

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.

Curtius<sup>1)</sup> hat schon vor fünfzehn Jahren festgestellt, daß eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure bequem und ungefährlich dargestellt werden kann, indem man die »Roten Gase« aus Salpetersäure und Arsenitrioxyd in eine eiskalte, verdünnte, wäßrige Hydrazinhydratlösung so lange einleitet, bis anhaltende Gasentwicklung (Zerstörung der gebildeten Substanz) beginnt«. Ausbeuten sind nicht angegeben, lassen sich aber auch hier durch Zusatz von Alkali wesentlich verbessern.

Phenylhydrazin liefert bei Einwirkung von Äthylnitrit in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumalkoholat Isodiazobenzolsalze.

8.5 g Natrium (2 Mol.) wurden in wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 41.7 g Äthylnitrit (3 Mol.) und dann tropfenweise mit 20 g frisch destilliertem Phenylhydrazin (1 Mol. größere Menge bewirkte Rotfärbung des Salzes und der Lösung) versetzt. Unter andauernder Gasentwicklung vollzog sich die Abscheidung eines weißen, sich allmählich rötlich färbenden Niederschlags, der abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. 16.2 g. Wurde in verdünnter Lösung gearbeitet, so trat die Ausscheidung erst nach längerer Zeit ein.

Eine Probe des Niederschlags, im Reagensglase erhitzt, verpuffte unter Feuererscheinung<sup>2)</sup>.

Das Silbersalz wurde durch Fällern der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat gewonnen und mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Das weiße Salz verpuffte stark unter Feuererscheinung und wurde durch die Analyse als Isodiazobenzolsilber erkannt.

0.9902 g Sbst.: 0.5958 g AgCl. — 0.2900 g Sbst.: 31 ccm N (16°, 706 mm).

$C_6H_5N_2O$  Ag. Ber. Ag 47.16, N 12.22.

Gef. » 45.29, » 12.46.

Auch durch fraktionierte Fällung einer anderen Probe des Natriumsalzes mit Silbernitrat konnte Isodiazobenzolsilber nicht ganz rein erhalten werden.

0.3320 g Sbst.: 0.2006 g AgCl. — 0.1814 g Sbst.: 18.8 ccm N (11°, 762 mm).  
— 0.1430 g Sbst.: 0.1702g CO<sub>2</sub>, 0.0284 g H<sub>2</sub>O.

$C_6H_5N_2O$  Ag. Ber. Ag 47.16, N 12.22, C 31.44, H 2.18.

Gef. » 45.48, » 11.99, » 32.57, » 2.22.

Die Reaktionen des Natriumsalzes bestätigten dann aber zur Genüge, daß Isodiazotat vorlag. Benzhydrazid, mit Natriumäthylat und Äthylnitrit in alkoholischer Lösung behandelt, lieferte nach mehr-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1263 [1893].

<sup>2)</sup> Ob ganz reines Isodiazobenzolnatrium gleich lebhaft verpufft, habe ich noch nicht nachgeprüft.

tägigem Stehen ein Gemisch von Stickstoffnatrium und Dibenzhydrazidnatrium, indem zunächst gebildetes Benzazid sich wohl unter dem Einfluß des Alkalis mit noch unverändertem Benzhydrazid unter Bildung von Dibenzhydrazid und stickstoffwasserstoffsäurem Salz umgesetzt hat.

Heidelberg. Chemisches Institut der Universität.

**480. C. Willgerodt und Rudolf Gartner: Zur Kenntnis der Derivate des *o*-Jod-*p*-toluidins und der *o*-Jod-*p*-nitrobenzoesäure mit ein- und mehrwertigem Jod.**

(Eingegangen am 10. August 1908).

*I. o*-Jod-*p*-toluidin und Derivate.

Darstellung des *o*-Jod-*p*-toluidins,  $C_6H_3(CH_3)^{(1)}(J)^{(2)}(NH_2)^{(4)}$ .

Zu einer Lösung von 110 g Ferrosulfat in 500 g Wasser setzt man 10 g mit etwas Wasser zu einem Brei verriebenes *o*-Jod-*p*-nitrotoluol<sup>1)</sup> und übersättigt das Ganze stark mit Ammoniak. Hierauf wird das Gemisch unter öfterem Umschütteln in einem Kolben, welcher mit einem Bunsenventil versehen ist, 6—8 Stunden auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Der Eisenschlamm ist nach dieser Zeit dichter geworden und hat sich abgesetzt. Man dekantiert und zieht den Schlamm auf einer Nutsche so lange mit siedendem Alkohol aus, bis das Filtrat farblos abläuft; nun destilliert man den Alkohol ab, entfernt das überschüssige Jod mit Alkali, nimmt die organische Substanz mit Äther auf und trocknet die ätherische Lösung mit Kali. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt die Base in Form dunkel gefärbter Nadeln.

Vorteilhafter ist es jedoch, aus der alkoholischen Lösung der Base ihr salzsaures Salz abzuscheiden und aus diesem durch Zersetzung mit Soda oder Ammoniak die Base freizumachen. Aus der anfangs milchigen Flüssigkeit fällt sie in weißen Nadeln aus, die am besten aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden. So erhält man die Base in zollangen, weißen Nadeln, die bei 37° schmelzen. Ausbeute 7.5 g. In fast allen organischen Lösungsmitteln löst sie sich mit Leichtigkeit auf; gegen Licht ist sie sehr beständig. Die basischen Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr schwach ausgeprägt, denn ihre Salze werden schon in der Kälte merklich von Wasser zerlegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 3000 [1897].