

habe, bis alle möglichen Formen wirklich dargestellt waren. Wird es nun bei der Phtalsäure ebenso gehen?

Herrn Dr. Villinger, der mir auch bei dieser Arbeit zur Seite gestanden hat, sage ich für seine treffliche Unterstützung meinen besten Dank.

647. P. Duden: Ueber eine Bildungsweise von Hydrazin auf anorganischem Wege.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingeg. am 31. December.)

Seit der Entdeckung des Hydrazins durch Curtius und Jay im Jahre 1889 sind durch die Arbeiten von Curtius und Jay¹⁾, Thiele²⁾ und v. Pechmann³⁾ eine Reihe Methoden zur Darstellung dieser interessanten Verbindung aufgefunden worden.

Die verschiedenen Darstellungsmethoden haben alle das eine gemeinsam, dass sie den Umweg über organische Stickstoffverbindungen einschlagen. Sie gehen von solchen aliphatischen Kohlenstoffverbindungen aus, welche eine Diazo-, Nitrosamin- oder Nitramin-Gruppe an einen leicht abspaltbaren Kohlenstoffcomplex gebunden enthalten. Die Bildung von Hydrazin erfolgt bei ihnen entweder direct durch Reduction oder durch Reduction und nachfolgende hydrolytische Spaltung des primär entstehenden Amidoproductes⁴⁾.

Es hat seit der Entdeckung des Hydrazins wohl nicht an Versuchen gefehlt, diese Reaction auf anorganisches Gebiet zu übertragen oder von anderen einfachen, rein anorganischen Stickstoffverbindungen ausgehend zum Hydrazin zu gelangen. Es scheint indess, als ob hier die naheliegendsten Versuche, wie Reduction von nascirendem Stickstoff oder Stickoxydul oder Verkettung der Amidogruppen des Hydroxylamins und Ammoniaks oder Verwendung der eine Amidogruppe enthaltenden Metallammoniakverbindungen u. a. m. nicht zum Ziel führen.

Dagegen habe ich gelegentlich einiger Versuche mit den von Fremy entdeckten und von Raschig näher untersuchten Kaliumsalzen, welche durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumnitrit entstehen, beobachtet, dass das Stickoxydkaliumsulfid, $K_2SO_3N_2O_2$,

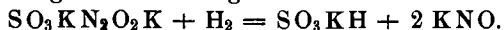
¹⁾ Diese Berichte 23, 740; 27, 775. ²⁾ Ann. d. Chem. 270, 31.

³⁾ Patentanmeldung P. 7044.

⁴⁾ Hierhin gehört auch die Bildung von Hydrazin aus den leicht zugänglichen Nitrosoderivaten des Hexamethylenamins, die ich vor einiger Zeit schon beobachtet und seitdem gemeinschaftlich mit Hrn. M. Scharff genauer untersucht habe.

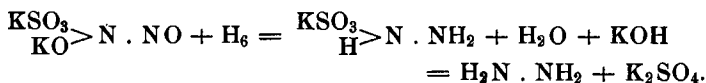
bei vorsichtiger Reduction in alkalischer Lösung Hydrazin liefert. Es gelingt also durch Vermittlung dieses rein anorganischen Salzes Stickoxyd in Hydrazin überzuführen.

Das von Davy entdeckte Stickoxydkaliumsulfid ist schon vor mehreren Jahren von Divers und Haga ¹⁾ auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel untersucht worden. Nach ihren Beobachtungen wird es durch Reduction mit Natriumamalgam in concentrirter alkalischer Lösung im Wesentlichen in Kaliumhyponitrit und Kaliumsulfid verwandelt nach folgender Gleichung:



Daneben entsteht Hydroxylamin und Ammoniak.

Führt man indess diese Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak resp. Natronlauge in der Kälte aus, so erhält man eine stark reducirende Lösung, welche nach dem Ansäuern Hydrazinsalz enthält. Es bildet sich also neben Hyponitrit gleichzeitig das dem Stickoxydkaliumsulfid entsprechende Reductionsproduct, dessen Entstehung unter Zugrundelegung der Raschig'schen Formel wohl folgendermaassen zu formuliren ist:



Das zunächst entstehende Zwischenproduct konnte, da es beim Schütteln mit Benzaldehyd keine schwerlösliche Benzaldehydverbindung liefert, noch nicht näher untersucht werden.

Zur Ausführung der Reduction wird das nach Raschig frisch dargestellte Stickoxydkaliumsulfid in Eiswasser suspendirt und unter Kühlung allmählich mit etwas überschüssigem Amalgam versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Lösung stark reducirt und nach dem Ansäuern und Erwärmen ²⁾ auf Zusatz von Benzaldehyd Benzalazin abscheidet. Das so erhaltene Product schmilzt bei 93° und zeigt die Eigenschaften und Zusammensetzung des Benzalazins.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.49.

Mit Schwefelsäure liefert es Hydrazinsulfat vom Schmelzp. 256°. An Stelle von Amalgam können auch andere in alkalischer Lösung wirkende Reductionsmittel Verwendung finden, indess verläuft bei allen die Hydrazinbildung nicht glatt, es werden vielmehr die oben angeführten Reductionsproducte gleichzeitig nebeneinander gebildet.

¹⁾ Journal of the Chem. Soc. 1885, 47, 203.

²⁾ Da die angesäuerte Lösung freie schweflige Säure enthält, muss aufgekocht werden. Aus einer genügend schweflige Säure enthaltenden neutralen oder sauren Lösung von Hydrazinsalz wird durch Benzaldehyd kein Benzalazin abgeschieden.