

auf Ketone und auf Basen) nicht ohne Interesse zu sein, und ich werde dasselbe daher etwas näher verfolgen. Ebenso gedenke ich auch die Einwirkung anderer organischer Chloride auf Phenylhydrazin untersuchen zu lassen.

Aachen, den 9. August 1889.

**418. A. Michaelis und C. Claessen: Ueber unsymmetrische secundäre aromatische Hydrazine mit ungesättigten Alkoholradicalen.**

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Emil Fischer und O. Knoevenagel<sup>1)</sup> haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin vorwiegend das symmetrische Allylphenylhydrazin entsteht, während durch Einwirkung der Bromide der gesättigten Alkoholradicale auf das Hydrazin vorwiegend unsymmetrische oder  $\alpha$ -substituirte Phenylhydrazine gebildet werden. Da nun von Philips und dem Einen von uns<sup>2)</sup> früher nachgewiesen worden ist, dass durch Einwirkung der zuletzt genannten Bromide auf Natriumphenylhydrazin nur die  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazine entstehen, so schien es uns nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung des Allylbromides auf Natriumphenylhydrazin zu untersuchen, wodurch voraussichtlich das  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin entstehen musste. Das eigenthümliche Verhalten der so gewonnenen Base bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd veranlasste uns, auch die durch Reduction von Allylphenylnitrosamin,  $C_6H_5N(C_3H_5) \cdot NO$ , entstehende Base, die sicher das  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin darstellen musste, zu untersuchen, sowie unsere Versuche auch auf das Styrylphenylhydrazin,  $C_6H_5N(C_3H_4, C_6H_5)NH_2$  auszudehnen.

1.  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Base haben wir 1. die Reduction von Allylphenylnitrosamin, 2. die Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenylhydrazin und 3. die Einwirkung derselben Substanz auf Phenylhydrazin untersucht.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 194.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 266.

### Allylphenylhydrazin aus Allylphenylnitrosamin.

Zur Darstellung des Monoallylanilins, das schon früher von Schiff<sup>1)</sup> kurz beschrieben worden ist, liessen wir 1 Mol. Allylbromid auf 2 Mol. Anilin einwirken, wobei ziemlich glatt bromwasserstoffsäures Anilin und ein Gemisch von Monoallylanilin, Diallylanilin und Anilin entsteht. Das breiförmige Reactionsproduct wurde mit Wasser geschüttelt, das auf der wässerigen Lösung schwimmende Oel abgehoben, getrocknet und destillirt. Die über 200° siedende Fraction verarbeiteten wir nun ohne Weiteres auf Allylphenylnitrosamin nach der Methode von Emil Fischer, indem wir dieselbe in überschüssiger Salzsäure lösten und mit wässrigem Natriumnitrit so lange versetzten, als sich noch ein dunkles Oel abschied. Letzteres wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt, dieser auf dem Wasserbade abdestillirt und das (in reichlicher Menge) zurückbleibende Allylphenylnitrosamin nach der Methode von Emil Fischer<sup>2)</sup> durch Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde so eine ölige, Fehling's Lösung stark reducirende Base jedoch mit geringer Ausbeute erhalten, die voraussichtlich aus dem gesuchten Hydrazin bestand, jedoch noch nicht ganz constant (im luftverdünnten Raume) siedete, also noch etwas Allylanilin enthalten konnte. Zur Reinigung benutzten wir die Beobachtung, dass die Hydrazinbase, wie alle übrigen bis jetzt untersuchten secundären aromatischen Hydrazine, ein in heissem Benzol lösliches und beim Erkalten daraus schön krystallisirendes salzsaures Salz bildet. Wir lösten dementsprechend die Base in dem mehrfachen Volum Benzol und leiteten so lange trockene Salzsäure unter Kühlung ein, bis diese auch beim Umschütteln nicht mehr aufgenommen wurde. Das Salz scheidet sich hierbei sofort fast quantitativ in weissen feinen Nadeln aus, die, sobald die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt ist, einen röthlichen Thon annehmen. Zuletzt wurde das Salz mit der Pumpe stark abgesogen, mit trockenem Benzol gewaschen und dann aus viel heissem Benzol umkrystallisirt. Wir erhielten das Salz so in völlig weissen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 137° schmolzen und sich in Wasser sehr leicht lösten. Die vollständige Analyse desselben zeigte, dass das ganz reine salzsaure Salz des (der Darstellung nach sicher unsymmetrischen) Allylphenylhydrazins vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C	58.53	58.07 pCt.
H	7.04	7.30 »
N	15.19	14.90 »
Cl	19.24	19.39 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.66 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 364. Ueber die von uns beobachteten Eigenschaften des reinen Allylanilins werden wir später berichten.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 153.

Die aus diesem Salz abgeschiedene und mit Kali getrocknete Base bildete eine farblose, leicht gelblich werdende ölige Flüssigkeit, welche nur unter vermindertem Druck unzersetzt siedete. Unter einem Druck von 183.5 mm ging sie bei 198° jedoch noch nicht völlig unzersetzt, unter einem Druck von 109.5 mm bei 177° ganz unverändert über. Da wir von der so dargestellten Base keine erheblichen Mengen besaßen, studirten wir hauptsächlich deren Reactionen, um die auf andere bequemere Weise dargestellte Base damit vergleichen zu können und dann die Derivate vermittelt dieser genauer zu untersuchen. Die reine Base reducirt Fehling's Lösung in der Kälte nur allmählich, schnell beim Erhitzen und ist in verdünnter Salzsäure leicht und völlig klar löslich. Versetzt man diese Lösung mit einem Tropfen wässerigen Kaliumchromats, so tritt keine Spur der schönen Pyrazolinreaction, d. h. keine fuchsinrothe Färbung ein, was bei der rohen, auf andere Weise dargestellten Base stets der Fall ist. Setzt man ferner zu einem Tropfen der Base wenig concentrirte Salzsäure, so erhält man nach einigen Secunden lange Nadeln des salzsauren Salzes, die sich in mehr concentrirter Salzsäure klar lösen. Sobald die Base auch nur mit sehr geringen Mengen anderer Basen verunreinigt ist, treten die Krystalle nicht auf. Bringt man einige Tropfen der Base auf dem Uhrglas mit wenig Benzaldehyd zusammen, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein Hydrazon, das nach dem Erkalten beim Reiben mit einem Glasstabe sofort krystallinisch erstarrt (Schmelzpunkt 52°); auch hier wird durch geringfügige Verunreinigungen die Krystallisation des Hydrazons entweder sehr verzögert, oder ganz aufgehoben. Auch mit Essigsäureanhydrid, sowie mit Phenylsenföl werden leicht krystallisirte Derivate erhalten. Setzt man zu der ätherischen Lösung der Base gelbes Quecksilberoxyd, so wird dieses nach kurzer Zeit lebhaft reducirt. Destillirt man von dem Filtrat den Aether ab, so hinterbleibt jedoch kein Tetrazon, wie zu erwarten war, sondern eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen leicht und unverändert flüchtig ist. Dieselbe wird durch concentrirte Salzsäure unter Abscheidung einer flockigen Substanz verändert, ist jedoch in sehr verdünnter Salzsäure unzersetzt löslich und diese Lösung giebt, mit einem Tropfen wässrigen Kaliumchromats versetzt, nach einigen Minuten eine intensiv blaue, lange unverändert bleibende Färbung. Die Verbindung gehört vielleicht der Pyrazolreihe an, die Untersuchung derselben ist aber noch nicht so weit fortgeschritten, dass wir Genaueres darüber mittheilen können. Schüttelt man dagegen das  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, so erhält man leicht einen festen, aus Alkohol prächtig krystallisirenden Körper, der bei 86° schmilzt und allen seinen Eigenschaften nach als Allylphenyltetrazon angesprochen werden muss. Er ist unten näher beschrieben.

Damit ist festgestellt, dass das reine  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin in den meisten Eigenschaften ganz mit den übrigen secundären Hydrazinen übereinstimmt, jedoch in seinem Verhalten gegen Quecksilberoxyd charakteristisch von diesem verschieden ist.

#### Allylphenylhydrazin aus Natriumphenylhydrazin und Allylbromid.

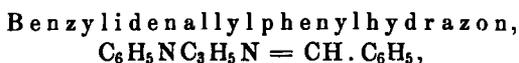
Die Einwirkung des Allylbromides auf das Natriumphenylhydrazin wurde genau so ausgeführt, wie dies früher beim Aethylphenylhydrazin<sup>1)</sup> angegeben. Die gepulverte Natriumverbindung wurde also unter Benzol mit der berechneten Menge Allylbromid zusammengebracht, nachdem keine Erwärmung mehr wahrnehmbar, am Rückflusskühler gekocht und dann das Bromnatrium durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Die abgehobene Benzolschicht wird zweckmässig noch eine Zeit lang erhitzt, wobei sich, wenn auch nur Spuren von Allylbromid unverändert vorhanden sind, Allylphenylazoniumbromid in Blättchen abscheidet, dieses durch Abfiltriren oder Waschen mit Wasser entfernt, die Flüssigkeit mit Kali getrocknet und dann destillirt. Die Allylbase geht unter 140 mm Druck bei 183° über. Die Ausbeute ist sehr befriedigend (namentlich, wenn man mit nicht zu grossen Mengen arbeitet), da z. B. 27 g Allylbromid 29 g Base ergaben. Diese besteht, wie jetzt gezeigt werden soll, aus fast reinem  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin, neben geringen Mengen Phenylhydrazin (das auch durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure entfernt werden kann) und etwas einer anderen Base, wahrscheinlich  $\beta$ -Allylphenylhydrazin. Diese veranlasst, dass eine verdünnte Lösung der Base in Salzsäure sich mit Kaliumbichromat deutlich fuchsinroth färbt, und verhindert oder erschwert die Krystallisation vieler Derivate, die ganz reine Base lässt sich leicht vermittels des oben beschriebenen salzsauren Salzes, und zwar genau, wie dort angegeben, erhalten, und man kann so auch annähernd den Gehalt der Rohbase an reiner Base feststellen. 10 g der Rohbase ergaben 11.5 g fast ganz weisses salzsaures Salz, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol analysenrein war, während, wenn die 10 g Base ganz rein gewesen wären, 12.5 g Salz hätten erhalten werden müssen. Danach enthält die Rohbase mindestens 92 pCt. reine Base, da immer etwas salzsaures Salz in dem Benzol gelöst bleibt. Das Hydrazin, aus dem umkrystallisirten Salz abgeschieden, ergab sich als völlig rein:

	Berechnet	Gefunden
C	72.9	73.1 pCt.
H	8.0	8.1 „
N	19.1	10.3 „
	<hr/> 100.0	

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 270.

und stimmte in Siedepunkt und allen Reactionen mit der durch Reduc-tion von Allylphenylnitrosamin erhaltenen ganz überein. Am sichersten und schnellsten erkennt man die vollkommene Reinheit durch den Nichteintritt der Pyrazolinreaction mit Kaliumbichromat. Die Aus-beute an reiner, destillirter Base beträgt bei sorgfältiger Arbeit etwa 75 pCt. der Rohbase, so dass sich dieselbe nicht schwer in grösserer Menge erhalten lässt.

Destillirt man das Benzol von dem bei der Darstellung des salz-sauren Salzes erhaltenen Filtrat ab, so hinterbleibt unter Entweichen von viel Salzsäure ein sehr geringer Rückstand, der aus etwas ge-löstem salzsauren Salz der Base und wenig einer Flüssigkeit besteht, die in salzsaurer Lösung die Pyrazolinreaction sehr schön zeigt. Wir kommen weiter unten auf diese Substanz zurück.



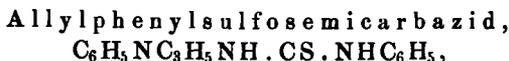
wird am besten vermittelt der ganz reinen Base und der berechneten Menge Benzaldehyd erhalten und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose Nadeln, die bei  $52^{\circ}$  schmelzen und in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Auch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen der Base erschweren die Krystallisation dieser Verbindung ausserordentlich und verringern die Ausbeute beträchtlich.

	Berechnet	Gefunden
N	11.87	11.80 pCt.



wird auch vermittelt der Rohbase aus Natriumphenylhydrazin, durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei  $139^{\circ}$ .

	Berechnet	Gefunden
N	11.11	10.90 pCt.



bildet sich sehr leicht unter Erwärmung, wenn man die Base (auch die Rohbase) mit der berechneten Menge Phenylsenföl zusammenbringt. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbade zur Vervollständigung der Reaction löst man das erhaltene Product in heissem Alkohol, worauf beim Erkalten der Sulfoharnstoff in sehr feinen verfilzten Nadeln auskrystallisirt. Derselbe schmilzt bei  $103^{\circ}$  und ergab bei der Analyse mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	11.2	11.2 pCt.
N	14.7	14.5 »



Diese Verbindung wird, wie oben angegeben, durch Schütteln der Base mit verdünnter Eisenchloridlösung erhalten. Sobald die auf dieser Lösung schwimmende Base sich in eine feste krystallinische Masse verwandelt hat, wobei sich die wässrige Flüssigkeit intensiv schmutzig roth färbt, schüttelt man mit Aether, verjagt letzteren von der abgehobenen ätherischen Schicht und krystallisirt das zurückbleibende, bald erstarrende Oel aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrazon sofort in prächtigen Krystallen aus, die bei der Analyse die der Formel entsprechenden Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden
C	72.9	72.6 pCt.
H	8.1	8.3 »
N	18.9	19.2 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwerer in kaltem, und schmilzt bei 86° unter Zersetzung. Rasch erhitzt, verpufft das Tetrazon schwach, sehr langsam erhitzt, nicht, so dass es dann eine Umwandlung zu erleiden scheint. Es ist in verdünnter kalter Salzsäure unlöslich, wird jedoch beim Erwärmen mit schwach grünlicher Farbe leicht gelöst. Aus dieser Lösung fällt Natronlauge eine weisse feste basische Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Das Tetrazon erleidet also beim Erwärmen mit Salzsäure, wie im Voraus wahrscheinlich, eine Umlagerung.

Durch Quecksilberoxyd wird das  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin, wie oben angeführt, in eine ganz andere flüssige Verbindung übergeführt.

#### Allylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Allylbromid.

Durch Wechselwirkung der genannten Substanzen nach den Angaben von E. Fischer und O. Knoevenagel erhielten wir eine Base mit genau den Eigenschaften, die diese Forscher angeben. Um festzustellen, wieviel unsymmetrisches Hydrazin dieselbe enthält, verfahren wir nach der oben beschriebenen Methode. 10 g Rohbase lieferten 7.5 g salzsaures Salz, das aber nicht so rein war, wie das mittelst Natriumphenylhydrazins erhaltene und mehrmals umkrystallisirt werden musste, damit die wässrige Lösung mit Kaliumbichromat keine Spur von Rothfärbung mehr zeigte. Die aus dem gereinigten Salz abgeschiedene Base erwies sich in allen Punkten mit dem wie

oben dargestellten  $\alpha$ -Allylphenylhydrazin identisch. Die aus Allylbromid und Phenylhydrazin erhaltene Base besteht also etwa zu  $\frac{2}{3}$  aus dem unsymmetrischen Hydrazin. Die gegentheiligen Angaben von Fischer und Knoevenagel erklären sich daraus, dass diesen Forschern das Verhalten des Quecksilberoxyds gegen das unsymmetrische Allylphenylhydrazin nicht bekannt war.

Aus dem Filtrat von dem salzsauren Allylphenylhydrazin erhält man nach Abdestilliren des Benzols eine nicht unbedeutende Menge einer öligen Substanz, welche die Pyrazolinreaction ausgezeichnet giebt. Durch Behandeln mit reinem Aether von etwas gleichfalls zurückgebliebenem salzsauren Allylphenylhydrazin getrennt, Verdunsten des letzteren und Destillation des Rückstandes mit Wasserdämpfen unter Zusatz von verdünnter Säure, erhält man eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich durch Ausschütteln mit Aether dem wässerigen Destillat leicht entziehen lässt. Dieselbe ist eine schwache Base, deren Lösung in Salzsäure sich mit ganz wenig Kaliumchromat anfangs tiefblau und erst nach einigen Minuten fuchsinroth färbt. Diese Substanz ist wahrscheinlich Tetrahydrophenylpyrazol oder Phenylpyrazin, eine Verbindung, welche, wie schon Emil Fischer vermuthete, aus dem symmetrischen Allylphenylhydrazin unter Einwirkung der Salzsäure durch moleculare Umlagerung entstanden sein kann. Auch über diese Verbindung, von der wir bis jetzt nur sehr geringe Mengen unter Händen hatten, können wir erst nach weiteren Untersuchungen genauere Mittheilung machen.

## 2. $\alpha$ -Styrylphenylhydrazin, $C_6H_5N(CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ .

Das bemerkenswerthe Verhalten des Allylphenylhydrazins veranlasste uns, wie schon oben angeführt, auch die Darstellung eines secundären Phenylhydrazins mit einem anderen ungesättigten Alkoholradical zu versuchen. Wir wählten als solches das verhältnissmässig leicht zugängliche Styryl, das Radical des Zimmtalkohols, das sich vermittelst seines Bromides leicht in das Phenylhydrazin mit Hülfe der Natriumverbindung einführen liess. Das Styrylbromid,  $C_6H_5 \cdot C_3H_4Br$ , das bis jetzt nicht bekannt war, wird in einem für unsere Zwecke genügenden Zustand der Reinheit durch etwa halbstündiges Kochen von Zimmtalkohol mit destillirter Bromwasserstoffsäure (von 47.8 pCt. Bromwasserstoff) als dunkle, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe ist weder für sich, noch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, muss also direct, wie sie ist, angewandt werden. Eine Brombestimmung ergab ungefähr mit der Theorie übereinstimmende Zahlen (ber. 40.6 pCt., gef. 38.4 pCt. Brom). Die Einwirkung des (mit Chlorcalcium sorgfältig getrockneten) Bromides auf unter Benzol befindliches, fein gepulvertes Natriumphenylhydrazin,

verläuft sehr ruhig und wird zuletzt durch Erwärmen unterstützt. Nach beendeter Umsetzung schüttelt man mit Wasser, hebt die Benzol-schicht ab und schüttelt diese mit Salzsäure. Dadurch geht nur wenig der gebildeten Base in die saure Flüssigkeit über, während die Benzol-schicht nach einigen Stunden durch Ausscheidung von salzsaurem Styrylphenylhydrazin breiförmig erstarrt. Durch Absaugen des letzteren und Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es einer Stickstoff- und Chlorbestimmung zufolge ganz rein erhalten.

	Berechnet	Gefunden
N	10.6	10.4 pCt.
Cl	13.7	13.5 »

Das salzsaure Salz ist in Benzol viel leichter löslich, als das des Allylphenylhydrazins und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure fast vollständig wieder abgeschieden. Die freie Base lässt sich aus dem Salz leicht durch Behandeln mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether erhalten. Sie bildet farblose glänzende Krystalle, die in Aether und in Alkohol leicht, in Petroleumäther schwer löslich sind und bei 54° schmelzen. Die Verbindung, welche sich in ihren Reactionen z. B. gegen Benzaldehyd ganz wie ein unsymmetrisches Hydrazin verhält, giebt in ätherischer Lösung, mit Quecksilberoxyd behandelt, ebenfalls kein Tetrazon, sondern eine dicke, nur wenig basische Eigenschaften zeigende Flüssigkeit, die dem Oxydationsproduct des Allylphenylhydrazins durch Quecksilberoxyd ähnlich ist.

Ueber die Natur dieser Oxydationsproducte werden wir in einer weiteren Mittheilung berichten.

Aachen, den 10. August 1889.

#### 419. C. Liebermann: Ueber die isomeren Truxillsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich der Untersuchung der Nebenalkaloide des Cocains habe ich mehrere isomere Säuren von der Formel  $(C_9H_8O_2)^n$  kennen gelehrt, welche ich zuerst ihrer äußeren Aehnlichkeit mit den gleichzusammengesetzten ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Isatropasäuren wegen als resp.  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ -Isatropasäure bezeichnet hatte. Bald darauf habe ich diese Säuren als Polymere der Zimmtsäure daran erkannt, dass sie sowie ihre Aether bei der Destillation fast quantitativ in Zimmtsäure resp. deren Aether übergehen, und habe deshalb die sonst leicht missverständlichen