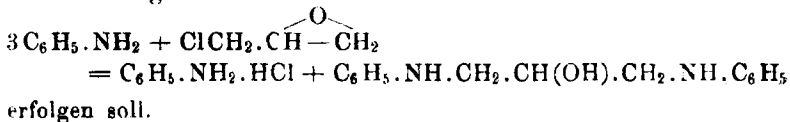


456. Paul Cohn und P. Friedlaender: Ueber
die Darstellung von Glycerinderivaten aromatischer Basen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des technologischen
Gewerbemuseums in Wien.]

(Eingegangen am 25. Juli 1904.)

Die Reaction zwischen Glycerin resp. dessen Chlorderivaten (Chlorhydrin, Dichlorhydrin, Epichlorhydrin) und aromatischen Basen ist schon wiederholt beschrieben worden. A. Claus¹⁾ erhitzte Anilin mit Dichlorhydrin und konnte aus dem verharzten Reactionsproduct kleine Mengen einer Verbindung isoliren, die von ihm als Dianilidoglycerin angesprochen wurde. Nach J. v. Hoermann²⁾ reagirt Epichlorhydrin mit Anilin schon in der Kälte. Das Reactionsproduct wurde nicht näher charakterisirt. A. Fouconnier³⁾ konnte durch Erhitzen von Anilin und Epichlorhydrin eine Verbindung darstellen, die er als Oxypropylendiphenyldiamin bezeichnet und deren Bildung nach der Gleichung:



Auf einem Umwege gelangten Bamberger und Ritschelt⁴⁾ zu dem Anilglycerin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Sie liessen auf eine absolut-alkoholische Lösung von Natrium-Formanilid Dichlorhydrin einwirken, verseiften mit alkoholischem Kali und erhielten auf diesem Wege die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus welcher durch Erhitzen mit Salzsäure das Anilglycerin gewonnen wird.

Endlich haben C. Paal und H. Senninger⁵⁾ durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf *o*-Amidobenzylalkohol eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ dargestellt, in welcher das Chlor ziemlich fest gebunden ist.

Es kam uns darauf an, Glycerinderivate der aromatischen Basen zugänglicher zu machen, und wir fanden, dass sich derartige Verbindungen in der That leicht erhalten lassen, wenn man Epichlorhydrin unter etwas abweichenden Bedingungen als bisher einwirken lässt

Löst man z. B. *p*-Toluidin in der ausreichenden Menge verdünnten Alkohols und setzt ein Mol.-Gew. Epichlorhydrin zu, so trübt sich die

¹⁾ Diese Berichte 8, 242 [1875].

²⁾ Diese Berichte 15, 1542 [1882].

³⁾ Compt. rend. 106, 605; 107, 250.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 3425 [1894].

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1087 [1894].

klare Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung. Das sich zunächst abscheidende Oel erstarrt nach kurzer Zeit zu einer harten Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol oder Petroläther völlig gereinigt werden kann. Aus Benzol erhält man drusig angeordnete Nadeln vom Schmp. 81—82°, die bei der Analyse folgende Zahlen geben:

0.1778 g Sbst.: 0.1286 g Ag Cl.

$C_{10}H_{14}ONCl$. Ber. Cl 17.79. Gef. Cl 17.81.

Die Umsetzung, die quantitativ verläuft, besteht demnach in einer Aufspaltung der Aethylenoxydbindung unter directer Anlagerung von *p*-Toluidin, während das Chlor unter dieser Bedingung garnicht zur Reaction kommt. Der Ersatz desselben durch andere Reste gelingt jedoch, wie zu erwarten, gleichfalls leicht; erwärmt man die Substanz in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat, so bildet sich schon in der Kälte, sofort beim Erwärmen Chlornatrium, und es entsteht die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$; farblose Nadeln, die bei 41—42° schmelzen.

In analoger Weise lässt sich das Chlor gegen den Toluidinrest austauschen, wenn man die Verbindung mit 2 Mol.-Gew. *p*-Toluidin auf etwa 155° erhitzt. Das entstandene Product liefert, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, farblose Nadeln, die bei 113.5° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1273 g Sbst.: 0.3516 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.1921 g Sbst.: 17.1 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{17}H_{22}ON_2$. Ber. C 75.56, H 8.14, N 10.37.

Gef. » 75.33, » 8.32, » 10.19.

Dass in diesen Verbindungen secundäre Basen vorliegen, zeigt die Bildung eines normalen Nitrosamins, das sich bei Einwirkung von Nitrit auf die salzsaure Lösung in hübschen Krystallen abscheidet. Aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, erhält man schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 70.5° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1715 g Sbst.: 18.8 ccm N (19°, 744.7 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.34.

In analoger Weise wird auch aus dem Ditoluidinproduct ein Dinotrosamin erhalten. Aus Benzol umkrystallisirt, erhält man gelblich-weiße Nadelchen, die bei 223° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2725 g Sbst.: 42 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{17}H_{20}O_3N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.15.

Analog der Umsetzung des Epichlorhydrins mit Toluidin verlaufen auch die Reactionen bei zahlreichen anderen aromatischen Aminen und Diaminen und deren Substitutionsproducten. Von diesen Verbindungen ist eine grosse Anzahl dargestellt worden, über die wir an anderer Stelle ausführlich berichten werden.

457. Wilhelm Biltz: Ueber Hydrate in wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 12. Juli 1904.)

Im Jahre 1900, machten Hr. H. C. Jones und seine Mitarbeiter¹⁾ zur Erklärung einiger abnormer Resultate bei Gefrierpunktsbestimmungen in wässrigen Elektrolytlösungen von der bekannten Annahme Gebrauch, ein Theil des Lösungswassers sei mit dem gelösten Elektrolyt zu Hydraten zusammengetreten. Zwei Jahre später stellte ich²⁾, auf fremde und eigene, und zwar nicht nur kryoskopische Versuche gestützt, ziemlich ausführlich die Gründe zusammen, welche für die Zulässigkeit einer, allerdings von den durch Hrn. Jones vertretenen Anschauungen abweichenden, Hydrattheorie sprechen. Meine damals geäußerte Hoffnung (l. c. S. 215), die genannten Forscher würden sich leicht von der Unhaltbarkeit ihrer speciellen Vorstellungen überzeugen, hat sich indessen nicht erfüllt. Vielmehr hat sich Hr. Jones darauf beschränkt, mir gelegentlich³⁾ sein Befremden über mein Eingreifen in sein Arbeitsgebiet auszudrücken. Es erscheint zum mindesten fraglich, ob ein derartig grosses Gebiet wie das kryoskopische Studium der wässrigen Lösungen als Monopol eines Fachgenossen betrachtet werden darf; es unterliegt aber keinem Zweifel, dass es einem zweiten Bearbeiter, der als Opponent, nicht als Concurrent, aufzutreten beabsichtigt, zugestanden werden muss, seine Auffassung experimentell und theoretisch zu begründen.

In einem der letzten Hefte dieser Berichte⁴⁾ veröffentlichten nunmehr die HHrn. Jones und F. H. Getman eine Abhandlung: »Ueber die Existenz von Hydraten in concentrirten, wässrigen Lösungen der Elektrolyte und einiger Nichtelektrolyte« gewissermaassen als einen

¹⁾ Jones und Chambers, Amer. chem. Journ. 23, 89 [1900]; Chambers und Frazer, ebenda 23, 512 [1900]. Der Kürze halber möchte ich mich im Folgenden darauf beschränken, Hrn. Jones, unter dessen Auspicien die fraglichen Untersuchungen vorgenommen wurden, allein zu citiren.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 40, 185 [1902].

³⁾ z. B. Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 251 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 1511 [1904].