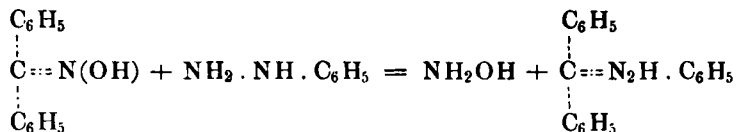


in genau derselben Weise wie das Methylphenylacetoxim und liefert nach dem Schema:



das von E. Fischer aus Benzophenon und Phenylhydrazin direct erhaltene Benzophenonphenylhydrazin mit dem Schmelzpunkt 137°.

Leipzig, Chemisches Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

### 259. Feodor Just: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Amidverbindungen der Benzolreihe.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

Aus meinen Untersuchungen über die Umsetzung von Hydrazinen mit Säureamiden<sup>1)</sup> hat sich die Thatsache ergeben, dass die letzteren mit Phenylhydrazin neben Ammoniak dieselben Producte liefern, welche neben Salzsäure aus den entsprechenden Säurechloriden und Phenylhydrazin entstehen.

Den Chloriden von Säureradicalen stehen bezüglich ihrer Reactionsfähigkeit bekanntlich solche halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sehr nahe, welche ausser den an den Benzolkern gebundenen Halogenatomen noch Nitrogruppen als Substituenten für Wasserstoff enthalten. Es gelingt deshalb, wie E. Fischer gezeigt hat<sup>2)</sup>, leicht, den Phenylhydrazinrest direct in den Benzolkern einzuführen und beispielsweise durch Umsetzung von Phenylhydrazin mit dem aus Pikrinsäure und Fünffachchlorphosphor erhältlichen Trinitrophenylchlorür das Trinitrohydrazobenzol,



zu gewinnen.

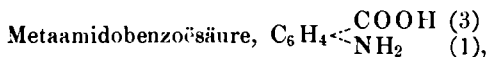
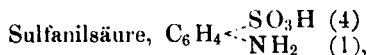
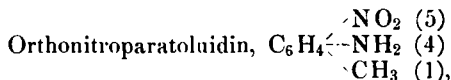
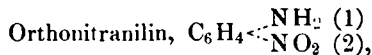
Es war daher zu vermuthen, dass auch solche Amidverbindungen der Benzolreihe, welche ausser der Amidgruppe noch Nitrogruppen oder andere acide Radicale als Vertreter für Wasserstoff enthalten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1201.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 132.

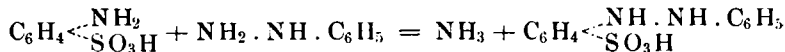
in ähnlicher Weise zur Synthese von Substitutionsproducten des Hydrazobenzols sich werden verwenden lassen.

In der That reagiren nach meinen bisherigen Erfahrungen die oben gekennzeichneten Amidverbindungen beim Erhitzen mit Phenylhydrazin unter lebhafter Ammoniakentwicklung.

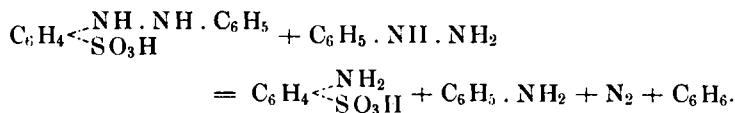


und viele andere hierher gehörige Verbindungen wirken alle leicht auf Phenylhydrazin ein.

Es ist mir aber noch nicht gelungen, die zu erwartenden Hydrazoverbindungen zu isoliren. Aus Sulfanilsäure z. B. erhielt ich, als ich dieselbe mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin im Kölbchen auf der Asbestplatte erhitze, unter starker Gasentwicklung anstatt der nach der Gleichung



zu erwartenden Hydrazoverbindung die Sulfanilsäure in fast quantitativer Menge zurück. Ausserdem waren Anilin und Benzol entstanden. Da das bei der Reaction entweichende Gas neben Ammoniak grosse Mengen von Stickstoff enthielt, so lässt sich annehmen, dass die intermediär auftretende Hydrazoverbindung durch überschüssiges Phenylhydrazin reducirt worden sei, dass sich also in zweiter Linie ein Vorgang abgespielt habe, der durch folgendes Schema wiedergegeben werden kann:



An den anderen oben angeführten aromatischen Amidverbindungen wurden analoge Beobachtungen gemacht.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen hoffe ich die eventuell als Zwischenproducte auftretenden Hydrazoverbindungen isoliren zu können.

Ausserdem sind Versuche angestellt worden, welche sich mit der aus vorstehender Mittheilung ergebenden Frage beschäftigen, ob

Hydrazo- und Azoverbindungen durch Phenylhydrazin reducirt und gespalten werden können.

Ueber die Umsetzung von Hydrazinen mit Amido- und Imidoverbindungen der Fettreihe, beispielsweise mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amido- resp. Imidosäuren sowie deren Estern und Amiden, sind Untersuchungen im Gange, über welche nächstens ausführlich berichtet werden soll.

Leipzig, Chem. Laborator. des Hrn. Professor J. Wislicenus.

**280. Oscar Jacobsen: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und über das dritte Tetramethylbenzol.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer schon im November vorigen Jahres veröffentlichten Mittheilung über die Durolsulfonsäure erwähnte ich, dass die Behandlung des Durols mit Schwefelsäure sich nicht für die Gewinnung jener Sulfonsäure eigne, sondern zu anderen, eigenartigen Umsetzungen führe, über welche ich demnächst zu berichten versprach<sup>1)</sup>. Die Schwierigkeiten, welche sich der Beschaffung der erforderlichen, recht erheblichen Mengen Durols entgegenstellten, haben den Abschluss der eingehenderen Untersuchung bis jetzt verzögert.

Versucht man, das gewöhnlichste Verfahren zur Darstellung der Sulfonsäuren, welches sowohl bei den niedrigeren Homologen des Durols wie bei dem Isodurol so leicht zum Ziele führt, auf das Durol anzuwenden, schüttelt man nämlich das letztere nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure, so wird nur eine im Verhältniss zur Schwefelsäure sehr geringe Menge Durol gelöst. Seine Widerstandsfähigkeit bei kurzem Schütteln mit kalter, gewöhnlicher Schwefelsäure habe ich wiederholt benutzt, um das Durol von anderen Kohlenwasserstoffen zu trennen, z. B. um aus den bei 190—200° siedenden, methylirten Producten der Friedel-Crafts'schen Synthese das Isodurol soweit zu entfernen, dass beim Abkühlen des unangegriffenen Theiles das Durol krystallisiren kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2842.