

## 513. A. Michaelis: Ueber Natrium-Phenylhydrazin.

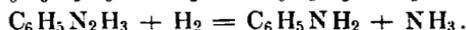
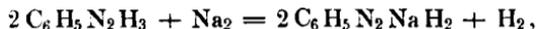
[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Phenylhydrazin machte ich die Beobachtung, dass sich Natrium in dem erwärmten Hydrazin mit Leichtigkeit auflöst, unter Entwicklung grosser Mengen von Ammoniakgas. Die nähere Untersuchung ergab, dass von 3 Molekülen Phenylhydrazin nahezu 2 Moleküle Natrium gelöst werden, indem sich eine feste Verbindung bildet, die als Natrium-Phenylhydrazin  $C_6H_5N_2NaH_2$  anzusprechen ist, neben 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Ammoniak, entsprechend der Gleichung:



Die Einwirkung geht offenbar so vor sich, dass der durch das Natrium aus dem Phenylhydrazin verdrängte Wasserstoff 1 Molekül Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reducirt:



Bei einem Versuch wurden von 20 g Phenylhydrazin 2.8 g Natrium gelöst und bei der nachfolgenden Destillation aus dem Oelbad 5.5 g Anilin erhalten, wobei das Natrium-Phenylhydrazin hinterbleibt, während sich nach den angegebenen Gleichungen 2.84 g Natrium und 5.74 g Anilin berechnen.

Zur Darstellung des Natriumphenylhydrazins wendet man zweckmässig einen Ueberschuss von Phenylhydrazin an, da die letzten Antheile des Natriums sich sonst nur nach sehr langem Erwärmen lösen. Man verfährt am besten in folgender Weise: 70 g Phenylhydrazin werden in eine mit dem Halse nach aufwärts gerichtete tubulirte Retorte gebracht, durch welche ein langsamer Strom trocknen Wasserdampf geleitet wird und allmählich 8 g Natrium (etwa  $\frac{1}{3}$ ) eingetragen. Nachdem zwei bis drei kleine Stücke Natrium durch den Tubulus eingeworfen sind, erwärmt man das Phenylhydrazin bis zur eintretenden Reaction (in der Kälte erfolgt dieselbe nicht) und fügt dann das übrige Natrium nach und nach in kleinen Stückchen hinzu. Die Reactionswärme ist anfangs zur Lösung genügend, später muss man jedoch um die letzten auf der Flüssigkeit schwimmenden Natriumpartikelchen völlig in Lösung zu bringen, nochmals einige Zeit erwärmen. Die Flüssigkeit in der Retorte ist zuerst breiförmig, wird aber allmählich dünnflüssiger, weil das Natrium-Phenylhydrazin leichter in Anilin löslich ist als in Phenylhydrazin. Nachdem völlige Lösung eingetreten, richtet man den Retortenhals nach abwärts und destillirt aus dem Oelbad im luftverdünntem Raum das gebildete Anilin und

überschüssige Phenylhydrazin ab. Es ist dabei nöthig, die Temperatur des Oelbades nicht über 200 bis 210° steigen zu lassen, da das gebildete Natrium-Phenylhydrazin bei höherer Temperatur Neigung zeigt unter Entwicklung von Ammoniak und Stickgas in Mononatrium-Anilin überzugehn.

Das in der Retorte zurückbleibende Natrium-Phenylhydrazin bildet eine harte rothgelbe, durchsichtige Masse, die zerrieben ein intensiv gelb gefärbtes Pulver liefert. Es lässt sich nur aus der Retorte entfernen, indem man dieselbe zerschlägt, wobei man jedoch sehr vorsichtig verfahren muss, da einzelne, namentlich pulverförmige Theile der Natriumverbindung sich sehr leicht entzünden, so dass das ganze Product verloren gehen kann. Ich kann noch nicht sicher angeben, ob diese Eigenschaft dem fein vertheilten Natrium-Phenylhydrazin eigenthümlich ist, oder ob sie durch geringe Mengen von Natriumamid oder Natriumwasserstoff bewirkt wird. Für die meisten Verwendungen des Products ist es am zweckmässigsten zu der erkalteten Masse in die Retorte etwas trocknen Aether zu bringen und nach dem Zerschlagen der Retorte die anhängenden Stücke unter gleichfalls trockenem Aether zu zerreiben.

Das Natrium-Phenylhydrazin zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an, indem es zuerst weiss wird und dann zerfliesst. Mit Wasser bildet es sogleich Natronhydrat und Phenylhydrazin. Eine Natriumbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ein Stückchen der frisch dargestellten Verbindung möglichst rasch in ein Glasstöpselgläschen gebracht, gewogen und die Verbindung dann in einem gleichfalls gewogenen Platintiegel gebracht wurde, wobei das Zurückwägen des Gläschens die Menge der angewandten Substanz ergab. In dem Tiegel wurde die Verbindung mit Wasser übergossen, ein Stück kohlen-saures Ammonium hinzugefügt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand anfangs gelinde, dann stark erhitzt, wobei Natriumcarbonat hinterbleibt.

0.5191 g Substanz ergaben so 0.2037 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsprechend 0.0884 g Natrium oder 17.02 pCt., während die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NaH}_2$  17.69 pCt. Natrium verlangt. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass eine Mononatriumverbindung vorliegt; eine völlige Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen ist nicht wohl möglich, da der Verbindung, auf die angegebene Weise dargestellt, stets etwas Anilin oder Phenylhydrazin anhängt und dieselbe beim Einfüllen und Abwägen sehr leicht etwas Wasser anzieht. Dass sicher ein Derivat des Phenylhydrazins vorliegt, liess sich durch Regenerirung des letzteren nachweisen. Ein Theil der Natriumverbindung wurde mit Wasser zersetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Es ging zwischen 230 und 233° über und zeigte alle Eigenschaften des Phenylhydrazins, so redu-

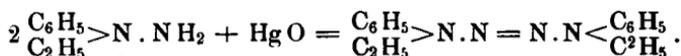
cirte es Fehling's Lösung schon in der Kälte energisch und bildete mit Bittermandelöl in Eisessig erwärmt die charakteristische Hydrazinverbindung.

Einem Natrium-Phenylhydrazin kann entweder die Formel  $C_6H_5N.Na-NH_2$  oder  $C_6H_5NH.NHNa$  zukommen. Um dies für die vorliegende Verbindung zu entscheiden, benutzte ich die Einwirkung der berechneten Menge von Bromäthyl, da auf diese Weise entweder das unsymmetrische oder das symmetrische Phenylhydrazin entstehen musste, die beide von Emil Fischer, resp. diesem und Ehrhard untersucht sind. Zu diesem Zweck wurde die unter Anwendung von 8 g Natrium dargestellte unter Aether gepulverte Verbindung in einen Kolben gespült, der mit einem Rückflusskühler verbunden werden konnte und dann die auf das Natrium berechnete Menge Bromäthyl mittelst eines Scheidetrichters allmählich hinzufügt. Die Reaction verläuft anfangs sehr stürmisch, so dass auch das Gefäss gekühlt werden muss und wurde zuletzt durch Erwärmen unterstützt. Alsdann wurde filtrirt, der ganz weiss gewordene Rückstand mit Aether ausgezogen und die vereinigten Flüssigkeiten aus dem Wasserbade abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde auf's Neue in reinem Aether gelöst, die Lösung mit Wasser geschüttelt um gebildetes Azoniumbromid zu entfernen, getrocknet und wiederum aus dem Wasserbade destillirt <sup>1)</sup>. Der Rückstand, der fractionirten Destillation unterworfen, ging fast völlig innerhalb 5 Grade zwischen 230 und 235° über. Das Destillat reducirte Fehling's Lösung in der Kälte fast nicht, leicht in der Wärme und löste sich fast völlig in concentrirter Salzsäure. Die Analyse ergab, dass dies nur durch Destillation gereinigte Product schon fast reines Aethyl-Phenylhydrazin war, indem dasselbe bei der Verbrennung 69.56 und 69.71 pCt. Kohlenstoff, 8.39 und 8.77 pCt. Wasserstoff ergab, während die Formel  $C_6H_5N_2C_2H_5H_2$  70.58 pCt. Kohlenstoff und 8.82 pCt. Wasserstoff verlangt. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure, Abfiltriren von der geringen Menge abgechiedenen salzsauren Phenylhydrazins und Regenerirung der Base durch Alkali gereinigt, ergab dieselbe nunmehr die Zahlen 70.36 pCt. Kohlenstoff und 8.94 pCt. Wasserstoff, erwies sich also als reines Aethylphenylhydrazin. Dasselbe siedet constant und ohne Zersetzung zwischen 230 und 232° hat also nahezu denselben Siedepunkt wie das Phenylhydrazin, von dem es aber durch sein Verhalten gegen Fehling's Lösung und gegen concentrirte Salzsäure leicht unterschieden werden kann.

Dass dieses Aethyl-Phenylhydrazin nun das unsymmetrische Hydrazin  $C_6H_5N.C_2H_5.NH_2$  war, konnte nach dem Vorgang von

<sup>1)</sup> Das Azoniumbromid ist in reinem Aether unlöslich, nicht aber in solchem, der Aethylphenylhydrazin enthält.

Emil Fischer und Ehrhard<sup>1)</sup> leicht durch die Oxydation in ätherischer Lösung vermittelt Quecksilberoxyd nachgewiesen werden. Dadurch bildete sich ganz glatt und ohne Auftreten von Azophenyläthyl, das so schön krystallisirende und charakteristische Phenyläthyltetrazon  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} . \text{N} = \text{N} . \text{N} < \text{C}_6\text{H}_5$ , das sich nur aus unsymmetrischem Phenyläthylhydrazin bilden kann:



Daraus geht hervor, dass das Natriumphenylhydrazin die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} . \text{Na} . \text{NH}_2$  besitzt. Die Verbindung ist sehr reactionsfähig. Durch Benzylchlorid lässt sich z. B. aus derselben leicht das Benzylphenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} . \text{C}_7\text{H}_7 . \text{NH}_2$  erhalten. Es bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die sich dem Diphenylhydrazin ähnlich verhält und wie dieses ein in Wasser schwer lösliches, leicht krystallisirbares salzsaures Salz bildet. Eine Chlorbestimmung ergab 15.3 pCt. Chlor, während die Formel 15.12 pCt. fordert. Voraussichtlich wird sich vermittelt des Natrium-Phenylhydrazins eine Reihe nicht uninteressanter Synthesen ausführen lassen. Ich behalte mir die Anwendung desselben zu dem genannten Zweck für einige Zeit vor.

Aachen, im August 1886.

#### 514. Richard Möhlau: Bildungsweisen des Acridins.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Seit der Entdeckung des Acridins im Rohanthracen durch C. Graebe und H. Caro<sup>2)</sup> sind auf die Synthese desselben aus Diphenylamin und Ameisensäure bezw. Formyldiphenylamin durch A. Bernthsen und F. Bender<sup>3)</sup>, welche zugleich die von C. Riedel und A. Bernthsen vermuthete richtige Zusammensetzung nach der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  bestätigte, zwei weitere Synthesen dieser merk-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 325.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 746.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1802.