

starker Salzsäureentwicklung destillirt den Angaben von Hemilian entsprechend, ein fast farbloses, in der Vorlage erstarrendes Oel und in der Retorte bleibt eine beträchtliche Menge nicht flüchtiger, verkohlender Substanzen.

Das Destillat ist kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von Triphenylmethan und einem Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$. Die Trennung beider Körper gelingt am Besten durch Auskochen der gepulverten Masse mit kleinen Mengen Alkohols, wobei das Triphenylmethan leicht und vollständig in Lösung geht; durch schliessliches mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus viel Alkohol wird die Verbindung $C_{19}H_{14}$ in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$ erhalten. (Gef. C 94.05; H 5.96; Ber. C 94.2; H 5.8.) Das von Hemilian beschriebene, bei 138° schmelzende Produkt ist wahrscheinlich ein Gemenge derselben mit Triphenylmethan, dessen Entfernung durch Umkrystallisiren aus Eisessig schwer gelingt.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff zeigt den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des kürzlich von Hemilian aus Fluorenalkohol dargestellten Diphenylenphenylmethans und ist höchst wahrscheinlich mit demselben identisch.

Beide Körper liefern bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure und nachfolgender Amidirung mit Zinkstaub und Eisessig kein Leucanilin. Obschon diese negativen Resultate wenig geeignet sind, neue Gesichtspunkte für die Discussion der Rosaniliuformel zu gewinnen, so sehen wir uns doch zu dieser Mittheilung veranlasst, da damit die wesentlichste Stütze für unsere Phenylenformel gefallen ist und zugleich die Constitution des Pararosanilins, obschon die Structur seiner Leucoverbindung mit hinreichender Schärfe erkannt ist, wieder als eine offene Frage betrachtet werden muss.

152. Wilh. Ehrhardt und Emil Fischer: Ueber die Aethylderivate des Phenylhydrazins.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. März.)

Das Phenylhydrazin liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl, wie der Eine von uns bereits mitgetheilt,¹⁾ neben einem Ammoniumkörper $C_6H_5 \cdot N_2H_2(C_2H_5)_2 Br$ ein complicirtes Gemenge von flüchtigen Basen, deren Isolirung lange vergebens versucht wurde. Wir haben jetzt eine Trennungsmethode für einige dieser Produkte gefunden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der verschieden

¹⁾ Diese Berichte XI, 202.

²⁾ Ebenfallselbst IX, 885.

substituirten Hydrazine gegen Oxydationsmittel, speciell gegen Quecksilberoxyd beruht. Die primären Basen werden durch dieses Agens unter Stickstoffentwicklung vollständig zersetzt. Die unsymmetrischen secundären liefern die indifferente Tetrazonverbindungen,¹⁾ während die symmetrischen secundären Basen in Azokörper umgewandelt werden und die tertiären unverändert bleiben.

Zur Isolirung der verschiedenen Produkte diente beim Phenylhydrazin folgendes Verfahren.

Das durch gelindes Erwärmen von gleichen Molekülen Basis und Bromäthyl erhaltene krystallisirte Gemenge von bromwasserstoffsauren Salzen wird in Wasser gelöst, mit Alkalien zersetzt und die abgetrennten Basen mit Aether extrahirt. Der beim Verdampfen des letzteren bleibende Rückstand wird zur Entfernung des unveränderten Phenylhydrazins mit conc. Salzsäure versetzt. Das Filtrat enthält die ganze Menge der äthylirten Basen, welche nach Zusatz von Alkalien wieder mit Aether extrahirt und in dieser Lösung direct mit einem Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxyd behandelt werden. Da der grösste Theil des Phenylhydrazins vorher entfernt ist, so verläuft die Oxydation ruhig und fast ohne Gasentwicklung. Nachdem die von den Quecksilberverbindungen abfiltrirte, dunkelbraune Lösung zur Entfernung aller basischen Produkte mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt ist, wobei neben einer geringen Menge von Anilin und Monoäthylanilin hauptsächlich eine noch nicht näher untersuchte tertiäre Hydrazinbase extrahirt wird, bleibt beim Verdampfen des Aethers ein dunkelgefärbter, öliges Rückstand, der nach einiger Zeit theilweise krystallinisch erstarrt.

Der feste Körper, welcher durch Abgiessen der Mutterlauge und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein weiss erhalten wird, hat die Formel $C_{16}H_{20}N_4$ (Gef. C 71.63; H 7.81; N 20.6; Ber. C 71.64; H 7.46; N 20.9) und ist die dem ausführlicher beschriebenen Dimethyldiphenyltetrazon entsprechende Aethylverbindung. Das nicht krystallisirende, ölige Produkt wurde zur weiteren Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein hellgelbes, intensiv nach Cyanphenyl riechendes Oel übergeht, welches zum grössten Theil aus dem seit längerer Zeit vergeblich gesuchten Azophenyläthyl $C_6H_5N=N.C_2H_5$, einfachsten Repräsentanten der von den HH. V. Meyer und G. Ambühl²⁾ entdeckten gemischten Azverbindungen besteht.

Wir haben zwar die Substanz bei der uns zur Verfügung stehenden, hauptsächlich durch die schlechte Ausbeute bedingten geringen Menge nicht vollständig von den durch Zersetzung des Tetrazons bei

¹⁾ E. Fischer, Liebig's Annal. 190, 166.

²⁾ Diese Berichte VIII, 751.

der Destillation gleichzeitig entstehenden Kohlenwasserstoffen und isonitrilartigen Verbindungen trennen können, da dieselbe nicht krystallisirt und durch fractionirte Destillation schwer zu reinigen ist; indessen lässt ihr Verhalten keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Constitutionsformel.

Die Verbindung ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig; gegen verdünnte Säuren verhält sie sich indifferent; von conc. Salzsäure wird sie in der Kälte leicht und ohne Veränderung gelöst, beim Erhitzen dagegen vollständig zersetzt. Mit Jod verbindet sie sich ausserordentlich leicht; versetzt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer ausreichenden Menge des Azokörpers, so wird dieselbe sofort entfärbt und es scheidet sich eine Verbindung beider Substanzen als schweres, dunkles, nicht krystallisirendes Oel ab.

Von Fehling'scher Lösung wird dieselbe auch in der Siedehitze nicht verändert, dagegen durch Reductionsmittel, Zinkstaub und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung glatt in eine Hydrazinbase, unzweifelhaft von der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdots NH \cdot C_2H_5$, verwandelt; letztere destillirt unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme, bildet sehr leicht lösliche Salze und wird durch Quecksilberoxyd glatt in den Azokörper zurückverwandelt.

153. W. Koenigs: Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 28. März.)

Bei Fortsetzung meiner Untersuchung über das Verhalten von Sulfinsäuren gegen Diazoverbindungen¹⁾, glaubte ich die Isolirung von schwieriger rein darzustellenden Diazoverbindungen, wie z. B. von Diazophenolen, umgehen zu können durch Zusatz der Sulfinsäuren zu der wässrigen Lösung der betreffenden Amidosalze und nachherige Behandlung des Gemisches mit salpetriger Säure. Ich beobachtete indessen, dass die salpetrige Säure auch auf Sulfinsäuren einwirkt und zwar schon in der Kälte. Beim Durchsehen der einschlägigen Literatur fand ich eine Notiz von Otto und von Gruber²⁾, derzufolge aus der Toluolsulfinsäure durch Einwirkung von N_2O_3 in wässriger oder alkoholischer Lösung bei gelindem Erwärmen ein schön krystallisirter Körper entsteht von der Formel $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$. Denselben Körper hatten die genannten Forscher zuerst, wenn auch in geringerer Menge, durch Behandlung der Sulfinsäure mit rauchender Salpetersäure erhalten; sie nennen ihn Diazotrisulfotoluolhydrür ohne

¹⁾ Diese Ber. X, 1531.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 145, S. 19.