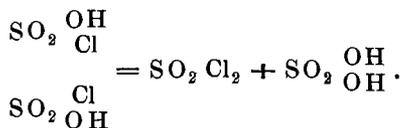


Der Zersetzungsprocess scheint demnach nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Ich bin augenblicklich noch mit dem Studium des Verhaltens des auf diese so einfache Weise darzustellenden Sulfurylchlorids zu andern chemischen Verbindungen beschäftigt und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen, zunächst über die Einwirkung dieses Körpers auf Amide, vorlegen zu können.

Phys. chem. Labor. des Hrn. Prof. Wiedemann.

Leipzig, den 1. Juli 1875.

303. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in der ersten Mittheilung¹⁾ erwähnte Bildungsweise der aromatischen Hydrazinbasen durch Zersetzung ihrer sulfonsauren Salze mit Salzsäure führte zu einer Darstellungsmethode, welche durch Anwendung von salpetrigsaurem Kali das lästige Arbeiten mit salpetriger Säure umgeht, die Isolirung der sulfonsauren Salze überflüssig macht und so die Gewinnung der Hydrazinverbindungen in beliebiger Menge auf bequeme und wenig kostspielige Weise ermöglicht.

Zu einem durch Eis abgekühlten Gemisch von 20 Th. Anilin, 80 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) werden 25 Th. käufliches KNO₂ langsam zugegeben und diese Flüssigkeit in eine abgekühlte Lösung von überschüssigem käuflichen Na₂SO₃ allmählich eingetragen, wobei ein grosser Theil des sich hierbei bildenden diazobenzolsulfonsauren Natrons in gelben, krystallinischen Flocken ausfällt.

Ist bei diesen Operationen für Abkühlung gesorgt, so kann man Mengen von 20—30 Gr. Anilin ohne besondere Vorsicht auf einmal verarbeiten.

Mehrere solcher Portionen werden jetzt vereinigt, mit HCl beinahe neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt; die heiss abfiltrirte, farblose Lösung wird

¹⁾ Diese Berichte VIII, 593.

unter Zugabe von HCl bis zur Hälfte ihres Volumens eingeengt, mit etwa $\frac{1}{2}$ Volumen conc. HCl versetzt und weiter eingedampft. Sobald eine Probe beim Erkalten nicht mehr die festen Krystallkrusten des hydrazinsulfonsauren Natrons, sondern weiche, fettig anzufühlende Blättchen des salzsauren Phenylhydrazins abscheidet, welche nach Zusatz von Alkalien einen Fehling'sche Lösung reducirenden, ätherischen Auszug liefern, lässt man die Flüssigkeit erkalten; die ausgeschiedene Krystallmasse wird colirt, abgepresst und die Mutterlauge weiter verdampft. Die vereinigten Krystallisationen werden in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des letzteren bleibt ein öliges Rückstand, der mit kohlen-saurem Kali getrocknet, bei der Destillation zum grössten Theil von 230—236° übergeht. Geringe Mengen von Ammoniak, die von der Zersetzung nicht flüchtiger Nebenprodukte herzurühren scheinen, entfernt man leicht durch mehrstündiges Stehen im Vacuum über Schwefel-säure; eine zweite Rectification liefert jetzt ein von 231—235° übergehendes Destillat von fast reinem Phenylhydrazin.

Aus 900 Gr. Anilin wurden ohne besondere Sorgfalt 600 Gr. dieses Productes gewonnen.

Zur Analyse diente eine besondere von 233—234° siedende Fraction.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6 H_5 \cdot N_2 H_3$.
C	66.67	66.67
H	7.65	7.41
N	25.9	25.93.

Das Phenylhydrazin ist bei Sommertemperatur ein schwach gelbes, öliges Liquidum von eigenthümlichem, schwach aromatischem Geruch; in einer Kältemischung erstarrt es rasch, ebenso beim längeren Stehen in kühlen Räumen; es bildet langfaserige, farblose, glasglänzende Krystalle. Schmelzpt. 23—23° 5 (uncorrigirt). In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, unlöslich in concentrirten Alkalien; mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. mischt es sich in jedem Verhältniss. Vom Licht wird es nicht verändert, bei Luftzutritt färbt es sich durch oberflächliche Oxydation dunkelroth.

Seine Salze zeichnen sich durch Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

1) $C_6 H_5 \cdot N_2 H_3 \cdot HCl$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden Blättchen; in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich.

2) $C_6 H_5 \cdot N_2 H_3 \cdot C_6 H_2 (NO_2)_3 \cdot OH$ fällt beim Zusammenbringen einer ätherischen Hydrazin- mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung in gelben Nadeln aus; in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich (N gef. 20.95, ber. 20.6).

3) $(C_6 H_5 \cdot N_2 H_3)_2 H_2 SO_4$ krystallisirt aus heissem, verdünntem

tem Weingeist in farblosen, seideglänzenden Blättchen (S gef. 10.33, ber. 10.2). Seine wässrige Lösung reducirt Silbersalze sofort.

Gegen Reductionsmittel ist das Phenylhydrazin in saurer Lösung sehr beständig; von oxydirenden Agentien hingegen wird es meist unter heftiger Gasentwicklung vollständig zerstört; bei Anwendung von HNO_3 entstehen hierbei verschiedene Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols und Phenols.

Von concentrirten Alkalien wird es in der Wärme unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt.

In seinem übrigen chemischen Verhalten, soweit dasselbe bis jetzt gegen Säurechloride, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und salpetrige Säure constatirt werden konnte, manifestirt sich das Phenylhydrazin einerseits als Indigokörper, andererseits als Aminbase, woraus sich in Uebereinstimmung mit den analytischen Daten die rationelle Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, deren weitere Diskussion ich unten versuchen werde, mit ziemlicher Gewissheit ergibt.

Verhalten des Phenylhydrazins zu Säurechloriden.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf phenylhydrazinsulfonsaures Kali wurde, wie bereits mitgetheilt¹⁾, ein Dibenzoylphenylhydrazin erhalten; dasselbe entsteht weit leichter aus der freien Base. Benzolsulfochlorid wirkt ebenfalls in energischer Weise auf die Base ein, wobei eine dem Benzolsulfamid analog zusammengesetzte Verbindung entsteht. Zur Darstellung derselben bringt man zu einer ätherischen Lösung von 2 Molekülen Phenylhydrazin allmählig 1 Molekül $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$; die sich ausscheidende Krystallmasse wird mit Aether gewaschen, dann zur Entfernung des salzsauren Salzes mehrmals mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse, verfilzte Nadeln von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (gef. C 57.84, H 4.97, N 11.8; ber. C 58.06, H 4.84, N 11.3).

Acetylchlorid, Phtalylchlorid, Essigsäureanhydrid wirken ebenfalls heftig auf die Hydrazinbasen ein.

Phenylhydrazin und CS_2 .

Ein Gemisch von gleichen Molekülen CS_2 und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ erstarrt rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Masse; da jedoch in Folge der Temperaturerhöhung schon theilweise Zersetzung des Produktes eintritt, so empfiehlt es sich, Aether oder überschüssigen Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel zuzusetzen; bei Anwendung von 3 Th. CS_2 auf 1 Th. Base verläuft die Reaction glatt; die sich abscheidende Krystallmasse kann nicht

¹⁾ Diese Berichte VIII, 590.

ohne Zersetzung umkrystallisirt werden; sie wurde deshalb zur Reinigung nur mit Aether sorgfältig gewaschen und im Vacuum einige Stunden getrocknet.

Die Analyse führte zu der Formel $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2CS_2$. (Gef. C 53.27, H 5.4, N 19; ber. C 53.43, H 5.5, N 19.18.)

Die Substanz zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Abgabe von H_2S ; rasch erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen auf $90 - 100^\circ$, wobei ein aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirender Körper entsteht.

In alkoholischem Kali löst sie sich beim Erwärmen leicht, ohne Farbenerscheinung; Zusatz von Wasser verändert diese Lösung nicht; durch Säuren werden weisse Blättchen ausgefällt.

Bildungsweise und charakteristische Reactionen dieser Hydrazinverbindung sind im Wesentlichen denen des sulfocarbaminsauren Ammoniaks vollständig analog und machen die Annahme einer analogen Constitution für ersteres sehr wahrscheinlich.

Phenylhydrazin und CO_2 .

Trockene CO_2 verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer weissen, krystallinischen Substanz; leichter und vollständiger vollzieht sich diese Umwandlung beim Einleiten von Kohlensäure in eine kalte Emulsion von 1 Th. Phenylhydrazin und 10 Th. Wasser; durch rasches Abfiltriren des Niederschlages, starkes Pressen zwischen Fliesspapier und Waschen mit Aether erhält man eine rein weisse, krystallinische Masse, die nach raschem Trocknen im Vacuum bei der Analyse die der Formel $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2CO_2$ entsprechenden Zahlen gab. (Gef. C 59.83, H 6.2, N 21.73; ber. C 60, H 6.15, N 21.54.)

Der Körper ist in kaltem Wasser und Aether schwer löslich, leicht in Alkohol, konnte aber aus dieser Lösung nicht mehr isolirt werden; von Säuren und warmem Wasser wird er leicht zersetzt; an der Luft zieht er unter Zersetzung begierig Wasser an und zerfliesst zu einer rothbraun gefärbten, öligen Masse; mit CO_2 verflüchtigt er sich leicht, reducirt Fehling'sche Lösung augenblicklich und besitzt einen ziemlich intensiven, dem Phenylhydrazin ähnlichen Geruch.

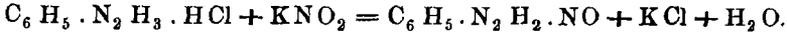
In Betreff der Constitution dieser Verbindung kann die vollständige Analogie mit dem carbaminsauren Ammoniak in Bildungsweise und Eigenschaften auch wohl hier als genügender Anhaltspunkt gelten.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenylhydrazin.

Gasförmige, salpetrige Säure zersetzt die Hydrazinverbindungen selbst in verdünnter ätherischer Lösung und bei starker Abkühlung rasch unter Bildung von harzartigen, dunkel gefärbten Produkten; weit einfacher und glatter verläuft die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Phenylhydrazin; bringt man zu einer abgekühlten

Lösung von 1 Th. des Salzes in 10 Th. Wasser überschüssiges KNO_2 , so wird die Flüssigkeit bald trübe und scheidet nach kurzer Zeit hellgelbe, krystallinische Flocken ab; dieselben werden rasch abfiltrirt, ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst, in warmem Aether gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Die so erhaltenen, schwach gelben Blättchen haben im Vacuum getrocknet die Formel $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \text{H}_2 \cdot \text{NO}$. (Gef. C 52.63, H 5.5, N 30.33; ber. C 52.55, H 5.1, N 30.65).

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Durch seine Reactionen ist der Körper als ein Nitrosoderivat des Phenylhydrazins charakterisirt; das Vorhandensein der Nitrosogruppe wurde durch Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe beim Zusammenbringen mit conc. Schwefelsäure und Phenolen nachgewiesen. Beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Entwicklung rother Dämpfe ein; oxydirende Agentien wirken ebenso; mit Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung behandelt, liefert die Substanz beträchtliche Mengen von Anilin. An der Luft auf Fliesspapier lässt sie sich längere Zeit ohne wesentliche Veränderung aufbewahren, während sie in verschlossenen Gefässen eigenthümlicher Weise bald in eine dunkelbraune, heftig riechende Flüssigkeit verwandelt wird. Bemerkenswerth ist die physiologische Wirkung ihrer Dämpfe, welche der des Amylnitrits ähnlich ist, dieselbe an Intensivität aber weit übertrifft.

Von besonderem Interesse ist die Zersetzung des Phenylnitrosohydrazins in wässriger Lösung, wobei durch einfache Wasserabspaltung das von Griess¹⁾ aus dem Diazobenzolperbromid dargestellte Diazobenzolimid entsteht:



Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und veranlasst stets das Auftreten von Diazobenzolimid schon bei der Darstellung der Nitrosoverbindung; rascher vollzieht sich dieselbe in der Wärme; in letzterem Falle ist es jedoch nothwendig, die Flüssigkeit stark alkalisch zu machen, weil bei Anwendung von reinem Wasser aus noch unbekanntem Ursachen secundäre Zersetzungen eintreten, welche die Bildung von Anilin und anderen harzigen Produkten zur Folge haben.

Am zweckmässigsten erhitzt man das Phenylnitrosohydrazin mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Kalilauge langsam zum Kochen; es schmilzt zunächst und löst sich bei höherer Temperatur grösstentheils auf; diese Lösung trübt sich bald wieder durch Ausscheidung eines intensiv riechenden Oeles. Zur Reinigung wurde dasselbe mit Wasserdämpfen destillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals im Vacuum destillirt.

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVII, 65.

