

Oxydation des Phenylhydrazins mit Fehling'scher Lösung

von

Dr. H. Strache und M. Kitt.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1892.)

Wie E. Fischer¹ nachgewiesen hat, wird Phenylhydrazin durch kalte Fehling'sche Lösung zu Benzol und Anilin oxydirt. Der Eine von uns zeigte dagegen vor Kurzem,² dass Phenylhydrazin und dessen Salze beim Zusammenbringen mit heisser Fehling'scher Lösung sämmtlichen Stickstoff gasförmig abspalten und gründete auf dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins und in zweiter Linie zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone.

Die Bildung von Anilin schien demnach bei Anwendung höherer Temperaturen ausgeschlossen. Es war von Wichtigkeit, dies durch genauere Untersuchung der Reaction und durch Isolirung der entstehenden Oxydationsproducte zu beweisen.

Wir haben zunächst die zur Oxydation nöthige Menge Fehling'scher Lösung titrimetrisch bestimmt. Der Gehalt der Kupferlösung wurde gewichtsanalytisch ermittelt, 10 cm^3 (0·2193 g CuO) derselben wurden dann in einer Porzellanschale mit dem gleichen Volumen alkalischer Seignettesalzlösung (350 g Seignettesalz, 260 g Ätzkali im Liter) versetzt, zum Sieden erhitzt und während des Kochens mit einer Lösung von salz-

¹ Annal., 190, 101.

² Monatshefte für Chemie, XII, 524.

saurem Phenylhydrazin von bekanntem Gehalt bis zum Verschwinden der blauen Farbe titirt.

Die nachstehende Tabelle stellt die erhaltenen Resultate zusammen:

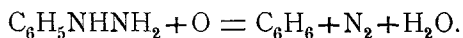
Cubikcenti- meter	1 cm^3 = Gramm $C_6H_5N_2H_3 \cdot HCl$	Verbrauch an Grammen $C_6H_5 \cdot N_2H_3$	Vorhandenes Cu O	100 Theile $C_6H_5 \cdot N_2H_3$ brauchen Cu O
33·6	0·003938	0·098907		221·7
31·0	0·003938	0·091253		240·3
29·5	0·004500	0·099218	0·2193	221·2
10·0	0·014685	0·109756		199·8

1 Molekül Phenylhydrazin benöthigt daher zur Oxydation beiläufig 3 Moleküle CuO:

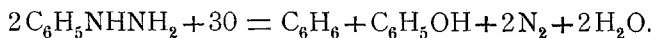
Gefunden im Mittel	Berechnet
<u>220·7</u>	<u>219·4</u>

oder: Zur Oxydation von 2 Molekülen Phenylhydrazin sind 3 Atome Sauerstoff nothwendig.

Nach Baeyer¹ gehen bei der Einwirkung von wässriger Kupfervitriollösung die freien Hydrazine in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über, nach der Gleichung:



In unserem Falle musste jedoch eine höhere Oxydation eingetreten sein, und es war vorauszusehen, dass sich neben dem Benzol Phenol bilde:



In der That konnten wir beide Substanzen aus dem Reactionsproducte isoliren.

Zur Ausführung der Oxydation wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben je 2 l der Fehling'schen Lösung zum Sieden erhitzt und durch ein Trichterrohr in kleinen Partien eine heisse Lösung von 13 g salzsaurem Phenyl-

¹ Berl. Ber., XVIII, 90.

hydrazin-eingetragen. Die anfangs stürmische Reaction mässigte sich bald. Nach kurzem weiteren Kochen zur Vervollständigung der Reaction wurde abdestillirt.

Neben Wasser erhält man ein auf dem Wasser schwimmendes Öl. Um die eventuell gebildeten Basen von neutralen Substanzen zu trennen, wurde das Destillat mit Salzsäure versetzt und einer nochmaligen Destillation unterworfen.

In der zurückbleibenden salzsauren Lösung konnte kein Anilin nachgewiesen werden (Chlorkalkreaction), auch hinterliess sie beim Eindampfen keinen Rückstand. Somit waren durch die Oxydation des Phenylhydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung keine basischen Producte entstanden.

Das aus der salzsauren Lösung abdestillirte Öl wurde mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Es siedete constant bei 83° (uncorr.), ebenso ergab die Verbrennung Resultate, welche mit den für Benzol berechneten übereinstimmten.¹

I. 0·1450 g Substanz gaben 0·4925 g CO_2 und 0·0963 g H_2O entsprechend 0·1343 g Kohlenstoff und 0·0107 g Wasserstoff.

II. 0·1238 g Substanz gaben 0·4177 g CO_2 und 0·0860 g H_2O entsprechend 0·11392 g Kohlenstoff und 0·00956 g Wasserstoff.

	Gefunden		Berechnet für C_6H_6
	I.	II.	
C	92·63	92·02%	92·31%
H	7·38	7·72	7·69

Die von der ersten Destillation hinterbliebene stark alkalische Lösung musste die gebildeten Phenole und Säuren enthalten. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert, von den sich ausscheidenden Chloralkalien abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und nun mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine intensiv nach Phenol riechende Flüssigkeit,

¹ Die Verbrennungen wurden mit den von F. Blau (Monatshefte für Chemie, X, 357) eingeführten, sehr empfehlenswerthen Verbesserungen durchgeführt.

welche bei der fractionirten Destillation nach dem Abtreiben der letzten Reste des Äthers und des Wassers (35—102°) zwischen 182—183° (uncorr.) vollständig überdestillirte. Das farblose Destillat gab alle charakteristischen Reactionen des Phenols (Bromwasser, Eisenchlorid, Chlorkalk).

Eine Brombestimmung in dem aus schwach-saurer Lösung mit Bromwasser gefällten Tribromphenol lieferte folgende Zahlen:

0·1148 g Substanz gaben 0·1937 g Bromsilber entsprechend 0·08248 g Brom.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_3OH$
Br.	71·79%	72·50%

Um noch genauere Einsicht in den Oxydationsprocess zu gewinnen, haben wir schliesslich noch die Menge des sich bildenden Phenols quantitativ ermittelt.

3·2440 g salzsaures Phenylhydrazin wurden, wie oben erwähnt, mit 600 cm^3 Fehling'scher Lösung oxydirt, angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung das Phenol durch Schütteln mit Kalilauge entzogen und in der schwach angesäuerten Lösung das Phenol durch Fällung als Tribromphenol bestimmt.

3·2440 g salzsaures Phenylhydrazin lieferten 0·7180 g Tribromphenol, entsprechend 0·2039 g Phenol, oder 8·41% des angewandten Phenylhydrazins (berechnet auf die freie Base).

Da sich nach der eingangs erwähnten Gleichung 43·52% Phenol bilden sollten, andere Oxydationsproducte aber nicht aufgefunden werden konnten, ist anzunehmen, dass ein Theil des Sauerstoffes eine tiefer greifende Zersetzung des Phenylhydrazins (zu Essigsäure, Kohlensäure etc.) bewirkt.

Wir begnügen uns damit, die für die quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins, des Carbonylsauerstoffes, des Acetons etc. wichtige Thatsache nachgewiesen zu haben, dass bei der Oxydation des Phenylhydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung Benzol und Phenol, aber kein Anilin oder sonstige stickstoffhaltige Producte gebildet werden.