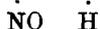


478. Johannes Thiele: Aromatische und aliphatische Isodiazoverbindungen (Isoazotate) aus Hydrazinen.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 11. August 1908.)

Während Hydrazin durch Alkylnitrit und Alkali in Azoinid übergeht¹⁾, wird Phenylhydrazin durch dieses Reagens sehr glatt in *i*-Diazobenzol-alkali umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Stickoxydul, so daß zwei Moleküle Alkylnitrit zur Wirkung kommen. Es dürfte das die bequemste Methode sein, *i*-Diazobenzolsalz darzustellen. Diazobenzolimid kann dabei nicht als Zwischenprodukt angenommen werden, da es unter den gleichen Bedingungen von Äthylnitrit und Methylat nicht verändert, wogegen das Nitrosophenylhydrazin von E. Fischer²⁾ glatt in *i*-Diazobenzolnatrium übergeht. Die Bildung von Diazoniumsalzen durch freie salpetrige Säure aus Phenylhydrazinsalzen³⁾ und aus Nitrosophenylhydrazin⁴⁾ ist schon seit längerer Zeit bekannt. Dabei kann es sich nicht um einen einfachen Oxydationsvorgang handeln, denn ich konnte nachweisen, daß auch hier Stickoxydul gebildet wird, gerade wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *sek. asymm.* Hydrazine⁵⁾. Bei der Bildung von Diazoniumsalzen oder Isodiazotaten aus *prim.* Hydrazinen mit salpetriger Säure oder Äthylnitrit dürften daher Dinitrosohydrazine, $\text{R.N} \text{---} \text{N.NO}$



, bzw. deren tautomere Formen und ihre Alkalisalze als Zwischenprodukte auftreten. Eine ähnliche Spaltung eines Dinitrosohydrazins hat Gomberg⁶⁾ nachgewiesen, indem er Dinitrosohydrazo-*i*-buttersäure in Oxy-*i*-buttersäure und Stickstoff — die Spaltstücke der hypothetischen Säure HO.N:N.C

$\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ — einerseits

und Isonitramin-*i*-buttersäure andererseits zerlegte; ich beabsichtige zu untersuchen, ob dabei nicht diese hypothetische Säure erhältlich sein wird.

¹⁾ Vergl. dieses Heft der Berichte, S. 2681. Wie mir Hr. Prof. Stollé freundlichst mitteilt, hat er die gleiche Reaktion schon vor längerer Zeit zum Patent angemeldet und auch die unten beschriebene Umwandlung von Phenylhydrazin in *i*-Diazobenzol beobachtet. Vergl. dieses Heft der Berichte, S. 2811.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 90.

³⁾ Altschul, Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 496.

⁴⁾ Rügheimer, diese Berichte 33, 1718 [1900].

⁵⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 158.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 300, 62.

Das Nitroso-phenylhydrazin bildet nun auch selbst schon Salze mit Basen; durch Erhitzen seiner Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln zerfällt es glatt in Anilin und Stickoxydul. Beide Reaktionen sind um so schwerer mit der gebräuchlichen Formel $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ vereinbar, als es sowohl mit Benzaldehyd¹⁾ wie mit Acetaldehyd²⁾ nur in komplizierter Weise reagiert und nicht die zu erwartenden Nitrosohydrazone liefert. Man könnte daher versucht sein, dem Nitrosophenylhydrazin die symmetrische Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot NO$ (oder die tautomere) zu geben.

Das Nitroso-benzylhydrazin hat nun genau wie das Nitrosophenylhydrazin die Fähigkeit, Salze zu bilden; es spaltet beim Erhitzen in Lösung ebenfalls Stickoxydul ab. Aber gegen die symmetrische Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot NO$ spricht hier die Beobachtung von Curtius³⁾, daß es mit Benzaldehyd ein normales Hydrazon, $C_7H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} : CH \cdot C_6H_5$, liefert.

Danach kann die Frage nach der Konstitution der Nitrosohydrazine erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Das Benzylhydrazin, welches ja als aliphatisches Hydrazin angesehen werden kann, läßt sich wie das Phenylhydrazin in ein ganz entsprechendes Isodiazotat umwandeln. Da der Name Isodiazoverbindungen in der Fettreihe indessen bereits für Körper anderer Konstitution vergeben ist⁴⁾, soll dieser Körper $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot ONa$ als Natriumbenzyl-*iso*-azotat bezeichnet werden, entsprechend der Benennung Benzyl-azotat⁵⁾.

Das Natrium-benzyl-*iso*-azotat ähnelt in seinen Reaktionen sehr dem *i*-Diazobenzolnatrium, doch bleiben die Umwandlung in Diazoniumsalze und die Bildung von Azofarben natürlich aus; beim Ansäuern wird Stickstoff entwickelt. Von dem benzylazosauren Kalium von Hantzsch und Lehmann ist es total verschieden.

Experimenteller Teil.

Phenylhydrazin und salpetrige Säure.

5 ccm Phenylhydrazin und 7 g (2 Mol.) Natriumnitrit werden, in Wasser gelöst, unter Kühlung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure getropft. Das sehr reichlich entwickelte Gas wird nach dem

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte **26**, 1047 [1893].

²⁾ Bamberger, diese Berichte **35**, 758 [1902].

³⁾ Diese Berichte **33**, 2562 [1900].

⁴⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **34**, 2506 [1901].

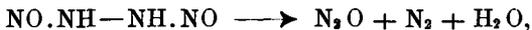
⁵⁾ Hantzsch und Lehmann, diese Berichte **35**, 897 [1902].

Trocknen in einige Kubikzentimeter Äther geleitet, welche mit fester Kohlensäure gekühlt sind. Es verdichtet sich dabei fast völlig, während beigemengtes Stickoxyd und die im Apparat enthaltene Luft entweichen. Der Äther beginnt, sobald er aus dem Kältebade genommen wird, zu sieden, das entwickelte Gas wird in eine Gaspipette über konzentrierte Schwefelsäure geführt, wo der mitgerissene Ätherdampf absorbiert wird, während Stickoxydul kaum aufgenommen wird. Das Gas erweist sich nunmehr durch den glimmenden Span und die Absorption in Wasser als reines Stickoxydul. Im Entwicklungskolben ist neben Diazobenzolimid sehr viel Diazoniumsalz¹⁾ vorhanden.

Stickstoffwasserstoffsäure und salpetrige Säure.

Dennstedt und Göhlich²⁾ haben bei der Einwirkung von Hydrazin auf salpetrige Säure neben Azoimid Stickstoff, Stickoxydul und Sauerstoff beobachtet. Sie suchen die Entstehung dieser Reaktionsprodukte durch eine gemeinsame Gleichung auszudrücken.

Nach dem obigen Versuche mit Phenylhydrazin kann die Bildung des Stickoxyduls sehr wohl unabhängig von der des Azoimids durch ein Dinitrosohydrazin bedingt sein:



das vielleicht intermediär in $\text{N}_3\text{.NO}$ übergeht. Außerdem setzt sich auch Azoimid mit salpetriger Säure sehr leicht nach der Gleichung um: $\text{N}_3\text{H} + \text{HO.NO} = \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Die entstandenen Mengen N_3H und N_2O sind daher nicht proportional, wie Dennstedt und Göhlich annehmen, sondern jedes entstandene Molekül N_2O bedeutet einen Verlust an N_3H .

Gleiche Moleküle Natriumazid und Natriumnitrit werden in gekühlter wäßriger Lösung tropfenweise mit Essigsäure versetzt. Das stürmisch entwickelte Gas enthält keine merklichen Mengen Stickstoffoxyd; durch Äther, der mit fester Kohlensäure gekühlt war, ließ es sich, wie oben angegeben, in annähernd gleiche Volumina N_2 und N_2O zerlegen, die durch ihre Reaktionen leicht identifiziert wurden.

Isodiazobenzol aus Phenylhydrazin.

5 ccm Phenylhydrazin, 12.5 ccm 4-fachnorm. Natriummethylat, 50 ccm absoluter Äther werden unter Eiskühlung mit 8.5 ccm Äthyl-nitrit in etwas Äther vermischt. Die klare Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit unter Entwicklung reichlicher Mengen Stickoxydul

¹⁾ Vergl. Altschul, Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 496.

²⁾ Chem.-Ztg. 21, 876.

und unter starker Erwärmung zu einem Brei sehr voluminöser Nadelchen von *i*-Diazobenzolnatrium, welches, rasch mit Äther gewaschen, vollständig weiß und rein ist, während das Filtrat sich allmählich rötet.

0.2203 g Sbst. (mit verdünnter Schwefelsäure gekocht): 35.8 ccm N (18°, 753 mm) und 0.1100 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{ONa}$. Ber. N 19.44, Na 15.97.

Gef. » 18.60, » 16.19.

Das Salz zeigt alle Reaktionen der Isodiazoverbindungen. Es sei noch hinzugefügt, daß seine wäßrige Lösung mit Eisenchlorid einen braunen, mit Kupfersulfat einen schwarzvioletten, mit Mercurinitrat einen weißen Niederschlag gibt. Letzterer ist kaum löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in Salzsäure. Die Bildung solcher schwer löslichen Quecksilbersalze und auffallend gefärbter Kupfersalze scheint für die Isodiazoverbindungen charakteristisch zu sein; auch *p*-Nitro-*i*-diazobenzolnatrium und Benzyl-*iso*-azotat zeigen ähnliche Reaktionen.

Nitroso-phenylhydrazin.

Die wäßrige Lösung des Nitrosophenylhydrazins gibt einige charakteristische Reaktionen; Eisenchlorid: violette Färbung, die bald unter Gasentwicklung mißfarbig wird, Kupferacetat: helle Fällung, bald Reduktion; Mercurinitrat: gelbliche, in verdünnter Salpetersäure schwer lösliche Fällung. Das Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3\text{HONa}$, fällt als weißer Niederschlag aus der ätherischen Lösung mit Natriummethylat; derselbe ist leicht filtrierbar und körnig, wenn man die Darstellung in konzentrierter Lösung vornimmt, und erst vor dem Filtrieren in Äther verdünnt.

0.2110 g Sbst.: 0.0940 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{ONa}$. Ber. Na 14.46. Gef. Na 14.45.

Von Wasser wird das Salz sofort zersetzt, indem Nitrosophenylhydrazin zurückbleibt. Übergießt man das frisch gefällte Salz unter Äther mit Äthylnitrit, so schwillt es enorm auf, indem es sich in Isodiazobenzolnatrium verwandelt.

Erhitzt man Nitrosophenylhydrazin, in Nitrobenzol gelöst (auch in Anilin oder Phenylhydrazin), so tritt stürmische Entwicklung von Stickoxydul ein; im Nitrobenzol ist reichlich Anilin nachweisbar. Die Zersetzung verläuft so gut wie quantitativ; die kleine Abweichung, welche bei der Analyse beobachtet wurde, dürfte wohl teilweise auf die große Löslichkeit des Gases in Nitrobenzol zurückzuführen sein. Die Messung erfolgte im Nitrometer über Schwefelsäure.

0.2992 g Sbst.: 49.5 ccm N_2O (21°, 758 mm). — 0.2933 g Sbst.: 48.8 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Ber. N_2O 32.11. Gef. N_2O 30.07, 30.27.

Nitroso-benzylhydrazin.

Dasselbe ist schon von Curtius und Darapsky¹⁾, sowie von Wohl und Oesterlin²⁾ dargestellt worden. Seine schon von Curtius und Darapsky beobachtete Eisenchloridreaktion ist merklich beständiger als die des Nitrosophenylhydrazins.

Mit Kupferacetat entsteht eine sehr helle, in verdünnter Säure lösliche Fällung, die sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung rötet; Mercurinitrat gibt einen zuerst gelblichen, dann weißen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag. Das Natriumsalz, $C_7H_8N_2ONa$, fällt aus der Ätherlösung des Nitrosokörpers durch Methylat als voluminöser, schnell körnig werdender Niederschlag, der sich gegen Wasser und gegen Äthylnitrit genau wie das Salz des Nitrosophenylhydrazins verhält.

0.2100 g Sbst.: 0.0835 g Na_2SO_4 .

$C_7H_8N_2ONa$. Ber. Na 13.29. Gef. Na 12.90.

Erhitzt man Nitrosobenzylhydrazin in Nitrobenzol, so wird reichlich Stickoxydul gebildet, doch verläuft die Reaktion nicht glatt und das Stickoxydul ist nicht rein.

Natrium-benzyl-*iso*-azotat.

Man löst Nitrosobenzylhydrazin in Äther und fällt durch Methylat das Natriumsalz. Auf Zusatz von Äthylnitrit erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Stickoxydul — daselbe wurde, wie oben beschrieben, in gekühltem Äther gesammelt und identifiziert — zu einem Brei weißer Nadelchen des Isoazotates, das mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

0.2218 g Sbst.: 0.1025 g Na_2SO_4 .

$C_7H_7N_2ONa$. Ber. Na 14.57. Gef. Na 14.98.

Im Gegensatz zu dem benzylazosauren Kalium von Hantzsch und Lehmann³⁾ ist das Salz in kaltem Wasser unzersetzt löslich, erst beim Erhitzen tritt Gasentwicklung auf. Auf Zusatz von Säuren entwickelt sich stürmisch Stickstoff in fast berechneter Menge unter Bildung eines Öles; in der Flüssigkeit ist jetzt eine kleine Menge einer Verbindung, die alkalische Silberlösung unter Gasentwicklung reduziert, wohl Hydrazin. Zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, so tritt der Geruch nach Benzylchlorid auf. Mit *R*-Salz tritt auf Einleiten von Kohlensäure keine Farbstoffbildung ein.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 2561 [1900]. Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 432.

²⁾ Diese Berichte **33**, 2740 [1900].

³⁾ Diese Berichte **35**, 897 [1902].

Die wäßrige Lösung gibt ganz ähnliche Fällungen wie das Isodiazobenzolnatrium; Eisenchlorid: unter Gasentwicklung braune Fällung, Kupfersulfat: violette Fällung, Mercurinitrat: weiße Fällung, die von Salpetersäure allmählich unter Gasentwicklung zersetzt wird.

Die Untersuchung, bei welcher ich mich der ausgezeichneten Unterstützung von Hrn. Dr. Feibelmann erfreute, wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

**479. R. Stollé: Über die Einwirkung
von Salpetrigsäureestern auf Hydrazin, Phenylhydrazin und
Benzhydrazid in alkalischer Lösung.**

(Eingegangen am 13. August 1908.)

Hr. Prof. J. Thiele hat mir freundlichst von seiner schon am 15. Juli eingegangenen Mitteilung: »Zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure« Kenntnis gegeben, als er bei Gelegenheit der Bunsen-Feier in den ersten Tagen des August von der anfangs März dieses Jahres durch mich erfolgten Anmeldung des gleichen Verfahrens zum Patent erfuhr. Ich hatte bis zur Offenlegung desselben mit der Veröffentlichung meiner Versuche warten wollen.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, »daß Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalze mit Salpetrigsäureestern bzw. mit salpetriger Säure und Alkoholen in alkalischer Lösung behandelt werden«. Die besten Ausbeuten (auch bei Verarbeitung größerer Mengen bis zu achtzig und mehr Prozent) wurden erzielt, wenn Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Natriumäthylat am Rückflußkühler gekocht wurde. Hydrazinsulfat, mit der berechneten Menge Kalihydrat in wäßriger Lösung umgesetzt und unter Zugabe von Alkohol, Kalihydrat und Amylnitrit längere Zeit gerührt oder geschüttelt, lieferte Stickstoffwasserstoffsäure bis zu 70% der Theorie. Und auch ohne jeden Zusatz von Alkohol ließen sich Ausbeuten von 60% (auf das angewandte Hydrazinsulfat berechnet) erzielen.

Alkohol und überschüssiges Amylnitrit wurden abdestilliert bzw. mit Wasserdampf abgeblasen und die wäßrige Lösung unter Zusatz von Ammoniumsulfat bis zur Zerstörung der durch Verseifung entstandenen salpetrigen Säure gekocht. Die Menge der nach Zusatz von Schwefelsäure überdestillierten Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Titration mit Alkali und Phenolphthalein bestimmt.