

**20. E. Konrad und L. Pellens:
Zur Kenntnis der Oxydation des Hydrazins, I.:
Azo-disulfonsaures Kalium.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 14. Dezember 1925.)

Das Verhalten des Hydrazins gegenüber Oxydationsmitteln ist von Browne und Shetterly¹⁾ mit besonderer Berücksichtigung der Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure eingehend untersucht worden. Den Reaktionsgang erklären die Forscher derart, daß sich intermediär sog. „Buzylen“, HN:N.NH.NH_2 , oder Amino-triimid, $\text{H}_2\text{N.N} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$, oder „Tetrazen“, $\text{H}_2\text{N.N:N.NH}_2$, bilden, die unter wechselnden Bedingungen in Stickstoffwasserstoff und Ammoniak oder Stickstoff und Ammoniak zerfallen. Nach Sommer²⁾ ist zur Erklärung des Reaktionsverlaufes eine Heranziehung dieser hypothetischen Zwischenprodukte nicht nötig. Primäres Oxydationsprodukt des Hydrazins ist nach seiner Auffassung das Ammoniak, das zur salpetrigen Säure weiter oxydiert wird. Diese hinwiederum reagiert mit unverbrauchtem Hydrazin zu Stickstoffwasserstoffsäure. Die merkwürdige Reaktion der Ammoniak-Bildung bei der Oxydation des Hydrazins wird weiter nicht diskutiert. Hier ist nach Raschig³⁾ als primäres Dehydrierungsprodukt wohl ein hypothetisches Imid-amin zu fordern, das sich seinerseits in Stickstoff und Ammoniak disproportionieren dürfte.

Partielle Dehydrierungsstufen beim Hydrazin selbst zu fassen, dürfte ziemlich aussichtslos sein. Wir wählten darum für unsere Oxydationsversuche Substitutionsprodukte des Hydrazins, zuerst die Hydrazin-disulfonsäure.

Das schwerlösliche Kaliumsalz ist nach Raschig⁴⁾ leicht zugänglich. Wir studierten diese Darstellungsmethode etwas näher und konnten als primäres Produkt ein sehr leicht lösliches Pyridinsalz isolieren. Von ihm aus sind neben dem Kaliumsalz die anderen leichter löslichen Alkali- und Erdalkalisalze der Hydrazin-disulfonsäure bequem zu erhalten.

Entsprechend der größeren Beständigkeit der hydrazin-disulfonsauren Salze gegenüber Säuren machten wir viele erfolglose Oxydationsversuche in saurer Lösung⁵⁾. Immerhin waren bei diesen Versuchen Andeutungen einer partiellen Dehydrierung vorhanden. Es hatte sich weiter gezeigt, daß nur stark wirkende Oxydationsmittel genügend rasch angriffen. Wir wählten darum bei den folgenden Oxydationsversuchen in alkalischem Medium das kräftig wirkende Hypochlorit. Beim Zusammengießen von auf 0° abgekühlten Lösungen von Pyridinsalz und Hypochlorit trat stürmische Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung ein. Bei Wiederholung dieser Versuche bei wesentlich tieferer Temperatur blieb die Stickstoff-Entwicklung aus, und die Lösung war gelb gefärbt. Nach Zusatz von stark gekühlter Kaliumchlorid-Lösung krystallisierte aus der gelben Lösung das azo-

1) Browne und Shetterly, Soc. 23, 1305, 30, 53, 31, 221, 783.

2) Sommer, Z. a. Ch. 86, 71 [1914].

3) Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Leipzig-Berlin [1925], S. 191.

4) ebenda, S. 199.

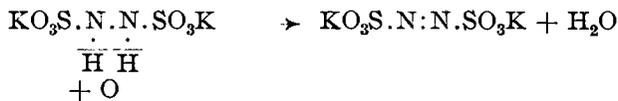
5) Eine ausführliche Darstellung bringt die demnächst erscheinende Dissertation von L. Pellens, Freiburg.

disulfonsaure Kalium in hellgelben Nadelchen aus. Unter -7° von der Mutterlauge rasch befreit, mit stark gekühltem Alkohol und Äther nachgewaschen, ist es in absolut trockener Atmosphäre genügend haltbar.

Für die Konstitution des hydrazin-disulfonsauren Kaliums war bisher eine unsymmetrische (I) oder symmetrische (II) Formel anzunehmen.



Immerhin war die symmetrische (II) Formel die wahrscheinlichere, weil aus Hydrazin-disulfonsäure kein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd zu erhalten ist. Diese Konstitution wird durch unsere Untersuchung erhärtet; denn nach den Analysen und dem gleich zu beschreibenden weiteren Verhalten des entstandenen gelben Oxydationsproduktes kann nach



nur azo-disulfonsaures Kalium entstanden sein.

Die Oxydation einer unsymmetrischen Hydrazin-disulfonsäure führte zu einem unter diesen Bedingungen kaum stabilen Tetrazen-Derivate $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N.N:N.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Sein Verhalten (z. B. Hydrolyse) müßte von dem unseres Körpers vollkommen verschieden sein.

Azo-disulfonsaures Kalium ist in allen bisher versuchten Lösungsmitteln unlöslich. Mit Wasser zersetzt es sich stürmisch. Im Gegensatz zu dem einfachsten organischen Azokörper, dem von Thiele⁶⁾ dargestellten azo-dicarbon-sauren Kalium, das sich in Hydrazin und Stickstoff disproportioniert, wird von azo-disulfonsaurem Kalium bei der Hydrolyse der Stickstoff quantitativ abgegeben und nach



zu gleichen Teilen Bisulfit und Bisulfat gebildet.

Wasserfreie organische Lösungsmittel lassen das Azosalz bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erwärmen tritt Stickstoff-Entwicklung unter Zersetzung des Moleküls ein. Kleine Mengen des Azokörpers detonieren beim plötzlichen Erhitzen auf etwa 80° sehr heftig. Auch durch ganz schwaches Reiben oder Schlag wird derselbe spontane Zerfall ausgelöst.

Azo-disulfonsaures Kalium ist auch durch andere Oxydationsmittel zugänglich. Man erhält es z. B. durch konz. Hydroperoxyd, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, da unter den benötigten Bedingungen das Hydroperoxyd nicht genügend rasch angreift.

Die Ausbeute an Azokörper aus hydrazin-disulfonsaurem Pyridin und Hypochlorit ist recht befriedigend und erreicht zumindest 80%.

Als rein anorganischer Azokörper unterscheidet sich azo-disulfonsaures Kalium vollkommen von der als Diazohydrat formulierten untersalpetrigen Säure HO.N:N.OH . Wenngleich gewichtige Gründe bestehen,

⁶⁾ Thiele, A. 271, 130.

diese Formulierung beizubehalten, so setzt sich doch Raschig⁷⁾ auf Grund experimentellen Materials für eine unsymmetrische Formulierung $\text{H.N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N.OH}$

der untersalpetrigen Säure ein. Zur Entscheidung zwischen beiden Formulierungen müßte darum unsere Kenntnis von dieser Säure wesentlich erweitert werden.

Zwischen organischen Azokörpern und azo-disulfonsaurem Kalium bestehen, soweit bis jetzt erkennbar, nicht viele Analogien. Immerhin erweist sich auch hier die N:N-Gruppe als schwaches Chromophor. Welche Abhängigkeit die Natur des Substituenten, die SO_3K -Gruppe auf die Dissoziationsspannung des Azo-Stickstoffs ausübt, wie groß die Haftfestigkeit der SO_3K -Gruppe am Azo-Stickstoff ist, unterliegt gegenwärtig der experimentellen Bearbeitung.

Beschreibung der Versuche.

Hydrazin-disulfonsaures Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{HO}_3\text{S.NH.NH.SO}_3\text{H}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Analog der Vorschrift von Raschig⁸⁾ wird Chlorsulfonsäure ab in Pyridin suspendiertes, gepulvertes Hydrazin-Sulfat unter guter Kühlung einwirken lassen. Nach Erwärmen auf $90-100^\circ$ auf dem Wasserbade und Wiederabkühlen werden zu dem Reaktionsgemisch 300 ccm Alkohol unter gutem Umschütteln zugegeben. Das ausgeschiedene Pyridinsalz wird durch scharfes Absaugen von dem in Lösung gebliebenen Pyridin, Pyridin-Chlorhydrat, Pyridin-Sulfat getrennt. Das Salz wird in sehr wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von wenig Alkohol im Exsiccator zur Krystallisation eingedunstet. Ausbeute $80-85\%$. Seidenglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0.2560 g Sbst. mit KOH: 18.62 ccm N (22° , 720 mm) Hydrazin-Stickstoff. —
0.2582 g Sbst.: 38.1 ccm N (nach Dumas) (24° , 720 mm) Gesamt-Stickstoff.

($\text{NH.SO}_3\text{H}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)₂. Ber. N (Hydrazin) 8.00, N (Gesamt) 16.00.
Gef. „ („) 7.97, „ („) 16.06.

Hydrazin-disulfonsaures Ammonium, $\text{NH}_4\text{O}_3\text{S.NH.NH.SO}_3\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Pyridinsalz wird in möglichst wenig Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit 25-proz. Ammoniak gerade alkalisch (Phenol-phthalein) gemacht. Darauf wird tropfenweise bis zur beginnenden Krystallisation Alkohol zugesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 1-stdg. Stehen des Reaktionsgemisches von der Mutterlauge getrennt. Ausbeute 90%. Glänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

0.2032 g Sbst.: 0.0279 g NH_3 . — (NHSO_3NH_4)₂ + H_2O . Ber. NH_3 13.94. Gef. NH_3 13.73.

Hydrazin-disulfonsaures Natrium, $\text{NaO}_3\text{S.NH.NH.SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Darstellung analog dem Ammoniumsalze. Gute Kühlung. 14% Natronlauge. Alkoholzusatz zum Einleiten der Krystallisation unnötig. Säulenförmige Krystalle; verwittern leicht unter Zersetzung.

0.3438 g Sbst.: 0.1799 g Na_2SO_4 . ($\text{NH.SO}_3\text{Na}$)₂ + $2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 16.90. Gef. Na 16.94.

Hydrazin-disulfonsaures Barium, $\begin{array}{c} \text{NH.SO}_3 \\ \cdot \\ \text{NH.SO}_3 \end{array} > \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Eine konz. Pyridinsalz-Lösung wird langsam in überschüssige, warme $n/1$ -Bariumchlorid-Lösung einlaufen lassen. Es scheidet sich das Bariumsalz beim Stehenlassen

⁷⁾ Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 90.

⁸⁾ Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 133.

im Eisschrank aus. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Ausbeute 80—85 %.

0.3650 g Sbst.: 0.2345 g BaSO₄. (NH₄SO₃)₂Ba + 2 H₂O. Ber. Ba 37.78. Gef. Ba 37.80.

Azo-disulfonsaures Kalium, KO₃S.N:N.SO₃K.

Eine Lösung von 5 g Pyridinsalz ($\frac{1}{70}$ Mol.) in wenig Wasser wird in einer guten Kältemischung unter stetem Rühren bei -20° erstarren lassen. $\frac{2}{70}$ Mol. Natriumhypochlorit-Lösung (7% Oxydationswert) zusammen mit 10 ccm einer 12-proz. Natronlauge werden auf gleiche Weise unter gutem Rühren ebenfalls ausgefroren. Der Hypochloritbrei wird langsam in den Pyridinsalzbrei eingetragen. Nach 10 Min. Stehen läßt man das Reaktionsgemisch auf höchstens -7° auftauen (es darf keine Gasentwicklung auftreten) und gibt 10 ccm einer gleich gut gekühlten gesättigten Kaliumchlorid-Lösung hinzu. Bei peinlicher Einhaltung der Kühlung scheidet sich sofort azo-disulfonsaures Kalium aus. Das Salz wird möglichst schnell von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Alkohol und Äther nachgewaschen und noch ätherfeucht (Detonationsgefahr) in den Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gebracht. Ausbeute: etwa 80—90%. Kleine, gelbe Nadelchen.

Analyse: Stickstoff-Werte etwas zu niedrig, Kalium-Werte etwas zu hoch, weil beim Einwägen der Substanz sich schon geringe Selbstzersetzung bemerkbar macht.

0.2564 g Sbst.: 22.85 ccm N (17^o, 746 mm). — 0.1524 g Sbst.: 0.1008 g K₂SO₄. — 0.2578 g Sbst.: 0.4570 g BaSO₄ (Carius).

KO₃S.N:N.SO₃K. Ber. N 10.5, S 24.05, K 29.3. Gef. N 10.30, S 24.3, K 29.6.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Seiten hin fortgesetzt.

Hrn. Prof. Schwarz danken wir für stets hilfreichen Rat bei der Durchführung dieser Untersuchung.

21. Hans Fischer und Paul Ernst:

Einwirkung von Pyridin und Bromcyan auf einige Pyrrole.

[Aus d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 20. November 1925.)

Zincke¹⁾ und König²⁾ haben unabhängig voneinander gefunden, daß *o*, *p*-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid bzw. Cyan-pyridiniumhalogenid auf primäre und sekundäre aromatische Amine unter Bildung von Farbstoffen einwirkt. Dabei tritt Aufspaltung des Pyridins ein, so daß Derivate des Glutaconaldehyds entstehen. König und Schreckenbach³⁾ übertrugen die gleiche Reaktion auf 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol und erhielten einen Farbstoff, den sie als Polymethin-Farbstoff auffassen. Vor 12 Jahren haben Fischer und Zimmermann⁴⁾ versucht, die Reaktion auf trisubstituierte Pyrrole zu übertragen, um Polymethin-Farbstoffe mit der Kohlenstoffkette, die α -Stellung der Pyrrole verknüpfend, zu erhalten. Sie stellten fest, daß die Reaktion nicht im gewünschten Sinne verlief, vielmehr vermutlich ein kompliziertes Cyanamid-Derivat entsteht. Wir haben die Reaktion aus den oben erwähnten Gründen von neuem zu studieren begonnen.

¹⁾ A. 330, 361, 333, 296. ²⁾ J. pr. [2] 69, 105.

³⁾ Schreckenbach, Inaug.-Dissertat., Dresden 1910. ⁴⁾ H. 89, 163 [1913].