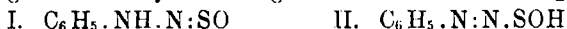


Camphen-campfersäure vollständig aufzuklären, werde ich noch eine geeignete bicyclisch-alicyclische  $\alpha$ -Oxysäure denselben Reaktionen unterwerfen. Die Untersuchung des Carbo-camphenilonons wird nach mehreren Richtungen hin fortgesetzt.

**75. C. G. Hutchison und S. Smiles: Notiz zur Konstitution des Thionyl-phenyl-hydrazins.**

(Eingegangen am 28. Januar 1914.)

Auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen, die jedoch noch der Ergänzung bedürftig erscheinen, wird dem Thionyl-Derivat des Phenyl-hydrazins gewöhnlich die in diesem Namen ausgedrückte Konstitution I eines normalen Phenylhydrazons des Schwefligsäure-anhydrids zugeschrieben. Die Berechtigung dieser

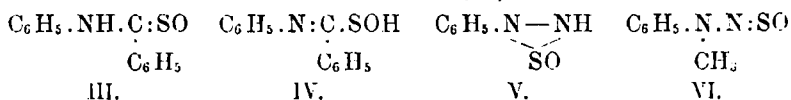


Auffassung erscheint jedoch im Hinblick auf einige Versuche zweifelhaft, die schon von Michaelis<sup>1)</sup> angestellt worden sind. Letzterer hat nämlich gezeigt, daß das Verhalten der Substanz gegenüber Alkali-hydroxyden zwar mit der Formel eines normalen Hydrazons in Einklang steht, daß aber andererseits bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas unter Abspaltung von Schwefel Benzoldiazoniumchlorid erhalten wird:



was auf eine Diazoverbindung im Sinne der desmotropen Formel II hinweist.

Der Fall liegt mithin ganz ähnlich, wie bei dem *S*-Oxyd des Thio-benzanilids<sup>2)</sup>, welches in freiem Zustande das Thionyl-Derivat III darzustellen scheint, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff aber in Schwefel und Benzanilid-imidchlorid gespalten wird und mit kon-



zentrierter Schwefelsäure Phenyl-benzthiazol liefert — zwei Reaktionen, die sich besser mit der Formel eines Sulfen-Derivats IV in Übereinstimmung bringen lassen.

Letztthin ist nun noch eine weitere Möglichkeit zur Diskussion gestellt worden, und zwar von Stollé und Krauch<sup>3)</sup>, die, um die

<sup>1)</sup> Michaelis und Rulo, A. **270**, 116 [1892].

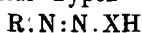
<sup>2)</sup> May und Smiles, P. Ch. S. **28**, 229 [1912].

<sup>3)</sup> B. **45**, 3309 [1912].

Analogie mit den Abkömmlingen des Hydrazin-formaldehyds zum Ausdruck zu bringen, für das Thionyl-phenyl-hydrazin die cyclische Formel V in Vorschlag bringen.

Da es unmöglich erschien, zwischen den Symbolen I, II und V auf Grund der Reaktionen der Substanz zu entscheiden, haben wir das Absorptionsspektrum der in Rede stehenden Verbindung und ihres Methylderivats untersucht. Da letzteres aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin gewonnen wird und sich durch Alkalien zu schwefeliger Säure und dem (als Benzal-Derivat charakterisierten) ursprünglichen Hydrazin wieder spalten läßt, so kann kein Zweifel darüber herrschen, daß das Thionyl-methyl-phenyl-hydrazin tatsächlich ein wirkliches Hydrazon der Formel VI ist.

Bei unseren Versuchen zeigte es sich nun, daß die Absorptionskurven frisch bereiteter Lösungen des Thionyl-phenyl-hydrazins und seines Methylderivats (vergl. nebenstehende Figur) nahezu vollständig mit einander identisch sind. Da andererseits aus den bereits vorliegenden Beobachtungen zahlreicher Autoren zu entnehmen ist, daß den beiden Struktur-Typen

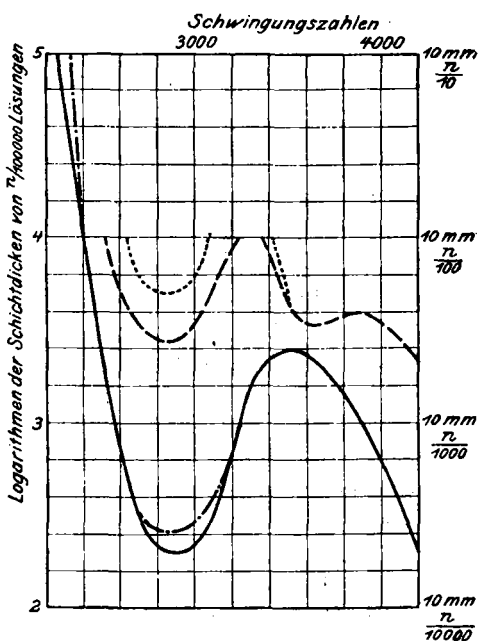


und  $R.NH.N:X$

entsprechende Stoffe ganz erheblich von einander abweichende Absorptionskurven ergeben, so läßt sich aus alledem nur der eine Schluß ziehen, daß das Thionyl-phenyl-hydrazin, wenigstens in freier

Form und in neutralen Lösungsmitteln wie etwa Alkohol, tatsächlich ein Thionylderivat darstellt.

Andererseits darf aber nicht verschwiegen werden, daß die Absorptionskurve des Thionyl-phenyl-hydrazins mit der Zeit Verände-



- Thionyl-methyl-phenyl-hydrazin.  
 - - - - - Thionyl-phenyl-hydrazin, frisch bereitete Lösung.  
 - · - · - Thionyl-phenyl-hydrazin, nach 1 Stde.  
 · · · · · » » » nach 48 Stdn.

rungen erleidet. Diese Veränderungen spiegeln sich in den beiden in das Diagramm ebenfalls eingezeichneten Kurven wider, die nach Ablauf von 1 bzw. 48 Stunden aufgenommen wurden. Die Frage, ob die sich aus diesen Kurven ergebenden Abweichungen auf Umänderungen in der Struktur oder aber auf Zersetzung der Substanz zurückgeführt werden müssen, wurde nicht näher untersucht; im Hinblick auf die neueren Versuche von Stobbe und Nowak<sup>1)</sup> über die Aldehyd-phenylhydrazone sei jedoch erwähnt, daß milde Oxydationsmittel, wie Silber- oder Quecksilberoxyd, die Substanz leicht angreifen, wobei sich Stickstoff entwickelt und Produkte entstehen, unter welchen das als Sulfon identifizierte Diphenylsulfid in überwiegender Menge vorhanden zu sein scheint.

Hrn. Dr. Crymble möchten wir auch an dieser Stelle verbindlichst dafür danken, daß er für uns die Absorptionskurven der hier besprochenen Verbindungen aufgenommen hat.

#### **76. A. Koenig und E. Elöd: Zur Frage der Stickstoff-Oxydation bei elektrischen Entladungen. II.: Über die Aktivierung von Stickstoff und Sauerstoff im Gleichstrom-Glimmbogen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Vor etwa Jahresfrist hat der eine von uns<sup>2)</sup> die Meinung geäußert, daß die Stickstoff-Oxydation in elektrischen Entladungen wohl als die Folge einer vorausgehenden Aktivierung beider Komponenten anzusehen ist, da weder aktiver Stickstoff mit Sauerstoff, noch Ozon mit gewöhnlichem Stickstoff Stickoxyd liefert. Diese Auffassung, welche derjenigen von Franz Fischer und Hene<sup>3)</sup>, nach welcher es nur auf die Aktivierung des Sauerstoffs ankommen sollte, widersprach, hat eine indirekte Bestätigung durch Versuche erfahren, über die wir vor kurzem Mitteilung gemacht haben<sup>4)</sup>. Wir konnten zeigen, daß die von Fischer und Hene zugunsten ihrer Hypothese verwendeten Ergebnisse sich durch eine partielle Durchmischung der Gase im Entladungsgefäß widerspruchslos erklären lassen, und daß unter Vermeidung jeder Durchmischung bei Atmosphärendruck weder Sauerstoff mit elektrisiertem Stickstoff noch Stickstoff mit elektrisiertem Sauerstoff zu reagieren vermag. Die jüngsten Bemerkungen Franz Fischers<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> B. 46, 2887 [1913].

<sup>2)</sup> B. 46, 132 [1913].

<sup>4)</sup> B. 46, 2998 [1913].

<sup>3)</sup> B. 45, 3652 [1912]; 46, 603 [1913].

<sup>5)</sup> B. 46, 4103 [1913].