

harzig ab — benutzte Eigenthümlichkeit scheint darauf zu beruhen, dass aus der Cocaïnsalzlösung durch Ammoniak oder Soda zuerst ein wasserhaltiges Cocaïn fällt, welches, in Wasser leichter löslich, sich auflöst, um kurz darauf in wasserfreies, schwerer lösliches Cocaïn überzugehen, das desshalb zum Theil wieder ausfällt.

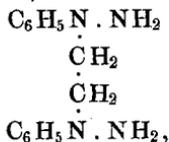
Noch einen andern technisch möglichen Weg, vom Ecgonin zum Cocaïn zu gelangen, nämlich durch Darstellung von Ecgoninäther und darauf folgende Benzoylirung desselben, hatten wir in letzter Zeit ein zuschlagen begonnen. Da uns aber Hr. Dr. Einhorn brieflich mittheilt, dass er diese Reaction mit Erfolg bereits fertig durchgearbeitet habe, so haben wir, seinem Wunsche gemäss, auf Fortsetzung unserer Versuche in dieser Richtung verzichtet. Dagegen haben wir bereits einige andere Säureradicale in das Ecgonin eingeführt und daraus bereits ein neues Cocaïn dargestellt, über welches demnächst berichtet werden soll.

### 587. O. Burchard und A. Michaelis: Ueber $\alpha$ -Aethylen-Phenylhydrazin.

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. November; vorläufige Mittheilung.)

Nachdem durch den Einen <sup>1)</sup> von uns und später eingehender von B. Philips <sup>2)</sup> nachgewiesen war, dass durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin in glatter Reaction secundäre aromatische Hydrazine erhalten werden, lag es nahe, dieselbe Reaction zur Darstellung ähnlicher unsymmetrischer Verbindungen anzuwenden. Wir haben zunächst die Einwirkung des Aethylenbromides auf die Natriumverbindung untersucht, um so das  $\alpha$ -Aethylenphenylhydrazin,



zu erhalten, eine Verbindung, die uns namentlich wegen ihrer wahrscheinlichen Condensation mit Dialdehyden und Diketonen von be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2449.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2485 und »Ueber einige unsymmetrische secundäre Hydrazine der aromatischen Reihe, Inaug.-Diss. Tübingen (Aachen) 1888.

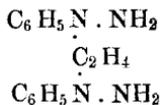
sonderem Interesse schien. Obgleich diese Untersuchung noch nicht beendigt ist, scheint uns in Hinsicht auf die im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte Arbeit von J. A. Bladin über das Bisphenylmethyltriazol eine vorläufige Mittheilung zweckmässig zu sein. Dieser Chemiker hat eine nähere Untersuchung des von Senf erhaltenen Cyanphenylhydrazins angekündigt, eine Verbindung, die in naher Beziehung zu dem  $\alpha$ -Aethylenphenylhydrazin steht:



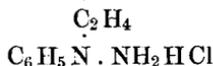
und die es daher nahelegt, auch die Darstellung des Aethylenphenylhydrazins zu versuchen.

Lässt man zu gepulvertem Natriumphenylhydrazin, das mit trockenem Benzol übergossen ist, die auf das Natrium berechnete Menge Aethylenbromid hinzufliessen, so scheint anfangs keine Reaction einzutreten. Nach etwa 10 Minuten erwärmt sich jedoch der Kolbeninhalt, und kurze Zeit darauf wird die Reaction so heftig, dass ein gutes Kühlen mit Eiswasser nöthig ist. Tritt keine Selbsterwärmung mehr ein, so kocht man einige Zeit am Rückflusskühler, versetzt mit Wasser und schüttelt die abgehobene Benzollösung erst mit sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung von etwas vorhandenem Phenylhydrazin und dann mit concentrirter Salzsäure, worauf sich eine reichliche Menge des in Salzsäure schwer löslichen, salzsauren Salzes des Aethylenphenylhydrazins abscheidet. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt Natron die Base als weissen voluminösen Niederschlag, der zweimal aus Alkohol umkrystallisirt die reine Verbindung liefert.

Das  $\alpha$ -Aethylenphenylhydrazin



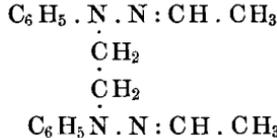
krystallisirt in farblosen oder schwach gelben Prismen oder Blättern, je nach dem Concentrationsverhältnisse der Lösung, schmilzt bei  $90^\circ$  und ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Es reducirt Fehlings-Lösung in der Kälte nicht, beim Erhitzen allmählich und ist leicht löslich in verdünnten Säuren. Das salzsaure Salz, das die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2 \text{HCl}$  besitzt, wird



am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure erhalten, wobei es sich in Form von seidenglänzenden

Nadeln nach kurzer Zeit fast quantitativ abscheidet. Es zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Uebergiesst man das Aethylenphenylhydrazin mit etwas Alkohol und fügt dann Acetaldehyd hinzu, so geht dasselbe unter lebhafter Erwärmung in Lösung, und beim Verdunsten oder kurzen Stehen scheidet sich das Condensationsproduct in langen weissen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind. Wie zu erwarten, ergab die Analyse die für die Formel



stimmenden Zahlen. Das Hydrazid schmilzt bei 82°. Ebenso leicht wird die bei 193° schmelzende, in Alkohol und in Aether sehr schwer lösliche Benzylidenverbindung erhalten, die aus heissem Eisessig in feinen Nadeln krystallisirt. Trägt man Quecksilberoxyd in die ätherische Lösung der Base ein, so wird es sogleich reducirt, offenbar indem ein Tetrazon entsteht, das jedoch noch nicht analysirt ist. Dasselbe beansprucht, da es voraussichtlich eine ringförmig geschlossene Verbindung ist, ebenso wie die Condensationsproducte mit Glyoxal, Phenanthrenchinon u. s. w., mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, besonderes Interesse.

Auch die Einwirkung des Methylenjodides, sowie der Halogen-derivate des Glycerins auf Natriumphenylhydrazin beabsichtigen wir zu untersuchen.

Aachen, den 14. November 1888.

---

**588. J. Wiernik: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart nascirenden Wasserstoffs.** (Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachstehende Untersuchung wurde im Anschluss an die von mir früher ausgeführten Condensationsversuche <sup>1)</sup> mit Dimethylanilin unternommen, und soll anlässlich einer Publication von J. Tröger <sup>2)</sup> mitgetheilt werden.

1 Molekül Schwefelkohlenstoff wurde mit 2 Molekülen Dimethylanilin in etwas Alkohol gelöst und auf 200 g Zinkstaub (3 Atome) in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 909 und XX, 2421.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 36, 225.