

Über ein Xylylhydrazin

von

Alfred Klauber.

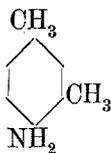
Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium des Herrn Professor
E. Lippmann in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1890.)

In Anbetracht der interessanten Derivate, sowie hauptsächlich des als Arznei mit Erfolg angewandten Antipyrins, deren Ausgangspunkt das Phenylhydrazin ist, dürfte wohl die Darstellung dieses neuen aromatischen Hydrazins nicht ohne praktischen und wissenschaftlichen Werth sein. Trotz der grossen Anzahl der bis jetzt bekannten, zumeist nach den Methoden E. Fischer's dargestellten Hydrazine sind ausser den Toluylhydrazinen keine der primären fettaromatischen Homologen erforscht worden. Das Interesse an dem Verhalten dieser Stickstoffverbindungen mit einem durch mehrere Alkoholradikale substituirten Benzolkern hat mich veranlasst, die Darstellung eines Xylylhydrazins zu versuchen, und zwar habe ich wegen des grossen Gehaltes (circa 75%) des käuflichen Rohxylidins an α -Metaxylylidin letztere Verbindung als Ausgangspunkt gewählt.

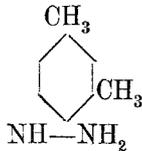
Darstellung des α -Metaxylylidins und des α -Metaxylylhydrazins.

Um das α -Metaxylylidin ¹



¹ A. W. Hofmann, Ber. 1876, S. 1292.

aus dem Rohxylydin zu gewinnen, habe ich dieses mit Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Salz des α -Amidometaxylois in Krystallen abscheidet. Nachdem dieses Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt worden, gab eine daraus durch Alkali abgeschiedene Probe der freien Base mit Essigsäure gekocht, die bei 127° C. schmelzende Acetylverbinoung. Bei der Darstellung des α -Metaxylylhydrazins



bin ich den Angaben E. Fischer's¹ zur Bereitung des Phenylhydrazins mit Vortheil gefolgt. Versuche nach Victor Meyer² durch Reduction der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung lieferten allerdings das gesuchte Hydrazin, doch kann diese Methode wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Amidometaxylois in Salzsäure nicht empfohlen werden. Es sei daher hier nur das erstere Verfahren beschrieben, welches eine weit bessere Ausbeute liefert.

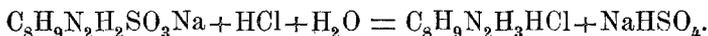
Zu 50 *g* salzsaures α -Metaxylydin, die fein gepulvert und in einem Gemisch von 200 *g* Wasser und 40 *g* Salzsäure suspendirt worden sind, lässt man langsam unter Kühlung und stetigem Umrühren 25 *g* Natriumnitrit in concentrirter Lösung einfließen. Auf diese Art verläuft die Reaction in wenig Wasser und ohne dass Nebenproducte sich bilden, so dass ich 700 *g* salzsaures Metaxylydin in einer Operation diazotiren konnte. Die zum Schlusse klare Flüssigkeit wird unter Kühlung und Schütteln in 250 *g* neutrales schwefeligsaurer Natrium langsam eingetragen, wobei die Masse anfangs roth, später lichtgelb wird. Diesen Farbenwechsel verdankt sie dem Übergang des zuerst entstehenden diazoxylolsulfonsauren Natrium in das xylylhydrazinsulfonsaure Natrium, welches letztere durch eine geringe Menge des ersteren verunreinigt, sich in gelben Krystallen abscheidet. Nachstehende Gleichungen versinnlichen den Verlauf der Reaction:

¹ Annalen, 190.

² Ber., 17, 1572.

- I. $C_8H_{11}NHCl + NaNO_2 + HCl = C_8H_9N - NCl + 2H_2O + NaCl$.
 II. $C_8H_9N - NCl + Na_2SO_3 = C_8H_9N - NSO_3Na + NaCl$.
 III. $C_8H_9N - NSO_3Na + Na_2SO_3 + H_2O = C_8H_9N - NH_2SO_3Na + Na_2SO_4$.

Sodann erwärmt man das Gemenge bis zur Lösung des Niederschlages und versetzt zur Vervollständigung der Reduction mit soviel Zinkstaub und Essigsäure, bis die Flüssigkeit farblos ist. Nachdem man dieselbe vom überschüssigen Zinkstaub heiss getrennt und noch etwas durch Eindampfen concentrirt hat, fällt beim Erkalten fast alles xylylhydrazinsulfonsaure Natrium in farblosen Krystallen aus, die filtrirt und abgepresst werden. 2200 *g* salzsaures Metaxylylidin gaben 3000 *g* Xylylhydrazin sulfonsaures Natrium, während die Theorie 3400 *g* fordert, was einer 88% Ausbeute entspricht. Zur Gewinnung der freien Base wird dieses Natriumsalz mit Salzsäure zersetzt, wodurch salzsaures Xylylhydrazin entsteht.¹⁾



Es ist nicht zweckmässig, dasselbe abzusecheiden und zu isoliren, da die Filtrate wegen der Löslichkeit des Chlorhydrats stets noch eine stattliche Menge dieser Verbindung aufweisen. Man verdünnt vielmehr die heisse Lösung und setzt Lauge bis zur alkalischen Reaction zu, wobei sich das Hydrazin in Form von weissen Nadeln abscheidet, die filtrirt und abgepresst werden. Nachdem man dieselben aus wenig Äther umkrystallisirt hat, sind sie rein.

α -Metaxylylhydrazinsulfonsaures Natrium,

welches dem zuerst von Strecker und Römer² beschriebenen Salz $C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O$ analog ist, bildet farblose Blätter, die mit einem $\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser krystallisiren und sich bei 250° zersetzen. Es ist in Wasser und Weingeist schwer löslich.

¹ Ich kann nicht umhin, Herrn E. Pilhal meinen aufrichtig gefühlten Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit der derselbe mir in uneigennützigster Weise einen Platz in seiner Fabrik (Simmering bei Wien) anbot, so dass ich in Stand gesetzt wurde, dieses Präparat in grösserem Massstabe darzustellen.

² Ber., 4, 784.

0·2615 g lufttrockene Substanz gaben 0·3715 g CO₂ und 0·1125 g H₂O.

0·3940 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·013 g H₂O.

0·519 g lufttrockene Substanz gaben 0·483 g BaSO₄.

0·211 g lufttrockene Substanz gaben 22 cm³ Stickstoff.

bei 20° und 746 mm Druck.

0·394 g lufttrockene Substanz gaben geglüht 0·1155 g Na₂SO₄.

Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₉ N ₂ H ₂ SO ₃ Na + 1/2 H ₂ O
C . . . 38·64%	38·88%
H . . . 4·78	4·81
H ₂ O . 3·33	3·64
Na . . 9·5	9·31
N . . . 11·67	11·33
S . . . 12·77	12·96

Als Hydrazinverbindung ist dieses Salz dadurch charakterisirt, dass es stark Fehling'sche Lösung reducirt. Seine grosse Beständigkeit lässt es als erwünschten Ausgangspunkt zur Darstellung des Hydrazins erscheinen, da es mit Säuren zersetzt, die Salze dieser Base liefert.

α-Metaxylylhydrazin

Diese Base crystallisirt in feinen schwach gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 85° C., zersetzt sich beim Destilliren auch im Kohlensäurestrom unter Ammoniakentwicklung. Beim längeren Liegen an der Luft tritt ebenfalls, unter Bildung von ölartigen Körpern und Ammoniak, Zersetzung ein, so dass die Aufbewahrung dieser Substanz einige Schwierigkeiten bietet und am vortheilhaftesten in luftleeren Röhren geschieht.

Im Wasser ist dieses Hydrazin sehr schwer, im Äther leichter, in Alkohol sehr leicht löslich, crystallisirt aber aus letzterem Mittel sehr schwer, am besten eignet sich hiezu Äther. Ein Stäubchen reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

0·1504 g Substanz gaben mit Kupferoxydasbest im offenen Rohre verbrannt 0·3880 g CO₂ und 0·1190 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_3$
C	70·36%	70·58%
H	8·83	8·82

Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert es gut krystallisierende Salze. Gegen Aceton, Bittermandelöl und Acetessigester zeigt es ein dem Phenylhydrazin analoges Verhalten; Untersuchungen, die ich in dieser Richtung bereits begonnen und die sich auch auf die Darstellung eines Xylyläthylhydrazins erstrecken, sollen in Kürze veröffentlicht werden.
