

520. A. Reychler: Darstellung des Phenylhydrazins.

(Eingegangen am 8. August.)

Bei der Phenylhydrazinbereitung lässt sich die Darstellung des Diazobenzolchlorids sehr leicht vermeiden, und zwar auf folgendem Wege.

1 Molekül Anilin und $\frac{1}{2}$ Molekül Kaliumcarbonat werden mit Wasser übergossen und durch schweflige Säure in Lösung gebracht. Sobald das Anilin gelöst ist, wird der Gasstrom unterbrochen, denn überschüssige schweflige Säure ist zu vermeiden. Die Lösung enthält sodann die Bisulfite des Kaliums und des Anilins.

Andererseits hat man die berechnete Menge Kaliumnitrit (1 Mol.) in Wasser gelöst und mit Essigsäure sorgfältig neutralisiert¹⁾.

Die erste Lösung lässt man sodann in das Kaliumnitrit fliessen²⁾, wobei tüchtig geschüttelt werden soll. Eine Erhöhung der Temperatur tritt allerdings ein, aber eine nur schwache. Uebrigens ist das sich bildende diazobenzolsulfonsaure Kali relativ stabil, so dass, wenn die reagirenden Lösungen ein wenig abgekühlt und nicht zu schnell gemischt wurden, für weitere Abkühlung kaum gesorgt werden soll.

Eine gut geleitete Operation wird von keiner Gasentwickelung begleitet, und der sich bildende gelbe Niederschlag setzt sich fast vollständig ab auf dem Boden des Gefäßes.

Vor jeder weiteren Behandlung lässt man jetzt die Mischung wenigstens ein paar Stunden ruhen. Die Farbe des Niederschlages und der Lösung geht dabei von orange- in hellgelb über und die Reaction der Lösung wird alkalisch.

Zur vollständigen Reduction wird nun das Ganze auf dem Wasserbade in eine klare Lösung verwandelt, durch verdünnte Essigsäure angesäuert und durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Salzsäure und Zinkpulver entfärbt. Die abfiltrirte Lösung wird nach weiterem Zusatz von etwas Salzsäure bis etwa auf die Hälfte eingedampft, und das gebildete Phenylhydrazinchlorhydrat durch concentrirte Salzsäure ausgefällt.

Das Bruttogewicht dieses Niederschlages steigert sich gewöhnlich bis auf 85—90 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge. Die reelle Ausbeute an reinem Product betrug nie mehr wie etwa 65—70 pCt. Das übrige Phenylhydrazin wurde in geringer Menge beim Eindampfen

¹⁾ Gewöhnlich wurde mit folgenden Quantitäten gearbeitet: 26 bis 30 g Kaliumnitrit, 28 g Anilin und 21 g trocknes Kaliumcarbonat. Im Ganzen dazu 500 g Wasser, wovon etwa 300 zum Auflösen der Bisulfite. Die im Ganzen später verbrauchte Menge Salzsäure übersteigt nicht 100 ccm.

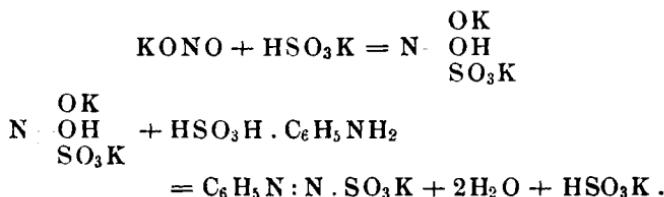
²⁾ Das umgekehrte Verfahren führt nicht zum Ziele.

ersetzt, befindet sich aber grösstentheils in den Mutterlaugen des Chlorhydrats (starke Reaction auf Fehling'sche Lösung).

Die freie Base hat die Eigenschaften des Phenylhydrazins, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, siedet bei etwa 236°, reducirt die Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, liefert mit Brenztraubensäure das bekannte Condensationsproduct u. s. w.

Theoretisch steht die Bildung des diazobenzolsulfosauren Kalis mit den Eigenschaften der Schwefelstickstoffsäuren in nahem Zusammenhang. Nach Raschig¹⁾ entsteht aus 1 Molekül salpetrigsaurem und 1 Molekül schwefligsaurem Kali das Salz $(\text{HO})_2\text{NSO}_3\text{K}$. Ist nun ein Molekül Anilin zugegen, so sind offenbar die Bedingungen zur Bildung eines Diazokörpers erfüllt.

Die Reaction wäre demnach:



Das zurückgebildete Kaliumbisulfit dient weiter zur Reduction des Diazokörpers.

Es wurde versucht, in ähnlicher Weise aus Methylanilin ein methylirtes Phenylhydrazin zu erhalten. Das Resultat war kein günstiges.

St. Nicolas, im August 1887.

¹⁾ Diese Berichte XX, 587. Meine Arbeit über Phenylhydrazindarstellung war fertig vor dem Erscheinen der Raschig'schen Mittheilungen. Eine schon in Angriff genommene Untersuchung der Schwefelstickstoffsäuren wurde sodann aufgegeben.