

Element	Beginnende Ver- dampfung im Vacuum	Diff. I	Siedepunkt im Vacuum	Diff. II	Siedepunkt unter 760 mm
Quecksilber . . .	— 40°	Diff. 195°	155°	Diff. 202°	357°
Cadmium . . . .	156°	» 294°	450°	» 299°	749°
Zink . . . . .	184°	» 366°	550°	» 370°	920°
Kalium . . . . .	63°	» 302°	365°	» 302°	667°
Natrium . . . . .	98°	» 320°	418°	» 324°	742°
Wismuth . . . .	270°	» 723°	993°	» 707°	1700°
Silber . . . . .	680°	» 680°	1360°	» 680°	2040°

Nimmt man nun, entsprechend den Darlegungen der ersten Hälfte dieser Mittheilung, an, dass der wesentliche Process beim Sieden im Vacuum in einer Ueberwindung der Schwere bestehe, dann zeigen diese Versuchsergebnisse, dass die untersuchten Elemente vom ersten Beginn ihrer Verflüchtigung bis zur vollen Ueberwindung der Schwere einer ebenso grossen Wärmezufuhr bedürfen, wie sie dann weiter noch zur Ueberwindung des Luftdruckes erforderlich ist; mit anderen Worten, dass Schwere und Luftdruck an der Erdoberfläche äquivalent sein müssen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

#### 50. Hartwig Franzen: Ueber den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Januar 1905.)

Schon längere Zeit war ich auf Veranlassung von Hrn. Geheimerath Curtius mit Versuchen beschäftigt, die bezweckten, die Hydroxylgruppe in aromatischen Verbindungen durch die Hydrazinogruppe  $\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$  zu ersetzen, um so zu den bis jetzt noch unbekanntem, resp. wenig untersuchten Oxyhydrazinen, Aminohydrazinen und Polyhydrazinen zu gelangen, ohne greifbare Resultate zu erhalten. Durch die Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Nr. 115335, 117471 und 126136 wurde ein neuer Weg gezeigt, auf welchem die Hydroxylgruppe mit Leichtigkeit schon bei niedriger Temperatur durch die Amidogruppe ersetzt werden kann. Ich benutzte dieses Verfahren unter Ersatz des Ammoniaks durch Hydrazinhydrat und des Ammoniumsulfits durch Hydrazinsulfid und gelangte so leicht zu verschiedenen Mono- und Di-Hydrazinen. Es wurden auf diese Weise dargestellt  $\alpha$ - und

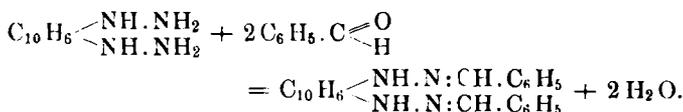
$\beta$ -Naphthylhydrazin, 2,3-Naphthylen-dihydrazin. 1,5-Naphthylen-dihydrazin, 1,3-Phenylene-dihydrazin und andere mehr; ich behalte deren Beschreibung einer ausführlichen Mittheilung vor.

Die Reaction zwischen 2,3-Dioxy-naphtalin<sup>1)</sup> und Hydrazinhydrat verläuft auch ohne Zusatz von Hydrazinsulfit so leicht, dass man nur eine absolut-alkoholische Lösung des Phenols mit Hydrazinhydrat längere Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen braucht, um in relativ guter Ausbeute das gewünschte Hydrazin zu erhalten.

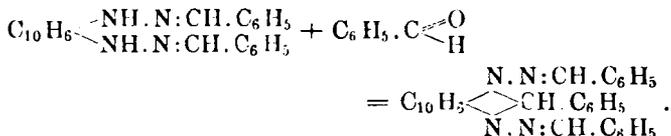
Gleichzeitig sei hier noch eine andere ähnliche Bildungsweise der aromatischen Hydrazine erwähnt. Erhitzt man nämlich die Diammoniumsalze der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxynaphtoesauren längere Zeit auf höhere Temperatur, so tritt Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd ein, unter Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylhydrazin.



Was die Eigenschaften des 2,3-Naphthylendihydrazins anbelangt, so verhält es sich im allgemeinen vollkommen analog den primären Monohydrazinen. Jede Hydrazinogruppe vermag 1 Mol. einer einbasischen Säure zu binden. Es verbindet sich mit 2 Mol. eines Aldehydes oder Ketons etc. Eigenthümlich ist sein Verhalten gegenüber aromatischen Aldehyden. Zunächst bildet sich das normale Hydrazone z. B. mit Benzaldehyd:



Auf dieses Hydrazone wirkt dann ein weiteres Molekül Benzaldehyd ein, indem sich ein Glyoxalderivat bildet.



In dem vorliegenden Falle bildet sich das Dibenzyliden  $\mu$ -Phenyl-*N*-diamido-2,3-naphtodihydroglyoxalin.

#### $\alpha$ -Naphthyl-hydrazin aus $\alpha$ -Naphtol.

10 g  $\alpha$ -Naphtol, 10 g Hydrazinsulfit, 10 g Hydrazinhydrat und 3 ccm absoluter Alkohol wurden 8 Stunden in der Bombe auf 100°

<sup>1)</sup> Die für diese Untersuchung nöthigen Dioxynaphtaline wurden mir in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt; ich sage auch an dieser Stelle den Herren meinen herzlichsten Dank

erhitzt. Zum Nachweis des  $\alpha$ -Naphtylhydrazins wurde die Reaktionsmasse ausgeäthert, aus der trocknen, ätherischen Lösung das Naphtylhydrazin durch ätherische Salzsäure gefällt und das salzsaure Salz in das Brenztraubensäurehydrazon verwandelt. Dieses zeigte die von E. Fischer<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

0.1123 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ . Ber. N 12.27. Gef. N 12.13.

$\beta$ -Naphtyl-hydrazin aus  $\beta$ -oxy-naphtoësaurem Hydrazin.

$\beta$ -Oxynaphtoësaures Hydrazin wurde 8 Stunden lang im Luftbade auf 140–150° erwärmt. Es entweichen Kohlendioxyd und Wasser. Der harte, gelbe Rückstand von  $\beta$ -Naphtylhydrazin wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann die von E. Fischer<sup>1)</sup> für diesen Körper angegebenen Eigenschaften.

0.1799 g Sbst.: 28.5 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$ . Ber. N 17.72. Gef. N 17.61.

Auch das salzsaure Salz wurde noch der Analyse unterworfen.

0.1998 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{10}H_{11}N_2Cl$ . Ber. N 14.40. Gef. N 14.71.

2.3-Naphtylen-dihydrazin,  $C_{10}H_6 \begin{cases} \text{NH.NH}_2 & (2) \\ \text{NH.NH}_2 & (3) \end{cases}$ .

30 g 2.3-Dioxynaphtalin werden mit 10 g Hydrazinsulfit in einer Reibschale innig verrieben. Dieses Gemisch wird in einem Kolben mit 15 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Hydrazinhydrat übergossen und das Ganze auf einem siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach 2–4-stündigem Kochen scheidet sich das gebildete 2.3-Naphtylendihydrazin als hellgelbbraune Krystallmaesse ab. Zur Beendigung der Reaction wird noch 3–4 Stunden auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man das Dihydrazin scharf ab, wäscht gut mit viel Alkohol nach und trocknet im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali. Man erhält so 20 g rohes 2.3-Naphtylendihydrazin = 57 pCt. der Theorie.

Das Dihydrazin ist schwer löslich in den meisten organischen Solventien. 300 ccm siedendes Benzol lösen ca. 1 g. Es krystallisirt daraus in feinen, fast weissen Nadeln, die bei 155–156° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Aus anderen Lösungsmitteln, auch aus Wasser, erhält man etwas höher schmelzende, dunkler gefärbte Producte. Sehr leicht ist es in verdünnten Mineralsäuren löslich. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden beim gelinden Erwärmen reducirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 232, 240.

0.1817 g Sbst.: 0.4257 g CO<sub>2</sub>, 0.1001 g H<sub>2</sub>O. — 0.1736 g Sbst.: 44.6 ccm N (17°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.74, H 6.42, N 29.83.  
Gef. » 63.90, » 6.16, » 29.82.

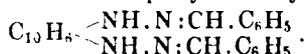
### Salzsaures 2.3-Naphtylen-dihydrazin.

2 g fein gepulvertes, rohes 2.3-Naphtylendihydrazin werden in 30 ccm Wasser suspendirt und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis fast alles in Lösung gegangen ist. Die filtrirte Lösung wird dann in 30 ccm concentrirte Salzsäure gegossen, wobei das salzsaure Salz sofort als schneeweißer, krystalliner Niederschlag ausfällt. Das Salz wird scharf abgesaugt, mit halbverdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Schneeweisse krystalline Masse, die sich beim Liegen an der Luft oberflächlich gelb färbt. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen. Der Körper zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und ist sehr schwer verbrennlich.

0.1693 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 21.50. Gef. N 21.13.

### Benzyliden-2.3-naphtylendihydrazon,



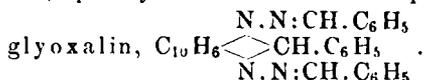
10 g fein gepulvertes, rohes 2.3-Naphtylendihydrazin werden mit 500 ccm 95-procentigem Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und hierzu langsam eine Lösung von 11 g frisch destillirtem Benzaldehyd, gelöst in 100 ccm Alkohol, langsam hinzutropfen gelassen. Ist die grösste Menge des Benzaldehydes binzugegeben, so scheidet sich das Hydrazon als citronengelbe, wollige Nadeln aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute nahezu theoretisch.

Das Hydrazon krystallisirt aus Benzol in feinen, gelben, verfilzten Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Es ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0.1927 g Sbst.: 26.9 ccm N (25°, 749 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.42. Gef. N 15.34.

### Dibenzyliden-μ-phenyl-N-diamido-2.3-naphtodihydro-



20 g fein gepulvertes, rohes 2.3-Naphtylendihydrazin werden mit 400 ccm 95-procentigem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückfluss-

kühler zum Sieden erhitzt und hierzu eine Lösung von 40 g Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol langsam hinzufliessen gelassen. Zuerst geht alles mit braunrother Farbe in Lösung, bis sich bei weiterem Zufluss von Benzaldehyd plötzlich das Dibenzylidenhydrazon des 2.3-Naphtylendihydrazins abscheidet. Bei noch weiterem Zusatz von Benzaldehyd und anhaltendem Kochen gehen danu die citronengelben Nadeln des Dibenzylidenhydrazons allmählich in das schmutzig gelb gefärbte  $\mu$ -Phenyl-*N*-diamido-2.3-naphtodihydroglyoxalin über. Nach Beendigung der Reaction wird abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 45 g = 94 pCt. der Theorie. Aus Xylol krystallisirt das Hydrazon in feinen, gelben Nadeln, die bei 227–228° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Das Hydrazon ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Benzol und Toluol.

0.1810 g Sbst.: 0.5454 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.2141 g Sbst.: 23.7 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 82.24, H 5.35, N 12.42.

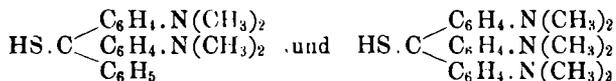
Gef. » 82.18, » 5.41, » 12.46.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 51. Rudolf Lambrecht und Hugo Weil: Ueber Malachitgrün und Krystallviolett.

(Eingegangen am 6. Januar 1905.)

Wir haben schon in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> kurz erwähnt, dass sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach saure, am besten alkoholische Lösungen von Malachitgrün eine Substanz bildet, welche an Stelle des Sauerstoffatoms der Carbinole ein Schwefelatom enthält. In der gleichen Weise verhalten sich Lösungen von Krystallviolett. Nach der gebräuchlichen Formulirung der Carbinole würden den neuen Substanzen die Formeln:



zukommen, und man würde sie wohl zweckmässig als Carbthiole bezeichnen. Die gleichen Substanzen entstehen im ersten Stadium der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Malachitgrün- und Krystall-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3058 [1904].