

Die Bildung des Ozons und daneben des Stickoxyds und Wasserstoffsperoxyds an Neinst-Stiften haben wir zum Gegenstand einer quantitativen Untersuchung gemacht und hoffen, dieselbe dieser Mittheilung, welche mehr den qualitativen Verhältnissen gewidmet ist, bald folgen lassen zu können.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass in der Regulirung der Windgeschwindigkeit die Möglichkeit vorliegt, neben Stickoxyden, speciell also NO_2 , soriel Ozon zu erzeugen, dass beim Einleiten in Wasser oder Schwefelsäure keine salpetrige Säure, sondern nur Salpetersäure entsteht. Bei der Fabrication der Salpetersäure aus Luft ist vielleicht auch schon beobachtet worden, dass das Verhältnis Nitrat zu Nitrit von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Gase durch den Lichtbogen geführt werden.

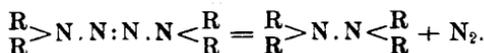
Berlin, im Juli 1906.

411. Hartwig Franzen und F. Zimmermann:
Ueber eine neue Darstellungsweise der quaternären Hydrazine
und deren Eigenschaften.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

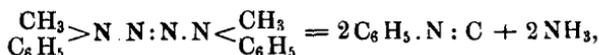
(Eingegangen am 11. Juli 1906.)

Erhitzt man Tetrazone längere Zeit in einem indifferenten Lösungsmittel auf eine ihren Schmelzpunkt übersteigende Temperatur, so geht die Hälfte ihres Stickstoffes als solcher fort und es bilden sich quaternäre Hydrazine,



So entsteht z. B. aus dem Benzylphenylhydrazin das Dibenzylidiphenylhydrazin.

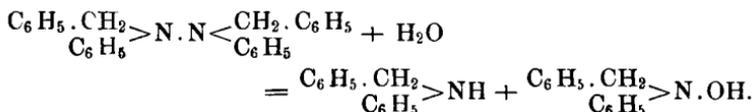
Etwas anders verhält sich das Dimethyldiphenyltetrazon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei dieser Reaction entsteht in recht guter Ausbeute Phenylisonitril. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung



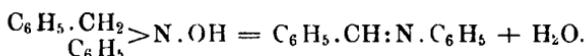
indem sich aus 1 Mol. Dimethyldiphenyltetrazon 2 Mol. Phenylisonitril und 2 Mol. Ammoniak bilden.

Das Dibenzylidiphenylhydrazin zeigte die merkwürdige Eigenschaft, gegen Säuren ausserordentlich unbeständig zu sein. Es gelang nur, das salzsaure Salz zu fassen. Erhitzt man das Hydrazin längere

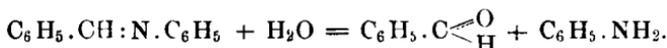
Zeit mit verdünnten Säuren, so tritt ein vollständiger Zerfall des Moleküls ein. So entsteht aus Dibenzylidiphenylhydrazin Benzylanilin, Anilin und Benzaldehyd. Das Auftreten dieser drei Körper lässt sich in folgender Weise erklären. Aus dem Dibenzylidiphenylhydrazin bildet sich zunächst durch Hydrolyse an der Stickstoff-Stickstoffbindung 1 Mol. Benzylanilin und 1 Mol. Benzylphenylhydroxylamin,



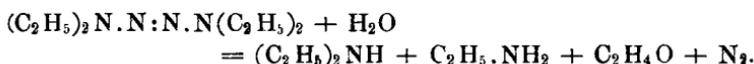
Das entstandene Benzylphenylhydroxylamin spaltet sofort 1 Mol. Wasser ab und geht in Benzylidenanilin über,



Das Benzylidenanilin wird dann weiter in Benzaldehyd und Anilin gespalten.

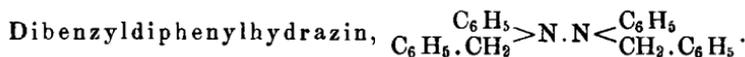


E. Fischer¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass bei der Behandlung des Tetraäthyltetrazons mit Säuren Diäthylamin, Aethylamin, Acetaldehyd und Stickstoff entsteht:



Diese Reaction lässt sich wohl auch in der Weise erklären, dass man zuerst die Bildung von Tetraäthylhydrazin annimmt und dass dieses dann im Sinne der oben entwickelten Gleichungen weiter gespalten wird.

Auch die von Heinrich Wieland und Stephan Gambarjan²⁾ geäußerte Ansicht, dass bei der Hydrolyse von Tetraphenylhydrazin β , β -Diphenylhydroxylamin auftritt, erhält durch die bei der Hydrolyse des Dibenzylidiphenylhydrazins aufgefundenen Spaltungsproducte eine Stütze.



4 g Dibenzylidiphenyltetrazon werden mit 15 ccm Xylol 1 Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei lebhaftes Gasentwicklung stattfindet. Das Xylol wird abdestillirt und das zurückbleibende braune Oel im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge geht zwischen 182—190° (20 mm) über. Im Kolben verbleibt ein schwarz-

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 324.

²⁾ Diese Berichte 39, 1499 [1906].

braunes Oel. Das Destillat wird nochmals fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 181—181.5° (19 mm) übergeht.

Das Dibenzylidiphenylhydrazin ist ein schwach gelbes Oel, welches bei niederer Temperatur erstarrt.

0.1808 g Sbst.: 0.5684 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 751 mm).

C₂₆H₂₄N₂. Ber. C 85.72, H 6.59, N 7.69.

Gef. » 85.74, » 6.50, » 7.65.

Salzsaures Salz. 2 g Base werden in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das salzsaure Salz scheidet sich sofort als dicker, weisser Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 215.5°. Das Salz ist wenig beständig.

0.1899 g Sbst.: 0.1245 g AgCl. — 0.1588 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₂₆H₂₆N₂Cl₂. Ber. Cl 16.25, N 6.40.

Gef. » 16.24, » 6.57.

Verhalten des Dibenzylidiphenylhydrazins beim Kochen mit Mineralsäuren.

5 g Hydrazin wurden mit 30 ccm doppelt normaler Schwefelsäure in einem Destillirkolben, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, längere Zeit gekocht. Das Destillat zeigte einen intensiven Geruch nach Benzaldehyd; derselbe wurde ausgeäthert und durch seinen Sdp. 179° und durch das bei 93° schmelzende Benzaldazin identificirt.

Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei sich sehr wenig eines blaugrün gefärbten Körpers, der abfiltrirt wurde, abschied. Das Filtrat wurde mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, wobei sich ein weisser, krystallinischer Körper abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz er bei 32.5° und erwies sich dadurch als Benzylanilin.

Das alkalische Filtrat wurde ausgeäthert, der Aether verdampft und mit dem Rückstand folgende Reactionen angestellt:

1 Tropfen wurde in viel Wasser gelöst und mit Chlorkalklösung versetzt, intensive Violettfärbung.

1 Tropfen gab, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, auf Zusatz von Kaliumdichromatlösung Blaufärbung. Durch diese Reactionen erwies sich der Körper als Anilin.

Verhalten des Dimethyldiphenyltetrazons beim Kochen mit Xylol.

10 g Dimethyldiphenyltetrazon wurden mit 30 ccm Xylol 1 Std. lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, wobei eine lebhaft Gas-

entwicklung zu beobachten war. Das Xylol wurde dann im Vacuum abdestillirt und der Rückstand fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 100° und 125° (38 mm) übergang. Im Kolben verblieb eine dunkelbraune Schmiere. Das Destillat wurde wiederum fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 118—120° (18 mm) übergang. Diese Fraction hatte den entsetzlichen Geruch des Phenylisonitrils.

0.1557 g Sbst.: 18.8 ccm N (25°, 762.5 mm).

C_7H_5N . Ber. N 13.59, 13.52.

412. Arthur Michael und Francis D. Wilson:
Ueber den Verlauf der Zersetzung von gemischten Fettäthern
durch Jodwasserstoffsäure.

[Fünfte Mittheilung zur Kenntniss der Anwendung des Vertheilungsprincips.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Silva¹⁾ untersuchte zuerst die Zersetzung von gemischten Fettäthern durch Jodwasserstoff und glaubte die Regelmässigkeit feststellen zu können, dass das Carbinol des kohlenstoffreicheren und das Jodid des kohlenstoffärmeren Alkyls dabei entstünden. Später meinte Lippert²⁾, diese Regel bestätigen zu können, zog aber namentlich den Verlauf des Vorganges bei solchen Aethern in den Kreis seiner Untersuchung, deren Alkylgruppen isomer waren, und stellte folgenden Satz auf³⁾:

»Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale einander isomer sind, so verbindet sich das Jod mit demjenigen Radical, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten lässt. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so bevorzugt das Jod von den Butylenen das primäre vor dem secundären, von den Propylenen aber umgekehrt das secundäre vor dem primären.«

Bei der Zerlegung von Methylpropyläther vermittelt Jodwasserstoffes⁴⁾ handelt es sich hauptsächlich um zwei Factoren: erstens um

¹⁾ Ann. de Chim. [5] 7, 425 [1876].

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 148 [1893].

³⁾ Ibid. 190.

⁴⁾ Lippert (ibid. 161) hebt hervor, dass die von ihm untersuchten Aether ungefähr ein Molekül Jodwasserstoff aufnehmen; die gleiche Erscheinung trat bei unseren Versuchen auf. In der letzten Zeit (Archibald und Mc Intosh, Journ. chem. Soc. 85, 919; Mc Intosh, ibid. 87, 784) ist es gelungen, Additionsproducte von Halogenen und Halogenwasserstoffen mit