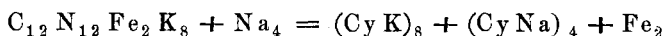


Ich behalte mir vor, über die angedeuteten Verhältnisses demnächst ausführlicher zu berichten.

## II. Eine einfache Darstellung von Cyanalkalimetall.

Durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz mit Natrium in dem der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss:



bekommt man eine vollkommen farblose, leichtflüssige Schmelze, welche man fast vollständig von dem ausgeschiedenen metallischen Eisen abgiessen kann. Das erkaltete Produkt ist schneeweiss und enthält im Mittel 40 pCt. Cyan in der Form von Cyanalkalimetall.

Ausführliche Mittheilung vorbehalten.

## III. Normalvaleriansäure aus Normalcapronsäure.

Man führt 1 Mol. Gew. Normalcapronsäure durch Erhitzen mit 1 Mol. Gew. Brom im Wasserbad in  $\alpha$ -Bromcapronsäure über, fügt so lange kohlenstoffsaures Natron zu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, zersetzt mit Schwefelsäure, zieht die  $\alpha$ -Hydroxycapronsäure (Normalleucinsäure) mit Aether aus, oxydirt nach Verjagung des Aethers mit Chromsäuregemisch und destillirt. Die im Destillat enthaltene flüchtige Säure zeigt alle Eigenschaften der Normalvaleriansäure, welche Lieben und Rossi angegeben haben.

Im Gang befindliche Versuche werden zeigen, ob man von den höheren fetten Säuren in der angegebenen Weise Stufe für Stufe bis zur Essigsäure heruntersteigen kann.

Ausführliche Mittheilung vorbehalten.

München, den 3. December 1876.

## 493. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

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

(Fünfte Mittheilung.)

(Eingegangen am 4. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die in einer früheren Mittheilung beschriebene Synthese des Aethylphenylhydrazins aus Aethylanilin wurde gezeigt, dass die Reduction der den secundären Aminbasen entsprechenden Nitrosamine durch Zinkstaub und Essigsäure auch in der aromatischen Gruppe eine bequeme Methode zur Darstellung der zweifach substituirten Hydrazine ist.

Um die Allgemeinheit dieser Reaction weiter zu prüfen und um grössere Mengen einer von diesen in mancher Beziehung interessanten

Basen zu gewinnen, habe ich das leicht zugängliche Diphenylamin in gleicher Weise untersucht, und so in der That ein Diphenylhydrazin ( $C_6H_5)_2 \cdot N_2H_2$  erhalten, welches isomer mit dem Hydrazobenzol ist, dessen Kenntniss mithin Gelegenheit zur Beleuchtung dieser Körperklasse eigenthümlichen Isomerieverhältnisse giebt.

Bildung und Eigenschaften des dem Diphenylamin entsprechenden Nitrosamins sind von O. Witt (diese Berichte VIII, 855) beschrieben.

Zur Darstellung grösserer Mengen wende ich statt der dort angegebenen Methoden folgendes Verfahren an, welches bei ergiebiger Ausbeute den Vorzug grösserer Bequemlichkeit hat.

Zu einer Lösung von 40 gr. käuflichem Diphenylamin in 200 gr. Alkohol und 30 gr. Salzsäure (v. sp. G. 1.19) werden unter guter Abkühlung allmählig 25 gr.  $KNO_2$  (käufliches circa 90 pCt. Product) in concentrirter wässriger Lösung (1 : 1) zugegeben.

Die Flüssigkeit färbt sich Anfangs intensiv grün, gegen Ende der Operation meist dunkelbraun und scheidet neben Chlorkalium reichliche Mengen des Nitrosamins in blättrigen Krystallen ab; durch Zusatz von 30—40 gr. Wasser und starke Abkühlung wird auch der Rest des letzteren fast vollständig ausgefällt, während die öligen, dunkelgefärbten Nebenprodukte grösstentheils in Lösung bleiben.

Durch Abfiltriren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhät man eine hellgelbe Krystallmasse, welche nach Entfernung des beigemengten Chlorkaliums durch Waschen mit Wasser aus fast reinem Nitrosamin besteht; zur vollständigen Reinigung des Rohproductes genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn, worin dasselbe in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist.

Die nach diesem Verfahren erzielte Ausbeute betrug durchschnittlich 85 pCt. der von der Theorie verlangten Menge.

Zur Umwandlung des Nitrosamins in die Hydrazinbase wird die Lösung desselben in der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und allmählig Eisessig in kleinen Mengen zugegeben; die Reaction tritt bald unter bedeutender Wärmeentwicklung ein und ist beendet, wenn ein abfiltrirte Probe auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigenthümliche, grünblaue Färbung zeigt.

Nach Entfernung des Zinkstaubs durch Filtration concentrirt man die Mutterlauge auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und setzt unter Abkühlen einen grossen Ueberschuss rauchender Salzsäure zu.

Beim Erkalten scheidet sich das in concentrirter Salzsäure schwerlösliche Hydrochlorat der Hydrazinbase zum grössten Theil in feinen, schwach blau gefärbten Nadeln ab. Das Salz ist durch nicht unbedeutliche Mengen Diphenylamin, dessen gleichzeitige Bildung bei der Reduction des Nitrosamins kaum vollständig vermieden werden kann,

verunreinigt; dasselbe lässt sich jedoch leicht durch Auflösen des Rohproduktes in heisser, sehr verdünnter Salzsäure, wobei es als Oel zurückbleibt, entfernen.

Aus dem Filtrat wird die Hydrazinbase durch concentrirte Salzsäure fast vollständig wieder ausgefällt.

Die Analyse, der so gereinigten und im Vacuum getrockneten Substanz ergab die der Formel  $(C_6 H_5)_2 N_2 H_2 \cdot HCl$  entsprechenden Werthe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	65.35	65.31
H	6.06	5.89
N	12.73	12,7.

Die freie Base wird durch Zersetzen des reinen Hydrochlorats mit Natronlauge als schwach gelbes Oel erhalten, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt; sie ist sehr schwer löslich in Wasser; leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform; gegen oxydirende Agentien, besonders gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie grössere Beständigkeit, als die analogen Verbindungen der Fettreihe; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ist sie nur theilweise unzersetzt flüchtig; ein anderer Theil zerfällt dabei in Ammoniak, Diphenylamin und nicht flüchtige, harzartige Produkte.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie beim gelinden Erwärmen ohne wesentliche Veränderung mit tiefblauer Farbe gelöst.

Das salpetersaure und schwefelsaure Salz  $[(C_6 H_5)_2 N_2 H_2]_2 H_2 SO_4$  (gef. S. 7; ber. S. 6.87) krystallisiren aus heisser, schwach saurer Lösung in feinen, weissen Nadeln, welche an Licht und Luft rasch eine blaue Färbung annehmen.

Was die Constitution der Base betrifft, so so ist man der Synthese nach wohl berechtigt, diese ebenso, wie es früher für die secundären Hydrazine der Fettreihe geschehen, als ein unsymmetrisches Disubstitutionsprodukt der Atomgruppe  $NH_2 \text{---} NH_2$ , als ein diphenylirtes Hydrazin von der Formel  $(C_6 H_5)_2 N \text{---} NH_2$  aufzufassen.

Diese Formel trägt nicht nur in allen Punkten den unten beschriebenen Reactionen der Base Rechnung, sie giebt auch in einfacher Weise Rechenschaft von den Beziehungen zu dem isomeren Hydrazobenzol.

Behält man nämlich für letzteres die seiner Bildung aus Azobenzol am besten entsprechende und heutzutage ziemlich allgemein anerkannte Formel  $C_6 H_5 \cdot NH \text{---} NH \cdot C_6 H_5$  bei, so liegt es nahe, dasselbe ebenfalls als ein Derivat der Hydrazingruppe, in welchem die Phenylreste symmetrisch auf die beiden stickstoffhaltigen Gruppen vertheilt sind, aufzufassen und seine Beziehungen zu obiger Base dem Verhältniss der Aethylen- zu den Aethylidenverbindungen an die Seite zu stellen.

In wie weit diese Betrachtungsweise durch die experimentellen Thatsachen gerechtfertigt ist, wird am besten aus einer vergleichenden Zusammenstellung der meist total verschiedenen Reactionen beider Körper erhellen.

Das Diphenylhydrazin, wie die von mir dargestellte Base zum Unterschiede von dem Hydrazobenzol kurzweg benannt werden mag, bildet mit Mineralsäuren beständige Salze; eine molekulare Umlagerung zu Benzidin, wie sie das Hydrazobenzol durch diese Agentien so leicht erleidet, wurde in keinem Falle beobachtet.

Während letzteres unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln mit der grössten Leichtigkeit in Azobenzol umgewandelt wird, liefert sein Isomeres unter ähnlichen Bedingungen meist unter lebhafter Gasentwicklung blau- oder rothviolette Farbstoffe von complicirter Zusammensetzung.

Bei der trocknen Destillation zerfällt das eine theilweise in Diphenylamin und Ammoniak, das andere vollständig in Anilin und Azobenzol.

Substitutionsprodukte des Hydrazobenzols, entstanden durch Einführung von Alkohol- oder organischen Säureradicalen in die stickstoffhaltige Gruppe, sind zwar der Theorie nach möglich, indessen bisher wohl in Folge von experimentellen Schwierigkeiten nicht erhalten worden; bei dem Diphenylhydrazin gelingt die Darstellung solcher Produkte mit der grössten Leichtigkeit; durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung der Base wurde ein Monobenzoylderivat von der Formel  $(C_6 H_5)_2 N_2 H . CO . C_6 H_5$  (Gef. C 78.81; H 5.88; N 9.9; Ber. C 79.16; H 5.56; N 9.72) erhalten; beim Zusammenbringen von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Benzaldehyd bildet sich unter Wasserabspaltung die Verbindung  $(C_6 H_5)_2 N_2 . CH . C_6 H_5$  (Gef. C 83.44; H 6.29; N 10.5; Ber. C 83.82; H 5.88; N 10.3), in welcher also sämtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Alkoholradicale versetzt sind.

Am auffallendsten und deutlichsten endlich wird die Isomerie beider Verbindungen durch ihr verschiedenes Verhalten zu salpetriger Säure illustriert, welche nach allen bisher bekannten Thatsachen noch das sicherste und bequemste Mittel zur Untersuchung primärer, secundärer tertiärer Amingruppen ist<sup>1)</sup>.

Für das Hydrazobenzol ist bereits durch Versuche von A. Baeyer<sup>2)</sup> nachgewiesen, dass es von salpetriger Säure in einen Körper, welcher mit den gewöhnlichen Nitrosaminen die grösste Aehnlichkeit zeigt, umgewandelt wird, mithin sich den einfachen Imidbasen vollständig analog verhält. Bei dem Diphenylhydrazin blieb bei der Annahme

<sup>1)</sup> Vgl. Heintz Ann. Chem. Pharm. 138, 316.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 683.

obiger Strukturformel die Bildung eines derartigen Produktes ausgeschlossen; das Vorhandensein einer tertiären und einer primären Amingruppe liess vielmehr nach Analogie der aromatischen und fetten Aminbasen die Entstehung einer Verbindung erwarten, welche den Diazokörpern oder den Phenolen resp. Alkoholen entsprechen würde.

Der Versuch hat nun allerdings diese Erwartungen keineswegs gerechtfertigt, ohne indessen trotz der etwas auffälligen Resultate für die Richtigkeit der Formel  $(C_6 H_5)_2 N \cdots NH_2$  weniger entscheidend zu sein.

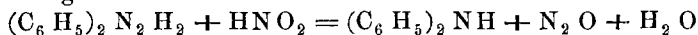
Behandelt man eine verdünnte, kaltgehaltene, saure Lösung der Base mit salpétrigsaurem Kali, so findet momentan unter gleichzeitiger Gasentwicklung die Ausscheidung eines schwach gelbgefärbten Oeles statt, welches bald krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn durch Analyse, Schmelzpunkt etc. als identisch mit dem Diphenylnitrosamin erkannt wurde, das gleichzeitig gebildete Gas besteht aus reinem Stickoxydul; mit Luft gemengt giebt es keine rothen Dämpfe, entzündet einen glimmenden Span, wird von Wasser vollständig absorhirt und zeigt mit Wasserstoff verpufft keine Volumveränderung.

Diphenylnitrosamin und Stickoxydul sind hiernach, bei vorsichtig geleiteter Operation wenigstens, die einzigen Produkte der Reaction, welche in der empirischen Gleichung

$$(C_6 H_5)_2 \cdot N_2 H_2 + 2 H N O_2 = (C_6 H_5)_2 N_2 O + N_2 O + 2 H_2 O$$

einen einfachen Ausdruck findet.

Grössere Schwierigkeiten bietet die weitere Interpretation dieses Processes, da die vorliegenden experimentellen Daten die Wahl zwischen zwei wesentlich verschiedenen Anschauungen lassen, deren Unterschied in der Frage liegt, ob die beiden Stickstoffatome des Stickoxyduls ausschliesslich aus der salpétrigen Säure oder theilweise aus der Hydrazingruppe herkommen; im einen Falle wird die Rückbildung des Nitrosamins aus der Hydrazinbase durch einfache Oxydation der  $NH_2$ - zur  $NO$ -Gruppe erfolgen, wobei 2 Mol.  $HNO_2$  zwei O abgeben und dadurch zu  $N_2 O$  reducirt werden; andererseits kann man aber auch annehmen, dass die Hydrazingruppe zunächst mit 1 Mol.  $HNO_2$  in Reaction tritt, wobei neben Wasser und Stickoxydul nach der Gleichung:



Diphenylamin entsteht, welches letztere dann im status nasc. durch ein zweites Molekül  $HNO_2$  in bekannter Weise in das Nitrosamin übergeführt wird.

Obschon es mir bisher nicht gelungen, die nach der letzteren Erklärung der Reaction wahrscheinliche intermediäre Bildung von Diphenylamin experimentell nachzuweisen und dadurch eine definitive Entscheidung der Frage zu geben, so glaube ich doch, aus anderen

Gründen schon jetzt derselben den Vorzug geben zu dürfen. Besonders verdient hier die Thatsache hervorgehoben zu werden, dass die besprochene Reaction nur bei Anwendung von salpetriger Säure, dagegen durch kein anderes Oxydationsmittel gelingt, ein Umstand, welcher nachdrücklich gegen die erstere Interpretation spricht.

Nicht minder massgebend dürfte hier noch die ziemlich nahe liegende Analogie der Hydrazine mit dem Hydroxylamin sein, welche bekanntlich nach V. Meyer<sup>1)</sup> durch salpetrige Säure glatt in Wasser und Stickoxydul zerlegt wird, zumal wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylhydrazin seiner Constitution nach durch bloße Aufnahme von Wasser unter Sprengung der Stickstoffkette in Diphenylamin und Hydroxylamin zerfallen könnte.

Ob die vorliegende zunächst nur für das Diphenylhydrazin untersuchte Reaction auf die bei den übrigen unsymmetrischen secundären Hydrazinen zutreffen wird, muss einstweilen dahingestellt bleiben; sollte es sich jedoch bestätigen, so wäre damit in der salpetrigen Säure ebenfalls ein bequemes Reagens zur Unterscheidung dieser Basen gefunden; die primären liefern leicht zersetzliche Nitroderivate, welche durch Wasserabspaltung in die dem Diazobenzolimid entsprechende Verbindungen übergehen, die secundären werden entweder in die correspondirenden Nitrosamine zurückverwandelt oder in stickstoffreichere Nitroderivate übergeführt.

Aehnlich werden sich voraussichtlich die tertiären Basen verhalten, bei den quaternären Verbindungen dagegen darf man mit ziemlicher Sicherheit erwarten, dass sie von dem Reagens entweder überhaupt nicht angegriffen oder in solche Körper verwandelt werden, welche dem von Baeyer und Caro entdeckten Nitrosodimethyl-Anilin<sup>2)</sup> analog constituirt sind.

#### 494. F. von Lepel: Beitrag zur Kenntniss der spectralanalytischen Reaction auf Magnesiumsalze.

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im 17. Hefte der „Berichte“ dieses Jahrganges hat mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Vogel in Berlin, eine Arbeit über die empfindliche Purpurin-Reaction der Thonerde- und Magnesiumsalze veröffentlicht. In der Absicht, die Magnesia neben den Alkalien und alkalischen Erden spectroscopisch nachzuweisen, hatte ich bereits im Sommer d. J. verschiedene Versuche angestellt und gefunden, dass Magnesiumsalze die Lage der Absorptionsstreifen von Purpurin in ganz

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 175, 141.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 809.