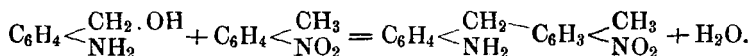


wasserstoffes erhalten, welch letzterer sich wiederum als Anthracen erwies. Da, wie bereits erwähnt, es sehr unwahrscheinlich ist, dass in den beschriebenen Körpern Anthracenderivate vorliegen, so drängt sich die Annahme auf, dass bei der hohen Temperatur der Zinkstaubdestillation und Brenzreaction sich jener Kohlenwasserstoff durch Wasserstoffabspaltung aus einem höher hydrirten bildet. Wie nun angegeben, soll das *o*-Benzyltoluol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen ziemlich reichliche Mengen Anthracen liefern und erscheint demnach die Vermuthung, dass das *o*-Benzyltoluol den beschriebenen Körpern zu Grunde liegt, als wohl berechtigt. Das elektrolytische Reductionsproduct würde demnach möglicher Weise als ein Nitro-amido-*o*-benzyltoluol anzusprechen sein. Die Entstehung dieses Körpers könnte man dann vielleicht so erklären, dass sich aus einem Tolyhydroxylamin durch Umlagerung Amidobenzylalkohol bildet und dass dieser unter dem Einfluss der Schwefelsäure sich mit einem Molekül *p*-Nitrotoluol unter Wasseraustritt condensirt:



Es sind zur Zeit weitere Versuche im Gange, um diese Annahme durch das Experiment zu prüfen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit den HHrn. stud. Koppert, Abresch, von Olivekroua, Seidel und Heyder ausgeführt und ist der Antheil eines jeden derselben an unserer gemeinsamen Arbeit aus den hinter jeder Ueberschrift befindlichen Anfangsbuchstaben der Namen jener Herren zu ersehen. Zum Schluss erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem Assistenten, Hrn. Dr. Düsterbehn, für die ausgezeichnete Hülfe, welche derselbe mir bei obiger Arbeit geleistet hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 355. Theodor Posner: Ueber das Styrylamin und einige Derivate desselben.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die vorliegende Arbeit behandelt das Styrylamin, das erste bekannte ungesättigte Amin der aromatischen Reihe, sowie das Distyrylamin und Tristyrylamin. Im Anschluss hieran prüfte ich das Verhalten des aus dem Styrylamin erhaltlichen Styrylphenylthioharn-

stoffs in Bezug auf Umlagerungen, wie solche von Gabriel<sup>1)</sup> und seinen Schülern<sup>2)</sup> bei Harnstoffen mit ungesättigten Radicalen beobachtet worden sind.

Die Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

### 1. Styrylphtalimid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_8H_4O_2$ .

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde anfänglich das Styrylbromid angewandt; da aber die Ausbeuten ausserordentlich schlecht und die erhaltenen Producte stark verschmiert waren, benutzte ich später das Chlorid, und zwar erhielt ich nunmehr nahezu die doppelte Menge an Phtalylverbindung als bei Verwendung des Bromids.

Das Styrylchlorid gewinnt man nach der Vorschrift von Ramdohr<sup>3)</sup> durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in krystallisirten Zimmtalkohol als ein weingelbes Oel, welches weder für sich noch mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig ist. Dasselbe wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet.

Zur Darstellung des Styrylphtalimids wird trockenes Styrylchlorid mit der äquivalenten Menge Phtalimidkalium innig gemischt und das Gemenge mehrere Stunden lang auf  $160^\circ$  erhitzt, bis eine Probe der dickflüssigen Masse beim Erkalten völlig erstarrt. Das Reactionsproduct wird zerkleinert, zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser ausgekocht und aus 90 procentigem Alkohol oder aus Essigsäure von 90 pCt. umkrystallisirt. Dann befreit man die Substanz durch Verreiben mit kalter verdünnter Natronlauge von Phtalimid und gewinnt durch nochmalige Krystallisation weisse kleine Nadeln vom Schmelzpunkt  $153^\circ$ , welche sehr schwer in Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}NO_2$ .

Procente: C 77.56, H 4.94, N 5.32.

Gef. » » 77.92, » 5.19, » 5.69.

### 2. Styrylphtalaminsäure, $C_9H_9NHCO C_6H_4CO_2H$ .

5 g Styrylphtalimid werden mit etwa 12 ccm 10procentiger warmer Kalilauge gelöst. Bei Zusatz von Salzsäure fällt die Aminsäure zunächst als ein zäher Schleim aus, der aber bei längerem Stehen zu einer körnigen Masse erstarrt. Dieselbe wurde durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt; sie krystallisirt aus heissem Benzol, schmilzt bei  $132^\circ$  und löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heissem Benzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1140, 2984.

<sup>2)</sup> B. Prager, diese Berichte 22, 2991; C. Avenarius, ebenda 24, 266.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Pharm. 1858, 120.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{15}NO_3$ .

Procente: N 4.95.

Gef. » » 5.37.

Ihr Silbersalz bildet einen flockigen weissen Niederschlag, der sich am Licht bräunt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}NO_3Ag$ .

Procente: Ag 27.83.

Gef. » » 27.84.

### 3. Styrylamin, $C_6H_5CH:CH.CH_2.NH_2$ .

a) Aus Styrylphtalaminsäure. Die Styrylphtalaminsäure wird mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis die körnige Styrylphtalaminsäure völlig verschwunden ist und ein lockerer krystallinischer Niederschlag sich ausgeschieden hat. Dieser besteht aus Phtalsäure und zurückgebildetem Styrylphtalimid, dessen Menge etwa 40 pCt. der angewandten Aminsäure ausmacht. Eine derartige Rückbildung des Imids aus der Aminsäure ist bereits mehrfach<sup>1)</sup> beobachtet worden. Die vom Niederschlag abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten Styrylaminchlorhydrat, gemischt mit etwas Phtalsäure, von der man es durch Lösen in möglichst wenig kaltem Wasser trennt. Alle Versuche, aus Styrylphtalimid selbst durch Erhitzen mit Salzsäure oder Eisessig und Salzsäure im Einschlussrohr das Amin zu bereiten, ergaben nur harzige Producte.

b) Aus Styrylchlorid und Ammoniak. Ich versuchte nunmehr, auch nach Ramdohr's<sup>2)</sup> Verfahren die ungesättigte Base zu bereiten, und erhitzte Styrylchlorid mit dem zehnfachen Volumen alkoholischen Ammoniaks im Einschlussrohr drei Tage lang auf 100°. Der Rohrinhalt wurde zunächst auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Ammoniaks erwärmt, dann angesäuert und bis zur Verjagung des Alkohols weiter erhitzt. Die Ausbeuten am Styrylamin waren ausserordentlich schlecht; da hauptsächlich die secundäre und tertiäre Aminbase gebildet war, welche von Ramdohr merkwürdigerweise völlig übersehen worden sind. Der beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhaltes zurückbleibende Rückstand löst sich nämlich in kaltem Wasser nur zum kleinsten Theile; aus dieser Lösung krystallisirt beim Eindampfen Styrylaminchlorhydrat. Der in kaltem Wasser nicht lösliche, wenig gefärbte, aber etwas verschmierte Rest besteht wesentlich aus einem Gemisch der Chlorhydrate des secundären und tertiären Styrylamins. Die Trennung der Producte wird zweckmässig in der Weise vorgenommen, dass man den ganzen beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhaltes hinterbleibenden Rückstand in einem grossen Schütteltrichter mit gleichen Theilen kalten Wassers

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3256.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Pharmacie 1858, 128.

und Aethers längere Zeit heftig schüttelt; hierbei löst der Aether die schmierigen Producte, während das Styrylaminchlorhydrat in die wässrige Lösung geht und die in kaltem Wasser und in Aether unlöslichen Salze des Di- und Tristyrylamins als schneeweisses krystallinisches Pulver sich zwischen beiden Flüssigkeitsschichten ausscheiden. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden abgesaugt, im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Lösung zur Trockne eingedampft. Die Trennung und die Eigenschaften, sowie einige Derivate der secundären und tertiären Base sind weiter unten beschrieben. Ramdohr hat das gesammte Reactionsproduct in Wasser, also offenbar unter Anwendung von Wärme in Lösung gebracht, muss also, als er auskrystallisiren liess, ein Gemenge der Chlorhydrate der drei Basen erhalten haben; da aber allein die primäre Base mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt, so ist es begreiflich, dass er das Platindoppelsalz, das einzige von ihm untersuchte Derivat des Styrylamins, rein gewonnen hat.

**Eigenschaften des Styrylamins.** Eine sehr concentrirte Lösung des Styrylaminchlorhydrats wurde mit festem Kali versetzt und die abgeschiedene ölige Base mit festem Kali getrocknet. Destillirt bildet sie eine fast wasserhelle ölige Flüssigkeit, welche dem Benzylamin ähnlich riecht. Dieselbe siedet unter einem Druck von 775 mm unzersetzt bei  $235-237^{\circ}$  und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Styrylamin zieht an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure an. Es ist hiernach leicht zu verstehen, dass Ramdohr beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Styrylaminlösung Krystalle erhalten hat; sie bestanden offenbar aus Styrylamincarbonat, welches er fälschlich für die freie Base angesehen hat.

Das Chlorhydrat ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt in schneeweissen seidenglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}NCl$ .

Procente: Cl 20.94.

Gef. » » 20.72.

Das Pikrat fällt als krystallinischer Niederschlag, ist schwerlöslich in Wasser und schmilzt bei  $173^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_4O_7$ .

Procente: C 49.72, H 3.87, N 15.47.

Gef. » » 49.69, » 4.28, » 15.15.

Das Chlorplatinat fällt als schwerlöslicher eigelber Niederschlag vom Schmelzpunkt  $205-207^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{24}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 28.79.

Gef. » » 28.51.

## 4. Derivate des Styrylamins.

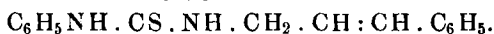
1. *Styrylbenzamid*,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ,

wird in üblicher Weise aus Styrylaminchlorhydrat, Natronlauge und Benzoylchlorid in Form von Oeltropfen erhalten, die bei längerem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarren. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Amid in Nadeln vom Schmelzpunkt 94—95°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}NO$ .

Procente: C 81.01, H 6.32, N 5.90.

Gef. » » 80.66, » 6.76, » 6.19.

2) *Styrylphenylthioharnstoff*,

Salzsaures Styrylamin wird in Wasser gelöst, die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Zu der ätherischen Lösung setzt man tropfenweise die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylsenfö. Nach dem Erkalten und Abdunsten des Aethers hinterbleibt der Thioharnstoff zuweilen krystallinisch, zuweilen als zähe Flüssigkeit, die manchmal erst nach mehreren Tagen erstarrt. Der Körper schießt aus absolutem Alkohol oder besser aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin in schönen weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 116—118° an, die in Wasser und Aether sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2S$ .

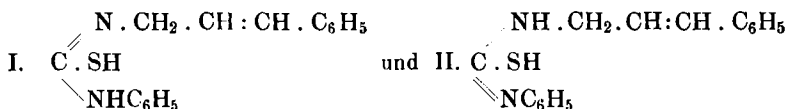
Procente: C 71.64, H 5.96, N 10.45, S 11.94.

Gef. » » 71.69, » 6.23, » 10.34, » 12.43.

Es wurde auch versucht, Methyl-, Aethyl- und Allylsenfö. an das Styrylamin zu addiren. In allen Fällen machte sich die Reaction durch starke Wärmeentwicklung bemerkbar, doch wurden stets nur harzige Massen erhalten.

3. *Styrylphenyl-ψ-thioharnstoff*.

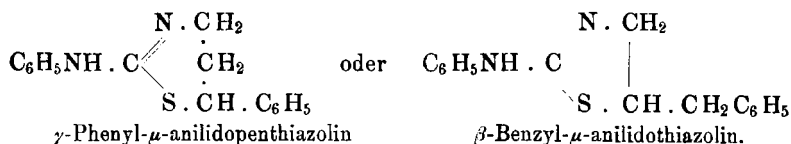
5 g Styrylphenylthioharnstoff wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Es war vorauszusehen, dass der Thioharnstoff, wie dies in analogen Fällen <sup>1)</sup> beobachtet worden ist, im Sinne seiner Pseudoform reagiren, und zwar intermediär im Styrylrest Chlorwasserstoff anlagern würde, um dann sofort das angelagerte Chlor mit dem am Schwefel stehenden Wasserstoff unter Bildung eines Ringes wieder abzuspalten. Da für die Pseudoform des Styrylphenylthioharnstoffs zwei Formeln:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1140, 2984 und 2991 und 24, 266.

möglich sind und in jedem dieser beiden Fälle die intermediäre Chlorwasserstoffanlagerung das Chlor entweder in  $\alpha$ - oder in  $\beta$ -Stellung zum Phenyl stellen kann, so sind für die Ringbildung zunächst vier Möglichkeiten vorhanden.

Da jedoch nach den Erfahrungen, welche Prager und Avenarius in den eingangs citirten Arbeiten über die Umlagerung symmetrisch substituierter Thioharnstoffe gemacht haben, die beiden von der Pseudoform II abgeleiteten Formeln in Wegfall kommen, so dürfte die resultirende Base entweder



zu formuliren sein.

Zwischen diesen beiden Formeln konnte leider nicht entschieden werden, da die Spaltungs- und Oxydationsversuche zu keinem Ergebniss führten. Die neue Base soll daher, entsprechend der von Gabriel<sup>1)</sup> gewählten Benennung, mit Styrylphenyl- $\psi$ -thioharnstoff bezeichnet werden. Man isolirt sie wie folgt:

Das im Digestionsrohr enthaltene dicke gelbbraune Oel wird, nachdem man die wässrige Schicht abgegossen hat, in heissem Wasser gelöst und dann mit Alkali versetzt. Hierbei scheiden sich weisse Flocken ab, welche aus siedendem Alkohol oder besser aus Amylalkohol in sehr schön ausgebildeten farblosen Prismen anschliessen, die bei 205° schmelzen, in Wasser nicht und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Aus der Analyse ergab sich die erwartete Isomerie mit dem Styrylphenylthioharnstoff.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ .

Procente: C 71.64, H 5.96, N 10.45, S 11.94.

Gef. » » 71.72, » 6.29, » 9.98, » 11.70.

Das Chlorhydrat und Bromhydrat krystallisiren nicht. Dieselben sind in Wasser schwer und bei Anwesenheit freier Säure fast garnicht löslich. Aus wässriger Lösung scheiden sie sich daher auf Zusatz von Säure als ein hellbraunes Oel aus.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 200°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{SN}_5\text{O}_7$ .

Procente: N 14.08.

Gef. » » 14.18.

Das Chloroplatinat fällt als hellgelber mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. Es schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1140.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{34}N_4S_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 20.57.

Gef. » » 20.61.

### 5. Anlagerungsversuche.

Alle vorbeschriebenen Styrylverbindungen zeigen sich deutlich als ungesättigte Verbindungen dadurch, dass sie Brom schon in der Kälte mit grösster Leichtigkeit addiren. Aus den erhaltenen Producten liessen sich jedoch meist keine krystallisirenden Producte isoliren. Nur beim Styrylphtalimid gelangte ich durch Anlagerung von Brom zu wohlcharakterisirten Verbindungen, und zwar entstehen hier:

*Zwei isomere Styrylphtalimiddibromide,*

$C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ .

3 g Styrylphtalimid werden in mässig warmem Chloroform gelöst und unter starker Kühlung mit 1.8 g Brom versetzt. Das Brom wird völlig absorbirt, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Lässt man das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so bleibt eine weisse schmierige Masse zurück, die jedoch durch Zusatz von wenig Schwefelkohlenstoff oder Eisessig krystallinisch wird. Dieselbe wird pulverisirt und, mit wenig Eisessig verrieben, auf Thon gestrichen. Es hinterbleibt ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, das bei  $115^{\circ}$  theilweise, aber erst bei etwa  $150^{\circ}$  völlig schmilzt. Es war daher anzunehmen, dass ein Gemenge zweier verschiedener Körper vorlag.

Löst man das Reactionsproduct in siedendem Essigester, so fällt beim Erkalten ein Körper aus, der bei etwa  $160^{\circ}$  schmilzt. Fügt man nun zum Filtrat das etwa 20fache Vol. Ligroin, so fällt der zweite Körper, der bei ca.  $115^{\circ}$  schmilzt.

Der höher schmelzende Körper wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $165^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}N O_2 Br_2$ .

Procente: C 48.34, H 3.08, N 3.32, Br 37.67.

Gef. » » 48.43, » 3.19, » 3.51, » 37.52.

Zur Reinigung löste ich den niedriger schmelzenden Körper in einer kleinen Menge siedenden Toluols und setzte darauf Ligroin zu, bis sich die Lösung deutlich trübte. Nach einigem Stehen schieden sich braune Flocken aus. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und stark gekühlt. Im Laufe mehrerer Tage krystallisirte aus der Lösung ein Körper in farblosen Krystallwarzen vom Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}NO_2Br_2$ .

Procente: C 48.34, H 3.08, N 3.32, Br 37.67.

Gef. » » 47.97, » 3.22, » 3.69, » 37.33.

Wie die Analysen zeigen, sind die beiden durch Addition von Brom an Styrylphtalimid entstehenden Körper gleich zusammengesetzt.

Es muss dahingestellt bleiben, ob die beiden Körper stereoisomer sind. Sie würden dann in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die von Pückert<sup>1)</sup> und Wislicenus<sup>2)</sup> erhaltenen Dibromide der Angelica- und Tiglinsäure.

Ein Versuch, das Styrylphtalimiddibromid durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 150° in Phtalsäure und das Bromhydrat des Styrylamindibromids zu spalten, führte zu keinem Resultate. Ebenso waren alle Versuche, Halogenwasserstoff durch Erhitzen im Rohr an Styrylverbindungen anzulagern, ohne Erfolg, da stets nur harzige Producte entstanden.

#### 6. Di- und Tristyrylverbindungen.

Wie schon oben erwähnt, bildet sich aus Styrylchlorid und alkoholischem Ammoniak die primäre Base nur in geringer Menge und kann aus dem Reactionsproducte in Form ihres in kaltem Wasser leicht löslichen Chlorhydrates isolirt werden. Nachdem aus dem unlöslichen Rückstand, die schmierigen Nebenproducte, wie vorher beschrieben, durch Schütteln mit Aether entfernt sind, behält man ein schneeweisses krystallinisches Pulver; dasselbe besteht aus den Chlorhydraten des Di- und Tristyrylamins, welche sich durch Essigester von einander trennen lassen.

##### 1) Distyrylamin, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Der in Essigester schwer lösliche Antheil wird durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt, in siedendem Wasser unter geringem Salzsäurezusatz gelöst und mit überschüssiger heisser Kalilauge versetzt. Es scheidet sich das Distyrylamin als farbloses, sehr hoch siedendes Oel aus.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus heissem Alkohol in schneeweissen grossen Schuppen, die bei 223° unter Bräunung schmelzen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. In heissem Wasser löst es sich unter theilweiser Dissociation und Trübung, bei geringem Zusatz von Salzsäure dagegen klar auf.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NCl}$ .

Procente: C 75.66, H 7.01, N 4.90, Cl 12.43.

Gef. » » 75.87, » 7.23, » 5.18, » 12.54.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und bei 126° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$ .

Procente: N 11.72.

Gef. » » 11.83.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 240.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 272, 1.



Erhitzt man das Chlorhydrat in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Amylnitrit, so erhält man ein fast farbloses Oel. Dasselbe wird in der Kälte zähflüssig und nach monatelangem Stehen auch theilweise krystallinisch fest, lässt sich aber nicht umkrystallisiren.

2) *Tristyrilamin*,  $N(CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)_3$ .

Der in Essigester leicht lösliche Antheil krystallisirt auf Zusatz von Ligoïn aus und wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Ligoïn gereinigt, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Kaliumhydrat versetzt: In kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesogen und aus heissem absolutem Alkohol in langen farblosen Nadeln gewonnen, die bei  $89^0$  schmelzen und aus Tristyrilamin bestehen. Die Base ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{27}N$ .

Procente: C 88.77, H 7.40, N 3.84.

Gef. » » 88.93, » 7.66, » 3.83.

Das Chlorhydrat wird völlig rein erhalten, wenn man eine ätherische Lösung der gereinigten tertiären Base mit Salzsäure schüttelt. Es scheidet sich hierbei zwischen beiden Flüssigkeiten als weisses krystallinisches Pulver ab, schmilzt nach noch einmaligem Umkrystallisiren glatt bei  $101^0$  und ist unlöslich in Aether, Ligoïn und kaltem Wasser, sehr leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{28}NCl$ .

Procente: Cl 17.62.

Gef. » » 17.71.

Das Jodmethylat,  $(C_9H_9)_3N \cdot (CH_3)J$ , krystallisirt aus heissem Methylalkohol in sehr schön ausgebildeten sechsseitigen Säulen, die sich an der Luft oberflächlich gelb färben und bei  $129-130^0$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{30}NJ$ .

Procente: J 41.29.

Gef. » » 41.05.

Die entsprechende Chlorverbindung wird erhalten, wenn man das Jodid in wässrig-methylalkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber kocht. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das bei  $166^0$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{30}NCl$ .

Procente: Cl 16.47.

Gef. » » 16.39.

Die beiden zuletzt erwähnten Verbindungen geben in wässrig-methylalkoholischer Lösung beim Kochen mit Silberoxyd eine stark basische Lösung der quaternären Ammoniumbase.

Aus dem Chlorid erhält man mit Platinchlorid das entsprechende Chloroplatinat als unlöslichen gelben Niederschlag vom Schmelzpunkt  $195^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{56}H_{60}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 16.64.

Gef. » » 16.59.

### 356. C. D. Harries: Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin haben seinerzeit Michaelis und Burkhardt<sup>1)</sup> berichtet. Ich habe das gleiche Reaktionsmittel in seinem Verhalten gegen freies Phenylhydrazin untersucht, in der Erwartung, ein substituirtes Piperazin, analog dem Hofmann'schen Diphenylpiperazin aus Anilin<sup>2)</sup> zu erhalten. Indessen verhält sich Phenylhydrazin gegenüber Aethylenbromid nicht wie Anilin, sondern wie Ammoniak, welches bekanntlich neben Aethylen-diamin und wenig Piperazin in der Hauptmenge complicirtere Basen liefert.

In der Kälte wirkt Aethylenbromid sehr langsam auf Phenylhydrazin, erwärmt man, so tritt alsbald äusserst stürmische Reaction ein, die bis zur Verkohlung führt. Es ist eine sehr erhebliche Verdünnung der Reaktionsmasse mit Alkohol nothwendig. Drei Moleküle Phenylhydrazin zu einem Molekül Aethylenbromid werden mit dem siebenfachen Volumen Alkohol verdünnt. Dies Gemisch wird circa 10 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten.

Nach dem Erkalten scheiden sich grössere Mengen krystallisirter Verbindungen ab. Die abfiltrirte Krystallmasse wird mit viel Wasser gewaschen und zeigt, aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt  $179-180^{\circ}$ .

Trotz der Constanz des Schmelzpunktes habe ich nach den Analysenresultaten die Ueberzeugung gewonnen, dass stets ein Gemenge der Derivate der Hofmann'schen Aethylenbasen vorliegt<sup>3)</sup>.

Ich unterwarf deshalb das Product der fractionirten Krystallisation und hierbei gelang es mir, nur zwei Körper mit Sicherheit zu isoliren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3203. <sup>2)</sup> Jahresbericht 1859, 388.

<sup>3)</sup> Auch das Osazon des Glyoxals, welches Hr. U. Alvisi kürzlich bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Phenylhydrazin gewann, hat den Schmp.  $179-180^{\circ}$ . Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1893 I Sem. 219 bis 223.