

war, ließ man pro Min. etwa 6 Tropfen der Fraktion I auftropfen. Nachdem auf diese Weise 21.5 g des Alkohols dehydriert waren, wurde das tiefblaue Destillat in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei 14 Torr wurden neben einem geringen Vorlauf 9 g bei 135—139° übergehende Azulen-Fraktion erhalten. Als Rückstand blieb ein dunkelgrünes Öl. Die beim Aufkochen von 9 g Azulenfraktion und 2 g Trinitrobenzol in wenig reinem Alkohol erhaltene Trinitrobenzol-Verbindung wurde in Hexan an Aluminiumoxyd zerlegt. Dabei wurden 150 mg reines 5-Methyl-azulen erhalten.

Trinitrobenzol-Verbindung: Die aus 150 mg 5-Methyl-azulen und 150 mg Trinitrobenzol erhaltene Trinitrobenzol-Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 151—152°. Die Mischprobe mit dem nach Plattner u. Roniger³⁾ bereiteten 5-Methyl-azulen schmolz bei 151—152°.

Spektrum in Hexan: 718 f, 681 f, 648 f, 618 f, 590 f, 567 mf, 547 m, 527 s.

Auch Fraktion III (S.126) ergab bei der Dehydrierung Azulen, aber mit wesentlich geringerer Ausbeute.

20. Paul Pfeiffer und Hans Simons: Beitrag zur Darstellung des Hydrazins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn a. Rh.]

(Eingegangen am 30. August 1946.)

Bei der Raschigschen Synthese des Hydrazins aus Ammoniak und Hypochloriten läßt sich der Leimzusatz durch einen Zusatz von Trilon B, welches im Gegensatz zum Leim eine echte wässrige Lösung gibt, ersetzen. Trilon B fängt die in der Reaktionsflüssigkeit stets vorhandenen Kupfer-Ionen weg, welche die Hydrazinbildung verhindern.

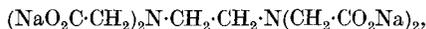
Bekanntlich stellt man das Hydrazin nach Raschig durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Ammoniak bei Gegenwart von Leim dar. Der Zusatz von Leim soll verhindern, daß das gebildete Hydrazin mit dem primär entstandenen Chloramin nach der Gleichung:



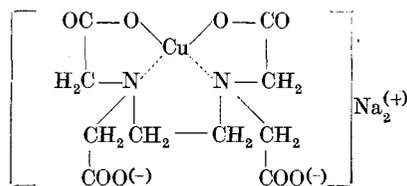
reagiert und so wieder zersetzt wird. Der Leim ist also gewissermaßen ein negativer Katalysator für diese schädliche Reaktion. Seine Wirkung beruht nach M. Bodenstein darauf, daß er die in den Reagenzien vorhandenen Schwermetall-Ionen, vor allem die Kupfer-Ionen bindet. Sie sind es, die die Reaktion zwischen Hydrazin und Chloramin in Gang bringen bzw. beschleunigen¹⁾. Falls die Auffassung von Bodenstein über die Wirkung des Leimes zutrifft, so muß man ihn durch solche Verbindungen ersetzen können, die wie der Leim mit Kupfer stabile Komplexe geben, sich aber im Gegensatz zum Leim in Wasser

¹⁾ Siehe K. A. Hofmann und U. R. Hofmann, Anorgan. Chemie, IX. Aufl., S. 134.

echt lösen. Zu diesen Verbindungen gehört vor allem das einfach gebaute Trilon B ²⁾



von dem sich ein ganz besonders stabiles inneres Komplexsalz der Formel



ableitet, so daß es zum Entkupfern solcher Gewebe dienen kann, die gummiert werden sollen. Es gibt in wäßriger Lösung keinen Tyndall-Effekt.

Unsere Versuche haben nun ergeben, daß man aus Ammoniak und Natriumhypochlorit unter Zusatz von Trilon B in der Tat in guter Ausbeute Hydrazin erhält, während unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Gegenwart von Trilon B die Bildung von Hydrazin ausbleibt.

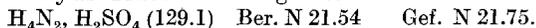
Damit hat die Theorie von Bodenstein über die Wirkung des Leimzusatzes bei der Hydrazinsynthese eine wesentliche Stütze erfahren.

Beschreibung der Versuche.

Von den vielen von uns durchgeführten Versuchen, sei nur der folgende beschrieben:

Man gibt in einem Erlenmeyer-Kolben zu 100 ccm 20-proz. Ammoniakwasser 100 mg Trilon B und 50 ccm einer frisch bereiteten Natriumhypochlorit-Lösung, die durch Einleiten der ber. Menge Chlor in 5-proz. Natronlauge unter Eiskühlung erhalten worden ist. Dann erhitzt man rasch zum Sieden, dampft die Lösung auf etwa 40—50 ccm ein, läßt erkalten und versetzt mit 20 ccm verd. Schwefelsäure. Unter Eiskühlung scheiden sich dann etwa 900 mg Hydrazinsulfat in Form farbloser Krystalle aus. Diese schmelzen unter lebhafter Gasentwicklung bei 253° und geben beim Glühen einen Rückstand von 1.5% des ursprünglichen Gewichts. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Wasser werden farblose, dicke Krystalle vom Schmp. 254° erhalten, die beim Glühen keinen Rückstand mehr geben. Sowohl das Rohprodukt vom Schmp. 253° als auch die Krystalle vom Schmp. 254° geben mit Kupfersulfat und Alkali den charakteristischen orangefarbenen Niederschlag von Kupfer(I)-oxyd.

Engt man die Mutterlauge des rohen Hydrazinsulfats ein, so scheiden sich noch weitere 130 mg des Salzes aus; Schmp. 243°. Rückstand beim Glühen etwa 3% des ursprünglichen Gewichts. Auch diese Krystalle geben die Kupfer(I)-oxyd-Reaktion. Die Gesamtausbeute an Hydrazinsulfat beträgt also bei unserem Versuch etwa 1 g.



Nimmt man bei der Darstellung des Hydrazinsulfats statt 100 mg nur 50 mg Trilon B, verfährt aber im übrigen nach den obigen Angaben, so beträgt die Ausbeute an Hydrazinsulfat nur etwa 0.7 g. Läßt man Trilon B ganz weg, so wird unter unseren Versuchsbedingungen überhaupt kein Hydrazinsulfat erhalten. Ersatz von Trilon B durch Trilon A (Nitrilo-triessigsäures Natrium) führt ebenfalls nicht zum Ziel.

²⁾ P. Pfeiffer u. W. Offermann, B. 75, 1 [1942].