universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die Chemie des Steinkohlentheers

mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe

Die Rohmaterialien

Schultz, Gustav

Braunschweig, 1900

Hydrazine

urn:nbn:at:at-ubi:2-3656

bleibt. Nach ungefähr einer halben Stunde hat sich das Diazoamidobenzol vollstandig abgeschieden, wird abfiltrirt, ausgewaschen und bei gewohnlicher Temperatur getrocknet. Ausbeute 97 bis 98 Proc.

Das Diazoamidobenzol ist unlöslich in Wasser, ziemlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet goldgelbe, glänzende, bei 98° schmelzende Blätter oder platte Prismen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Verpuffung. Lässt man eine Lösung von Diazoamidobenzol in Alkohol oder Anilin mit Anilinsalz bei mässiger Temperatur stehen, so wird das isomere Amidoazobenzol gebildet.

Hydrazine [1]).

Man unterscheidet primäre und secundäre Hydrazine. Die letzteren, denen die allgemeine Formel $RR'.N—NH_2$ zukommt, werden durch Reduction von Nitrosaminen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Die primären Hydrazine: $R.NH—NH_2$, entstehen durch Reduction von Diazoverbindungen. Die letztere kann direct durch Behandlung der betreffenden Diazoverbindung mit Zinnchlorür [2]) oder einer Diazoamidoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure geschehen. Oder es wird die Diazoverbindung zunächst mit saurem schwefligsaurem Alkali in ein hydrazinsulfosaures Salz verwandelt, welches letztere beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in das Hydrazin und schweflige Säure übergeht. Oder man lässt auf die Diazoverbindung ein neutrales schwefligsaures Salz einwirken. Dabei entsteht das Salz einer Diazosulfosäure. Durch Reduction der letzteren mit Zinkstaub und Salzsäure wird ein hydrazinsulfosaures Salz erhalten, woraus mit Salzsäure das salzsaure Salz des Hydrazins entsteht. Diese Reactionen, nach welchen das Phenylhydrazin im Grossen dargestellt wird, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\underset{\text{(Diazobenzolchlorid)}}{C_6H_5.N{=}N.Cl} + Na_2SO_3 = NaCl + \underset{\text{(diazobenzolsulfosaures Natrium)}}{C_6H_5.N{=}N.SO_3Na},$$

$$\underset{\text{(diazobenzolsulfosaures Natrium)}}{C_6H_5.N{=}N.SO_3Na} + H_2 = \underset{\text{(phenylhydrazinsulfosaures Natrium)}}{C_6H_5.NH—NH.SO_3Na},$$

$$\underset{\text{(phenylhydrazinsulfosaures Natrium)}}{C_6H_5.NH—NH.SO_3Na} + HCl + H_2O$$

$$= NaHSO_4 + \underset{\text{(salzsaures Phenylhydrazin)}}{C_6H_5.NH.NH_2.HCl}.$$

---

[1]) E. Fischer, Ann. (1877) **190**, 67; (1879) **199**, 281; (1882) **212**, 316; (1883) **221**, 261; (1885) **227**, 303; (1885) **232**, 236; vergl. Ber. (1875) **8**, 1587; (1876) **9**, 111; (1878) **11**, 2206; (1883) **16**, 661, 2597, 2976; (1884) **17**, 546, 572, 2032, 3028; (1885) **18**, 299, 311. — [2]) V. Meyer, Ber. (1883) **16**, 2976.

Phenylhydrazin: $C_6H_5.NH.NH_2$ [1]).

Darstellung. Man lasst eine Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid in eine kalt gesättigte und mit Eis gekuhlte Losung von 2 Mol. Natriumsulfit (Na_2SO_3) unter Umrühren einfliessen, lost dann das ausgeschiedene diazobenzolsulfosaure Natron durch gelindes Erwarmen auf und neutralisirt die Flussigkeit vorsichtig mit Salzsaure; die hierbei frei werdende schweflige Saure genugt, um den grossten Theil des gelben diazobenzolsulfosauren Natrons in weisses phenylhydrazinsaures Natron umzuwandeln; schliesslich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Losung nach und nach, bis sie vollig entfärbt ist, mit Zinkstaub. Das auf diese Weise erhaltene hydrazinsulfosaure Natron wird in concentrirter heisser Losung mit $^1/_3$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin erstarrt. Aus den Mutterlaugen werden durch Eindampfen noch weitere Portionen gewonnen. Das salzsaure Salz wird durch Natronlauge zersetzt, wobei sich die Base als Oelschicht abscheidet. Sie wird abgehoben und — am besten im Vacuum — destillirt.

Das Phenylhydrazin bildet frisch destillirt ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, welches beim Abkühlen in glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen erstarrt, welche bei + 17,5° schmelzen und im Vacuum unzersetzt destilliren. Bei 750 mm Druck destillirt es unter Ammoniakentwickelung bei 241 bis 242°. Das im Vacuum destillirte Phenylhydrazin ist lange haltbar, während sich das unter gewöhnlichem Druck destillirte bald am Lichte braun färbt. Mit den Wasserdämpfen ist es etwas schwerer als Anilin flüchtig. Bei 23° besitzt es das spec. Gew. 1,097. Mit Wasser, worin es wenig löslich ist, bildet es ein bei 24° schmelzendes Hydrat: $2C_6H_8N_2.H_2O$. Innerlich genommen ist es ein heftiges Gift, auf die Haut gebracht giebt es Entzündung. Durch Fehling'sche Lösung, Kupfersulfat, Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel wird es in Benzol verwandelt.

Das Phenylhydrazin condensirt sich, wie alle Hydrazine, mit Leichtigkeit unter Austritt von Wasser mit Aldehyden und Ketonen [2]). Dabei entstehen charakteristische Verbindungen, deren Bildung man zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen benutzen kann. Mit Acetessigester entsteht zunächst unter Austritt von Wasser Phenylhydrazinacetessigester, welcher durch weitere Condensation unter Austritt von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon, das Ausgangsproduct für das im Grossen dargestellte Antipyrin, sich umwandelt. Aus α-Naphtochinon entsteht mit Phenylhydrazin das auch auf anderem Wege darstellbare Anilinazo-α-naphtol.

---

[1]) E. Fischer, Ann. (1877) **190**, 81, (1886) **236**, 198; Ber. (1893) **26**, 19. — [2]) Vergl. besonders Ber. (1883) **16**, 661; (1884) **17**, 572.

Salze. Das salzsaure Salz: $C_6H_5 . N_2H_3 . HCl$, ist leicht in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Blättchen. Sulfat: $(C_6H_5 . N_2H_3)_2H_2SO_4$, und Nitrat: $C_6H_5 . N_2H_3 . HNO_3$, bilden ebenfalls Blättchen.

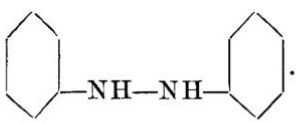
Azoverbindungen.

Während in den Diazoverbindungen die Gruppe —N=N— nur mit einem Kohlenwasserstoffreste verbunden ist, enthalten die einfachsten Azokörper, die Azokohlenwasserstoffe, zwei solcher Reste. Sie entstehen durch alkalische Reduction von Nitrokörpern, wobei als Zwischenproducte Azoxykörper, für welche die Gruppe —N——N— charakteristisch ist, auftreten. Durch weitere Reduction gehen die Azokohlenwasserstoffe in die Hydrazokörper über, bei welcher die Gruppe —HN—NH— zwei Kohlenwasserstoffreste verbindet. Azokohlenwasserstoffe entstehen auch umgekehrt durch Oxydation der Hydrazokörper oder auch durch Oxydation primärer Amine in Gegenwart von Alkalien.

Substituirte Azokohlenwasserstoffe und zwar deren Amido- und Hydroxylderivate entstehen, wie oben bei den Diazoverbindungen auseinandergesetzt wurde, durch Einwirkung der letzteren auf aromatische Amine und Phenole.

Von den Azo-, Azoxy- und Hydrazokohlenwasserstoffen haben technisch nur das Hydrazobenzol und *o*-Hydrazotoluol Interesse.

Von den Amidoazoverbindungen sind die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe dienenden Substanzen hier beschrieben. Die als Farbstoffe dienenden Amido- und Oxyazokörper siehe unter Azofarbstoffe.

Hydrazobenzol:  .

Darstellung siehe S. 93.

Das Hydrazobenzol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet weisse, bei 131° schmelzende Blättchen, die schon an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, in Azobenzol übergehen. Bei der trockenen Destillation wird es in Anilin und Azobenzol verwandelt. Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen das bei 105° schmelzende Diacetylhydrazobenzol: $C_{12}H_{10}N_2 . (C_2H_3O)_2$. In der Kälte entsteht das bei 159° schmelzende Monoacetylhydrazobenzol. Mit Säuren erfährt das Hydrazobenzol eine moleculare