

Die Dinitro-Derivate des *m*-Anisidins konnten bis jetzt nicht weiter nitriert werden; auch das 2.4-Dinitro-*m*-anisidin gab analog dem 2.6-Dinitro-*m*-anisidin bei nochmaliger Einwirkung von Salpetersäure, das Dinitroderivat, das in den Stellungen 4 und 6 substituiert ist.

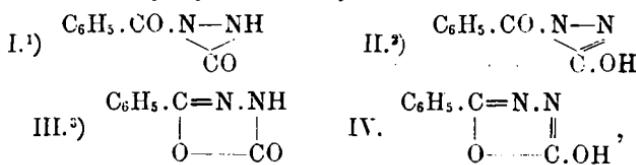
Zusammenfassend muß bemerkt werden, daß durch unsere Untersuchungen die Reihe der Mononitroderivate des *m*-Anisidins vervollständigt worden ist. Von den Dinitrokörpern fehlen noch diejenigen, welche die Nitrogruppen in den Stellungen 2.5, 4.5 und 5.6 enthalten. Um diese und ebenso um die noch vollständig unbekannten Trinitroderivate darzustellen, wird man zu indirekten Darstellungs-methoden Zuflucht nehmen müssen.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

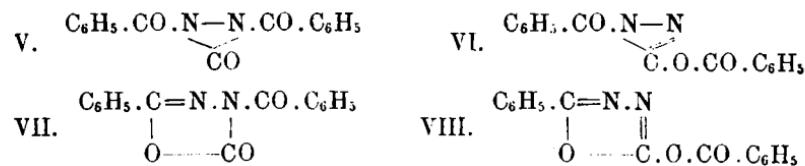
518. R. Stollé und K. O. Leverkus: Zur Konstitution des Benzoyl-hydrazicarbonyls.

(Eingegangen am 13. Dezember 1913.)

Für das Benzoyl-hydrazicarbonyl sind vier Formeln:



in Betracht zu ziehen, von denen I und II einerseits und III und IV andererseits im Verhältnis von Ketoform zu Enolform zu einander stehen. Diesen würden für Dibenzoyl-hydrazicarbonyl entsprechen:

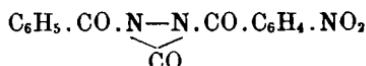


Nach Formel V sind die Diacydyl-hydrazicarbonyle symmetrisch gebaut, was bedingt, daß bei der Behandlung von Benzoyl-hydrazicarbonyl mit Nitrobenzoyl-chlorid und von Nitrobenzoyl-hydrazicar-

¹⁾ B. 45, 874 [1912]; 46, 1870 [1913]. ²⁾ B. 45, 3273 [1912].

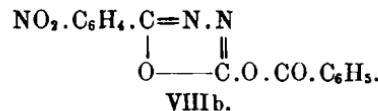
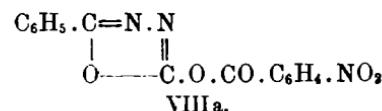
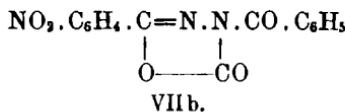
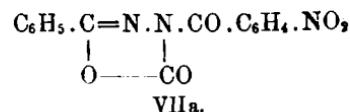
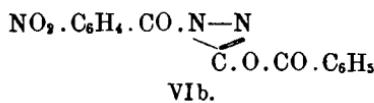
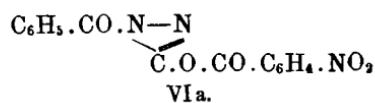
³⁾ B. 45, 3311 [1912]; 46, 1993 [1913].

bonyl mit Benzoylchlorid das gleiche Benzoyl-nitrobenzoyl-hydrazicarbonyl,



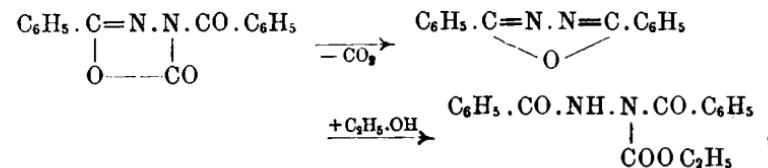
entsteht.

Die so erhaltenen Produkte sind aber verschieden, was mit dem unsymmetrischen Bau der Formeln VIa und b, VIIa und b, VIIIa und b übereinstimmen würde.



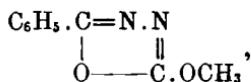
Dibenzoyl-hydrazicarbonyl liefert beim Erhitzen unter Kohlensäure-Abspaltung glatt Diphenyl-furodiazol und lagert in Gegenwart von Natriumäthylat Alkohol an unter Bildung von Dibenzhydrazido-ameisensäureester¹⁾.

Beide Reaktionen erklären sich ungezwungen unter Zugrundelegung der Formel VII,



während die Formeln VI und VIII Wanderung des Benzoylrestes vom Sauerstoff an den Stickstoff zur Voraussetzung haben würden.

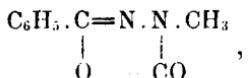
Die von P. Schestakow²⁾ bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz erhaltene Methyl-Verbindung des Benzoyl-hydrazicarbonyls dürfte eine der Formel IV entsprechende Konstitution zu kommen,



¹⁾ B. 45, 3310 [1912].

²⁾ B. 45, 3273 [1912].

da sich beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° Benzoylhydrazin, CO₂ und Methylalkohol bildet, während Formel III.



die Bildung von Benzoyl-methyl-hydrazin bedingen würde.

Die tautomeren Formeln III und IV scheinen uns dem Verhalten des Benzoyl-hydrazicarbonyls und seiner Substitutions-Produkte am besten zu entsprechen. Das sogen. Benzoyl-hydrazicarbonyl wäre also als 2-Keto-2.3-dihydro-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol, das sogen. Dibenzoyl-hydrazicarbonyl als 2-Keto-2.3-dihydro-3-benzoyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol, die von P. Schestakow dargestellte Verbindung als 2-Methoxy-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol zu bezeichnen.

Experimenteller Teil.

2-Keto-2,3-dihydro-3-*p*-nitrobenzoyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Formel VIIa).

3 g 2-Keto-2,3-dihydro-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Benzoylhydrazo-carbonyl) wurden mit 3.7 g *p*-Nitro-benzoylchlorid und trocknem Pyridin im Bombenrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Der nach dem Eindampfen im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt und der ungelöst bleibende Anteil aus heißem Alkohol umkristallisiert. Krystallblättchen vom Schmp. 195°.

0.2248 g Sbst.: 27 ccm N (18° , 749 mm).

$C_{15}H_9O_5N_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.61.

Nicht in Wasser, wenig in Äther, schwer in Alkohol, auch in der Hitze löslich. Löst sich leicht in heißem Alkohol auf Zusatz von etwas Natronlauge mit gelber Farbe, wohl unter Bildung von Benzoyl-nitrobenzoyl-hydrazin-Natrium, welches auch bei Zusatz von Wasser in Lösung bleibt.

2-Keto-2,3-dihydro-3-benzoyl-5-p-nitrophenyl-1,3,4-oxadiazol (Formel VIIb).

3 g 2-Keto-2,3-dihydro-5-*p*-nitrophenyl-1,3,4-oxdiazol (Nitro-benzoyl-hydrazicarbonyl), nach der Vorschrift von O. Diels und Harukichi Okada⁴⁾ dargestellt, wurden mit 6 g Benzoylchlorid in Pyridinlösung im Bombenrohr auf 100° mehrere Stunden erhitzt und entsprechend weiter verarbeitet. Aus heißem Alkohol glänzende Nadelchen und Blättchen vom Schmp. 196°. (Schmelzpunkt des Ge-

¹⁾ B. 46, 1872 [1913].

misches mit 2-Keto-2.3-dihydro-3-*p*-nitrobenzoyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol liegt einige 30° tiefer.)

0.1607 g Sbst.: 20 ccm N (19.5°, 742 mm).

$C_{15}H_9O_3N_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.86.

Löst sich nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol, geht, aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällt, auf Zusatz von etwas Natronlauge beim Erwärmen rasch mit gelber Farbe in Lösung.

Die beiden vorstehend beschriebenen, isomeren Oxdiazol-Abkömmlinge liefern, wie zu erwarten, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge unter Abspaltung von Kohlendioxyd auf Zusatz von Säure das gleiche Benzoyl-nitrobenzoyl-hydrazin vom Schmp. 236°, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit dem aus *p*-Nitrobenzoyl-hydrazin und Benzoylchlorid nach Schotten-Bau mann dargestellten Präparat übereinstimmte. Weißes Pulver aus Alkohol.

0.188 g Sbst.: 24.2 ccm N (19°, 761.5 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.75.

Nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich in heißem Alkohol löslich; löst sich, aus Alkohol in feiner Verteilung mit Wasser ausgefällt, sowohl in Alkalien als auch in Alkalicarbonaten mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt.

Für sich erhitzt, gehen die beiden Oxdiazole in das gleiche Phenyl-nitrophenyl-furodiazol über unter quantitativer Abspaltung von Kohlensäure.

1.0325 g 2-Keto-2.3-dihydro-3-*p*-nitrobenzoyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol geben, auf 300° erhitzt, 0.1474 g CO_2 .

$C_{15}H_9O_5N_3 = C_{14}H_9O_3N_3 + CO_2$. Ber CO_2 14.14. Gef. CO_2 14.17.

1.0734 g 2-Keto-2.3-dihydro-3-benzoyl-5-*p*-nitrophenyl-1.3.4-oxdiazol geben, auf 300—320° erhitzt, 0.1573 g CO_2 .

Ber. CO_2 14.14. Gef. CO_2 14.65.

Im letzteren Falle wurde neben Phenyl-nitrophenyl-furodiazol vom Schmp. 209° geringe Mengen eines höher schmelzenden Produktes herausgearbeitet.

Die aus den beiden Oxdiazolen gewonnenen Phenyl-nitrophenyl-furodiazole erwiesen sich auch mit dem durch Einwirkung von Thiophenylchlorid auf Benzoyl-nitrobenzoyl-hydrazin erhaltenen Produkt identisch.

3 g des sekundären Hydrazins wurden mit überschüssigem Thiophenylchlorid im Bombenrohr einen Tag lang auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde nach dem Abdunsten des unveränderten Chlorids aus Alkohol umkristallisiert. Glänzende Blättchen vom Schmp. 209°.

0.1419 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.96.

Phenyl-nitrophenyl-furodiazol ist wenig in Äther und kaltem, besser in heißem Alkohol, nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 11. Dezember 1913.

519. Riko Majima und Ikuya Nakamura:
Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.

(IV. Mitteilung¹⁾: Einige Derivate des Hydro-urushiols.)

(Eingegangen am 12. Dezember 1913.)

Vor einem Jahre hat der eine von uns über das Hydrourushiol²⁾ berichtet, welches das Reduktionsprodukt von Urushiol, dem Hauptbestandteil des Japanlacks, bildet. Da es der erste krystallinische Abkömmling des Urushiols ist, scheint uns seine weitere Erforschung sehr wichtig und auch reizvoll, und deshalb haben wir uns sofort damit beschäftigt.

Im Gegensatz zu Urushiol selbst gibt das hydrierte Produkt verschiedene leicht krystallisierbare und gut charakterisierte Derivate. Die Bildung des Bleisalzes und der Dibenzoyl- und Bis-m-dinitro-benzoyl-Derivate und die leichte Substituierbarkeit durch ein oder zwei Atome Brom scheint uns das Vorhandensein einer o-Dihydroxyl-Gruppe in dem Molekül des Hydrourushiols zu bestätigen.

Da das Hydrourushiol von Salpetersäure zu heftig angegriffen wird, so ersetzen wir es durch seinen Dimethyläther, um die Wirkung dieses Reagens zu erforschen. Hydrourushiol-dimethyläther verwandelt sich dadurch in Eisessig-Lösung sehr leicht in das Mononitroderivat, das sich dann mit rauchender Salpetersäure leicht in die Dinitroverbindung überführen lässt. Die beiden Substanzen krystallisieren in schönen Nadeln und erweisen sich als die geeigneten Körper zur Identifizierung von Hydrourushiol-dimethyläther. Mit Zinkstaub und Eisessig lässt sich das Mononitroderivat leicht zum Aminoderivat reduzieren.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetyl-hydrourushiol erfolgt viel langsamer, als auf Hydrourushiol-dimethyläther; um die Nitrierung auszuführen, muß man das erstere mit einem Gemisch von

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 40, 4390 [1907]; 42, 1418, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912].

²⁾ B. 45, 2728 [1912].