

selbe hindert auch die Ausfällung von gleichzeitig vorhandenem Harnstoff vollständig in der neutralen und der alkalischen Lösung; lässt man die alkalische Lösung von Sarkosin, Harnstoff und Quecksilbernitrat einige Tage stehen, so scheidet sich schwarzes reduziertes Quecksilberoxydul ab. Die Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Ammoniak wird durch Gegenwart von Sarkosin nicht verhindert.

### 161. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Eine der Umwandlung des Azobenzols in Hydrazobenzol entsprechende Reduktion der Diazokörper ist bis jetzt nicht gelungen; die in dieser Beziehung publicirten Versuche beschränken sich meines Wissens auf die Reduktion des Diazobenzolimids und analoger Körper, bei welchen als Endprodukte der Reaction Anilin und Ammoniak erhalten wurden.

Da aber gerade jene einfachen Reduktionskörper als erste, aromatische Substitutionsprodukte der Gruppe  $\text{NH}_2 \dots \text{NH}_2$ , von welchen bisher nur die Hydrazokörper bekannt waren, für die Theorie der Stickstoffverbindungen ein besonderes Interesse bieten, so habe ich die Versuche in dieser Richtung wieder aufgenommen und bin dabei zu einer Klasse von gut charakterisirten Basen gekommen, deren Salze sich von denen der Diazokörper durch einen Mehrgehalt von 4H unterscheiden und für die ich den Namen „Hydrazinverbindungen“ in Vorschlag bringe. Als Ausgangspunkt für die Gewinnung dieser Substanzen dienen die Verbindungen der Diazokörper mit schwefligsauren Alkalien.

Ueber diese Reaction liegen zwei verschiedene Angaben vor von R. Schmitt und L. Glutz<sup>1)</sup> und von Strecker und Pet. Roemer<sup>2)</sup>.

Erstere erhielten bei Einwirkung von saurem, schwefligsauren Kali auf die Diazophenole gelb gefärbte Salze von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{N}_2\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ .

Strecker und Roemer hingegen gelangten beim Diazobenzol durch dieselbe Reaction zu dem farblosen Salz



welches sich also von der ersten Klasse durch einen Mehrgehalt von 2H unterscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Ber. II, S. 51.

<sup>2)</sup> Diese Ber. IV, S. 784 u. Z. f. Ch. 1871, S. 483.

Bei einer Wiederholung der Versuche mit Diazobenzol zeigte sich, dass je nach den Bedingungen das eine oder andere der beiden Salze erhalten wird.

Trägt man Diazobenzolnitrat in eine kalt gehaltene Lösung von saurem oder besser neutralem schwefligsauren Kali ein, so erstarrt die sich rothgelb färbende Flüssigkeit bald zu einer Masse von Krystallen, welche die Zusammensetzung  $C_6H_5N_2SO_3K$  haben; nimmt man dagegen einen Ueberschuss von saurem, schwefligsauren Kali und erhitzt zuletzt einige Zeit auf dem Wasserbade, so geht die rothe Farbe der Lösung in schwachgelb über; beim Erkalten erhält man wenig gefärbte Krystalle des Salzes  $C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O$ .

Deutlicher wird das Verhältniss der beiden Verbindungen zu einander durch folgende Reactionen.

Das erste, gelbe Salz gehört zur Klasse der Diazokörper; beim Erhitzen verpufft es; in siedender wässriger Lösung zersetzt es sich, wenn auch langsam, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen; mit Benzoylchlorid giebt es neben viel harzartigen Produkten Benzoylphenoläther  $C_6H_5O.CO.C_6H_5$  (Sp. gef.  $65^\circ$ ); mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zeigt es in eclatanter Weise die Liebermann'sche Reaction, was ausser salpetrigsauren Salzen und Nitrosokörpern nur den Diazoverbindungen eigen ist; endlich geht es durch Einwirkung reducirender Agentien, am besten durch Zinkstaub und Essigsäure, in siedender, wässriger Lösung, in das zweite, weisse Salz über.

Letzteres ist also offenbar ein weiteres Reductionsprodukt und demgemäss ist sein Verhalten; beim Erhitzen verglimmt es, zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, reducirt Silber- und Kupfersalze und lässt sich durch gemässigte Oxydation z. B. Kochen mit  $K_2CrO_4$  in verdünnter, alkalischer Lösung wieder in das gelbe Salz umwandeln.

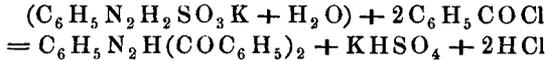
Besonders interessant ist sein Verhalten gegen Benzoylchlorid, wodurch es in glatter Weise in den Körper  $C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2$ , ein Benzoylderivat der Verbindung  $C_6H_5N_2H_3$ , des „Phenylhydrazins“, übergeführt wird.

Zur Darstellung dieser Substanz erhitzt man 50 Th. des bei  $100^\circ$  getrockneten Streckerschen Salzes, 70 Th. Benzoylchlorid und 80—90 Th. Chloroform als Verdünnungsmittel im Wasserbade am Rückflusskühler 1—2 Tage, bis keine HCl mehr entweicht. Nach Wegdampfen des Chloroforms entfernt man überschüssiges Benzoylchlorid und anorganische Salze durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Sodalösung, wobei die Anfangs flüssige Masse krystallinisch wird.

Das so erhaltene, grauweisse Produkt wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen, kleinen Prismen erhalten.

	Gefunden.			Berechnet f. $C_{20}H_{16}N_2O_2$ .
	I.	II.	III.	
C	75.8	75.9	75.85	75.95
H	5	4.84	5.2	5.06
N	—	9.18	9.07	8.8.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

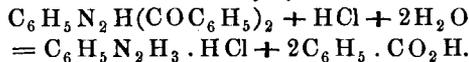


und es ist die Substanz demnach ein Dibenzoylphenylhydrazin. Der Körper ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Alkalien. Kochende Lösungen von Kali oder Natron nehmen ihn langsam, aber in bedeutender Menge auf; durch Säuren wird er unverändert abgeschieden. Diese Löslichkeit macht die Annahme wahrscheinlich, dass das am Stickstoff restirende Wasserstoffatom, durch den Eintritt der Benzoylgruppen die Eigenschaft erlangt, sich gegen Metall auszutauschen; indess ist es bisher nicht gelungen, Salze darzustellen.

In alkoholischer Lösung reducirt die Substanz ammoniakalische, alkoholische Silbernitratlösung. Schmelzpunkt  $187-88^{\circ}$  (uncorr.); bei weit höherer Temperatur tritt Zersetzung ein unter Gasentwicklung; die Destillationsprodukte bestehen z. Th. aus Benzoësäure, Bittermandelöl und Benzanilid, im Rückstand sind harzartige, verkohlende Substanzen.

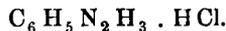
Ueber die Stellung der Benzoylgruppen haben die bisherigen Versuche noch kein entscheidendes Resultat ergeben.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure (sp. G. 1, 19) im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^{\circ}$  wird die Verbindung glatt gespalten in Benzoësäure und salzsaures Phenylhydrazin.



Zur Isolirung des letzteren wurde der schwach roth gefärbte Röhreninhalt stark mit Wasser verdünnt, von der Benzoësäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, mit Kali übersättigt und die freie Base mit Aether extrahirt; aus der ätherischen Lösung fällt beim Einleiten von HCl das Hydrochlorat krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen erhalten.

Bei  $100^{\circ}$  getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung



	Gefunden.		Berechnet.
C	49.77		49.8
H	6.3		6.2
N	18.6		19.3
Cl	25.5	25.4	24.7.

In Wasser und heissem Alkohol ist das Salz leicht löslich, schwer in kalter, concentrirter Salzsäure; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es in weissen Blättchen.

Die freie Base erhält man durch Zersetzung des Salzes mit Kali und Extraction mit Aether; beim Verdunsten desselben bleibt sie als Oel zurück, welches nach längerer Zeit zu einer blättrigen, farblosen Krystallmasse erstarrt.

Charakteristisch ist ihr Verhalten zu reducirbaren Metallsalzen; Silberlösung wird sofort durch ihre wässrige Lösung geschwärzt; Fehling'sche Lösung wird von den geringsten Spuren derselben rasch reducirt unter starker Gasentwicklung; als Zersetzungsprodukte treten Kohlenwasserstoffe auf, die noch nicht untersucht sind.

Durch Chlorkalk wird sie leicht zersetzt, ohne die Farbenercheinungen der Anilinreaction.

In saurer Lösung wird sie durch reducirende Agentien nicht verändert.

Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff wirken schon in der Kälte unter bedeutender Wärmeentwicklung ein, wobei die Masse bald krystallinisch erstarrt; die betreffenden Produkte sind in Untersuchung.

Aus Diazotoluol erhält man durch Einwirkung von neutralem, schwefligsauren Kali zunächst ein gelbes Salz, das durch Zinkstaub und Essigsäure leicht reducirt und in das der Strecker'schen Verbindung entsprechende, in weissen Blättchen krystallisirende Kalisalz umgewandelt wird.

Letzteres giebt mit Benzoylchlorid unter denselben Bedingungen wie in der Phenylreihe, das Dibenzoyltolylhydrazin<sup>1)</sup>. (Gef. C 76.47, H 5.45, N 8.6; Ber. C 76.4, H 5.45, N 8.5,) Schmelzpunkt 188° (uncorr.)

Durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht daraus das salzsaure Tolylhydrazin, welches ein der Phenylverbindung ganz analoges Verhalten zeigt.

Die freie Base krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Blättchen.

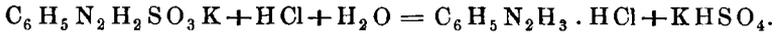
Nachdem es in dieser Weise gelungen, die Existenz der Hydrazinverbindungen nachzuweisen, lag der Versuch nahe, mit Umgehung der Benzoylderivate direct von den weissen Kalisalzen, die man obiger Nomenclatur gemäss als „hydrazinsulfonsaure“ Salze bezeichnen kann, zu den einfachen Verbindungen überzugehen.

In der That gelingt dies in der leichtesten Weise ebenfalls durch Zersetzung mit Salzsäure.

Setzt man zu der heissen, wässrigen Lösung der betreffenden Salze etwa das halbe Volumen gewöhnlicher Salzsäure, so wird der

1) Tolyl =  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ .

Schwefel als Schwefelsäure abgeschieden und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse durch Ausscheidung der in Salzsäure schwer löslichen salzsauren Hydrazinsalze; durch Abdampfen auf dem Wasserbade, Auflösen in Wasser, Extrahiren mit Aether, erhält man die freien Basen in quantitativer Weise. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

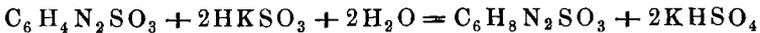


Diese einfache Bildungsweise der freien Hydrazinbasen ermöglicht es, sich dieselben in beliebiger Menge zu verschaffen; sie ist aber noch von besonderem Interesse insofern, als sie vollständige Aufklärung giebt über eine schon von Strecker und Roemer<sup>1)</sup> aus der Diazobenzolsulfosäure<sup>2)</sup> durch saures, schwefligsaures Kali dargestellten, eigenthümlichen, bisher isolirt dastehenden Verbindung, deren Entstehungsweise und Beziehungen zu den übrigen Hydrazinverbindungen von denselben jedoch zum Theil offenbar nicht erkannt wurden.

Dieselben behandelten die Diazobenzolsulfosäure ebenso wie das Diazobenzol mit saurem, schwefligsauren Kali, wobei die Reaction zunächst ganz in derselben Weise verläuft.

Da das so entstandene Kalisalz seiner Löslichkeit halber sich nicht isoliren liess, so wurde die Lösung mit Salzsäure zur Gewinnung der freien Säure eingedampft und nun aus dem Rückstande eine Verbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_3$  erhalten.

In der Meinung, das Kalisalz dieser Säure entstehe direct bei der Einwirkung des schwefligsauren Kalis auf die Diazobenzolsäure, stellten sie für diese Reaction die Gleichung



auf, wonach also letztere Säure einfach durch Aufnahme von 4H aus der Diazoverbindung entsteht.

Nach obigen Thatsachen kann es jedoch kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Reaction nicht in so einfacher Weise, sondern vielmehr in zwei oder sogar drei Phasen verläuft.

Durch Einwirkung des schwefligsauren Kalis entsteht wahrscheinlich zunächst, wie dies wenigstens die Farbenerscheinungen anzeigen,

das gelbe Kalisalz einer Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \nearrow \text{SO}_3\text{H} \\ \searrow \text{N}_2\text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ , welches dem gelben

Salz aus Diazobenzol entsprechen würde; dieses geht durch weitere Reduction dann in die dem hydrazinsulfonsauren Kali entsprechende

<sup>1)</sup> Diese Ber. IV, S. 785; Z. f. Ch. 1871, S. 483 u. Roemer's Inaugural-Dissertation. Tübingen 1872.

<sup>2)</sup> Schmitt. Ann. Chem. Ph. Bd. 44, S. 144.

Verbindung über; beide liessen sich wegen ihrer Löslichkeit nicht isoliren.

Beim Erhitzen mit Salzsäure endlich tritt die oben erwähnte Zersetzung der hydrazinsulfonsauren Salze ein; die am Stickstoff sitzende Sulfogruppe wird abgespalten und es resultirt die Verbindung

$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow SO_3H \\ \searrow N_2H_3 \end{matrix}$ , wie ihre Formel schon von Strecker und Roemer

aufgestellt wurde; dieselbe ist offenbar nichts Anderes, als eine Sulfosäure des Hydrazins. in der jedoch die basischen Eigenschaften des letzteren durch den Eintritt der Sulfogruppe aufgehoben sind.

Ueber die Constitution der Hydrazinverbindungen, welche in so engem Zusammenhang mit der augenblicklich wieder in Discussion getretenen Constitution der Diazokörper steht und ebenso wie diese verschiedene Hypothesen zulässt, will ich mich einstweilen nicht weiter aussprechen, da die darauf bezüglichen Versuche noch nicht beendet sind. Mit dem weiteren Studium dieses Capitels bin ich beschäftigt.

### 162. E. Nölting: Zur Kenntniss der Brombenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten über die Sulfosäuren des Benzols gearbeitet wird, erlaube ich mir aus einer noch unvollendeten Untersuchung schon jetzt Einiges zu veröffentlichen. Wie bereits mitgetheilt<sup>1)</sup> bildet sich durch Einwirkung mässig rauchender Schwefelsäure auf Monobrombenzol bei der Temperatur des Wasserbades nur eine einheitliche Sulfosäure. Unter veränderten Bedingungen erhielt ich dasselbe Resultat; nie konnte ich eine nur einigermassen fassbare Menge einer Isomeren auffinden.

#### Einwirkung von $SO_3$ auf $C_6H_5Br$ .

Zunächst untersuchte ich die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Brombenzol. Neben Bibromsulfobenzid, welches bei  $168^0$  schmilzt und mit dem von Armstrong<sup>2)</sup> aus  $SO_2$   $OHCl$  und  $C_6H_5Br$  erhaltenen identisch ist, bilden sich reichliche Mengen von Brombenzolsulfosäure. Die Masse erwärmte sich beim Einleiten des Anhydrids, trotz Kühlung, ziemlich stark und wurde bald fest. Sie wurde in Wasser gegossen, vom ausgeschiedenen Bibromsulfobenzid abfiltrirt und in bekannter Weise auf das Bleisalz verarbeitet. Die erste und letzte Krystallisation dieses letzteren wurden in das Natronsalz und dieses in das Chlorid übergeführt. Der Schmelzpunkt dieses letzteren

<sup>1)</sup> Diese Ber. VII, S. 310.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie. Neue Folge VII, S. 321 (1871).