



Das Chlorid der Reihe wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung unter Abkühlen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

Das violette Sulfat scheidet sich dann bald aus.

Zur Analyse wurde es über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0.1589 g Sbst.: 0.0390 g Cr_2O_3 . — 0.1231 g Sbst.: 0.0300 g Cr_2O_3 . —
0.1392 g Sbst.: 0.0825 g AgBr. — 0.1200 g Sbst.: 0.0706 g AgBr. — 0.1392 g
Sbst.: 0.1050 g BaSO_4 . — 0.1200 g Sbst.: 0.0903 g BaSO_4 .

$\text{CrN}_2\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SBr}$. Ber. Cr 16.51, Br 25.38, S 10.16.

Gef. » 16.80, 16.67, » 25.22, 25.04, » 10.25, 10.23.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1910.

363. A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky: Über die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch monohaloide Kupfersalze.

(Eingeg. am 2. Juli 1910; mitget. in der Sitzung von Herrn J. Houben.)

Die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch einige Salze wurde von Fleming Struthers¹⁾ beobachtet. Er fand nämlich, daß $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und auch CuCN das Phenylhydrazin unter Bildung von Zwischenprodukten katalytisch spalten. So gibt das CuCN eine Verbindung von der Zusammensetzung CuCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$, welche nach der Gleichung:

$$2 \text{CuCN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2 = 2 \text{CuCN} + \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$$

zerfällt.

Beim Studium der katalytischen Zersetzung des Phenylhydrazins unter der Wirkung von monohaloiden Kupfersalzen fanden wir, daß CuCl , CuBr und CuJ das Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$3 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2 + \text{CuHal} = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{CuHal}$$

spalten. In allen Fällen scheinen labile Zwischenprodukte zu entstehen. Eine von diesen Verbindungen wurde von uns rein dargestellt. Beim Erhitzen von 30 g Phenylhydrazin mit 6 g CuJ bis $140\text{--}145^\circ$ findet nämlich eine Auflösung des Kupfersalzes statt. Beim Erkalten scheiden sich blättrige Krystalle aus. Da wir für die Krystalle kein passendes Lösungsmittel auffinden konnten, so

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 1232.

wurden sie direkt auf einem Porzellanteller abgepreßt und einige Male mit trockenem Benzol gewaschen. Die rein weißen Schüppchen hatten eine Zusammensetzung CuJ , $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$.

Die Bestimmung des J ergab folgende Resultate:

0.5273 g Sbst. ergaben 0.3018 g AgJ , d. h. 30.92%, anstatt 31.20% der theoretisch geforderten.

Die Verbindung ist nicht schmelzbar, doch bei ca. 150° fängt sie an, nach der Gleichung:

3CuJ , $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2 = 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{N}_2 + 3 \text{CuJ}$
zu zerfallen.

Es wurde auch die relative Zersetzungsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins unter der Wirkung äquimolekularer Mengen von CuCl , CuBr und CuJ unter sonst gleichen Bedingungen untersucht. Die Zersetzung wurde immer bei $t = 150^\circ$ durchgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte nach dem ausgeschiedenen Stickstoff beurteilt werden. Letzterer wurde in einem Meßzylinder gesammelt und das Gasvolumen jede 5 Minuten abgelesen. Obgleich die Untersuchungsmethode eine verhältnismäßig rohe war, wurden dennoch ganz bestimmte Resultate erhalten. Es erwies sich nämlich, daß die stärkste katalytische Wirkung vom Kupferchlorür, die schwächste vom Kupferjodür ausgeübt wird, und das Kupferbromür eine Mittelstellung einnimmt.

Zu Obenstehendem sei noch hinzugefügt, daß, wenn man in einen Probierzylinder 6 g Phenylhydrazin bringt und 1 g CuCl hinzufügt, beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur eine so starke Zersetzung des Phenylhydrazins stattfindet, daß eine Explosion entstehen kann, was bei einem unserer Vorversuche auch der Fall war. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin (Rußland), 18. Juni.

364. A. E. Arbusow: Über eine neue Darstellungsmethode von Nitrilen der Fettreihe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 2. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Obgleich in der Literatur einige allgemeine Darstellungsmethoden von aliphatischen Nitrilen beschrieben sind, so kann doch keine von ihnen als ganz befriedigend bezeichnet werden. Als beste Methode wird die Gewinnung der Nitrile aus Säureamiden durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid anerkannt, doch auch diese ergibt nicht