

Die Entscheidung zwischen beiden Hypothesen wird durch die Thatsachen erfolgen, da die Consequenzen aus den beiden Vorstellungen sehr verschieden sind. So fordert die letztere die Auffindung einer Isomeren des Piperidins und von zwei Isomeren des Piperazins, während die erstere nur ein einziges Piperidin und nur zwei Piperazine voraussieht. Ganz neuerdings hat nun Wolff (diese Berichte 26, 721) die Existenz von drei stereoisomeren Tetramethylpiperazinen wahrscheinlich gemacht, wodurch die zweite Hypothese, die mir aus mehreren Gründen zunächst weniger plausibel erschien, eine unerwartete Bestätigung erhält.

Andererseits darf hervorgehoben werden, dass die negativen Resultate bei den Versuchen zur Spaltung der oben erwähnten Stickstoffverbindungen ohne asymmetrischen Kohlenstoff nicht so sehr ins Gewicht fallen, da dasselbe doch auch bei sehr vielen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff der Fall ist. —

Schliesslich gestatte ich mir, meinen Assistenten cand. Matzdorff und Dr. Karau, die mich bei den oben beschriebenen Versuchen aufs Beste unterstützten, meinen Dank auszusprechen.

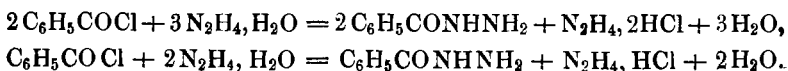
168. R. v. Rothenburg: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. März.)

Durch eine frühere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Chloressigester¹⁾ auf Hydrazinhydrat hatte sich ergeben, dass in besagtem Falle Hydrazinhydrat nicht, wie zu erwarten, analog dem Ammoniak reagirt, indem nur Diammoniummonochlorid isolirt werden konnte, und im Laufe der Reaction sich deutliche Stickstoffentwicklung zeigte.

Dagegen erhielt ich beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Hydrazinhydrat²⁾ Resultate, die vollkommene Analogie mit dem Ammoniak zeigen. Die Reaction ist eine sehr energische und verläuft je nach den verwandten Mengenverhältnissen im Sinne folgender Gleichungen:



¹⁾ G. Schöfer, Dissertation. Kiel 1892.

²⁾ Vergl. auch Th. Curtius, diese Berichte 26, 403.

Es tritt also neben Hydrazinbichlorhydrat vom Schmp. 198^o und Hydrazinchlorhydrat vom Schmp. 89^o, das schon bekannte Benzoylhydrazin¹⁾ vom Schmp. 112^o auf.

Sämmtliche drei Substanzen wurden noch durch die Analyse identificirt:

Analysen: Ber. für $C_6H_5CONHNH_2$.

Procente: C 61.8, H 5.9, N 20.6, O 11.7,

Gef. » » 61.6, H 6.1, N 20.8, O 11.5.

Ber. für $N_2H_4, 2HCl$.

Procente: N 26.7,

Gef. » » 26.6.

Ber. für N_2H_4, HCl .

Procente: N 40.9,

Gef. » » 40.8.

Es lag nahe, nun die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf verschiedenartige organische Halogenverbindungen auszudehnen; zu diesem Zwecke wurden gewählt: Methyljodid, Aethyljodid, Amyljodid, Benzylchlorid, ferner Chloroform und Jodoform.

Metbyljodid und Hydrazinhydrat reagiren sehr energisch unter starker Wärmeentwicklung selbst in stark mit Alkohol verdünntem Zustande und Wasserkühlung. Als einziges Reactionsproduct trat Diammoniumbijdodid $N_2N_4, 2HJ$ vom Schmp. 220^o auf, das beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort Benzalazin, Schmp. 93^o, lieferte und den richtigen Stickstoffgehalt zeigte.

Analyse: Ber. für $N_2H_4, 2HJ$.

Procente: N 9.8,

Gef. » » 9.7.

Bei der Reaction trat intensiver Aethylengeruch auf. Aethyljodid reagirt mit Hydrazinhydrat erst beim Kochen; die Reaction verlief wie vorige ohne Stickstoffentwicklung unter starkem Aethylengeruch; als einziges Reactionsproduct entstand Trihydrazinbijdodhydrat, $3N_2H_4, 2HJ$, vom Schmp. 90^o in grossen, stark hygroskopischen Nadeln.

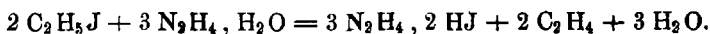
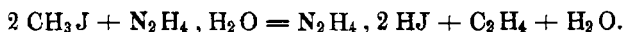
Analyse: Ber. für $3N_2H_4, 2HJ$.

Procente: N 23.9,

Gef. » » 23.7.

Dass kein Alkohol als zweites Reactionsproduct auftrat, wurde durch besondere Versuche unter Alkoholausschluss bewiesen; da ferner keine Stickstoffentwicklung eintrat, dagegen starker Aethylengeruch, so kann die Reaction beim Methyljodid und Aethyljodid nur nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:

¹⁾ Th. Curtius, diese Berichte 23, 2023. G. Struve, Dissertation. Kiel 1891.



Ganz wie Aethyljodid reagirt Isoamyljodid, indem ebenfalls Trihydrazindijodhydrat, $3 \text{N}_2\text{H}_4, 2 \text{HJ}$, vom Schmelzpunkt 90° als alleiniges Reactionsproduct auftrat.

Hydrazinhydrat scheint also auf alle diese Halogenverbindungen analog dem alkoholischen Kali einzuwirken, indem es Halogenwasserstoff unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe abspaltet. Da nun letztere leicht flüchtig sind, gelang es nicht, dieselben zu fassen; es wurde daher Benzylchlorid zur weiteren Untersuchung gewählt, das hoch siedende Kohlenwasserstoffe liefern musste.

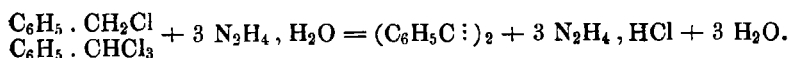
Benzylchlorid und Hydrazinhydrat reagiren langsam in der Kälte; sehr energisch beim Erhitzen derselben in alkoholischer Lösung bis zur Siedehitze. Beim Erkalten entstehen die prächtigen, farblosen Nadeln des Diammoniummonochlorids, $\text{N}_2\text{H}_4, \text{HCl}$, vom Schmelzpunkt 89° .

Analyse: Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4, \text{HCl}$.

Procente: N 40.9.

Gef. » » 40.6.

Die Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es ist kein Benzylalkohol entstanden, dagegen Dibenzyl, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2$, Schmp. 52° , Sdp. 284° (wenig), Stilben, Toluylen $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH})_2$, Schmp. 120° , Sdp. 306° (in grösster Menge), und Tolan $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C})_2$, Schmp. 60° , Siedepunkt sehr hoch (in erheblicher Menge). Bei der Energie der plötzlich eingetretenen Reaction konnte eine Stickstoffentwicklung kaum beobachtet werden; nach den erhaltenen Kohlenwasserstoffen müssen folgende Reactionen vor sich gegangen sein, wobei das Tolan wahrscheinlich aus dem, dem käuflichen Benzylchlorid beigemengten Benzalchlorid entstanden ist.



Jedenfalls ist auch hier nicht der entsprechende Alkohol entstanden; für diesen Reactionsverlauf spricht auch der Umstand, dass beim Einwirken äquivalenter Mengen Hydrazinhydrat und Benzylchlorid ein Ueberschuss desselben blieb, während das Hydrazinchlorhydrat annähernd der theoretisch geforderten Menge entsprach.

Endlich wurde noch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloroform und Jodoform untersucht. Ersteres reagirt auch bei Siedehitze nicht mit Hydrazinhydrat; Jodoform scheint einer geringen

Reduction zu unterliegen, doch liess sich aus dem Gemisch kein neuer Körper isoliren. —

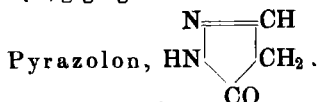
Die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Halogenverbindungen organischer Stoffe soll fortgesetzt werden, um eventuell praktische Darstellungsmethoden ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu finden.

169. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyrazolon.

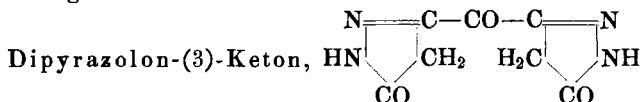
II. Fortsetzung und Schluss.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel,

(Eingegangen am 30. März.)



Die Darstellung grösserer Mengen bot lange erhebliche Schwierigkeiten, da die Ausbeuten als sehr schlecht zu bezeichnen waren. Am meisten empfiehlt sich folgende Methode: Man löst Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester in der äquimolekularen Menge verdünnter Natronlauge und erhitzt eine Stunde zum Kochen. Hierauf dampft man bis zur Syrupsdicke ein, versetzt mit dem fünffachen Gewichte fein gekörnten Natronkalks, verdunstet zur Trockne, zerreibt und destillirt aus Verbrennungsröhren im Kohlensäurestrom unter guter Kühlung der Vorlagen. Aber auch nach dieser Methode tritt erhebliche Zersetzung ein; Ammoniak macht sich durch den Geruch bemerklich, kohlen-saures Ammoniak sublimirt in die Vorlage, und die Ausbeuten sind immerhin recht schlecht. Auf dem wässrigen Destillat schwimmt Pyrazolon meist als braungefärbtes Oel. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus, da Wasser erhebliche Mengen Pyrazolon löst. Der Siedepunkt der reinen Base liegt bei 152—157° (nicht 77°¹⁾); sie ist ziemlich lichtbeständig; die Bräunung am Licht wird vermuthlich durch einen zweiten, nur in minimalen Mengen erhaltenen Körper bewirkt, der den Siedepunkt 203—205° zeigt, die gewöhnlichen Reactionen der Pyrazolone giebt und vielleicht das



darstellt.

Eine Dampfdichtebestimmung des Pyrazolons in Victor Meyer's Apparat mit Anilin als Heissflüssigkeit ergab (als Mittel von drei Bestimmungen):

¹⁾ Wie früher in Folge eines Irrthums angegeben wurde.