

Es ist momentan eine Reihe von Untersuchungen im Gange, um den Zusammenhang zwischen den Lactonen und den Säuren aufzuklären, sowie die Constitution der Säuren zu ermitteln.

Die ausführliche Beschreibung erfolgt an anderem Orte.

Strassburg i. Els., Chem. Inst. von Erlenmeyer und Krenz.

315. Hugo Voswinckel: Ueber nitrosirte Acylphenylhydrazine.

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Am Schlusse der Abhandlung auf S. 2349 des letzten Jahrganges dieser Berichte habe ich zwei neue nitrosirte Acylphenylhydrazine: das Benzoylphenylnitrosohydrazin, $C_6H_5.N(NO).NH.CO.C_6H_5$, und das phenylnitrosohydrazinsulfonsaure Kalium, $C_6H_5.N(NO).NH.SO_3K$, beschrieben.

In Nachfolgendem sollen nun noch einige Derivate, zunächst des Benzoylphenylnitrosohydrazins, abgehandelt werden, mit Hülfe deren sich die bisher aus Wahrscheinlichkeitsgründen angenommene α -Stellung der Nitrosogruppe zum Phenylrest hat beweisen lassen.

Schon in der erwähnten Abhandlung wurde die Löslichkeit des Benzoylphenylnitrosohydrazins in verdünnter Alkalilauge constatirt. Bald darauf gelang es, das Natriumsalz in krytallinischer Form darzustellen und dasselbe in den entsprechenden *N*-Methyläther überzuführen.

Durch Abspaltung der Nitrosogruppe aus dem so erhältlichen Benzoylphenylmethylnitrosohydrazin resultirt ein neues, von dem von Tafel¹⁾ beschriebenen, durch Abbau zu α -Methylphenylhydrazin als β -Benzoyl- α -methylphenylhydrazin, $C_6H_5.N(CH_3).NH.CO.C_6H_5$, erwiesenen, verschiedenes Benzoylphenylmethylhydrazin, welches somit als β -Benzoyl- β' -methylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.C_6H_5$, aufzufassen ist.

Ein weiterer Beweis für diese Auffassung hat sich durch die Ueberführung der Verbindung mittels Benzoylchlorids in eine Dibenzoylverbindung erbringen lassen, welche sich als identisch mit dem von J. Tafel²⁾ durch Methylieren des bekannten α , β -Dibenzoylphenylhydrazins³⁾ erhaltenen Dibenzoylphenylmethylhydrazin, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$, erwies.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1743 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 18, 1740 [1885].

³⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 128.

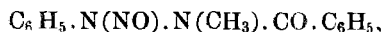
Benzoyl-phenyl-nitroso-hydrazin-natrium,
 $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(Na) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Frisch bereitetes Benzoylphenylnitrosohydrazin wird in wenig stark verdünnter Natronlauge aufgelöst und zunächst mit einem grossen Ueberschuss 33-procentiger Natronlauge bis zur Trübung versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung kleiner, ziemlich derber Krystallnadeln. Fügt man nun eine möglichst concentrirte Lauge hinzu, so scheidet sich nach einigem Stehen fast die gesammte Menge des Salzes in schöner, krystallinischer Form ab. (Fügt man gleich zu Anfang eine sehr concentrirte Lauge zu, so scheidet sich das Salz zunächst ölig aus, um nach einiger Zeit zu harten, zusammengebackenen Krystallklumpen zu erstarren.) Die Krystalle werden nun zunächst durch Filtration von der Hauptmenge der Mutterlauge getrennt, auf Thon gestrichen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und in heissem, trockenem Aceton aufgenommen; wird die Lösung nach dem Erkalten mit trockenem Aether bis zur Trübung versetzt, so beginnt sofort die Ausscheidung feiner, farbloser Krystallnadelchen. Dieselben sind äusserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Aceton und unlöslich in absolutem, trockenem Aether. Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.2205 g Sbst.: 0.0585 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{10}N_3O_2Na$. Ber. Na 8.7. Gef. Na 8.6.

β -Benzoyl- β' -methyl- α -nitrosophenylhydrazin.



entsteht durch etwa 20 Minuten langes Kochen der absoluten, methylalkoholischen Lösung des vorstehend beschriebenen Natriumsalzes mit einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler. Nach Abdunsten des überschüssigen Jodmethyls scheidet das Reaktionsgemisch auf Zusatz von Wasser ein alsbald erstarrendes Oel ab, welches, in heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, mit Blutkohle durchgeschüttelt und filtrirt, beim langsamen Abdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen ziemlich derbe, gelbgefärbte, durchscheinende Krystallprismen abscheidet. Dieselben zeigen den Schmp. 108° , sind ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, geben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure nach einigem Stehen oder beim Erwärmen eine intensive, grüne, nach einiger Zeit in blau übergehende Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure allein giebt die absolut reine Substanz keine Färbung. Zur Analyse wurde der Körper zweimal in obiger Weise umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1888 g Sbst.: 0.4548 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 22.8 ccm N (18.1°, 770.0 mm).

C₁₄H₁₃N₃O₂. Ber. C 65.88, H 5.09, N 16.47.
Gef. » 65.70, » 5.26, » 16.37.

β -Benzoyl- β' -methylphenylhydrazin,
C₆H₅.NH.N(CH₃).CO.C₆H₅.

3.2 g (1 Mol.-Gew.) des oben beschriebenen Benzoylphenylmethylnitrosohydrazins werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 5.6 g Zinnchlorür (2 Mol.-Gew.), gelöst in 7.3 g Chlorwasserstoffsäure von 25 pCt. (4 Mol.-Gew.), versetzt, eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und sodann mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf die Lösung beim Erkalten farblose, lanzettförmige Krystalle abscheidet. Dieselben werden in heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, mit etwas Blutkohle durchgeschüttelt, durch Wasser ausgefällt und so in kleinen, flachen Krystallprismen mit dachförmigen Endflächen vom Schmp. 136° o. Z. erhalten.

Zweimal in dieser Weise umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, ergab die Substanz folgende Zahlen.

0.1876 g Sbst.: 0.5714 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 16.4 ccm N (16.1°, 754 mm).

C₁₄H₁₄N₂O. Ber. C 74.36, H 6.19, N 12.39.
Gef. » 74.34, » 6.31, » 12.00.

Der Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie das von J. Tafel¹⁾ beschriebene, in feinen, weissen Nadelchen krystallisirende Benzoylphenylmethylhydrazin vom Schmp. 153°, für welches der Entdecker die α -Stellung des Methyls durch Ueberführung der Substanz in das charakteristische Tetrazon des α -Methylphenylhydrazins nachgewiesen hat, unterscheidet sich aber von diesem scharf durch seinen Schmelzpunkt, durch seine Krystallform, sowie dadurch, dass er mit salpetriger Säure nicht die auffallende Farbenreaction des Tafel'schen Körpers giebt. Er stellt somit ein Isomeres der Tafel'schen Substanz dar und trägt die Methylgruppe in der zweiten β -Stellung.

Ist diese Auffassung richtig, so muss durch Einführung einer zweiten Benzoylgruppe das bekannte, ebenfalls von Tafel beschriebene α, β -Dibenzoyl- β' -methylphenylhydrazin entstehen, eine Folgerung, die sich in der That bestätigt.

α, β -Dibenzoyl- β' -methylphenylhydrazin,
C₆H₅.N(CO.C₆H₅).N(CO.C₆H₅)(CH₃).

In diese schon von J. Tafel²⁾ beschriebene Verbindung geht das vorstehende neue Benzoylmethylphenylhydrazin sehr leicht und

¹⁾ Diese Berichte 18, 1743 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 18, 1740 [1885].

in theoretischer Ausbeute durch 1-stündiges Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade über. Das syrupöse Reactionsproduct wird einige Minuten mit Natriumcarbonat Lösung durchgeschüttelt, die hierbei entstehende krystallinische Abscheidung zur Entfernung noch anhaftender Oeltheilchen auf Thon gestrichen, in absolutem Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 145° (in Uebereinstimmung mit Tafel) erhalten.

Benzoyl-phenyl-nitroso-hydrazin-silber,
 $C_6H_5.N(NO).N(Ag).CO.C_6H_5,$

fällt auf Zusatz einer concentrirten Silbernitrat-Lösung zu der wässrigen Lösung des vorstehend beschriebenen Natriumsalzes als weisse, voluminöse Masse aus, die schon nach wenigen Sekunden selbst bei Lichtabschluss der Zersetzung anheimfällt. Auf eine analytische Untersuchung derselben musste daher verzichtet werden.

Ein Versuch, auch in diesem Salz das Metall durch Alkyle zu ersetzen und so bei event. vorliegender Tautomerie zu einer der aus dem Natriumsalz erhältlichen isomeren Reihe von Verbindungen zu gelangen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Es bildete sich vielmehr das schon von E. Fischer durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin dargestellte Benzoyldiazobenzol, $C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5,$ welches durch Ueberführung mittels concentrirter Salzsäure in das von Hantzsch¹⁾ durch das gleiche Agens daraus dargestellte Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin, $Cl.C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5,$ vom Schmp. 152° identificirt wurde.

μ -Phenylbenzthiazol (Benzenylamidophenylmercaptan),



Einmal mit dem Benzoylphenylhydrazin beschäftigt, habe ich daselbe, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu einem neuen schwefelhaltigen Ringsystem zu gelangen, mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelblumen zusammengeschmolzen. Es entsteht zunächst eine dünnflüssige Schmelze, die bei ca. 240° lebhaft Gas zu entwickeln beginnt. Nach Verlauf von einer Stunde, während der die Temperatur bis etwa 280° gesteigert wird, ist die Gasentwicklung beendet, und der braunen Schmelze lässt sich alsdann durch mehrfachen Auskochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eine in Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 114° entziehen, die sich als identisch mit dem zuerst von A. W. Hofmann²⁾ durch Zu-

¹⁾ Diese Berichte 30, 319 [1897].

²⁾ Diese Berichte 12, 2360 [1879].

sammenschmelzen von Benzanilid und Schwefel und später von verschiedenen anderen Forschern auf anderen Wegen erhaltenen, nach Theerosen riechenden Benzenylamidophenylmercaptan erwies.

0.1576 g Subst.: 8.4 ccm N (16.6°, 751.5 mm).

$C_{13}H_9NS$. Ber. N 6.63. Gef. N 6.16.

Die Reaction ist also unter Ausscheidung eines Stickstoffatoms, sonst aber in gleicher Weise wie die Hofmann'sche, verlaufen und erinnert an die von E. Fischer beobachtete Indolbildung aus Hydrazinderivaten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

316. Carl Otto Weber: Ueber die Natur des Kautschuks. II.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Mai 1902.)

Bereits vor mehreren Jahren stellte ich eine Reihe orientirender Versuche an über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschuk. Die hierbei erhaltenen Resultate waren mit den in einer vorläufigen Mittheilung von Harries¹⁾ im vorigen Jahre angekündigten durchaus identisch, soweit der allgemeine Habitus und die Eigenschaften der erhaltenen Körper in Frage kommen. Dagegen weichen die von mir erhaltenen Analysenzahlen von denen des genannten Chemikers nicht unerheblich ab. Von einer Publication meiner Resultate nahm ich Abstand, da es mir nicht gelang, in auf einander folgenden Operationen jemals Producte von eindeutiger oder übereinstimmender Zusammensetzung zu erhalten.

Diese Arbeit nahm ich anfangs vorigen Jahres wieder auf, und es stellte sich dabei heraus, dass bei rigorosem Anschluss aller Spuren von Feuchtigkeit, sowohl in der benzolischen Lösung des Kautschuks, als auch in dem Salpetrigsäuregas, mit grösster Leichtigkeit in einer Operation fast völlig reines Polyprennitrosit ($C_{10}H_{16}N_2O_3$)_n erhalten wird. In seinen Eigenschaften unterscheidet sich dieses Product übrigens ganz bedeutend von dem von Harries beschriebenen Körper²⁾. Ich verzichte indessen auf näheres Eingehen auf diesen

¹⁾ Diese Berichte 34, 2991 [1901].

²⁾ Ich muss dahingestellt sein lassen, ob diese Verschiedenheit nicht zum Theil der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials zuzuschreiben ist. Meine Versuche beziehen sich stets, wenn nicht anders bemerkt, auf Parakautschuk, während Hr. Prof. Harries Kautschuk »aus Westafrika«, aber von nicht näher bezeichneter Provenienz, anwandte. Chemische Evidenz der Isomerie der Polyprene verschiedener botanischer Abstammung steht zur Zeit noch