Nach der Entfernung des bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazins gab die bleibende Lösung beim Verdunsten ein allmählich krystallisirendes, braunes Oel. Die auf Thon abgetrockneten und dann umkrystallisirten Krystalle schmolzen schliesslich bei 43—44°.

Ueber die Zusammensetzung können wir nichts Näheres mittheilen, da die von uns bei der Analyse gefundenen Zahlen, 31.54 pCt. Brom und 5.88 pCt. Stickstoff, keinen Anhaltspunkt liefern.

12 *symm* Di-Phenylacetylomethyl-Amin-Chlorhydrat,  
 $(C_6H_5.CO.CH_2.CH_2)_2NH.HCl$ .

Wenn man das Rohproduct oder das mehr oder weniger gereinigte salzsaure Salz des Tri-Amins mit Wasserdampf so lange destillirt, bis nach einigen Stunden das Destillat fast klar erscheint, und man dann den Inhalt der Retorte verdunstet, so erhält man einen weissen, krystallisirten Körper, welcher leichter als die ursprüngliche Substanz in Wasser löslich ist, und welcher beim Schütteln mit Natronlauge und Aether, letzterem eine Substanz mittheilt, die nach dem Verdunsten des Aethers ölig hinterbleibt, aber unter einer Glocke, welche zugleich ein Gefäss mit Alkohol enthält, allmählich Krystalle abscheidet.

Diese schmolzen bei 136—138°. waren aber nach den Resultaten einiger Analysen noch ein Gemenge verschiedener Substanzen.

Als das obige aus dem Destillationsrückstande abgeschiedene Salz jedoch mit lauem Wasser längere Zeit digerirt, die Lösung von dem ungelösten (wahrscheinlich noch unangegriffenem Salz des Tri-Amins) abfiltrirt war, und wir Platinchlorid zusetzten, erhielten wir ein bei ca. 155° schmelzendes Platinsalz von folgender Zusammensetzung:

$(C_{18}H_{19}O_2N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 44.45, H 4.16, Pt 20.04, Cl 21.88.  
 Gef. » 44.83, » 4.53, » 19.86, » 20.40.

Dies deutet darauf, dass beim Destilliren des Tri-Amins mit Wasserdampf sich eine der drei Ketongruppen löst und als Phenyl-Vinyl-Keton zu Tage tritt, während das salzsaure Di-Amin zurückbleibt.

Ob auch ein Mono-Phenacylomethyl-Amin existirt, welches vielleicht in den beim Gewinnen und Reinigen des Rohproductes erhaltenen allmählich erstarrenden ölig-harzigen Mutterlaugen enthalten ist, muss durch weitere Untersuchungen ermittelt werden.