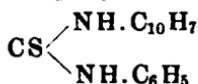


Der für diesen Versuch erforderliche

Phenyl- $\beta$ -naphthylthioharnstoff,



wurde durch Vereinigung von Phenylsenföhl mit  $\beta$ -Naphthylamin dargestellt.

Die so erhaltene Verbindung bildet weisse, stark glänzende, bei 165° schmelzende Blättchen, welche löslich sind in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig.

Der zur Analyse verwendete Theil der Verbindung wurde bei 100° im Luftbade getrocknet.

0.2352 g Substanz gaben 0.6322 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden
C	73.38	73.29 pCt.
H	5.03	5.27 „

## 209. L. Spiegel: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem Homolka<sup>1)</sup> im Cantharidin das innere Anhydrid einer Ketonsäure erkannt und unter anderem das Ketoxim desselben erhalten hatte, lag es nahe, die Einwirkung des Phenylhydrazins zu studiren und ist dieses auch durch Anderlini<sup>2)</sup> geschehen. Vor etwa Jahresfrist hatte auch ich, da mir beim Verfolgen der diesbezüglichen Literatur die letzterwähnte Arbeit anfänglich entgangen war, Versuche in dieser Richtung unternommen und war zu Resultaten gelangt, welche theilweise mit denen Anderlini's übereinstimmten. Da dieser eine Weiterführung seiner Untersuchung in Aussicht genommen hatte, nähere Mittheilungen über seine Absichten aber ablehnte, so war ich genöthigt, meine Arbeit zu unterbrechen, bis eine neue Publication Anderlini's<sup>3)</sup> mir die Gewissheit gab, dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1082.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 485.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 1993.

derselbe die Phenylhydrazinreaction nicht weiter verfolge. Und doch war zu erwarten, dass hier noch andere Reactionsproducte auftreten müssten als der von Anderlini als Cantharidphenylhydrazon bezeichnete, bei 237—238° schmelzende Körper und das erst nachträglich von ihm als solches erkannte Acetyl-Phenylhydrazin (Schmelzpunkt 130—131°).<sup>1)</sup>

Ich hatte schon bei meinen ersten Versuchen aus den Mutterlaugen in kleinen Mengen einen in weissen Nadelchen krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 194—195° isoliren können, dessen Stickstoffgehalt zu 9.8 pCt. bestimmt wurde. In reichlicherer Menge wurde dieser Körper neben mehr oder weniger verschwindenden Mengen des höher schmelzenden erhalten, wenn die für die Darstellung der Hydrazone üblichen Bedingungen eingehalten wurden, nämlich beim Erwärmen von 2 Theilen Cantharidin mit einer Lösung von 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 4.5 Theilen Natriumacetat in 30 Theilen Wasser. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Erwärmen im Wasserbade wurde die Krystallmasse abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper bei 194° (corr.). Die Analysen ergaben für die bei 100—110° getrocknete Substanz Werthe, welche auf die Formel  $C_{16}H_{20}O_4N_2$  hinwiesen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$
Kohlenstoff	63.00	63.15 pCt.
Wasserstoff	6.40	6.58 »
Stickstoff	9.3 9.64	9.21 »

Indessen widersprachen der Annahme, dass hier das Cantharidin als Anhydrid auf Phenylhydrazin eingewirkt habe, dass also Cantharidinsäurephenylhydrazid entstanden sei, sowohl die Darstellungsweise als das Verhalten der Substanz, welche sich als äusserst beständig gegen chemische Eingriffe erwies. (So blieb z. B. selbst längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure ganz unwirksam.) Dagegen zeigte sich, wenn die Substanz im Trockenschrank über 110° hinaus erhitzt wurde, eine allmähliche Abnahme des Gewichts unter gleichzeitigem Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes bis gegen 67 pCt. (Berechnet für  $C_{16}H_{18}O_3N_2$  67.13 pCt.) Eine völlige Gewichtsconstanz war auf diesem Wege nicht zu erreichen, da schliesslich eine weitergehende Zersetzung eintrat. So konnte auch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob hierbei Anderlini's Cantharidphenylhydrazon entsteht. Nur soviel scheint sicher zu sein, dass das Phenylhydrazin bei dieser Darstellung mit seiner Ketongruppe in Reaction tritt. Möglich ist es, dass

<sup>1)</sup> Diese Bezeichnung ist entschieden unrichtig. Der betr. Körper ist leicht in Wasser löslich, giebt schon bei geringem Erwärmen mit Säuren deutlichen Essiggeruch und ist wohl als essigsaures Phenylhydrazin zu betrachten.

das hierbei austretende Wassermolekül gleichzeitig das Anhydrid in die Säure verwandelt, dass also der fragliche Körper eine Cantharidphenylhydrazonsäure ist. Es liegen hierfür bereits weitere Anhaltspunkte vor, doch möchte ich die ausführlichere Mittheilung noch bis zur völligen Aufklärung verschieben und mir vorläufig nur dieses Gebiet für einige Zeit reserviren. Ferner soll noch des Näheren untersucht werden, ob dem Cantharidphenylhydrazon Anderlini's wirklich die von ihm aufgestellte Formel  $C_{16}H_{18}N_2O_3$  zukommt, da gerade hier nach Darstellung und Reactionen die Formel  $C_{16}H_{20}N_2O_4$  wahrscheinlicher wäre. Eine ganze Anzahl von mir und auf meine Veranlassung vorgenommener Analysen ergab Werthe, die zwischen den für beide Formeln sich berechnenden in der Mitte liegen. Durch fortgesetzte Reinigung der Substanz wird diese Frage ihrer Lösung leicht zugeführt werden können.

Berlin. Pharmakologisches Institut der Universität.

## 210. Giacomo Ciamician und Paul Silber: Ueber das Verhalten der Oxymethylengruppe im Isosafrol.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In letzter Zeit haben wir öfters Gelegenheit gehabt, das Verhalten der Oxymethylengruppe, die sich häufig in den in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen vorfindet, kaustischen Alkalien gegenüber zu studiren. Die Gruppe besitzt nun in den verschiedenen Verbindungen, in denen sie enthalten ist, ein so verschiedenes Verhalten, dass es schwierig ist, eine allgemeine Regel hierfür aufzustellen. Man kann nur sagen, dass sie im Allgemeinen Säuren und Alkalien gegenüber weniger widerstandsfähig ist, als die Oxymethylengruppe. Jodwasserstoffsäure spaltet sie leicht ab, aber man weiss nicht genau, in welcher Weise diese Spaltung verläuft. Lässt man beispielsweise in dem bekannten Zeisel'schen Apparat obige Säure auf Piperonylsäure einwirken, so erhält man Protocatechusäure, während in der alkoholischen Silberlösung eine Fällung entsteht. Dies bestätigt die von uns<sup>1)</sup> und anderen<sup>2)</sup> beobachtete Thatsache, dass die Gegenwart der Oxymethylengruppe bei der Bestimmung der Methoxylgruppe nach der Zeisel'schen Methode ohne Einfluss ist. Nach Fittig und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2132; XXIV, 2934.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 3818.