

findet Verseifung schon durch Wasser statt. Das spezifische Gewicht des Benzolsulfinsäureesters wurde bei 20° zu 1.1410, das der entsprechenden Toluolverbindung bei derselben Temperatur zu 1.1212 gefunden.

63. A. Michaelis und O. Storbeck: Ueber das Thionyl-diäthylhydrazon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Nachdem der Eine¹⁾ von uns gezeigt hatte, dass sich in den aromatischen Hydrazinen die Wasserstoffatome der NH₂-Gruppe leicht durch Thionyl ersetzen lassen, schien es uns nicht uninteressant zu sein, festzustellen, ob sich auch die aliphatischen Hydrazine in gleicher Weise verhalten. Wir wählten zu diesem Zweck das Diäthylhydrazin (C₂H₅)₂N.NH₂, weil dieses relativ leicht zugänglich ist. Dasselbe wurde genau nach den Angaben von E. Fischer²⁾ durch Reduction von Diäthylnitrosamin durch Zinkstaub und Essigsäure erhalten und mit Aetzbaryt vollständig getrocknet. Es war nicht von dem sich stets nach der angegebenen Methode neben dem Hydrazin bildenden Diäthylamin getrennt, da dies einerseits nicht mit Thionylchlorid reagirt, andererseits durch die bei der Einwirkung des Hydrazins auf das Thionylchlorid sich bildende Salzsäure als salzsaures Diäthylamin zurückgehalten werden musste.

5.5 g dieses Diäthylhydrazins wurden in 50 g wasserfreiem Aether gelöst und allmählich 2.5 g Thionylchlorid, die mit 5 g Aether vermischt waren, aus einem Tropftrichter unter beständigem Umschütteln und Kühlung mit Eis hinzugefügt. Die Reaction verlief so ganz glatt; schon nach den ersten Tropfen des Thionylchlorides färbte sich der Kolbeninhalt unter Abscheidung des salzsauren Hydrazins tief gelb und erstarrte gegen Ende der Reaction breiförmig. Es wurde dann noch etwas Aether hinzugefügt, eine Zeit lang geschüttelt, damit der Niederschlag dichter wurde, filtrirt und das zurückbleibende salzsaure Diäthylhydrazin (und Diäthylamin) mit trockenem Aether ausgewaschen.

Beim Abdestilliren des gesammten Filtrats im Wasserbade hinterblieb eine rothe, schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Thionylhydrazons zeigte,

¹⁾ Michaelis, diese Berichte 22, 22, 28; Michaelis und Ruhl, Ann. d. Chem. 270, 114.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 308.

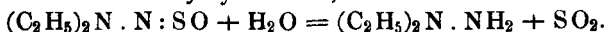
aber augenscheinlich noch verunreinigt war. Da wir nicht sicher waren, ob das Hydrazon unzersetzt destillirbar sei (bei den aromatischen Hydrazinen ist dies nicht der Fall) führten wir zunächst mit dem im Vacuum von jeder Spur Aether befreiten Rückstand eine Schwefelbestimmung aus.

Analyse: Ber. für Proc.: S 23.88; gef. Proc.: S 22.93.

Es lag also in der That ein nicht ganz reines Thionyl-diäthylhydrazon vor. Weitere Versuche ergaben, dass die Verbindung bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig war und etwas unter 20 mm Druck bei 73° siedete.

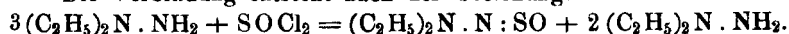
Analyse: Ber. für Proc.: S 23.88; gef. Proc.: S 23.79.

Das Thionyl-diäthylhydrazon, $(C_2H_5)_2N.N:SO$ bildet im reinem Zustand ein völlig farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, das in Wasser untersinkt und von diesem (im Gegensatz zu den aromatischen Thionylhydrazonen) allmählich zersetzt wird:



Auf Zusatz von Natronlauge tritt daher der Geruch des Hydrazins, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der des Schwefeldioxyds auf.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die aliphatischen Hydrazine ebenso wie die aromatischen leicht Thionylhydrazone bilden, dass diese aber schon vom Wasser (ähnlich wie die Thionylamine) zersetzt werden.

Rostock, im Januar 1893.

64. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

(Eingegangen am 11. Februar.)

[Achte Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Orcin.

Von Th. Zincke und A. v. d. Linde.

Die ersten Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Orcin rühren von Schenk¹⁾ und von Stenhouse²⁾ her, ersterer will durch Leiten von Chlor über Orcin einen bei 58.9° schmelzenden Körper gewonnen haben, während Stenhouse unter verschiedenen Bedingungen nur Spuren von krystallisirenden Chlorverbindungen erhielt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 54, 271.

²⁾ Ann. d. Chem. 68, 97.