

In Wasser sinkt das Propylen-ozonid zuerst zu Boden, zersetzt sich aber nach kurzer Zeit ziemlich schnell. Die Lösung gibt eine sehr starke Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd. Eine ausführlichere Beschreibung werden wir an anderer Stelle mitteilen.

**516. G. Lockemann und E. Weiniger: Über
die Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffen
auf Phenylhydrazin.**

[Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für
Angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

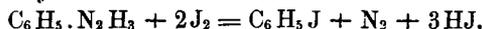
(Eingegangen am 15. August 1908.)

Gelegentlich eines Versuches, Phenylhydrazin mit einer jodhaltigen Verbindung in Reaktion zu bringen, beobachteten wir nach längerem Erhitzen der absolut-ätherischen Lösung die Abscheidung kleiner, farbloser Krystalle, welche bei 137° schmolzen und sich bei näherer Prüfung als eine Jodwasserstoffverbindung des Phenylhydrazins erwiesen. Wurde als Lösungsmittel Alkohol oder ungetrockneter Äther verwendet, so schied sich nichts aus. Da sich das Produkt von eigenartiger Zusammensetzung erwies, so haben wir im allgemeinen die Einwirkung von Halogenen und Halogenwasserstoffen auf Phenylhydrazin näher untersucht.

I. Einwirkung von Jod und Jodwasserstoff auf Phenylhydrazin.

Emil Fischer ¹⁾ beobachtete, daß sich Jod beim Schütteln mit einer wäßrigen Emulsion von Phenylhydrazin ohne Gasentwicklung löst, während Diazobenzolimid abgeschieden wird und der größte Teil des Phenylhydrazins als jodwasserstoffsäures Salz in Lösung geht. Bei abwechselndem, vorsichtigem Zusatz von Kalilauge und Jod tritt alles Phenylhydrazin in Reaktion, und als Endprodukte ergeben sich: Diazobenzolimid, Anilin und wenig jodhaltige harzige Substanz: $2C_6H_5.N_2H_3 + 2J_2 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2 + 4HJ$.

Nach Ernst v. Meyer ²⁾ verläuft die Reaktion wesentlich anders, wenn man Phenylhydrazin auf überschüssiges Jod (Jod-Jodkalium-Lösung) allmählich einwirken läßt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich dann Monojod-benzol aus:



¹⁾ Diese Berichte **10**, 1335 [1877].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 115 [1887].

Dieser Vorgang geht in stark verdünnter Lösung so schnell von statten, daß er sich zum Titrieren von Phenylhydrazinlösungen eignet; man verwendet einen Überschuß von Jod und titriert den nicht verbrauchten Teil mit Thiosulfat zurück. Schließlich hat noch R. Stollé ¹⁾ die Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin untersucht; er erhielt bei Gegenwart von Natriumbicarbonat im Kohlensäurestrom unter Kühlung Diazobenzol-phenylhydrazid:



Pentakis-phenylhydrazin-tris-hydrojodid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_3(\text{HJ})_3$.

Werden Jod und Phenylhydrazin in absolut-ätherischer Lösung (Äther mit Natrium behandelt) zusammengebracht, dann scheidet sich unter geringer Gasentwicklung ein farbloser, krystallinischer Körper aus, der in Wasser außerordentlich leicht löslich ist und daher auch nicht zum Vorschein kommt, wenn der verwendete Äther nicht vollständig getrocknet war. Da die Umsetzung fast momentan verläuft und das Verschwinden oder Bestehen der dunklen Jodfarbe leicht erkennen läßt, ob noch überschüssiges Phenylhydrazin vorhanden ist oder nicht, so versuchten wir, den quantitativen Verlauf der Reaktion durch Titrieren zu verfolgen. Die hierzu verwendeten absolut-ätherischen Lösungen enthielten 5.4 g Phenylhydrazin, bzw. 2.5 g Jod in 100 ccm. Den Farbumschlag kann man bei einiger Übung ziemlich scharf erkennen, und es ist auf das Resultat ohne Einwirkung, ob man die Jodlösung zur Phenylhydrazinlösung laufen läßt oder umgekehrt. Wir erhielten folgende Werte:

Phenylhydrazin		Jod		Verhältnis Phenyl- hydrazin : Jod
ccm Lösung	g	ccm Lösung	g	
6.0	0.324	10.3	0.2575	3:2.040
3.0	0.162	5.2	0.1300	3:2.046
7.5	0.405	13.3	0.3325	3:2.096

Hieraus ergibt sich, daß 3 Moleküle Phenylhydrazin mit 2 Atomen Jod in Reaktion treten.

Der bei diesem Vorgang entstehende feste Körper wurde in etwas größerer Menge dargestellt und näher untersucht. Nach wiederholten Auswaschen mit trockenem Äther schmolz er bei 137°.

0.1643 g Sbst.: 0.2310 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 0.1993 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1707 g Sbst.: 23.0 ccm N (15.5°, 749 mm). — 0.1223 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 736 mm).

Die Jodbestimmungen konnten wie die eines Salzes in wäßriger Lösung durch Titration nach Volhard oder Fällung bei Gegenwart von Salpetersäure

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **66**, 332 [1902].

und Wägen des Niederschlages ausgeführt werden und wurden durch eine Bestimmung nach Carius bestätigt.

a) Volhard: 0.2246 g Sbst.: 7.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃; b) Fällung: 0.3150 g Sbst.: 0.2399 g AgJ; c) Carius: 0.1721 g Sbst.: 0.1313 g AgJ.



Ber. C 38.93, H 4.69, N 15.18, J 41.20.

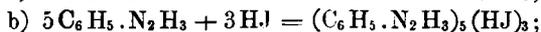
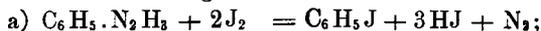
Gef. » 38.34, 39.02, » 4.96, 4.87, » 15.44, 14.55, » 41.16, 41.15, 41.24.

Das Produkt hat also die Zusammensetzung eines *Pentakis*-phenylhydrazin-*tris*-hydrojodids, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3)_3(\text{HJ})_3 = \text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_{10}\text{J}_3$.

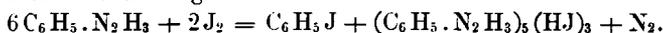
Es besteht aus farblosen, dünnen Krystallblättchen, die bei 137° schmelzen, in Wasser außerordentlich leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich und in Äther unlöslich sind. Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Äther nicht unverändert wieder abgeschieden, sondern es geht dabei in das weiter unten zu beschreibende normale Salz vom Schmp. 165° über.

Um über den Gesamtverlauf der Reaktion Aufklärung zu schaffen, machten wir einen Versuch im großen: Zu einer Lösung von 65 g Phenylhydrazin in ungefähr 1 l trockenem Äther (über Natrium getrocknet) wurden bei guter Kühlung unter Umrühren allmählich 51 g Jod, in der gleichen Menge trockenem Äther gelöst, hinzugefügt. Nach einigem Stehen und Aufhören der Gasentwicklung wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, der Äther abgedampft und der ölige Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei ergaben sich im wesentlichen zwei Fraktionen: eine geringere, zwischen 62 und 82°, deren Hauptbestandteil neben einigen Zersetzungsprodukten Benzol war, und eine größere Fraktion zwischen 175 und 200°. Dieser Teil wurde nun auf Jodbenzol näher untersucht. Durch Einwirkung eines Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisches entstand ein Nitroprodukt, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 171° krystallisierte. Der Schmelzpunkt von *p*-Nitro-jodbenzol liegt nach Kekulé¹⁾ bei 171.5°.

Als Reaktionsprodukte der Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin in absolut-ätherischer Lösung ergeben sich also: das basische Salz *Pentakis*-phenylhydrazin-*tris*-hydrojodid, Jodbenzol und Stickstoff; daneben in geringer Menge Benzol und Spuren einiger anderer, nicht näher untersuchter Verbindungen. Der Hauptvorgang läßt sich durch die Gleichungen ausdrücken:



oder in einer Gleichung:



¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 168 [1866].

Das entspricht auch dem oben gefundenen molekularen Verhältnis 3 Phenylhydrazin : 2 Jod.

Diese Reaktion verläuft in absolut-ätherischer Lösung unabhängig von den angewendeten Mengen Phenylhydrazin und Jod.

Das *Pentakis*-phenylhydrazin-*tris*-hydrojodid kann man als ein Gemisch von 1 Mol. normalem und 2 Mol. zweifach-basischem jodwasserstoffsäuren Phenylhydrazin auffassen. Da diese Salze bisher in der Literatur nicht beschrieben sind¹⁾, so suchten wir sie ebenfalls darzustellen.

Mono-phenylhydrazin-*mono*-hydrojodid, $C_6H_5 \cdot N_2H_3$, HJ.

Jodwasserstoffgas, aus Phosphorjodür und Wasser entwickelt und über roten Phosphor und Phosphorpentoxyd geleitet, wurde in eine gut gekühlte absolut-ätherische Lösung von Phenylhydrazin im Überschuß eingeleitet. Als Hauptreaktionsprodukt entstand ein weißer Niederschlag, der bei 160—162° schmolz. Nach mehrmaligem Ausfällen aus alkoholischer Lösung durch Äther: farblose Blättchen vom Schmp. 165° (Salz I). Das aus dem *Pentakis*-phenylhydrazin-*tris*-hydrojodid durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther erhaltene Produkt (Salz II) hatte denselben Schmelzpunkt und erwies sich auch durch die Analyse als identisch mit dem hier dargestellten normalen Salz.

Salz I. 0.1269 g Sbst.: 0.1258 g AgJ. — Salz II. 0.1440 g Sbst.: 0.1435 g AgJ.

$C_6H_5N_2J$. Ber. J 53.78. Gef. J I. 53.59, II. 53.86.

Bis-phenylhydrazin-*mono*-hydrojodid, $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2(HJ)$.

Wird von dem Jodwasserstoff nur etwa ein Viertel der theoretisch berechneten molekularen Menge in die Phenylhydrazinlösung eingeleitet, so erhält man ein Produkt, das bedeutend niedriger schmilzt, bei ca. 130°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther farblose Nadelchen vom Schmp. 132°.

0.1513 g Sbst.: 0.1036 g AgJ. — 0.1406 g Sbst.: 0.0957 g AgJ.

$C_{12}H_{17}N_4J$. Ber. J 36.38. Gef. J 37.02, 36.79.

Diese beiden Salze, das normale und das zweifach-basische Jodhydrat, sind in Wasser ebenfalls außerordentlich leicht löslich, sodaß sie z. B. durch Zusatz von konzentrierter, wäßriger Jodwasserstoffsäure zu ätherischer Phenylhydrazinlösung nicht abgeschieden werden

¹⁾ J. Allain le Canu (Compt. rend. 137, 329 [1903]) gibt zwar an, daß er durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Phenylhydrazin drei-, zwei- und einbasisches Jodhydrat erhalten habe, jedoch ohne irgendeine Mitteilung über Analysenresultate, Schmelzpunkte oder dergl. zu machen.

können. Ein Gemisch des normalen Salzes (165°) mit der zweifachmolekularen Menge des basischen Salzes (132°) zeigt ungefähr denselben Schmelzpunkt (137°) wie das durch Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin entstehende *Pentakis*-phenylhydrazin-*tris*-hydrojodid, welches seinerseits durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in das normale Salz übergeht.

II. Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Phenylhydrazin.

Die Einwirkung von Brom auf Phenylhydrazine bei Gegenwart von starker Salzsäure wurde von E. Fischer¹⁾, L. Michaelis²⁾ und W. Vaubel³⁾ näher untersucht. Beim Phenylhydrazin selbst wirkt das Brom in der *p*-Stellung substituierend und alsdann auf die Hydrazingruppe oxydierend, sodaß ein Gemisch von *p*-Bromphenylhydrazin und *p*-Brom-diazobenzol entsteht.

J. Allain le Canu⁴⁾ gibt an, in weiterer Verfolgung früherer Versuche von E. Fischer⁵⁾ durch Einwirkung von Äthylbromid auf eine stark gekühlte ätherische Lösung von Phenylhydrazin das basische Salz $(C_6H_5.N_2H_3)_2(HBr)$ vom Schmp. 195° erhalten zu haben; in alkoholischer Lösung entstehe dieses Salz nur vorübergehend, als Hauptprodukt dagegen die schon von E. Fischer dargestellte Doppelverbindung $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)(C_2H_5Br)$. — Für das normale Bromhydrat gibt Broche⁶⁾ den Schmp. 204° an. Er gewann es durch Versetzen einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung mit wäßriger Bromwasserstoffsäure, sowie auch bei der Einwirkung von Bromal. G. Ponzio⁷⁾ erhielt das normale Salz durch Hinzufügen von Kohlenstofftetrabromid zu einer gekühlten ätherischen Phenylhydrazinlösung und bestimmte den Schmelzpunkt zu 212°.

Pentakis-phenylhydrazin-*tris*-hydrobromid, $(C_6H_5.N_2H_3)_3(HBr)_3$.

Ließen wir trocknes Brom zu einer gekühlten absolut-ätherischen Lösung von Phenylhydrazin allmählich hinzutropfen, so schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Auswaschen mit Äther und Trocknen bei 194—197° schmolz. Wie die Analyse zeigte, ist dieses das dem durch Einwirkung von Jod entstehenden Produkt entsprechende *Pentakis*-phenylhydrazin-*tris*-hydrobromid; in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich als

1) Ann. d. Chem. **272**, 214 (1887). 2) Diese Berichte **26**, 2190 [1893].

3) Journ. f. prakt. Chem. [2] **49**, 540 [1894].

4) Compt. rend. **129**, 105 [1899]; **137**, 329 [1903].

5) Diese Berichte **9**, 885 [1876].

6) Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 113 [1894].

7) Atti d. R. Acad. d. Sc di Torino **41**; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1691.

das Jodprodukt. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Äther in veränderter Zusammensetzung (als normales Bromhydrat vom Schmp. 218°) gefällt.

0.2694 g Sbst.: 10.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.2726 g Sbst.: 10.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_{10}\text{Br}_3$. Ber. Br 30.63. Gef. Br 30.13, 30.51.

Mono-phenylhydrazin-mono-hydrobromid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$, HBr.

Durch Einleiten von überschüssigem Bromwasserstoffgas (aus $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ entwickelt und über roten Phosphor geleitet) in eine absolut-ätherische Lösung von Phenylhydrazin entsteht das normale Bromhydrat vom Schmp. 218°; in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger leicht löslich, durch Äther daraus unverändert in farblosen Blättchen wieder fällbar.

0.2500 g Sbst.: 13.17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$. Ber. Br 42.28. Gef. Br 42.14.

Um das basische Salz *Bis-Phenylhydrazin-mono-hydrobromid* zu gewinnen, leiteten wir Bromwasserstoff in eine ätherische Lösung von überschüssigem Phenylhydrazin (4-fach molekulare Menge); der hierbei entstehende Niederschlag (nadelförmige Krystalle vom Schmp. 183°) näherte sich in seiner Zusammensetzung zwar sehr dem basischen Salze, enthielt aber doch etwas mehr Brom. Auch ließ er sich nicht unverändert aus der alkoholischen Lösung durch Äther fällen, sondern ging dabei in das normale Salz vom Schmp. 218° über.

0.2129 g Sbst.: 7.30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.2100 g Sbst.: 7.22 g $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{HBr})$. Ber. Br 26.90. Gef. Br 27.40, 27.47.

Die Angaben von Allain le Canu, Broche und Ponzio über die Schmelzpunkte der Bromhydrate haben wir also nicht bestätigen können. Wahrscheinlich haben die genannten Forscher Zwischenprodukte von normalem und basischem Salze erhalten, von denen man je nach den Bedingungen, wie wir uns durch einige Versuche überzeugten, eine Reihe von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Schmelzpunkten darstellen kann. Alle diese Salze gehen aber durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther schließlich immer in das normale Bromhydrat vom Schmp. 218° über.

III. Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff auf Phenylhydrazin.

Bei den Versuchen, Chlor und Chlorwasserstoff auf Phenylhydrazin in verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Alkohol) bei Ausschluß und bei Gegenwart von Wasser in verschiedensten Mengenverhältnissen einwirken zu lassen, erhielten wir in allen Fällen aus-

schließlich das in seidenglänzenden Blättchen krystallisierende normale Chlorhydrat vom Schmp. 243°. Das wurde auch durch die Chlorbestimmungen bestätigt, z. B.:

0.2628 g Sbst : 18.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₆H₉N₂Cl. Ber. Cl 24.52. Gef. Cl 24.57.

Ob das von Allain le Canu¹⁾ durch Einwirkung von Äthylchlorid auf eine ätherische Phenylhydrazinlösung erhaltene Produkt vom Schmp. 225° wirklich der angegebenen Zusammensetzung (C₆H₅.N₂H₃)₂(HCl) entspricht, konnten wir nicht entscheiden.

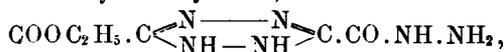
Zum Schluß möchten wir noch darauf hinweisen, daß das Phenylhydrazin nach den Untersuchungen von J. Moitessier²⁾ und Pastureau³⁾ die Fähigkeit hat, mit den verschiedensten anorganischen Salzen Doppelverbindungen zu bilden, in denen 2, 4, 5 oder 6 Mol. Phenylhydrazin mit einem Molekül Salz vereinigt sind. Dasselbe Salz kann sich mit wechselnden Mengen (z. B. 2, 4, 5 Mol.) Phenylhydrazin verbinden.

517. Th. Curtius und Eugen Rimele: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazooessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazooessigester⁴⁾ haben wir auch das Verhalten von Bisdiazooessigester gegen Hydrazinhydrat näher studiert. Während der Azomethanring des Diazooessigesters durch Hydrazin in den Azidring übergeführt wird, bleibt der 6-gliedrige Dihydotetrazinring des Bisdiazooessigesters hierbei als solcher erhalten, indem das Hydrazinhydrat nur mit den beiden Carboxäthylgruppen in Reaktion tritt. So entsteht zunächst Bisdiazooessigsäure-äthylester-hydrazid,



das bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat in Bisdiazooessigsäure-bishydrazid, NH₂.NH.CO.C $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{NH} \end{array}$ --- $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{NH} \end{array}$ C.CO.NH.NH₂, übergeht. Bisdiazooessigester zeigt somit gegenüber Hydrazinhydrat ein

¹⁾ Compt. rend. **129**, 105 [1899].

²⁾ Compt. rend. **124**, 1242, 1306, 1529 [1897]: **125**, 714 [1897]: **127**, 722 [1898]: **128**, 1336 [1899].

³⁾ Compt. rend. **127**, 485 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte **41**, 344 [1908].