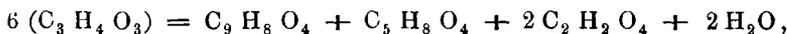
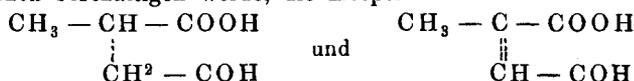


Säure in Uvitonsäure übergehen könne, was seine Schwierigkeit haben dürfte. Es wäre nur möglich bei der Annahme, die Uvitonsäure verwandle sich zuerst wieder in Brenztraubensäure und diese gebe zu den weiteren Erscheinungen Veranlassung. Was noch zur Ansicht verleitete, die Uvitonsäure stände in Beziehung zur Brenzweinsäure, war, dass diese Säure bei zahlreichen Processen aus Brenztraubensäure entsteht, andererseits die Einfachheit der Gleichung:



sowie, dass die Mengenverhältnisse, in welchen man die Substanzen bekommt, sehr angenähert mit den von der Gleichung verlangten übereinstimmen.

Ich lasse damit einstweilen dieses Thema fallen, um bei gelegener Zeit darauf zurückzukommen, indem ich mich mittlerweile noch mit Versuchen beschäftigen werde, die Körper



synthetisch darzustellen.

#### Derselbe: Ueber die Tricarbonsäure, welche beim Schmelzen von Sulfoarabrombenzoësäure mit $\text{Na COOH}$ entsteht.

Im 6. Hefte der Berichte laufenden Jahrgangs habe ich über das Zerfallen der bei oben erwähnter Reaction entstandnen Tricarbonsäure in eine Dicarbonsäure und  $\text{CO}^2$  bei verhältnissmässig einfachen Vorgängen gesprochen und die Vermuthung ausgesprochen, die Dicarbonsäure sei Terephtalsäure. Dies ist in der That der Fall.

Hr. Koch hatte neuerdings die Güte mir eine Quantität Parabrombenzoësäure zur Verfügung zu stellen und werde ich mich bemühen, etwas Licht über die Natur der Tricarbonsäure zu gelangen.

#### 458. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. December.)

Aus dem Studium der aromatischen Hydrazine<sup>1)</sup>, deren Beständigkeit und Reactionsfähigkeit theilweise überraschend ist, gewann ich bald die Ueberzeugung, dass analoge Körper in der Fettgruppe existenzfähig seien. Eine ähnliche Darstellung derselben, wie in der Benzolreihe, durch Reduction der Diazokörper blieb allerdings aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 589, 1005.

geschlossen; dagegen war die Möglichkeit vorhanden, von den Nitroso-derivaten der secundären Aminbasen durch Reduction zu den zweifach substituirten, fetten Hydrazinen zu gelangen.

Von derartigen Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten, sind bisher dargestellt in der Fettreihe das Nitrosobiäthylin<sup>1)</sup>, die Nitrosodiglycolamidsäure<sup>2)</sup> und das Nitrosopiperidin<sup>3)</sup>, in der aromatischen Reihe wurden ähnliche Körper beim Dibenzylamin<sup>4)</sup>, Aethylanilin<sup>5)</sup> und Diphenylamin<sup>6)</sup> erhalten.

Reductionsversuche liegen nur bei den vier letztgenannten vor, durch welche nach den übereinstimmenden Angaben der Autoren in allen Fällen die Rückbildung der secundären Aminbasen unter Eliminirung der Nitrosogruppe constatirt wurde. Von der Ansicht ausgehend, durch eine Aenderung der Bedingungen einen anderen Verlauf der Reaction herbeiführen zu können, habe ich obige Versuche zunächst beim Nitrosobimethylin und -biäthylin wieder aufgenommen und bin dabei zu dem Resultat gekommen, dass hier die beabsichtigte Reduction der Nitroso- zur Amidogruppe in der That mit der grössten Leichtigkeit unter Bildung einer Hydrazinverbindung gelingt.

In grösserem Maassstabe wurde die Operation vorläufig mit dem mir leichter zugänglichen Dimethylamin ausgeführt. Die Darstellung des Nitrosobimethylins bietet bei einer kleinen Modification der Methode von Geuther & Krentzhage keine Schwierigkeiten.

Reines, nach Baeyer aus Nitrosodimethylanilin erhaltenes, salzsaures Dimethylamin, wurde mit überschüssigen, salpetrigsaurem Kali in sehr concentrirter, schwach angesauerter, wässriger Lösung gelinde erwärmt. Bei 60—70° tritt die Reaction ein ohne Gasentwicklung; ein grosser Theil der Nitrosoverbindung sammelt sich als gelbes Oel auf der wässrigen Schicht und kann abgehoben werden; den in Lösung befindlichen Rest gewinnt man durch Destillation mit Wasserdämpfen und Abscheidung des Oeles aus dem Destillat durch Zusatz von festem, salpetrigsaurem Kali.

Durch Trocknen mit Chlorcalcium und Rectification erhält man das Nitrosobimethylin als schwach gelb gefärbtes Oel von eigentümlichem, stechenden Geruch; eine ausführliche Beschreibung seiner Eigenschaften behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Die Reduction der Verbindung zur Hydrazinbase wurde in wässriger Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure unter Erwärmen am Rückflusskühler ausgeführt, bis der intensive Geruch des Nitrosokörpers

<sup>1)</sup> Geuther & Krentzhage, Ann. Chem. Ph. 128, 151.

<sup>2)</sup> Heintz, ibid. 138, 300.

<sup>3)</sup> Werthheim, ibid. 127, 75.

<sup>4)</sup> Rhode, ibid. 151, 366.

<sup>5)</sup> P. Griess, diese Berichte VII. 218.

<sup>6)</sup> Witt, diese Berichte VIII. 855.

verschwunden war. Eine Probe der klaren Lösung reducirte auf Zusatz von Kali in der Wärme Fehling'sche Lösung in bedeutender Menge, wodurch das Vorhandensein einer Hydrazinverbindung angezeigt war. Zur Isolirung derselben wurde die vom Zinkstaub abfiltrirte und mit Kali versetzte Flüssigkeit destillirt und die übergehenden Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Die ersten Fractionen euthielten geringe Mengen Ammoniak und Dimethylamin; die späteren waren frei davon; beim Verdampfen der sauren Lösung blieb ein Salz als schwach gelb gefärbter Syrup zurück, welches nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol in der Kälte zu einer langfaserigen Krystallmasse erstarrte.

Zur Analyse war dasselbe wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft nicht geeignet.

Die Zusammensetzung der Base wurde deshalb durch Untersuchung des Platindoppelsalzes, welches man durch Zusatz von überschüssigem  $\text{Pt Cl}_4$  zu der alkoholischen Lösung des Hydrochlorats als hellgelben, krystallinischen Niederschlag erhält, festgestellt.

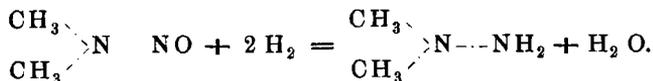
Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes führte zu der erwarteten Formel  $[(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 + \text{Pt Cl}_4$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	36.83	37.09
N	10.71	10.52
Cl	40.4	40.00
C	10.27	9.01
H	3.17	3.38.

Die Kohlenstoffbestimmung fiel zu hoch aus, veranlasst durch den bedeutenden Chlorgehalt der Substanz und die rasche Zersetzung derselben bei der Verbrennung; eine zweite Analyse konnte aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden.

Das Platindoppelsalz ist durch sein Verhalten in alkalischer Lösung, wobei in der Wärme unter Gasentwicklung Abscheidung von metallischem Platin stattfindet, noch als Hydrazinverbindung charakterisirt. In Wasser löst es sich leicht, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether.

Ueber die Constitution der Base, welche nach Bildungsweise und Analyse Dimethylhydrazin ist, kann kein Zweifel sein. Aus der Nitroverbindung entsteht sie nach dem Schema:



Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, soweit dies bis jetzt constatirt werden konnte, stehen in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung; die freie Base bildet ein leicht flüchtiges Liquidum von ammonikalischen Geruch und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol

und Aether; ihre Halogensalze sind unzersetzt flüchtig; gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie das Verhalten der aromatischen Hydrazine und unterscheidet sich von diesen nur durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien und oxydirende Agentien.

In der Aethylreihe wurden dieselben Erscheinungen beobachtet; das Diäthylhydrazin bildet ein farbloses Liquidum von ähnlichen Eigenschaften und Reactionen, wie die Methylverbindung.

Beim Nitrosoäthylanilin scheint die Hydrazinbildung weniger leicht zu gelingen; nach vorläufigen Versuchen wenigstens erhält man durch Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Magnesium immer nur eine Base, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt und dem äusseren Anschein nach regenerirtes Aethylanilin ist; eine weitere Untersuchung des Productes erscheint jedoch wünschenswerth, da ich aus dem Phenylhydrazin durch Einwirkung von Bromäthyl ebenfalls Substitutionsprodukte erhalten habe, welche, obschon Hydrazinverbindungen, Kupferlösung nicht mehr reduciren, und von den Aethylanilinen schwer zu unterscheiden sind.

Durch vorliegende Synthese der fetten Hydrazine, welche im Allgemeinen als eine glatte Reaction gelten kann, ist einerseits der Nachweis geführt, dass die an Stickstoff gebundene Nitrosogruppe derselben Reduction fähig ist, wie die am Kohlenstoff stehende, wodurch der bisher als charakteristisch aufgestellte Unterschied dieser Verbindungen wegfällt, andererseits ist damit die Aussicht eröffnet, durch fortgesetzte Einführung von Alkoholradicalen, Behandlung mit salpetriger Säure etc. eine weitere Verkettung von Stickstoffatomen zu erreichen.

Zunächst beabsichtige ich, die Gültigkeit der Reaction für eine grössere Zahl von Imidbasen zu constatiren.

---

## Correspondenzen.

459. A. Henninger, aus Paris, 24. November 1875.

Akademie, Sitzung vom 24. November.

Hr. A. Commaille beschreibt folgendes Verfahren zur Bestimmung des Caffëins im Caffë. 5 Grm. pulverisirten Caffës werden mit 1 Grm. calcinirter Magnesia innig gemischt und die Masse noch 24 Stunden auf dem Wasserbade getrocknet. Das grüne Pulver wird dreimal mit kochendem Chloroform ausgezogen (100 Grm. Chloroform genügen dazu), welches Caffëin und Fett auflöst und sie nach Destillation zurücklässt. In das Destillationsgefäss bringt man 10 Grm. gestossenes Glas und Wasser, und erhitzt zum Sieden, filtrirt und behandelt den Rückstand noch zweimal mit siedendem Wasser. Die