

404. Robert Otto: Löslichkeit des Phenylhydrazins in wässrigen Lösungen der Alkalisalze von Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Fettsäuren und Gallensäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des Phenylhydrazinsalzes der β -Naphtylsulfinsäure, welches ich aus den Componenten in methylalkoholischer Lösung dargestellt hatte, fand ich, dass das Product in Kalilauge ohne Abscheidung von Phenylhydrazin löslich war, sodass ich Anfangs daran zweifelte, die gesuchte Verbindung — β -naphtalin-saures Phenylhydrazin — unter den Händen zu haben.

Bei näherem Eingehen auf die in Betracht kommenden Verhältnisse ergab sich mir nun aber, dass das Phenylhydrazinsalz, welches hier in der That vorlag, deshalb durch wässrige Kalilauge nicht unter Abscheidung von Phenylhydrazin zersetzbar ist, weil die bekanntermaassen in Wasser nur zu einem geringen Betrage, in concentrirter Kalilauge sogar fast unlösliche Base, höchst merkwürdiger Weise, wie ich meine, in einer wässrigen Lösung von naphtylsulfinsaurem Alkali leicht auflöslich ist. Fügt man zu einer solchen, die nicht zu geringe Mengen des Salzes enthält, Phenylhydrazin, so löst sich dieses beim Schütteln sofort völlig auf, und es entsteht eine Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Phenylhydrazin mischen lässt. Dieser Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser kein Phenylhydrazin ausscheidet, lässt sich auffallender Weise das Phenylhydrazin, welches, wenn es sich in Wasser suspendirt befindet, daraus leicht in den Aether übergeht, durch diesen, wenn überhaupt, nur äusserst schwer wieder entziehen.

Nachdem eine Lösung von Phenylhydrazin in dem Sulfinate sechsmal mit stets erneuten reichlichen Mengen Aether kräftig durchgeschüttelt war, entzog ihr eine weitere Menge des Lösungsmittels weitere Mengen der Base, ohne dass aber die sich so ergebende wässrige Flüssigkeit dadurch vom Phenylhydrazin befreit war¹⁾. Aus der noch wesentliche Mengen der Base enthaltenden Flüssigkeit krystallisirte beim Eindunsten ein Salz von allen Eigenschaften des naphthalinsulfinsauren Natriums heraus. Die daraus abgeschiedene β -Naphthalinsulfinsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 105° .

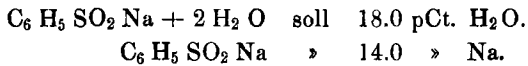
Setzt man zu der Lösung des Phenylhydrazins in der des Sulfimates eine hinreichende Menge von concentrirter Kalilauge oder Natron-

¹⁾ Die ersten Aetherausschüttelungen hinterliessen nicht ganz reines Phenylhydrazin, die späteren ganz reine, sofort krystallisirende, bei 23° schmelzende Base. Man könnte diese Verhältnisse vielleicht praktisch, zur Reingewinnung der Verbindung verwerthen.

lauge, so scheidet sich das Phenylhydrazin mit dem Sulfinsäuresalz ab. Es ist bereits früher von mir beobachtet worden, dass aus wässrigen Lösungen von Sulfinsäuresalzen durch concentrirte Kali- oder Natronlauge die Salze, ähnlich den Fettsäuresalzen, abgeschieden werden ¹⁾.

Wie das Phenylhydrazin sich gegen eine Lösung des β -naphthalinsulfinsäuren Natriums verhält, so scheint es sich auch ganz allgemein gegen Lösungen von Alkalisalzen anderer aromatischer Sulfinsäuren zu verhalten. Thatsächlich festgestellt wurde ein analoges Verhalten gegenüber α -naphthalinsulfinsäurem Natrium, benzolsulfinsäurem Natrium und *p*-toluolsulfinsäurem Natrium. Mit einer hinreichend concentrirten wässrigen Lösung des einen wie des anderen Salzes mischte sich Phenylhydrazin in jedem Verhältnisse. Den so erhaltenen Flüssigkeiten entzog Aether nur äusserst langsam die Base, wie auch beim Eindunsten der Flüssigkeiten unverändertes Sulfinat sich ergab.

Das so aus einer Lösung von Phenylhydrazin in benzolsulfinsäurem Natrium erhaltene Sulfinat enthielt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 17.7 pCt. Krystallwasser und in wasserfreiem Zustande 13.7 pCt. Natrium.



Ich bemerke noch, dass schon R. Escalés ²⁾ fand, dass das benzolsulfinsäure Phenylhydrazin leicht in wässriger Natronlauge sich löst, ohne aber anscheinend in diesem Verhalten etwas Auffälliges erblickt zu haben.

In einer Lösung von äthylsulfinsäurem Natrium löste sich, bemerkenswerther Weise, das Phenylhydrazin nicht auf.

Genau das gleiche Verhalten wie gegen Lösungen von aromatischen Sulfinsäuresalzen wurde nun endlich auch nachgewiesen für das Phenylhydrazin gegenüber wässrigen Lösungen der Alkalisalze von aromatischen Sulfonsäuren, höheren Fettsäuren (Seifen) und Gallensäuren.

So liess sich z. B. die Base in jedem Verhältnisse mischen mit einer concentrirten Lösung von Sapo kalinus des Deutschen Arznei-

¹⁾ Wie Lauge wirkt auch eine Lösung von Kochsalz. Sie »salzt«, wie die Seifen, die Sulfinat und Sulfonate aus ihrer Lösung aus. Diese Verhältnisse sind für die Reindarstellung der Sulfinsäuren von einiger Bedeutung. Fällt man z. B. eine concentrirte wässrige Lösung von naphthylsulfinsäurem Natrium mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich häufig neben freier Sulfinsäure etwas sulfinsäures Salz, in Folge der beregten Wirkung des sich gleichzeitig bildenden Chlornatriums ab.

²⁾ Vergl. dessen Abhandlung: Ueber das Verhalten von Phenylhydrazin gegen Sulfinsäuren. Diese Berichte 18, 893.

buches, wie auch mit einer gleichen von sogen. gereinigter Galle. Alles dieses sind, worauf ich noch besonders aufmerksam gemacht haben möchte, Salze, die aus ihren wässrigen Lösungen durch concentrirte Alkalilauge abgeschieden werden.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass man von der erörterten Löslichkeit des Phenylhydrazins einmal praktischen Gebrauch machen können¹⁾, und diese Möglichkeit bestimmte mich, meine diesbezüglichen Beobachtungen ausser Zusammenhang mit anderen, vorweg weiteren Kreisen zugänglich zu machen.

Nachschrift.

Nach Abschluss des Manuscriptes der vorstehenden Mittheilung beobachtete ich noch, dass Phenylhydrazine ein dem erörterten gleiches Verhalten gegen eine wässrige Lösung von Natriumsalicylat zeigen. Dieses Salz ist aber aus seiner Lösung durch concentrirte Kalilauge nicht abscheidbar.

Schliesslich möchte ich nicht unterlassen, auf eine Analogie zwischen Phenylhydrazin und Phenolen aufmerksam gemacht zu haben. Solche ergibt sich daraus, dass gleich jener Base diese Verbindungen durch Vermittelung von Seife, salicylsaurem und kresotinsaurem Natrium, Kresolnatrium u. a. m. wasserlöslich werden. Die unter dem Namen Sapocarboll, Lysol, Solveol u. s. w. bekannten Desinfectionsmittel gehören in die Kategorie derartiger Lösungen.

405. L. Balbiano: Ueber die Oxydation der Camphersäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

In der letzten Abhandlung²⁾, die ich über diesen Gegenstand geschrieben habe, stellte ich fest, dass das Hauptproduct der Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_5$, sei, deren physikalische Eigenschaften, sowie ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisirtes Calciumsalz ich damals beschrieben habe.

Ich habe jetzt unter den früher auseinandergesetzten Bedingungen³⁾ 1 kg Camphersäure oxydirt und habe 180 g des bei 100—140° ge-

¹⁾ z. B. bei Reactionen, bei welchen die Base aus irgend welchen Gründen nicht für sich und auch nicht z. B. in alkoholischer oder ätherischer Lösung angewandt werden darf.

²⁾ Rend. Acc. Lincei vol. II, Sem. II, S. 240.

³⁾ Rend. Acc. Lincei vol. I, S. 278.