**Mitteilung aus dem chemischen Institut der
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.**

Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten.

2. Mitteilung:

**Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethyl-
phenylhydrazinen;**

von

**Hartwig Franzen, Arvid Onsager und
Gunnar Faerden.**

(Eingegangen am 29. Mai 1918.)

In der 1. Mitteilung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß durch den Eintritt eines Substituenten 1. Ordnung in die 2- und 4-Stellung des Phenylhydrazins eine Geschwindigkeitserhöhung der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure veranlaßt wird. Der Einfluß dieses Substituenten in der 3-Stellung war verschieden; die Halogene riefen eine kleine Erniedrigung der Reduktionsgeschwindigkeit hervor, während sie durch Methyl, wenn auch nur in geringem Maße, erhöht wurde.

Von Interesse war es nun zu sehen, wie die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins durch mehrere Substituenten 1. Ordnung beeinflußt wird. Als Untersuchungsobjekt wurden zunächst die zum Teil verhältnismäßig leicht zugänglichen Polymethylphenylhydrazine gewählt. In diesem Falle war von vornherein zu erwarten, daß ganz allgemein mit steigender Anzahl der Methylene eine Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit eintreten würde, da ja schon durch ein Methyl in allen drei Stellungen zur Hydrazinogruppe eine Erhöhung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 97, 61 (1918).

veranlaßt wird. Ferner war zu erwarten, daß auch hier Methyl in der *o*-Stellung zum Hydrazinrest den größten Einfluß ausüben würde, einen kleineren in der *p*- und den kleinsten in der *m*-Stellung. Die Dimethylphenylhydrazine mußten sich also nach ihrer Reduktionsgeschwindigkeit in folgender Reihe

und die Trimethylphenylhydrazine in folgender Reihe

ordnen.

Wie sich die beiden Möglichkeiten, welche bei den Dimethylphenylhydrazinen unter *o, m* und bei den Trimethylphenylhydrazinen unter *o, p, m* fallen, in bezug auf ihre Reduktionsgeschwindigkeit zueinander verhalten würden, ließ sich von vornherein nicht entscheiden.

Für die Dimethylphenylhydrazine wurden nach dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Arbeitsverfahren folgende Konstanten k^1 gefunden:

2, 6-Dimethylphenylhydrazin		4,19
2, 4-	„	2,49
2, 8-	„	0,130
2, 5-	„	0,107
3, 4-	„	0,102

Die Untersuchung der 3,5-Verbindung konnte wegen Ausbruch des Krieges noch nicht völlig durchgeführt werden, da sich unerwartete Verwicklungen einstellten; die vorläufigen Ergebnisse zeigen aber, daß ihre Reduktionsgeschwindigkeit kleiner ist, als die des 3,4-Körpers. Das erwartete Verhalten der Dimethylphenylhydrazine gegen Zinnchlorür und Salzsäure ist also vollständig eingetreten, die Körper ordnen sich, beginnend mit dem am leichtesten spaltbaren, in folgender Weise,

was vollständig der weiter oben aufgestellten Reihe entspricht.

Die Unterschiede in der Reduktionsgeschwindigkeit der einzelnen Dimethylphenylhydrazine sind recht beträchtliche; der am leichtesten angreifbare Körper, die 2,6-Verbindung, wird ungefähr 40 mal so rasch reduziert wie der 3,4-Körper, welcher die bisher kleinste gemessene Reduktionsgeschwindigkeit aufweist. Die Unterschiede sind also viel größer als bei den drei Monomethylphenylhydrazinen, für welche die Konstanten k^1 die folgenden waren:

2-Methylphenylhydrazin	0,055
4- " 	0,043
3- " 	0,021

Hier wird die *o*-Verbindung nicht ganz dreimal so schnell wie die *m*-Verbindung reduziert. Der Stammkörper, für welchen die Konstante $k^1 = 0,019$ ist, wird ungefähr 200 mal so langsam reduziert wie das 2,6-Dimethylphenylhydrazin.

Bei den Trimethylphenylhydrazinen mußten wir uns zunächst auf die Untersuchung der 2,4,6- und der 2,4,5-Verbindung beschränken, da die übrigen sehr schwer zugängliche Körper sind. Die Messungen zeigen aber, daß mit der Einführung eines weiteren Methyls in das Phenylhydrazin eine weitere Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit eintritt. Beide Körper werden so rasch reduziert, daß sie nicht mehr bei 100° untersucht werden konnten; es mußte, um vergleichbare Werte zu erhalten, mit der Temperatur auf 80° herabgegangen werden. Die Konstante für das 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin ist 3,99 und für die 2,4,5-Verbindung 1,05. Es zeigt sich also auch hier, wie weiter oben vorausgesetzt wurde, daß die *o,o,p*-Verbindung rascher als der *o,p,m*-Körper reduziert wird. Die bei diesen Körpern gemessenen Reduktionsgeschwindigkeiten nähern sich schon denen der Äthoxyphenylhydrazine. Wenn

man für die Trimethylphenylhydrazine bei 100° nach bekannten Regeln eine sechsmal so große Reduktionsgeschwindigkeit als bei 80° annimmt, so wird das 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin ungefähr sechsmal so rasch wie das 2,6-Dimethylphenylhydrazin und 1200 mal so rasch wie der Grundkörper angegriffen.

In der vorhergehenden Mitteilung konnte auf einen bemerkenswerten Parallelismus zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine und der Enthalogenisierung aromatischer Halogenverbindungen durch Jodwasserstoffsäure, wie sie von August Klages und C. Liecke¹⁾ untersucht worden ist, hingewiesen werden. Dieser Parallelismus ist im Falle der Dimethylphenylhydrazine und der Dimethyljodbenzole noch viel deutlicher vorhanden, wie die Zahlen der folgenden Aufstellung zeigen:

1-Jod-2,6-dimethylbenzol	5 Stunden kochen	80 %	<i>m</i> -Xylol
1-Jod-2,4-	5 " "	60 " "	" "
1-Jod-2,4-	10 " "	90 " "	" "
1-Jod-2,4-	5 " 140°	100 " "	" "
1-Jod-2,5-	beim Kochen	spurenweise Reduktion	
1-Jod-2,5-	5 Stunden 140°	100 %	<i>p</i> -Xylol
1-Jod-2,3-	5 Stunden kochen	spurenweise Reduktion	
1-Jod-2,3-	5 " 140°	90 %	<i>o</i> -Xylol
1-Jod-3,5-	beim Kochen	unverändert	
1-Jod-3,5-	5 Stunden 140°	15 %	<i>m</i> -Xylol
1-Jod-3,5-	5 " 182°	90 " "	" "

Die 2,6-Verbindung wird am raschesten, die 3,5-Verbindung am langsamsten angegriffen. Etwas weniger rasch als die 2,6-Verbindung wird das 1-Jod-2,4-dimethylbenzol reduziert und dieses wieder rascher als die 2,5- und 2,3-Verbindung, welche mit annähernd derselben Geschwindigkeit reagieren. Während 2,3-Dimethylphenylhydrazin etwas rascher als die 2,5-Verbindung reduziert wird, ist bei den entsprechenden Jodverbindungen das Verhältnis umgekehrt. Über das 3,4-Dimethyljodbenzol liegen bisher keine Beobachtungen vor. Im großen und ganzen ist jedenfalls der Parallelismus ein sehr weitgehender.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 61, 307 (1900).

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Trimethylphenylhydrazinen und den Trimethyljodbenzolen. Während die Trimethylphenylhydrazine gegenüber den Dimethylverbindungen eine recht erhebliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit aufweisen, ist das bei den entsprechenden Jodverbindungen, wie die folgenden Beobachtungen von August Klages und C. Liecke zeigen, anscheinend nicht der Fall:

1-Jod-2,4,6-trimethylbenzol	5 Stunden kochen	50 %	Mesitylen
1-Jod-2,4,6- " "	10 " "	90 "	" "
1-Jod-2,4,6- " "	5 " 140°	90 "	" "
1-Jod-2,4,5- " "	5 " kochen	kaum	angegriffen
1-Jod-2,4,5- " "	5 " 140°	85 %	Pseudocumenol

Die 2,4,6- und die 2,4,5-Trimethylverbindung werden langsamer reduziert als die 2,6- und 2,4-Dimethylverbindung. Das hat vielleicht seinen Grund in der von Klages und Liecke angewandten Arbeitsweise. Die jodierten Kohlenwasserstoffe wurden mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt; es wurde also im inhomogenen System gearbeitet und, da die Löslichkeit der jodierten Kohlenwasserstoffe mit steigendem Molekulargewicht abnehmen wird, so dürften sich die Unstimmigkeiten vielleicht hieraus erklären lassen. Um einen strengen Vergleich zu ermöglichen, sollen nach dem Kriege Versuche über die Enthalogenisierungsgeschwindigkeit aromatischer Halogenverbindungen durch Jodwasserstoff im homogenen System vorgenommen werden.

Die für die Versuche notwendigen Phenylhydrazine, welche zum Teil schon bekannt waren, wurden immer nach der Methode von V. Meyer und Lecco durch Reduktion der Diazoniumsalze mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung gewonnen. Es zeigte sich, daß die Ausbeute bei der Darstellung des 2,6-Dimethylphenylhydrazins und namentlich bei der der beiden Trimethylphenylhydrazine herzlich schlecht waren; 2,4,6-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat wurde nur in einer Ausbeute von 7,5% und 2,4,5-Trimethylphenylhydrazin in einer solchen von 30% der berechneten erhalten; etwas besser war sie beim 2,6-Dimethylphenylhydrazin. Die Ursache wurde darin gefunden, daß bei der Behandlung der Diazoniumsalzlösungen

mit Zinnchlorür die Reduktion nur zum Teil im Sinne der Gleichung

unter Bildung des Phenylhydrazins verläuft, während ein anderer Teil nach der Gleichung

in den Grundkohlenwasserstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff zerfällt. So konnten bei der Darstellung des 2,4,6-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrats 52% der berechneten Menge an Mesitylen und bei der des 2,4,5-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrats 32% an Pseudocumol gewonnen werden.

Eine ähnliche Beobachtung ist von A. Hantzsch und R. Vock¹⁾ bei der Darstellung der Trimethylphenylhydrazine gemacht worden. Die beiden Forscher fanden, daß Tribromdiazoniumsalze sich bei der Reduktion abweichend von den übrigen Diazoniumsalzen verhalten. Sie werden nämlich nur in stark saurer Lösung durch Zinnchlorür zu Tribromphenylhydrazinsalzen reduziert, während in möglichst neutraler Lösung unter Entwicklung von Stickstoff Bildung von Tribrombenzol erfolgt. Bei den Trimethylphenyldiazoniumsalzen und auch bei 2,6-Dimethylphenyldiazoniumchlorid ist die Neigung, die letztere Umsetzung einzugehen, jedenfalls noch erheblich größer als bei den Tribromphenyldiazoniumsalzen, da in ersterem Falle die fragliche Reaktion auch in stark saurer Lösung eintritt, während sie im letzteren unter diesen Umständen normal verläuft.

Nun wird bei der Darstellung des 2,6-Dimethylphenylhydrazins eine bessere Ausbeute erhalten als bei der des 2,4,5-Trimethylphenylhydrazins und bei der des letzteren eine weit bessere als bei der des 2,4,6-Trimethylphenylhydrazins; als Nebenprodukt wurden erhalten bei der Gewinnung der 2,4,5-Verbindung 32% und bei der der 2,4,6-Verbindung 52% des Grundkohlenwasserstoffs. Andererseits wird 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin erheblich rascher als die 2,4,5-Verbindung und diese wieder rascher als das 2,6-Dimethylphenylhydrazin reduziert. Es besteht also eine Beziehung zwischen

¹⁾ Ber. 26, 2065 (1903).

der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Fähigkeit der entsprechenden Diazoniumsalze, bei der Einwirkung von Zinnchlorür in überwiegendem Maße nach der einen oder der anderen der beiden oben erwähnten Gleichungen zu reagieren. Je größer die Reduktionsgeschwindigkeit eines Phenylhydrazins ist, desto größer ist die Neigung des ihm entsprechenden Diazoniumchlorids, bei der Einwirkung von Zinnchlorür in Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Salzsäure zu zerfallen. Je mehr ein Substituent die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins beschleunigt, desto mehr beeinflusst er die Reduktion des Diazoniumchlorids in dem Sinne, daß Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff gebildet wird. Dieser Satz soll nach dem Frieden an weiteren Beispielen geprüft werden. Bestätigt wird er ja durch die Beobachtung von A. Hantzsch und R. Vock; der Einfluß von Methyl auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins ist erheblich größer als der von Brom, und deshalb wird Tribromphenyldiazoniumchlorid in stark saurer Lösung noch normal zum Hydrazin reduziert, während das bei den Trimethylphenyldiazoniumchloriden nicht mehr der Fall ist.

Aus den eben erwähnten Gründen erscheint es ziemlich ausgeschlossen, Tetramethylphenylhydrazin oder gar das Pentamethylphenylhydrazin nach der Methode von Viktor Meyer und Lecco zu erhalten, gibt doch schon das Aminomesitylen nach dieser Methode nur 7,5% der berechneten Menge des Phenylhydrazins. Auch nach der Methode von Emil Fischer dürfte es mit Schwierigkeiten verknüpft sein, höher methylierte Phenylhydrazine in guter Ausbeute zu gewinnen, da die bei dieser Methode zunächst entstehenden phenylhydrazinsulfosauren Salze durch Erwärmen mit Salzsäure verseift werden müssen und die Trimethylphenylhydrazine gegen heiße Salzsäure schon recht empfindlich sind, wie ein Versuch mit dem 2,4,5-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat zeigt. Beim Kochen mit 3 n-Salzsäure waren nach $1\frac{1}{4}$ Stunde 18% des vorhandenen Stickstoffs in elementarer Form abgespalten und nach 2 Stunden 19,3%. Die Reaktion schreitet also nach $1\frac{1}{4}$ Stunde kaum noch vorwärts, ein Zeichen dafür, daß nach dieser Zeit schon eine fast vollständige Zersetzung eingetreten ist.

Von mehreren der methylierten Phenylhydrazine wurden zur näheren Kennzeichnung noch einige Abkömmlinge dargestellt. Die Benzylidenverbindung und die *p*-Methoxybenzylidenverbindung des 2,3-Dimethylphenylhydrazins sind gelbe krystalline Körper, die sich sehr leicht rot färben und bald in rotbraune schmierige Massen übergehen. Sie waren aber immerhin noch so beständig, daß sie sich zur Analyse bringen ließen. Die Benzylidenverbindung des 2,4,5-Trimethylphenylhydrazins ist dagegen so unbeständig, daß sie sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure sehr schnell in eine braune schmierige Masse verwandelte. Die Benzylidenverbindungen der einfach substituierten Phenylhydrazine sind dagegen sehr beständige Körper. Es scheint also ebenfalls ein gewisser Parallelismus zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Haltbarkeit ihrer Benzylidenverbindungen zu bestehen. Die Benzylidenverbindungen sind zur Kennzeichnung der höher methylierten Phenylhydrazine nicht recht brauchbar, besser eignen sich wohl hierzu die Brenztraubensäurehydrazone und die Dibenzoylverbindungen, die im Falle des 2,3-Dimethylphenylhydrazins recht beständige Körper sind und sich beim Aufbewahren nicht verändern.

Die Ergebnisse der vorliegenden Mitteilung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Durch die Einführung von weiteren Methylen in die Methylphenylhydrazine wird die Reduktionsgeschwindigkeit erhöht.

Bei den Dimethylphenylhydrazinen übt ebenso wie bei den Monomethylkörpern das *o*-Methyl den größten, das *p*-Methyl einen kleineren und das *m*-Methyl den kleinsten Einfluß aus, so daß sie sich nach ihrer Reduktionsgeschwindigkeit in folgende Reihe ordnen:

Es besteht eine Beziehung zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Dimethylphenylhydrazine durch Zinnchlorür und Salzsäure und der Entjodierungsgeschwindigkeit der Dimethyljodbenzole durch

Jodwasserstoff; je größer die Reduktionsgeschwindigkeit der Dimethylphenylhydrazine ist, desto leichter werden die entsprechenden Dimethyljodbenzole entjodiert.

Es besteht eine Beziehung zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit der Phenylhydrazine und der Neigung der entsprechenden Diazoniumchloride, bei der Reduktion entweder das Phenylhydrazin oder den Grundkohlenwasserstoff und Stickstoff zu liefern; je leichter das Phenylhydrazin reduziert wird, desto mehr neigt das entsprechende Diazoniumchlorid dazu, bei der Reduktion den Grundkohlenwasserstoff und Stickstoff zu liefern.

Versuchstell.

2,3-Dimethylphenylhydrazin,

20 g 1,2,3-Xylidin werden in 180 ccm warmer Salzsäure (1:1) gelöst, auf -7° abgekühlt, der dicke Brei diazotiert und die filtrierte Diazolösung langsam in eine durch Kältemischung abgekühlte Lösung von 120 g Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure (1:1) eintropfen gelassen, wobei die Schnelligkeit des Zufließens so zu regeln ist, daß die Temperatur nicht über -7° steigt. Der dicke Brei des Zinnchlorürdoppelsalzes wird dann unter Kühlung so lange mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis die zuerst ausfallenden Zinnhydroxyde wieder in Lösung gegangen sind, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit alkoholischer Salzsäure gefällt. Ausbeute an salzsaurem 2,3-Dimethylphenylhydrazin 13 g, entsprechend 45,5% der berechneten Menge. Aus Alkohol farblose Blättchen, die bei 208° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol lösen. Die Chlorhydrate der anderen Dimethylphenylhydrazine wurden nach derselben Vorschrift gewonnen.

0,2345 g gaben 34,1 ccm N bei 23° und 754 mm.

0,2202 g gaben 32,6 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_8H_{13}N_2Cl$:

N 16,19

Gefunden:

16,10 16,41 %.

Zur Gewinnung des freien 2,3-Dimethylphenylhydrazins wird das salzsaure Salz in Wasser gelöst, Natronlauge hinzugefügt, ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Flache farblose Nadeln, die bei 108° schmelzen und sich leicht in heißem Alkohol lösen. Der Körper zersetzt sich beim Aufbewahren sehr leicht unter Braunfärbung.

0,2496 g gaben 47,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

0,2270 g gaben 43,2 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2$:

N 20,58

Gefunden:

20,90 21,11 %.

Benzylidenverbindung,

Eine Lösung von 3 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser werden nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat mehrere Stunden mit 1,9 g Benzaldehyd geschüttelt; Ausbeute 3,5 g, entsprechend 85,5% der berechneten. Aus Alkohol gelbe Krystalle, die bei 68° schmelzen. Färbt sich sehr rasch rot und geht bald in eine rotbraune schmierige Masse über.

0,2301 g gaben 26,8 ccm N bei 23° und 754 mm.

0,2133 g gaben 28,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:

N 12,50

Gefunden:

12,50 13,03 %.

p-Methoxybenzylidenverbindung,

Wurde ebenso wie die Benzylidenverbindung gewonnen. Ausbeute 64% der berechneten. Aus Alkohol dunkelgelbes krystallines Pulver, welches bei 98° schmilzt, sich bald braunrot färbt und beim Aufbewahren in eine dunkelbraune Schmiere übergeht.

0,1985 g gaben 20,5 ccm N bei 22° und 754 mm.

0,2285 g gaben 23,6 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$:

N 11,61

Gefunden:

11,80 11,51 %.

Brenztraubensäurehydrazon,

Eine Lösung von 3 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser wird mit 2 g Brenztraubensäure versetzt, wobei das Hydrazon sofort als dicker gelber Brei ausfällt. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 92% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen, die bei 166° schmelzen. Verändert sich nicht beim Aufbewahren.

0,2102 g gaben 25,5 ccm N bei 23° und 754 mm.

0,2202 g gaben 27,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$:

N 13,59

Gefunden:

13,40 13,60 %.

Dibenzoyl-2,3-dimethylphenylhydrazin,

3 g Chlorhydrat, 5 g Benzoylchlorid und 30 ccm Benzol werden so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, was nach sechs Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten wird die Benzoylverbindung abgesaugt. Farbloses krystallines Pulver, welches bei 198° schmilzt. Ausbeute 4,5 g, entsprechend 72% der berechneten.

0,2224 g gaben 17,0 ccm N bei 23° und 754 mm.

0,2089 g gaben 15,4 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$:

N 8,14

Gefunden:

8,52 8,21 %.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit wurde genau so durchgeführt, wie in der vorhergehenden Abhandlung

auch, nur wurden diesmal anstatt der Erlenmeyer-Kolben mit aufgeschliffener Glaskappe Flaschen aus Jenaer Glas, die durch einen Patentverschluß, wie er bei Bierflaschen üblich ist, verschlossen werden konnten, benutzt.

Auch die Berechnung der Konstanten k und k^1 wurde nach denselben Formeln, wie sie in der vorhergehenden Arbeit angegeben sind, durchgeführt.

12 Stunden.	Verbraucht	9,5 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	19,0 %	Red.
24 "	"	14,4 "	"	"	28,8 "	"
48 "	"	24,2 "	"	"	48,4 "	"
72 "	"	29,5 "	"	"	59,0 "	"

12 Stunden.	Verbraucht	9,3 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	18,6 %	Red.
24 "	"	14,5 "	"	"	29,0 "	"
48 "	"	23,9 "	"	"	47,8 "	"
72 "	"	29,2 "	"	"	58,4 "	"

12 Stunden.	Verbraucht	9,7 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	19,4 %	Red.
24 "	"	14,2 "	"	"	28,4 "	"
48 "	"	23,5 "	"	"	47,0 "	"
72 "	"	29,6 "	"	"	59,2 "	"

12 Stunden.	Verbraucht	9,3 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	18,6 %	Red.
24 "	"	14,1 "	"	"	28,2 "	"
48 "	"	23,2 "	"	"	46,4 "	"
72 "	"	29,5 "	"	"	59,0 "	"

Mittelwerte:			k	k^1
12 Stunden	19,0 %	Red.	0,183	
24 "	28,3 "	"	0,145	0,126
48 "	47,4 "	"	0,140	0,136
72 "	58,9 "	"	0,129	0,128
			Mittel	0,130

2,4-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

2 Stunden.	Verbraucht	17,9 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	35,8 %	Red.
4 "	"	29,0 "	"	"	58,0 "	"
8 "	"	41,8 "	"	"	83,6 "	"
12 "	"	47,3 "	"	"	94,6 "	"

348 Franzen, Onsager u. Faerden: Umsetzungsbeeinfl.

2 Stunden.	Verbraucht	18,2 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	36,4 %	Red.
4 "	"	29,1 "	"	"	58,2 "	"
8 "	"	41,8 "	"	"	83,6 "	"
12 "	"	47,4 "	"	"	94,8 "	"

2 Stunden.	Verbraucht	18,2 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	36,4 %	Red.
4 "	"	28,9 "	"	"	57,8 "	"
8 "	"	41,6 "	"	"	83,2 "	"
12 "	"	46,9 "	"	"	93,8 "	"

2 Stunden.	Verbraucht	18,3 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	36,6 %	Red.
4 "	"	28,6 "	"	"	57,2 "	"
8 "	"	41,7 "	"	"	83,4 "	"
12 "	"	46,7 "	"	"	93,4 "	"

Mittelwerte:			k	k ¹
2 Stunden	36,3 %	Red.	2,35	2,15
4 "	57,8 "	"	2,25	2,45
8 "	83,5 "	"	2,35	2,86
12 "	94,5 "	"	2,52	

Mittel 2,49

2,5-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

12 Stunden.	Verbraucht	6,9 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,8 %	Red.
24 "	"	12,0 "	"	"	24,0 "	"
48 "	"	20,3 "	"	"	40,6 "	"
72 "	"	26,9 "	"	"	53,8 "	"

12 Stunden.	Verbraucht	6,7 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,4 %	Red.
24 "	"	11,9 "	"	"	23,8 "	"
48 "	"	20,3 "	"	"	40,6 "	"
72 "	"	26,7 "	"	"	53,4 "	"

12 Stunden.	Verbraucht	6,7 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,4 %	Red.
24 "	"	11,5 "	"	"	23,0 "	"
48 "	"	20,5 "	"	"	41,0 "	"
72 "	"	26,6 "	"	"	53,2 "	"

12 Stunden.	Verbraucht	7,0 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	14,0 %	Red.
24 "	"	11,6 "	"	"	23,2 "	"
48 "	"	20,4 "	"	"	40,8 "	"
72 "	"	26,7 "	"	"	53,4 "	"

	Mittelwerte:	k	k^1
12 Stunden	13,7 % Red.	0,128	0,104
24 „	23,5 „ „	0,116	0,112
48 „	40,8 „ „	0,114	0,105
72 „	53,5 „ „	0,111	
		Mittel	0,107

2,6-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

2 Stunden.	Verbraucht	27,0 ccm n/10-HCl, entsprechend	54,0 % Red.
4 „	„	38,8 „ „	77,6 „ „
8 „	„	49,3 „ „	98,6 „ „

2 Stunden.	Verbraucht	25,9 ccm n/10-HCl, entsprechend	51,8 % Red.
4 „	„	39,0 „ „	78,0 „ „
8 „	„	49,4 „ „	98,8 „ „

2 Stunden.	Verbraucht	27,2 ccm n/10-HCl, entsprechend	54,4 % Red.
4 „	„	40,3 „ „	80,6 „ „
8 „	„	49,0 „ „	98,0 „ „

2 Stunden.	Verbraucht	27,1 ccm n/10-HCl, entsprechend	54,2 % Red.
4 „	„	40,2 „ „	80,4 „ „
8 „	„	49,2 „ „	98,4 „ „

	Mittelwerte:	k	k^1
2 Stunden	53,6 % Red.	4,00	4,19
4 „	79,2 „ „	4,09	(3,43)
8 „	98,5 „ „	(5,47)	

3,4-Dimethylphenylhydrazin.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

12 Stunden.	Verbraucht	6,5 ccm n/10-HCl, entsprechend	13,0 % Red.
24 „	„	10,8 „ „	21,6 „ „
48 „	„	19,6 „ „	39,2 „ „
72 „	„	26,0 „ „	52,0 „ „

12 Stunden.	Verbraucht	6,3 ccm n/10-HCl, entsprechend	12,6 % Red.
24 „	„	11,2 „ „	22,4 „ „
48 „	„	19,5 „ „	39,0 „ „
72 „	„	26,2 „ „	52,4 „ „

350 Franzen, Onsager u. Faerden: Umsetzungsbeeinfl.

12 Stunden.	Verbraucht	6,5 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,0 %	Red.
24	"	"	11,0 "	"	"	22,0 "
48	"	"	19,7 "	"	"	39,4 "
72	"	"	26,1 "	"	"	52,2 "

12 Stunden.	Verbraucht	6,7 ccm	n/10-HCl,	entsprechend	13,4 %	Red.
24	"	"	11,1 "	"	"	22,2 "
48	"	"	19,4 "	"	"	38,8 "
72	"	"	26,8 "	"	"	51,6 "

	Mittelwerte:	k	k ¹
12 Stunden	13,0 % Red.	0,121	0,096
24	" 22,1 "	0,108	0,107
48	" 39,1 "	0,108	0,104
72	" 52,1 "	0,107	
		Mittel	0,102

2,4,6-Trimethylphenylhydrazin,

25 g Aminomesitylenchlorhydrat werden in 200 ccm Salzsäure (1:1) suspendiert und diazotiert. Die weitere Verarbeitung erfolgte genau so wie beim 2,3-Dimethylphenylhydrazin. Ausbeute 2 g, entsprechend 7,5% der berechneten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbliche Blättchen.

0,1707 g gaben 22,2 ccm N bei 21° und 747 mm.

0,1914 g gaben 25,1 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für C₉H₁₃N₂Cl:

N 15,02

Gefunden:

14,88 14,96 %.

Das ätherische Filtrat von 2,4,6-Trimethylphenylhydrazin-chlorhydrat wurde eingedampft und der Rückstand zunächst im Vakuum destilliert; bei einem Druck von 28—30 mm gingen bei 69,5—71° reichliche Mengen einer farblosen Flüssigkeit über; im Kolben blieb nur wenig eines braunen Harzes zurück. Die Flüssigkeit destillierte unter Atmosphärendruck bei 164,5° über. Es lag also Mesitylen vor. Ausbeute 9 g, entsprechend 52% der berechneten.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Temperatur 80°.

2 Stunden.	Verbraucht	26,8 ccm n/10-HCl,	entsprechend	53,6 % Red.
4 "	"	43,4 "	"	86,8 " "
2 Stunden.	Verbraucht	26,7 ccm n/10-HCl,	entsprechend	53,5 % Red.
4 "	"	43,6 "	"	87,2 " "

	Mittelwerte:	k	k'
2 Stunden	53,5 % Red.	3,99	6,65
4 "	87,0 " "	(5,32)	

2,4,5-Trimethylphenylhydrazin.

Der Körper wurde aus 25 g Pseudocumidin genau so dargestellt, wie die entsprechende 2,4,6-Verbindung. Ausbeute 10 g = 30% der Theorie. Das ätherische Filtrat von 2,4,5-Trimethylphenylhydrazinchlorhydrat wurde ebenso behandelt wie das der vorhergehenden Verbindung. Es konnten 7 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 168—170° gewonnen werden. Es lag also Pseudocumol in einer Ausbeute von 32% der berechneten vor.

Die Benzylidenverbindung wurde ebenso wie die des 2,3-Dimethylphenylhydrazins gewonnen. Aus Alkohol farblose Blättchen, die sich beim Trocknen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure sehr schnell in eine braune schmierige Masse verwandelten.

Verhalten beim Kochen mit Salzsäure.

Eine bestimmte Menge des Chlorhydrats wurde mit 200 ccm 3 n-Salzsäure in einem Kohlendioxydstrom gekocht, die entstehenden Gase in einem Schiffschen Apparat über Kalilauge aufgefangen und der Stickstoff gemessen.

1,2560 g gaben nach 1 $\frac{1}{4}$ Stunde 28,9 ccm N bei 20° und 751 mm, entsprechend 18,0% des vorhandenen Stickstoffs.

1,2752 g gaben nach 2 Stunden 32,2 ccm N bei 21° und 750 mm, entsprechend 19,3% des vorhandenen Stickstoffs.

Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Temperatur 80°.

2 Stunden.	Verbraucht	10,4 cem	n/10-HCl,	entsprechend	20,8 %	Red.
4	"	16,9	"	"	33,8	" "
8	"	28,8	"	"	57,6	" "
12	"	35,7	"	"	71,4	" "

2 Stunden.	Verbraucht	10,2 cem	n/10-HCl,	entsprechend	20,4 %	Red.
4	"	16,9	"	"	33,8	" "
8	"	28,9	"	"	57,6	" "
12	"	35,5	"	"	71,0	" "

2 Stunden.	Verbraucht	10,3 cem	n/10-HCl,	entsprechend	20,6 %	Red.
4	"	17,2	"	"	34,4	" "
8	"	29,0	"	"	58,0	" "
12	"	35,9	"	"	71,4	" "

2 Stunden.	Verbraucht	10,6 cem	n/10-HCl,	entsprechend	21,2 %	Red.
4	"	17,3	"	"	34,6	" "
8	"	29,1	"	"	58,2	" "
12	"	35,9	"	"	71,8	" "

Mittelwerte:			k	k^1
2 Stunden	20,8 %	Red.	1,22	
4	34,2	" "	1,09	0,96
8	57,7	" "	1,11	1,15
12	71,4	" "	1,09	1,04
			Mittel	1,05