

Ueber die Einwirkung von Aethylnitrat auf Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumaethylat.

Von

Eugen Bamberger und O. Billeter.

Da wir nicht in der Lage sind, die in der Ueberschrift bezeichnete Untersuchung gemeinsam fortzusetzen, veröffentlichen wir die bisher erzielten Resultate, obwohl dieselben in verschiedener Beziehung der Ergänzung bedürfen.

Wir liessen ein Gemisch von 54 gr. Phenylhydrazin und 40,5 gr. Aethylnitrat sehr langsam in eine aus 11,5 gr. Natrium und ihrem zehnfachen Gewicht absolutem Alkohol befindliche, mit Eis abgekühlte Aethylatlösung eintropfen. Der Beginn der Reaktion kündigt sich sehr bald durch Rotfärbung und ruhige Stickstoffentwicklung an. Zum Schluss ist die Lösung dunkelrot und reichlich mit Krystallen durchsetzt. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde das Feste abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. In dieser Weise sind insgesamt (in acht Portionen) 324 gr. Aethylnitrat, 432 gr. Phenylhydrazin und 92 gr. Natrium verarbeitet worden.

Die abgeschiedenen Krystalle (223 gr.) enthalten *Natriumcarbonat* und *Natriumnitrit*.¹⁾ Letzteres liess sich durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in reinem Zustand darstellen. Es wurde durch die typischen Nitritreaktionen und durch folgende Analyse identifiziert:

0,3213 gr. gaben 0,3306 gr. Na_2SO_4 entspr. 0,10709 gr. Na
Na NO_2 Proz. Ber. = 33,36 Gef. = 33,30.

Das alkoholische Filtrat des Salzgemisches wurde durch Destillation im luftverdünnten Raum bei einer 30° nicht übersteigenden

¹⁾ Höchst wahrscheinlich noch andere Stoffe von bisher nicht ermittelter Natur.

Temperatur vom Lösungsmittel befreit und das Kondensat — vom Rückstand R ist später die Rede — mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Es bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, von welchen die obere abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation auf kochendem Wasserbad unterworfen wurde. Dabei gingen 40 gr. einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit über, welche konstant bei 80° sott und sich dadurch sowie ihren Geruch als *Benzol* charakterisierte. Sie wurde im übrigen noch in Form von Nitrobenzol (Siedepunkt $207,5^{\circ}$) und Anilin identifiziert.

Das auf dem Wasserbad nicht Flüchtige (3,6 gr.) enthielt, worauf der charakteristische Geruch hindeutete, *Azidobenzol* $C_6H_5.N_3$. Bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure entstand ein leicht aus Alkohol krystallisierendes, durch seinen bei 71° liegenden Schmelzpunkt als p Nitroazidobenzol $NO_2 C_6H_4.N_3$ gekennzeichnetes Nitroderivat.

R wurde mit Wasser übergossen und ohne vorherige Filtration erschöpfend ausgeäthert. Das Extrakt wurde stark eingeeengt und dann etwa zehnmal mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. So erhielt man eine ätherische, tiefrote Lösung A, eine salzsaure B und eine wässrige, nicht saure C.

A

hinterliess einen roten, krystallinischen Rückstand im Gewicht von 52 gr., welcher durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. (Mutterlaugen M) Auf diese Weise liessen sich 27 gr. eines Stoffes von folgenden Eigenschaften in analysenreinem Zustand isolieren:

Ziegelrote, diamant glänzende, bei $125-125,3^{\circ}$ (Bad 113°) schmelzende Nadeln mit metallischem Oberflächenschimmer, in Alkohol und Benzol sehr leicht in der Hitze, ziemlich leicht in der Kälte, leicht in kochendem, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, schwer in Petroläther und kaum in Wasser löslich. Die Krystalle werden von stark verdünnten Laugen oder Mineralsäuren in der Kälte nicht merkbar aufgenommen.

1. 0,1553 gr. — 0,4039 gr. CO_2 — 0,0869 gr. H_2O	Prozente: C = 70,93 H = 6,21
2. 0,1171 gr. — 25,4 ^{ccm} N (23° , 721 ^{mm})	N = 23,10
3. 0,1090 gr. — 0,2836 gr. CO_2 — 0,0616 gr. H_2O	C = 70,96 H = 6,28
4. 0,1489 gr. — 0,3853 gr. CO_2 — 0,0798 gr. H_2O	C = 70,57 H = 5,95
5. 0,2118 gr. — 0,5475 gr. CO_2 — 0,1134 gr. H_2O	C = 70,50 H = 5,95

Den Ergebnissen der Analyse würde etwa die Formel $C_{15}H_{17}N_5$ entsprechen mit den theoretischen Prozentzahlen

$$C = 71,29 \qquad H = 5,61 \qquad N = 23,10$$

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen.

1. 0,4000 gr. — 7,8 gr. Aceton — Erhöhung 0,415°) $K = 16,7$ Mol. Gew. = 206,3
2. 0,4000 gr. — 7,5 gr. Aceton — Erhöhung 0,425°) Mol. Gew. = 209,7

Da die Substanz aus der Acetonlösung nicht völlig unzerstört wiedergewonnen wurde, führten wir noch die folgenden kryoskopischen Bestimmungen in Benzol (16,65 gr., $K = 50$) aus:

1. 0,1539 gr. — Erniedrigung 0,208° — $M = 222$
2. 0,2537 gr. — Erniedrigung 0,336° — $M = 227$
3. 0,3691 gr. — Erniedrigung 0,467° — $M = 239$

Bei den zwei folgenden Versuchen ergab sich in Benzol (11,04)

4. 0,0507 gr. — Erniedrigung 0,089° — $M = 258$
5. 0,1837 gr. — Erniedrigung 0,347° — $M = 240$.

Der Formel $C_{15}H_{17}N_5$ entspricht ein Molekulargewicht von 303.

Der Azokörper — dass ein solcher vorliegt, scheint uns auf Grund seiner Eigenschaften unzweifelhaft — hat (ganz schwach) basische und (ganz schwach) saure Eigenschaften, wie man an der Farbenänderung sehen kann, welche seine orangefarbige, alkoholische Lösung auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure bezw. Natronlauge erfährt; erstere färbt intensiv violettrot, letztere dunkelrot. Rauchende Salzsäure löst die Krystalle mit tiefvioletter Farbe unter Abscheidung schwarzer, jodähnlicher, durch Wasser zerlegbarer Nadeln (des Chlorhydrats?).

Bleiacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung eine kristallinische, orangegelbe Fällung.

Doppelt normale Salzsäure nimmt den Azokörper in der Kälte nur schwierig mit schwach violetter Farbe auf; beim Erwärmen vertieft sich die Farbe zunächst, um alsbald zu verblassen, da Zersetzung unter Bildung von *Diazobenzolechlorid* eintritt; bei rechtzeitiger Unterbrechung des Erwärmens lässt sich dasselbe durch Phenolate mit aller Schärfe nachweisen. Bei längerem Kochen entfärbt sich die Lösung fast vollständig, nimmt Phenolgeruch an und wird — abgesehen von etwas Harz — klar.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt die warme, alkoholische Lösung des Azokörpers unter Bildung von *Phenylhydrazin*: die Lösung

von 1 gr. in 5,4^{ccm} heissem Alkohol wurde mit 15 Tropfen rauchender Salzsäure vermischt, anderthalb Minuten gekocht und rasch abgekühlt; dabei krystallisierten weisse, glänzende Nadeln aus, welche sich durch ihr Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, Benzaldehyd etc. als salzsaures Phenylhydrazin kennzeichneten; aus dem Filtrat liessen sich durch Zusatz von Aether weitere Mengen des nämlichen Salzes und ausserdem ein in Wasser leicht lösliches, weisses Chlorhydrat isolieren, das auf Zusatz von Fehlings Lösung dunkelviolette, fast schwarze Flocken abschied, durch Eisenchlorid zu einem roten Körper oxydiert wurde und vermutlich das Salz einer Hydrazoverbindung darstellt.¹⁾ Eine Substanz von diesen Eigenschaften wurde auch mittelst Zinnchlorür, konzentrierter Salzsäure und Eisessig aus dem „Azokörper“ erhalten.

Aus dem mittelst alkoholischer Salzsäure gewonnenen Phenylhydrazinchlorhydrat haben wir die freie Base dargestellt und in Form der reinen, konstant bei 157—158° schmelzenden Benzylidenverbindung an der Hand eines Vergleichspräparats sicher identifiziert.

0,1090 gr. — 14,6^{ccm} N (21°, 716^{mm})

$C_6 H_5 N_2 H : CH C_6 H_5$ Proz. N:Ber. — 14,28 Gef. = 14,31.

Schwefelwasserstoff reduziert den Azokörper in alkoholischer Lösung zu einem Hydrazoderivat.

Versetzt man die mit etwas α -Naphthylamin vermischte eisessigsäure Lösung des Azokörpers mit einem Tropfen Salzsäure, so tritt sofort eine tief violettrote Farbe auf.

Die rote Farbe der eisessigsäuren oder etwas Salzsäure enthaltenden alkoholischen Lösung verblasst auf Zusatz von Nitrit zu gelb; die aufgehellte Lösung kuppelt mit alkalischem α -Naphthol. (Diazoniumreaktion).

Die oben als M bezeichneten alkoholischen Mutterlaugen des Azokörpers $C_{18} H_{17} N_5$ wurden von der Hauptmenge des Alkohols befreit und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat waren 3,5 gr. ziegelroter Krystalle abgeschieden, welche nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 68° schmolzen und als *Azobenzol* erkannt wurden. Dem wässerigen,

¹⁾ Ausserdem scheint auch Azidobenzol $C_6 H_5 N_3$ und Anilin zu entstehen, eine Vermutung, die wir indes mit allem Vorbehalt äussern.

öldurchsetzten Filtrat liessen sich durch Aether 7 gr. einer Flüssigkeit entziehen; sie wurde bei 20^{mm} destilliert und in drei Fraktionen von den Siedepunkten 70—75°, 75—80°, zirka 100° zerlegt. Die erste enthielt (durch Salzsäure entfernbare) Anilin und Azidobenzol (Schmelzpunkt des Paranitroderivats 71°), die zweite wahrscheinlich Nitrobenzol (?) und noch anderes, die dritte erstarrte in der Vorlage zu gelblichen, auf Ton abgepresst weissen Krystallen, die nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Alkohol bei 70° schmolzen und wahrscheinlich aus Diphenyl bestanden. Der Destillationsrückstand (1,8 gr.) erwies sich als Azobenzol.

B

wurde alkalisiert und fraktioniert mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten zwei Auszüge I, die folgenden II.

Der Rückstand von I gab an Wasserdampf 29 gr. mit Krystallen durchsetztes Oel ab, während 8 gr. des später zu besprechenden β -Acetylphenylhydrazins zusammen mit 10 gr. schmierigen Stoffen zurückblieben; letztere wurden abfiltriert und das acetylierte Phenylhydrazin durch Einengen der wässerigen Lösung isoliert.

Jene 29 gr. flüchtiger Stoffe liessen sich durch fraktionierte Destillation in konstant bei 180—183° siedendes *Anilin* (14,5 gr.), Phenylhydrazin und ganz wenig im Destillationskolben zurückbleibendes Acetylphenylhydrazin (?) zerlegen.

II hinterliess 10 gr. eines krystallinischen Rückstandes, welcher sich als β -Acetylphenylhydrazin $C_8H_5NHNHCOCH_3$ erwies. Aus Wasser umkrystallisiert, erschien es in weissen, atlasglänzenden, bei 128,5—129,5° (Bad 118°) schmelzenden, Fehlings Lösung in der Kälte nach kurzem Stehen, in der Wärme sofort reduzierenden Blättchen, deren Identität durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat und durch folgende Analysen sicher festgestellt wurde:

0,1591 gr. — 0,3717 gr. CO₂ — 0,0953 gr. H₂O

0,1008 gr. — 17^{ccm} N (17°, 724^{mm})

0,0940 gr. — 15,8^{ccm} N (16°, 727^{mm})

C₈H₁₀N₂O Proz. Ber.: C = 64,00 H = 6,66 N = 18,67

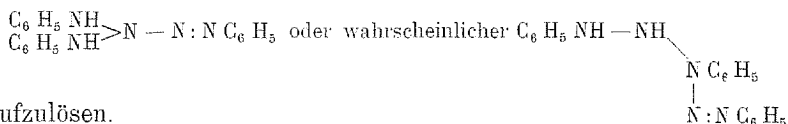
Gef.: C = 63,77 H = 6,72 N = 18,60 — 18,69

C

enthielt *Essigsäure* und andere noch zu ermittelnde Stoffe.

Die Hauptprodukte der Reaktion zwischen Phenylhydrazin, Aethylnitrat und Natriumaethylat sind der „Azokörper“, β -Acetylphenylhydrazin, Natriumnitrit, Benzol und Anilin. Die zu diesen Stoffen führenden Vorgänge dürften in folgendem bestehen: das Aethylnitrat — selbst dabei in Nitrit übergehend — oxydiert das Phenylhydrazin teilweise zu Benzol und Stickstoff, teilweise zu dem roten „Azokörper“. Gleichzeitig wird auch der (als Natriumaethylat verwendete?) Aethylalkohol zu Essigsäure oxydiert, welche eigentümlicherweise unter den obwaltenden Reaktionsverhältnissen einen Teil des Phenylhydrazins in sein Acetylderivat umwandelt, eine Art Schotten-Baumannscher Reaktion.

Um über die Natur des Azokörpers Auskunft zu geben, reichen die bisherigen Versuche nicht aus. Dass derselbe die Atomgruppe ($C_6 H_5 - N = N$) enthält, dürfte auf Grund seines Verhaltens gegen Salzsäure und gegen α -Naphthylamin unzweifelhaft sein. Sollte sich die Formel $C_{18} H_{17} N_5$ bestätigen, so wäre dieselbe möglicherweise in



aufzulösen.

Zum Schlusse betonen wir nochmals den unfertigen und vorläufigen Charakter der vorstehend mitgeteilten Versuche, welche in der Absicht unternommen worden sind, ein in der Seitenkette nitriertes Phenylhydrazin kennen zu lernen.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnikums.