

374. Adolf Lehne: Ueber Paraditolyhydrazin.

[Auszug aus der Inauguraldissertation; chemisches Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man erhält diese Verbindung durch Reduktion des Ditolylnitrosamins in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und Essigsäure.

Folgendes Verfahren, welches im Wesentlichen demjenigen entspricht, welches von E. Fischer zur Darstellung des Diphenylhydrazins angegeben wird, liefert gute Ausbeute. Eine alkoholische Lösung des Nitrosamins wird mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und unter gutem Abkühlen so lange in kleinen Mengen Eisessig hinzugefügt, bis dieser keine Temperaturerhöhung mehr hervorruft. Man trennt sodann vom Zinkstaub und essigsäurem Zink, welches sich zum Theil ausscheidet, durch Coliren, destillirt etwa dreiviertel des Alkohols ab und fällt aus dem Rückstande das Hydrazin mit Wasser.

Man erhält es auf diese Weise als hellgelbe, oder bräunliche Masse, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Es scheidet sich in farblosen, blättrigen Krystallen ab, welche, längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 171—172° schmelzen.

Das Ditolyhydrazin löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und ist nahezu unlöslich in Ligroin. Ich benutzte diesen Umstand, um durch Auskochen mit wenig Ligroin geringe Mengen von Ditolyamin zu entfernen, welche sich bei der Reduktion des Nitrosamins bilden.

Berechnet für $(C_7H_7)_2N_2H_2$		Gefunden
C	79.24 pCt.	79.03 pCt.
H	7.55 -	7.70 -
N	13.21 -	13.04 -

In trockenem Zustande kann das Hydrazin längere Zeit ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden; seine Lösungen dagegen färben sich bald dunkler; die Chloroformlösung nimmt eine tiefblaue Färbung an.

Das Hydrazin ist eine schwache, einsäurige Base; es wird von verdünnten Mineralsäuren erst beim Kochen gelöst.

Das Hydrochlorat $C_7H_7)_2N_2H_2 \cdot HCl$ erhält man in feinen farblosen Nadeln, wenn man trockne Chlorwasserstoffsäure in eine ätherische Lösung des Hydrazins einleitet.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.3 pCt.	14.0 pCt.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und zeigt dieselbe eigenthümliche Dissociationserscheinung beim Erkalten einer heissen

Lösung wie das salzsaure Diphenylhydrazin¹⁾. Die Lösung trübt sich durch Abscheidung von freier Base, beim Erhitzen bildet sich das Hydrochlorat zurück und die Flüssigkeit wird wieder klar.

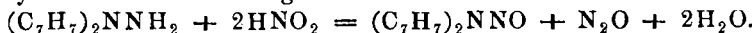
Monobenzoylditolyldiazin, $(C_7H_7)_2N_2H \cdot C_6H_5CO$.

Eine Lösung von 5 g der reinen, trocknen Base in Benzol wird mit 4 g Benzoylchlorid versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Dies ist bei den angeführten Mengenverhältnissen nach etwa 4 Stunden der Fall. Man schüttelt die Reaktionsmasse öfters mit verdünnter Natronlauge aus, destillirt einen Theil des Benzols ab und lässt in einer Kältemischung krystallisiren. Man erhält die Benzoylverbindung auf diese Weise in farblosen, feinen Nadeln, welche bei 186.5° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	8.9 pCt.	8.8 pCt.

Die Lösungen des Benzoylditolyldiazins zersetzen sich an der Luft; die Benzollösung färbt sich dunkelgrün.

Salpetrige Säure spaltet Ditolyldiazin in Nitrosamin und Stickoxydul nach der Gleichung:



E. Fischer hat diese Zersetzung der secundären Hydrazine an Diphenylhydrazin und Methylphenylhydrazin nachgewiesen.

Brom wirkt heftig auf Ditolyldiazin ein. Wenn man zu einer alkoholischen Lösung derselben vorsichtig Brom im Ueberschuss zuffügt, so scheidet sich das oben erwähnte Tetrabromderivat des Ditolylamins in feinen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 162° gefunden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	62.3 pCt.	62.1 pCt.

Rauchende Salpetersäure zerlegt Ditolyldiazin in analoger Weise; man erhält Hexanitroditolyldiazin; dieses war durch das Verhalten des Nitroproduktes gegen Eisessig, durch Krystallform und Schmelzpunkt leicht zu constatiren.

Durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd wird das Ditolyldiazin in Ditolyldiazin übergeführt; Tetrazonbildung wurde nicht beobachtet.

Was die Constitution des Ditolyldiazins anbelangt, so lassen die Bildungsweise aus dem Nitrosamin und alle Eigenschaften keinen Zweifel darüber, dass ihm eine dem Diphenylhydrazin vollständig analoge, unsymmetrische Constitution zukommt.

1) E. Fischer, l. c. 113.