

Bei der pharmakologischen Untersuchung ist bis jetzt constatirt worden, dass das Rechtscocaïn genau wie das gewöhnliche Cocaïn wirkt, mit der Ausnahme, dass die locale, anästhesirende Wirkung rascher eintritt, aber auch in kürzerer Zeit verschwindet. Weitere Untersuchungen darüber von sachkundiger Seite sind im Gange.

Schliesslich möchten wir noch darauf hinweisen, dass durch die mitgetheilten Versuche das Cocaïn, wenn auch nicht direct, so doch indirect in das Rechtscocaïn übergeführt worden ist, und dass man aus dem Rechtsecgonin auch wahrscheinlich rechtsdrehende Isomere aller jener zahlreichen linksdrehenden Verbindungen wird herstellen können, welche man aus dem Ecgonin theils durch Synthese allein, theils durch vorherigen Abbau und darauf folgende Synthese in den letzten Jahren gewonnen hat. Diese Untersuchungen möchten wir uns neben dem eingehenden Studium der hier angeführten Verbindungen vorbehalten und werden wir ausserdem noch weitere Versuche anstellen, um womöglich das Cocaïn direct in Rechtscocaïn überzuführen.

Aachen, den 13. Februar 1890. Technische Hochschule.

## 72. A. Michaelis und J. Ruhl: Ueber anorganische Derivate des Phenylhydrazins.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)  
[Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Hydrazone der schwefligen Säure <sup>1)</sup>.

Wie der Eine von uns früher <sup>2)</sup> gezeigt, entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin neben salzsaurem Phenylhydrazin ein Thionylphenylhydrazon,  $C_6H_5N_2HSO$ , als schön krystallisirender und relativ beständiger Körper. Da sich derselbe als eine den Condensationsproducten der Aldehyde mit Phenylhydrazin ähnliche Verbindung betrachten lässt, schien es uns zunächst wichtig, festzustellen, ob dieses Hydrazon nicht auch vermittelt der schwefligen Säure selbst, die sich ja als eine Aldehydsäure betrachten lässt, resp. deren Anhydrid erhalten werden könne.

<sup>1)</sup> Ich bin in Gemeinschaft mit Hrn. Oster damit beschäftigt, auch das Hydrazon der phosphorigen Säure darzustellen. Michaelis.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 222S.

Unsere Versuche lehrten bald, dass dies leicht möglich ist, so dass man jetzt die Hydrazone der schwefligen Säure sehr einfach darstellen kann.

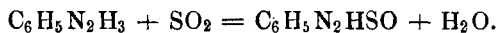
Von Emil Fischer<sup>1)</sup> ist bekanntlich gezeigt, dass sich das Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd in zwei Verhältnissen verbindet, indem die additionellen Verbindungen,  $C_6H_5NH.NH_2.SO_2$  und  $(C_6H_5NH.NH_2)_2SO_2$ , entstehen. Erstere bildet sich beim Einleiten des Schwefeldioxydes in eine ätherische Phenylhydrazinlösung, letztere beim Liegen dieser Verbindung an der Luft unter Entweichen von Schwefeldioxyd.

Wir fanden diese Angaben völlig bestätigt und fügen hinzu, dass die letztgenannte Verbindung,  $(C_6H_5N_2H_3)_2SO_2$ , leicht erhalten wird, wenn man eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd sättigt und die klare Flüssigkeit an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Sie krystallisiert dann sehr schön in weissen Täfelchen aus, die sich bei  $70^0$  zusammenziehen und sich bei Erhöhung der Temperatur ohne zu schmelzen unter Schwärzung zersetzen, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether und Benzol nicht löslich sind.

Eine Schwefelbestimmung ergab für die Formel  $(C_6H_5N_2H_3)_2SO_2$  stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	11.43	11.76 pCt.

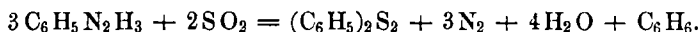
Leitet man in eine Lösung von Phenylhydrazin in trockenem Benzol Schwefeldioxyd, so scheidet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung das Additionsproduct,  $(C_6H_5N_2H_3)SO_2$ , aus, erhitzt man jedoch, so zerfällt diese Verbindung allmählich unter Abscheidung von Wasser und unter Bildung von Thionylphenylhydrazon, entsprechend der Gleichung:



Dieselbe Umsetzung findet statt, wenn man die Lösung des Phenylhydrazins in Benzol gleich von vornherein auf etwa  $75^0$  erwärmt und dann trockenes Schwefeldioxyd einleitet. Es bildet sich dann kein Additionsproduct, sondern es erfolgt sogleich Umsetzung unter Bildung von Wasser und Hydrazon. Diese Umsetzung ist jedoch niemals eine vollständige, sondern scheint ihr Maximum erreicht zu haben, wenn  $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$  des Phenylhydrazins in Hydrazon umgewandelt sind. Leitet man zu lange Schwefeldioxyd ein und erhitzt die nicht zu verdünnte Lösung (1 Phenylhydrazin auf 2 bis 3 Benzol) lebhaft zum Sieden, so erhält man kein oder doch nur sehr wenig Hydrazon, sondern nur Phenyldisulfid,  $(C_6H_5)_2S_2$ , das so leicht in grossen Mengen

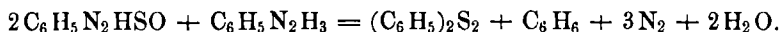
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 124.

erhalten werden kann. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:



Das Phenyldisulfid lässt sich leicht durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge vom Thionylphenylhydrazon befreien und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ganz reinem Zustand erhalten. Man kann also je nach den Bedingungen der Einwirkung des Phenylhydrazin durch Schwefeldioxyd entweder in Thionylphenylhydrazon oder in Phenylsulfid überführen.

Zur Darstellung der erstgenannten Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise. 20 g Phenylhydrazin werden in der doppelten Menge Benzol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis nicht zum vollen Sieden (etwa auf 75°) erhitzt und dann ein langsamer Strom von Schwefeldioxyd etwa 2 Stunden lang eingeleitet. Unter reichlicher Wasserabscheidung erhält man dann eine rothgelbe Flüssigkeit, die schon beim Abkühlen einen Theil des gebildeten Hydrazons krystallinisch ausscheidet. Das Filtrat wird mit verdünnter Essigsäure so lange ausgeschüttelt, bis alles unveränderte Phenylhydrazin in die wässrige Flüssigkeit übergegangen ist, dann von dieser getrennt und das Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt. Die erhaltenen vereinigten Mengen von Hydrazon werden dann mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisirt. Man erhält so etwa die Hälfte des angewandten Phenylhydrazins an reinem Thionylphenylhydrazon und kann das nicht veränderte Hydrazin aus der essigsäuren Lösung leicht wiedergewinnen. Die vollständige Entfernung des Phenylhydrazins aus der Benzollösung des Thionylphenylhydrazons ist deshalb nothwendig, weil beide Substanzen sich bei längerem Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff zu Phenylsulfid umsetzen:



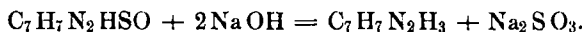
Man kann auf diese Weise leicht grössere Mengen des Thionylphenylhydrazons erhalten und wir sind damit beschäftigt, die Eigenschaften und Umsetzungen dieser Verbindung eingehend zu studiren.

#### Thionyltolylhydrazone, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{HSO}$ .

Die *p*-Verbindung wird ebenso wie die Phenylverbindung unter Anwendung von *p*-Tolylphenylhydrazin erhalten, nur tritt hier die Umsetzung noch leichter ein. Das Thionyl-*p*-tolylhydrazon krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, gelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 112° schmelzen. Eine Verbrennung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	49.87 pCt.
H	4.76	4.76 »

Die Verbindung entspricht in ihren Eigenschaften völlig dem Thionylphenylhydrazon, sie ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, wird nur wenig von Säuren, leicht von Alkalien angegriffen und zerfällt mit letzteren glatt in schwefligsaures Alkali und Tolyhydrazin:



Das Orthotolyphenylhydrazin wird von schwefliger Säure viel schwerer angegriffen als die Paraverbindung, doch findet auch hier unter Wasserausscheidung allmählich Umsetzung statt. Das wie bei der Phenylverbindung isolirte Hydrazon zeigt ganz andere Eigenschaften wie die Paraverbindung; während diese einen festen, schön krystallisirenden Körper bildet, ist jene eine gelbe, auch beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischen Geruch. Von Alkalien wird dieselbe ganz entsprechend der Paraverbindung zersetzt.

Zuletzt sei noch bemerkt, dass es uns bis jetzt nicht gelungen ist, aus den secundären Hydrazinen durch Schwefeldioxyd Thionylhydrazone zu erhalten. Dieselben widerstanden auch bei Temperaturen von 120—150° der Einwirkung des Schwefeldioxydes völlig, so dass man hier also zur Darstellung der Hydrazone die Anwendung des Thionylchlorids nicht umgehen kann.

---

**73. Alex. Naumann: Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Uebergänge in einander.**

(Eingegangen am 20. Februar.)

Den nachfolgenden Ausführungen liegen ein paar einfache Vorstellungen zu Grunde. Die erstere dürfte im Wesentlichen mit der ursprünglich 1875 von van't Hoff <sup>1)</sup> gegebenen übereinstimmen. Die zweite ist nur eine erweiternde Folgerung aus der ersteren nach der mechanischen Seite hin:

- 1) Die vier Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms sind gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, dessen

---

<sup>1)</sup> Van't Hoff denkt sich »die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen Centrum von dem Kohlenstoffatome selbst eingenommen wird«. (Die Lagerung der Atome im Raume, deutsch bearbeitet von F. Herrmann, 1877, S. 4.)