

— Der Aufsatz des Hrn. Wüllner ist eigentlich nur historischen Inhalts und entspringt zu meinem Leidwesen einem Missverständniss. Ich habe die Thatsache, dass Salzlösungen vermittelst Wasserdampfs über 100° erwärmt werden können, durchaus nicht als neue Entdeckung hinstellen wollen, sondern es kam mir nur auf die gefundenen Zahlenwerthe an; und soviel ich in Erfahrung gebracht habe, sind bislang noch keine vergleichenden Bestimmungen in Bezug auf die durch directes Erhitzen und die durch eingeleitete Wasserdämpfe hervorgebrachte Temperatur der nämlichen Lösung veröffentlicht.

Osnabrück. den 10. Juli 1877.

347. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(VI. Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die in einer früheren Mittheilung für das Phenylhydrazin aufgestellte Formel $C_6H_5 \text{---} NH \text{---} NH_2$ war aus der Analogie mit den secundären Hydrazinen der fetten und aromatischen Reihe als sehr wahrscheinlich hergeleitet, entbehrte jedoch bisher der exacten experimentellen Begründung.

Neuere Versuche über die genetischen Beziehungen des Phenylhydrazins zu dem Aethylphenylhydrazin gestatten die endgültige Entscheidung dieser für die Constitution der zahlreichen Abkömmlinge dieser Basen und insbesondere auch der nahe verwandten Diazokörper fundamentalen Frage. Wie ich früher angegeben¹⁾, entsteht durch Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin neben einem complicirten Gemenge von flüchtigen Basen eine in Wasser leicht lösliche, durch Kali nicht zersetzbare Ammoniumverbindung von der Formel $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5Br$. Dieselbe Substanz bildet sich nun auch durch directe Anlagerung von C_2H_5Br an das aus Aethylanilin dargestellte Aethylphenylhydrazin; erhitzt man ein Gemenge gleicher Moleküle dieser Basis und Bromäthyl am Rückflusskühler, so erstarrt die Flüssigkeit allmählig zu einer in Wasser leicht löslichen Krystallmasse; auf Zusatz von concentrirter Natronlauge scheidet die wässrige Lösung neben einer geringen Menge öligler Basen die Ammoniumverbindung in feinen, weissen Nadeln ab; die Analyse, eine genaue Vergleichung mit dem aus Phenylhydrazin dargestellten Präparat und die von Hrn. Arzruni in Strassburg ausgeführte krystallo-

¹⁾ Diese Berichte IX, 885.

graphische Untersuchung ergaben die vollständige Identität beider Produkte.

Da nun das Aethylphenylhydrazin, welches aus Aethylanilin durch Einführung der NH_2 -Gruppe an Stelle des letzten Ammoniakwasser-

stoffs entsteht, unzweifelhaft die Formel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \cdots \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ hat, so

muss in der Ammoniumverbindung derselbe Atomkörper in Verbindung mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ angenommen werden und es folgt daraus weiter für das Phenylhydrazin, wenn man von der willkürlichen Annahme molekularer Umlagerungen absieht, die analoge Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{NH} \cdots \text{NH}_2$; bei Einwirkung von Bromäthyl wird zunächst das letzte H-Atom der Imidgruppe durch Aethyl ersetzt und das so entstandene Aethylphenylhydrazin geht durch weitere Anlagerung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in das obige Ammoniumbromid über.

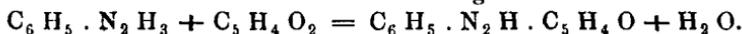
Auf die Bedeutung dieser Schlüsse für die noch immer in Discussion befindliche Constitutionsfrage der Diazokörper werde ich später zurückkommen und gebe hier zunächst die aus der fortgesetzten Untersuchung des Phenylhydrazins hervorgegangenen Resultate.

Einwirkung von Furfurol.

Das Phenylhydrazin verbindet sich mit fast allen Aldehyden unter Wasserabspaltung zu indifferenten, gut krystallisirenden Körpern und zwar im Gegensatz zu den gewöhnlichen Aminbasen meist in der Weise, dass auf 1 Mol. Aldehyd nur 1 Mol. Basis in Reaction tritt.

Die betreffenden Verbindungen mit Acet- und Benzaldehyd sind bereits beschrieben; Furfurol reagirt in derselben Weise; es entsteht dabei ein in schwach gelb gefärbten Blättchen krystallisirender Körper von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. (Gef. C 70.78, H 5.83, N 14.96; ber. C 70.97, H 5.38, N 15.95.)

Derselbe bildet sich nach der Gleichung:



Während das Furfurol mit Ammoniak, Anilin und voraussichtlich allen anderen Aminbasen complicirtere Verbindungen liefert, liegt hier der einfachste Fall der Aldehydcondensation vor; es scheint deshalb die weitere Untersuchung dieses Produktes besonders geeignet, neue Gesichtspunkte für die Aufklärung der Constitution des Furfuramids, Furfurins u. s. w. zu gewinnen; ich werde indessen diesen Gegenstand einstweilen nicht weiter verfolgen, da Hr. R. Schiff die Bearbeitung dieser Körpergruppe bereits angekündigt hat.

Die Substanz schmilzt bei 96° , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroin und wird durch Kochen mit Säuren in Furfurol und Hydrazinbase gespalten.

Phenylhydrazin und Cyangas.

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾ über das Cyananilin war die Bildung eines ähnlichen Produktes aus Phenylhydrazin zu erwarten; in der That verbindet sich letzteres ausserordentlich leicht mit Cyangas, das Produkt zeigt indessen in Zusammensetzung und Reactionen manche Verschiedenheiten von dem Cyananilin. Am glattesten erfolgt die Bildung desselben, wenn man in eine kalt gehaltene Emulsion von 1 Th. Phenylhydrazin und 10 Th. Wasser einen mässigen Strom von Cyangas einleitet; die Basis verwandelt sich bald in eine gelbrothe, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in schönen, gelbgefärbten Blättchen erhalten wird. Die vollständige Reinigung der Substanz bietet einige Schwierigkeit, da die gelbe Farbe, obschon derselben nicht eigenthümlich, den Krystallen hartnäckig anhaftet; mit nicht unbeträchtlichem Verluste gelang es mir erst durch wiederholtes Auflösen in reinem Aether und vorsichtiges Füllen mit Ligroin, ein nahezu farbloses Präparat zu gewinnen; die Analyse desselben ergab die der Formel $C_6H_5 \cdot N_2H_3(CN)_2$ entsprechenden Werthe (gef. C 59.94, H 5.4, N 34.97; ber. C 60.00, H 5.00, N 35.00).

Der Körper entsteht also durch directe Vereinigung von 1 Mol. Dicyan mit 1 Mol. der Base und kann als Dicyanphenylhydrazin bezeichnet werden.

Beim Erhitzen auf 160° fängt er an, sich zu bräunen und schmilzt sich langsam zersetzend zu einer dunkelgefärbten, öligen Flüssigkeit zusammen; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser; aus einem Gemisch von Aether und Ligroin wurde es beim langsamen Verdunsten in grossen glänzenden Krystallen mit stark gebogenen Flächen erhalten, welche nach der optischen Untersuchung des Hrn. Arzruni dem monosymmetrischen System angehören.

Salze der Verbindung mit Mineralsäuren habe ich bisher nicht erhalten; dass sie basische Eigenschaften besitzt, wird aber wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass sie sich in warmer, verdünnter Salzsäure leicht löst und erst beim Neutralisiren mit Alkalien unverändert wieder abgeschieden wird. Die kalte wässrige Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung eine blaugrüne Färbung und einen schmutzig grünen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in gelbes Kupferoxydul verwandelt.

Beim längeren Kochen mit rauchender Salzsäure wird sie theilweise, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° vollständig zersetzt, wobei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 129.

ein aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, mit dessen Untersuchung ich beschäftigt bin.

Einwirkung von Schwefel auf Phenylhydrazin.

Anilin liefert beim starken Erhitzen mit Schwefel nach den Angaben von Merz und Weith¹⁾ neben zahlreichen, complicirten, harzigen Produkten Thioanilin. Wesentlich verschieden in Betreff der Endprodukte und weit energischer verläuft dieselbe Reaction beim Phenylhydrazin.

Erhitzt man die Base mit Schwefelblumen, so erfolgt bereits bei 80° eine lebhafte Einwirkung; es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Ammoniak; durch allmählig bis 130° gesteigerte Hitze wird die Reaction mit der vollständigen Zerstörung des Hydrazins in Kurzem zu Ende geführt; als flüchtige Produkte derselben habe ich Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Benzol und Stickstoff nachgewiesen; im Rückstand waren reichliche Mengen von Anilin (aus 20 Gr. Phenylhydrazin wurden 6 Gr. reines Anilin gewonnen) und kleinere Quantitäten von Thiophenol, Benzolsulfid und Benzolbisulfid.

Die Einwirkung des Schwefels beschränkt sich demnach bei den Hydrazinen im Wesentlichen auf die stickstoffhaltige Gruppe, wobei jedoch zwei ganz verschiedene Vorgänge zu unterscheiden sind.

Die Bildung des Anilins einerseits erfolgt offenbar durch Sprengung der Stickstoffkette, vielleicht nach dem Schema:

$$2 \text{C}_6 \text{H}_5 \text{--- NH--- NH}_2 + \text{S} = 2 \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2 \text{S} + \text{N}_2,$$

während die Entstehung des Benzols und der verschiedenen Schwefelverbindungen vielmehr an die gewöhnlichen Reactionen der Diazokörper oxydierend erinnert; die Stickstoffgruppe wird unter dem oxydierenden Einflusse des Schwefels entweder vollständig als freier Stickstoff, oder theilweise als Ammoniak eliminirt und es erfolgt dafür der Eintritt von Wasserstoff oder schwefelhaltiger Gruppen in den Benzolkern.

Phenylhydrazin und Diazobenzol.

Bringt man salpetersaures oder schwefelsaures Diazobenzol mit salzsaurem oder auch freiem Phenylhydrazin in kalter, wässriger Lösung zusammen, so trübt sich diese sofort durch Ausscheidung von Diazobenzolimid und die saure Lösung enthält eine entsprechende Menge Anilin; ich habe diese Beobachtung schon vor zwei Jahren gemacht, bisher aber nicht veröffentlicht, weil ich immer noch hoffte, durch eine passende Variation der Bedingungen eine dem Diazoamidobenzol entsprechende Hydrazinverbindung zu erhalten: letzteres ist mir nicht gelungen und ich zweifle an der Existenzfähigkeit dieser Körper; inzwischen hat Hr. P. Griess²⁾ dieselbe Reaction bei der

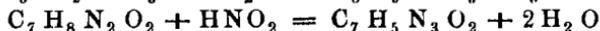
¹⁾ Diese Berichte IV, 384.

²⁾ Diese Berichte IX, 1659.

von ihm dargestellten Hydrodiazobenzoësäure (oder Hydrazinbenzoësäure) ausgeführt und dabei weiter noch die interessante Thatsache festgestellt, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf diese Base neben Diazobenzoësäureimid und Anilin auch Diazobenzolimid und Amidobenzoësäure entsteht; er führt die Entstehung aller dieser Substanzen auf die Bildung eines Zwischenprodukts $C_{13}H_{12}N_4O_2$ zurück, welches nichts anderes sein würde, als die dem Diazoamidobenzol analoge Verbindung der Hydrodiazobenzoësäure.

Ich will die Möglichkeit eines derartigen Verlaufs der Reaction nicht in Abrede stellen, möchte jedoch einer anderen Interpretation den Vorzug geben, weil sie den Eintritt der Reaction auch in saurer Lösung besser erklärt und die Bildung der ganz verschiedenen Produkte auf zwei verschiedene Vorgänge zurückführt.

Die Einwirkung der Diazobenzolsalze auf die Hydrazinbase hat einmal die grösste Aehnlichkeit mit der von mir früher beschriebenen Darstellung des Diazobenzolimids aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure; man braucht also nur die nicht so unwahrscheinliche Annahme zu machen, dass das Diazobenzol unter diesen Bedingungen durch Wasseraufnahme in seine Generatoren, Anilin und HNO_2 zerfällt, welch' letztere auch in saurer Lösung das Phenylhydrazin in Diazobenzolimid verwandelt, um für die Entstehung des Diazobenzoësäureimids aus der Hydrazinbenzoësäure die Gleichungen:

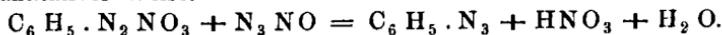


zu erhalten.

Für die gleichzeitige Bildung von Diazobenzolimid und Amidobenzoësäure ist dagegen eine Sprengung der Hydrazingruppe anzunehmen; diese kann ebenfalls durch Wasseraufnahme erfolgen, wobei das Phenylhydrazin z. B. Anilin und Hydroxylamin liefern würde.



Letzteres müsste dann mit Diazobenzol das Imid bilden; dass dem in der That so ist, beweist folgender Versuch. Beim Vermischen kalter wässeriger Lösungen von schwefelsaurem Diazobenzol und salzsaurem Hydroxylamin tritt keine Reaction ein; trägt man aber dieses Gemisch, welches einen Ueberschuss des Hydroxylaminsalzes enthalten muss, in eine verdünnte, kalte Lösung von Na_2CO_3 ein, so erfolgt sofort die Ausscheidung von Diazobenzolimid und zwar in nahezu quantitativer Weise.

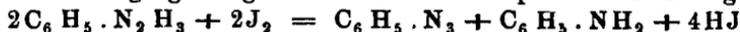


Phenylhydrazin und Jod.

Beim Schütteln einer wässerigen, kalten Emulsion von Phenylhydrazin mit Jod, wird dieses leicht und ohne Gasentwicklung gelöst und es scheidet sich Diazobenzolimid aus; der grösste Theil der Hy-

drazinbase geht hierbei als jodwasserstoffsäures Salz in Lösung; durch abwechselnden, vorsichtigen Zusatz von Kalilauge und Jod kann man jedoch die ganze Menge derselben in Reaction ziehen; als Endprodukte erhielt ich Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger, harziger Substanzen.

Der Vorgang erfolgt offenbar nach der empirischen Gleichung



und zeigt, besonders was die Produkte betrifft, grosse Aehnlichkeit mit der vorher beschriebenen Reaction; es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich aus der Hydrazinbase durch den oxydirenden Einfluss des Jods vorübergehend eine Diazoverbindung bildet, welche weiter in der bekannten Weise auf ein zweites Molekül des Phenylhydrazins reagirt.

Umwandlung der Hydrazine in Diazokörper.

Die Rückverwandlung dieser Basen in Diazokörper, welche durch die Entdeckung der primären Hydrazine der Fettreihe ein besonderes Interesse erhielt, scheiterte längere Zeit an der Schwierigkeit, aus denselben die hydrazinsulfonsauren Salze wieder zu gewinnen; nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich schliesslich durch die Mittheilung von E. Baumann¹⁾ über die Synthese von Aether-Schwefelsäuren aufmerksam gemacht, in dem pyroschwefelsauren Kali das geeignete Mittel zur Ausführung dieser Reaction. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. fein gepulvertem $K_2S_2O_7$ und 2 Mol. Phenylhydrazin auf 80° , so erstarrt die breiige Masse vollständig und enthält neben schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Phenylhydrazin das phenylhydrazinsulfonsaure Kali.

Um letzteres zu isoliren, löst man die Schmelze in heissem Wasser und entfernt den grössten Theil der Schwefelsäure durch Bariumcarbonat; ans der heiss filtrirten Lösung fällt auf Zusatz von conc. Kalilauge die Hauptmenge des sulfonsauren Salzes krystallinisch aus; einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um dasselbe rein zu erhalten. Analyse, Krystallform und alle Reactionen stimmten mit dem aus Diazobenzol erhaltenen Produkte überein.

Dieses Salz lässt sich nun, wie ich früher bereits kurz angegeben,²⁾ durch Oxydation mit der grössten Leichtigkeit in das gelbe diazofulfonsaure Kali überführen.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von HgO oder $K_2Cr_2O_7$, so ist die Umwandlung eine vollständige und das gelbgefärbte Filtrat liefert beim Erkalten oder noch besser

¹⁾ Diese Berichte IX, 1715.

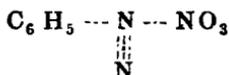
²⁾ Diese Berichte VIII, 590. In Folge eines Versehens wurde dort chromsaures Kali in alkalischer, statt in saurer Lösung als Oxydationsmittel angegeben.

auf Zusatz von conc. Kalilauge eine reichliche Krystallisation des Diazosulfonsauren Kalis; dieses Salz gehört aber unzweifelhaft noch zur Klasse der Diazokörper, wenn es sich auch von den meisten derselben durch Beständigkeit und in Folge dessen geringerer Reactionsfähigkeit unterscheidet.

Der glatte Verlauf dieser beiden Reactionen macht es sehr wahrscheinlich, dass ihre Verwerthung in der Fettreihe zur Gewinnung der so lange vergeblich gesuchten Diazokörper aus dem Aethylhydrazin und seinen Homologen auf nicht zu grosse Schwierigkeiten stossen wird und ich habe zu diesem Zwecke die ausführliche Untersuchung dieser Basen bereits begonnen.

Ferner werden dadurch die Beziehungen der Hydrazine zu den Diazokörpern in einer Weise vervollständigt, dass es hier am Platze erscheint, die Consequenzen hervorzuheben, welche sich daraus für die Structur-Formel der letzteren ergeben.

Neben der älteren Kekulé'schen Anschauung über die Constitution dieser Verbindungen hat sich bisher die von Strecker bei Entdeckung der hydrazinsulfonsauren Salze für das Diazobenzolnitrat aufgestellte Formel



allgemeiner behauptet; dieselbe wurde von verschiedenen Chemikern, Erlenmeyer und Blomstrand u. A., zu besonderer Berücksichtigung empfohlen und findet sich in mehreren neuen Lehrbüchern als gleichberechtigt angeführt. Es lässt sich nun allerdings nicht leugnen, dass diese Formel, seitdem man gewohnt ist, mit fünfwerthigem Stickstoff zu rechnen und die Salze der Aminbasen als Derivate desselben zu betrachten, für die Entstehung des Diazobenzols aus Anilinsalzen schematisch eine einfachere Erklärung giebt; dagegen stand sie von je her mit dem allerdings nur in vereinzelten Fällen beobachteten Uebergang von Diazokörpern in Azoverbindungen, in welchen allgemein die Gruppe $\text{---N}=\text{N---}$ angenommen wird, mehr oder weniger in Widerspruch. In neuerer Zeit ist aber gerade diese Reaction durch die Entdeckung der gemischten Azokörper¹⁾ und durch die von Hrn. Griess²⁾ vor Kurzem beschriebene glatte Bildung von Azoverbindung aus Diazobenzol und tertiären, aromatischen Basen sehr verallgemeinert und damit die Wahrscheinlichkeit der Kekulé'schen Formel erhöht worden.

Sollte man jedoch diesen einzelnen Grund, zumal da die Umwandlung des Diazobenzols in Azobenzol in einfacher Weise bisher nicht gelungen, für die Bevorzugung jener Anschauung nicht genügend

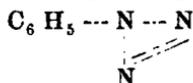
¹⁾ V. Meyer u. G. Ambühl. Diese Berichte VIII, 761.

²⁾ Diese Berichte X, 525.

halten, so müssen diese Bedenken schwinden Angesichts der Resultate, welche die Untersuchung der aromatischen Hydrazine ergeben hat.

Für das Phenylhydrazin habe ich die Formel $C_6H_5 \cdot NH \dots NH_2$ aus einer Reihe von Thatsachen entwickelt, die keiner weiteren Erörterung bedürfen. Ein Körper von dieser Constitution ist nun durch vier glatte Uebergänge mit dem Diazobenzol verknüpft.

- 1) Die Ueberführung des Diazobenzols durch das diazo- und hydrazinsulfonsaure Kali in Phenylhydrazin.
- 2) Die Umwandlung dieser Base in das hydrazin- und diazo-sulfonsaure Kali.
- 3) Die Bildung des Hydrazins durch Reduction von Diazamidobenzol.
- 4) Die Ueberführung von Diazobenzol einerseits und Phenylhydrazin andererseits in Diazobenzolimid



Für alle diese Reactionen würde die Strecker'sche Formel molekulare Umlagerungen und zwar die Umwandlung von fünfwerthigem Stickstoff in dreiwerthigen durch Wasserstoff-Zufuhr und von drei- in fünfwerthigem durch Wasserstoffentziehung verlangen, eine Annahme welche jeder Wahrscheinlichkeit entbehrt.

348. C. Reischauer: Mittheilungen.

(Aus dem Nachlasse; eingesandt von Hrn. Griessmayer am 4. Juli.)

I. Ueber Mycodermabildung.

A. Einfluss des Mycodermas auf die Acidität.

Am 26. August 1874 wurden je 5 Proben Spaten- und Zacherl-Bier — immer 100 Cc. — in flachen Gefässen exponirt und alle 2 Tage die Acidität bestimmt:

Zeit.	Spateu.	Zacherl.
26. Aug.	2.0	1.7 Cc. Normalnatronlauge
28. -	2.5	2.0 -
30. -	5.0	3.0 -
1. Sept.	2.5	1.0 -
3. Sept.	0	0 ¹⁾ -

Also wird bei zunehmender Mycodermabildung zwar bis zu einem Grade (ca. 100 pCt.) mehr Säure gebildet; von hier aber nimmt die Acidität ab und schliesslich wird alle Säure vom Mycoderma verzehrt, bezw. verbrannt.

¹⁾ Diese Probe wurde sammt der Mycodermadecke destillirt und lieferte 50 Cc. Destillat vom spec. Gew. 0.99952; es war daher fast aller Alkohol verschwunden