

- Ferreviado, A. J., Oporto (durch A. W. v. Hofmann und Ferd. Tiemann);
 Rosell, C. A. O., Patent Office, Washington, U. S. A., D. C. (durch St. W. Wiley und E. A. v. Schweinitz);
 Adam, Dr., 1 Rue de Narbonne, Paris (durch A. Etard A. Verneuil);
 Thugutt, Stanislaus, Marienhof'sche Strasse 5, Dorpat (durch G. Tammann und S. Gabriel);
 Neimann, Howard, S., case of the Albany Coal Tar Dye Chemical Co., Albany, N. Y., P. O. Box 35 (durch J. H. Stebbius und Ferd. Tiemann).

Der Vorsitzende:
 C. A. Martius.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

157. L. Gattermann und R. Hölzle: Ueber den Ersatz des Hydrazinrestes durch die Halogene.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Untersuchungen von Bayer resp. Zincke lassen sich primäre aromatische Hydrazine durch Oxydation mittelst Kupfervitriol resp. Eisenchlorid leicht in die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe überführen. Als wir die Bayer'sche Reaction anstatt mit freiem Phenylhydrazin mit dessen salzsaurem Salz ausführten, erhielten wir nur minimale Mengen von Benzol, jedoch in fast theoretischer Ausbeute Chlorbenzol. Beim Verfolg dieser Beobachtung ergab sich, dass sich ganz allgemein der Hydrazinrest wie durch Wasserstoff so auch durch die Halogene ersetzen lässt.

Chlorbenzol aus Phenylhydrazin.

In einem geräumigen Kolben ($1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt), welcher mit einem Tropftrichter und absteigendem Kühler verbunden ist, wird eine Lösung von 100 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann eine heisse Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 25 ccm concentrirter Salzsäure (40 pCt.) und 100 ccm Wasser hinzufliessen gelassen. Unter äusserst lebhafter Stickstoffentwicklung

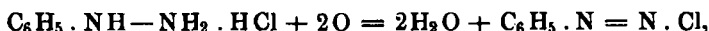
und Abscheidung von metallischem Kupfer destillirt mit den Wasserdämpfen ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches im Wasser zu Boden sinkt. Dasselbe erwies sich durch seinen Siedepunkt von 132° als Chlorbenzol. Die Ausbeute an destillirtem Product betrug $9 \text{ g} = 86.4 \text{ pCt.}$ der Theorie.

In der gleichen Weise konnten wir aus Phenylhydrazin Brom- resp. Jodbenzol gewinnen. Die Ausbeuten sind hier jedoch schlechter, indem wir bei ersterem nicht über 60 pCt. , bei letzterem nicht über 20 pCt. der Theorie erhielten.

In der Reihe der Tolyhydrazine etc. liess sich die Reaction mit gleichem Erfolge ausführen.

Auch durch Cyan konnten wir den Hydrazinrest ersetzen; wir erhielten jedoch aus Phenylhydrazin nur bis zu 10 pCt. Benzotrinitril.

Was den Verlauf der Reaction anbelangt, so bildet sich durch Oxydation des salzsauren Phenylhydrazines höchst wahrscheinlich zuerst Diazobenzolchlorid:



welches dann nach bekannten Reactionen entweder durch entstandenes Kupferchlorür oder metallisches Kupfer unter Abspaltung von Stickstoff in Chlorbenzol übergeht.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

158. L. Gattermann, Ed. S. Johnson und R. Hölzle:
Zur Kenntniss der Säurehydrazide.

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte, pag. 413, berichtet Julius Tafel unter obigem Titel über Oxydationsproducte der Säurehydrazide, welche er aus letzteren durch Behandlung mit Kupferacetat gewonnen hat. Auch wir haben seit fast einem Jahre diese Reaction, wiewohl mit einer geringen Modification, untersucht und wollen im Nachfolgenden unsere Resultate mittheilen.

Unsere Versuche gingen von der folgenden Ueberlegung aus: Wie bekannt, lassen sich primäre Amine resp. Diazoverbindungen in eine grosse Anzahl von anderen Körperklassen überführen. Es ist jedoch noch nicht gelungen, die Amido- resp. Diazogruppe durch die Aldehydgruppe resp. einen Ketonrest zu ersetzen. Nun ist bereits in der Literatur ein Körper beschrieben, welcher die Umwandlung von Anilin in Acetophenon wohl ermöglichen könnte. E. Fischer erhielt näm-