

Dimethylbernsteinsäuren und die von Reimer<sup>1)</sup> aufgefundene Bildung von zwei Diphenylbernsteinsäuren hervor, die gleichzeitig bei der Reduction der Diphenylmaleinsäure entstehen. Nicht minder wichtig ist die Existenz von drei isomeren Tribromhydrozimmtsäuren.

Man könnte vielleicht glauben, dass mit der Annahme der Alloisomerie die theoretische Chemie einen Rückschritt machen würde. Es ist aber sicher, dass dem Fortschritt der Chemie nicht durch allerlei unwahrscheinliche Annahmen von Umlagerungen und Constitutionsformeln, die jetzt ohne weitere Begründung häufig gemacht werden, nur weil gut ermittelte Thatsachen nicht der jetzigen Theorie der Isomerie entsprechen, gedient wird.

Tufts College, Mass.. U. S. A.

### 287. Arthur Michael: Ueber die Nitrirung des Phenylhydrazins.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem Strecker und Römer<sup>2)</sup> und E. Fischer<sup>3)</sup> die Existenz von organischen Derivaten des Hydrazins bewiesen haben, kann man die Existenzfähigkeit der Urbase selbst nicht in Abrede stellen. Ich theile im Folgenden einige noch nicht vollendete Versuche mit, welche die Isolirung des Hydrazins zum Zwecke haben.

Ich habe zuerst versucht, das Nitrosobenzenyldiphenylamidin von Bernthsen<sup>4)</sup> zu reduciren. allein es ist mir nicht gelungen, jene Verbindung zu erhalten. Nimmt man sorgfältig getrocknetes Amylnitrit, so kann man das Benzenyldiphenylamidin stundenlang damit erhitzen, ohne eine Einwirkung zu bemerken, und selbstverständlich fand in der Kälte keine Veränderung statt. Ich vermuthete, dass Bernthsen feuchtes Amylnitrit angewendet hat, da in diesem Falle das Anilin glatt in Benzanilid und Ammoniak zerfällt. Die vermuthete Nitrosoverbindung war wahrscheinlich nicht ganz reines Benzanilid.

Weit hoffnungsvoller ist eine andere Reihe von Versuchen ausgefallen. Bekanntlich wird die Amidogruppe des Anilins durch Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1806.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, 483.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 67.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 4.

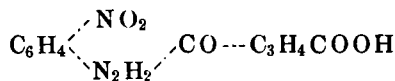
führung von Nitrogruppen dermaassen gelockert, dass das Dinitranilin beim Kochen mit Alkalien leicht in Dinitrophenol und Ammoniak zerfällt, sogar eine Nitrogruppe ist ausreichend, wenn man von den Aniliden ausgeht, da das Mononitroacetanilid und Acetnaphtalid beim Kochen mit Alkalien in Phenole und Ammoniak zerfallen. Es schien mir nicht unwahrscheinlich, dass, wenn es gelingen sollte, das Phenylhydrazin zu nitriren, man eine ähnliche Zersetzung erwarten dürfte, also die Bildung von Hydrazin und Nitrophenol.

Die Nitrirung von Phenylhydrazin machte Schwierigkeit, da selbst die zweifach substituirten Säurederivate gegen Oxydationsmittel äusserst empfindlich sind. Man erhält allerdings durch Einführung von Phenylacetazid in ein sorgfältig abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ein amorphes, gelbliches Product, welches aber schon beim Stehen eine tiefgehende Zersetzung erleidet. Einen stabileren Körper erhält man durch ähnliche Behandlung des Dibenzoylderivats, man konnte jedoch auch hier kein krystallinisches Product erhalten. Es scheint, dass neben der Nitrirung im Kern auch der unbesetzte Wasserstoff der Hydrazingruppe nitriert wird, da die zuerst entstehende Verbindung sich beim Stehen unter Gasentwicklung zersetzt. Dass aber eine Nitrirung stattfindet, beweist das Verhalten des gelben Körpers gegen Alkalien, wobei Ammoniak oder eine diesem ähnlich riechende Base abgegeben wird, ein Verhalten, welches das Urproduct nicht zeigt. Die Nitrirung gelingt vollkommen glatt, wenn man von einem Producte ausgeht, das sämtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Säureradiale ersetzt enthält. Zu meinen Versuchen diente das Acetphenylcitraconazid, welches man leicht durch Kochen einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin in Citraconsäure und Behandlung der schönen, gelben Verbindung mit Acetylchlorid erhält. Das bei 94° schmelzende Acetylderivat wird von kalter Schwefelsäure aufgenommen und fällt unverändert beim Eintragen der Lösung in Eiswasser aus. Zur Nitrirung löst man es in kalter Schwefelsäure und trägt die Lösung in ein stark abgekühltes Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein. Das Product wird durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein erhalten und besteht aus gelblichen, bei 124° schmelzenden Prismen, welchen

die Constitution  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N O_2 \\ \diagdown N_2 \end{array} \begin{array}{c} (CO \\ CO) \end{array} \rightarrow C_3H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO CH_3$  zukommt. Bemerkens-

werth ist es, dass nur eine Nitrogruppe eingeführt wird, da beim Anilin unter gleichen Bedingungen ein zweifach nitriertes Product erhalten wird. Erwärmt man den Nitrokörper einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat und krystallisirt das durch Fällen mit Salzsäure erhaltene Product aus Alkohol um, so gewinnt man

orange gelbe Prismen, die bei 206—207° schmelzen und das saure Nitrophenylcitraconazid von der Constitution



repräsentiren. Durch Behandlung dieser Verbindung mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat erhält man das Nitrophenylhydrazin, eine Verbindung, die später beschrieben wird.

Das Hauptinteresse bei diesen Verbindungen ist das Verhalten gegen Alkalien. Die beiden Verbindungen lösen sich darin, und beim Kochen wird eine wie Ammoniak riechende Base entwickelt. Das Platindoppelsalz derselben krystallisirt wie das entsprechende Ammoniumsalz. Es sind indessen diese qualitativen Versuche nicht geeignet, zu entscheiden, dass die Base Ammoniak ist, da das Hydrazin wohl in seinen Eigenschaften dem Ammoniak sehr nahe stehen wird. Ich gedenke, diese Versuche über die Nitrirung aromatischer Hydrazine und Zersetzung der Nitroderivate derselben fortzusetzen.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

## 288. Arthur Michael und Josiah P. Ryder: Zur Kenntniss der Einwirkung von Aldehyden auf Phenole.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurde früher gezeigt<sup>1)</sup>, dass diese von Baeyer<sup>2)</sup> entdeckte Reaction nicht auf der Anwesenheit eines Wasserentziehungsmittels beruht, sondern die Harzbildung durch die geringste Spur einer Mineralsäure bewirkt wird, und dass einige dieser Harze bei Gegenwart von mehr Säure in krystallinische Verbindungen übergehen. Diese Körper zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den natürlichen krystallisirbaren Harzen, und da die künstlichen Körper ebenfalls durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze gebildet werden, so ist diese Reaction ein Fingerzeig zum Verständnisse der Bildung solcher Körper in der Pflanzenwelt.

Das bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Resorcin erhaltene Harz sowie die daraus entstehende krystallinische Verbindung haben

<sup>1)</sup> A. Michael, Amer. Chem. Journal 5, 338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 25.