

so weit erhöht wird, dass sie der Energie von $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})$ entspricht. Diese Energiesteigerung kann durch äussere Wärmezufuhr bewerkstelligt werden.

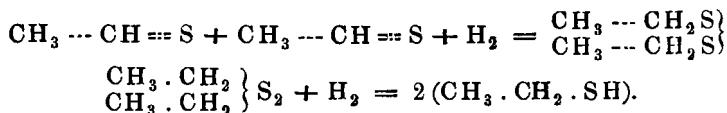
In der That wird der feste Sulfaldehyd beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Spkt. 127^o) in geschlossenen Röhren auf 160^o reducirt. Die Röhren öffnen sich mit ziemlichem Druck. Das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme und besteht aus Schwefelwasserstoff und aus einem Körper, der in einer alkoholischen Sublimatlösung einen weissen Niederschlag hervorruft, welcher aber kein Mercaptan ist. In den Röhren sind zwei verschiedene Flüssigkeiten enthalten. Die Eine ist schwer, dunkel gefärbt und jodhaltig, die Andre ist leichter und weniger gefärbt. Der Röhreninhalt wurde in eine Kochflasche gespült, die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein fast farbloses, characteristisch nach Aethyldisulfid riechendes Oel über. Erhitzt man dasselbe mit Wasser und Zinkstaub, so bildet sich eine aufgeschwollene Masse, welche beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Ströme von Mercaptan entbindet.

Das Mercaptan wurde an dem characteristischen Verhalten, welches seine alkoholische Lösung gegen Quecksilberoxyd zeigt, erkannt.

Das beschriebene Verfahren dürfte sich ausserordentlich empfehlen, wenn es sich um rasche Bereitung kleiner Mengen Mercaptan handelt.

Dass der Sulfaldehyd durch Jodwasserstoffsäure nicht direct zu Mercaptan reducirt wird, kann nicht befremden, denn aus Mercaptan-kalium und Jod entsteht ja bekanntlich Aethyldisulfid.

Der Process verläuft demnach in zwei Phasen:



Ich werde demnächst auch den Thiobenzaldehyd auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel, sowie auch gegen Blausäure und Salzsäure¹⁾ prüfen.

Braunschweig, 28. November 1878.

582. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. December.)

Vor längerer Zeit²⁾ habe ich eine allgemeine Methode zur Darstellung der fetten Hydrazinbasen aus den entsprechenden Nitrosaminen beschrieben, ohne damals genauere Angaben über das Ver-

¹⁾ Diese Berichte IX, 806.

²⁾ Ebendasselbst VIII, 1587.

halten dieser Verbindungen machen zu können. Durch die Freundlichkeit des Hrn. A. Bannow bin ich vor Kurzem in den Besitz einer grösseren Menge von Diäthylnitrosamin gelangt und dadurch in der Lage gewesen, zunächst eine dieser Basen, das Diäthylhydrazin, eingehender zu untersuchen.

Darstellung des Diäthylhydrazins.

Die Reduction des Nitrosamins wird in wässriger Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reaction tritt bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald ein und kann bei allmähligem Zusatz der Agentien leicht regulirt werden; zum Schluss muss dieselbe durch Erwärmen unterstützt werden, bis der intensive Geruch des Nitrosamins vollständig verschwunden ist.

Durch Destillation der vom Zinkstaub abfiltrirten und mit Kali übersättigten Flüssigkeit wird die freie Base in verdünnter, wässriger Lösung erhalten. Dieselbe ist jedoch in dieser Weise dargestellt, stets von einer wechselnden Menge Ammoniak und Diäthylamin begleitet, deren gleichzeitige Bildung bei der Reduction des Nitrosamins nicht zu vermeiden ist. Die Entstehung dieser verschiedenen Produkte wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

1. $(C_2H_5)_2N-NO + 2H_2 = (C_2H_5)_2N-NH_2 + H_2O$
2. $(C_2H_5)_2N-NO + 3H_2 = (C_2H_5)_2NH + NH_3 + H_2O$.

Zur Entfernung des Ammoniaks wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zur Syrupsconsistenz eingedampft; der Salmiak scheidet sich alsdann in der Kälte fast vollständig krystallinisch ab und kann von den zerfliesslichen Salzen der beiden Basen leicht getrennt werden. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von festem Aetzkali und geglühter Pottasche ein Gemenge von Diäthylamin und Diäthylhydrazin als leichtes, fast farbloses Oel gewonnen. Zur Trennung beider Basen habe ich in Ermangelung einer bequemeren Methode ihr verschiedenes Verhalten gegen Jodäthyl benutzt. Das Hydrazin vereinigt sich direct mit einem Molekül C_2H_5J zu einer quaternären Ammoniumverbindung von der Formel $(C_2H_5)_2N_2H_2, C_2H_5Br$, welche ich als Triäthylazoniumjodid bezeichne, während das Diäthylamin bei vorsichtiger Operation zunächst Triäthylamin und erst in zweiter Linie Tetraäthylammonium liefert. Die Bildung des letzteren ist unbedingt zu vermeiden, da eine spätere Trennung desselben von der ersten Ammoniumverbindung nicht mehr gelingt. Man versetzt zu dem Zwecke etwa 10 g des Basengemenges mit der berechneten Menge Jodäthyl und erwärmt ganz gelinde am Rückflusskühler; sobald sich der Eintritt der Reaction durch starke Erwärmung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, ist es nöthig, das Gefäss äusserlich zu kühlen und die Masse bald nachher mit Wasser zu versetzen. Das hierdurch abgeschiedene, unzersetzte Jodäthyl wird mit Aether extrahirt, und aus

der wässrigen Lösung nach Zusatz von Kali die flüchtigen Basen durch Destillation entfernt. Die nicht flüchtige Azoniumverbindung fällt auf Zusatz von concentrirter Kalilauge zu der rückständigen Flüssigkeit als farbloses, bald erstarrendes Oel aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Dieselbe bildet feine, weisse Nadeln von der Formel $(C_2H_5)_3N_2H_2J$ (gefunden N 11.5; J 52.28; berechnet N 11.47; J 52.06), ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol und fast unlöslich in concentrirten Alkalien; mit Platinchlorid bildet sie ein schwer lösliches Doppelsalz. Durch Silberoxyd wird sie glatt in das alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche Hydroxyd verwandelt. Letzteres zerfällt in der Wärme analog den gewöhnlichen Ammoniumhydroxyden in Wasser, Aethylen und Diäthylhydrazin. Diese Zersetzung erfolgt bereits langsam beim Kochen der verdünnten, wässrigen Lösung. Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen der Hydrazinbase nach diesem Verfahren, so dampft man die wässrige Lösung des Hydroxyds im Oelbade ein und lässt die Temperatur des Bades zum Schluss auf $140-150^{\circ}$ steigen. Durch Condensation der übergehenden Dämpfe erhält man eine wässrige Lösung des Hydrazins, welche mit Salzsäure eingedampft und schliesslich mit Kali zersetzt wird. Die als farbloses Oel abgeschiedene Base muss zur vollständigen Entwässerung wiederholt über Aetzkali getrocknet und destillirt werden.

Dieselbe bildet eine leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende, farblose Flüssigkeit, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in concentrirten Alkalien.

Der Siedepunkt scheint zwischen $74-78^{\circ}$ zu liegen; genau habe ich denselben nicht bestimmen können, weil das in grösserer Menge dargestellte Präparat geringe Mengen Triäthylamin enthielt, welches aus dem neben der Azoniumverbindung gleichzeitig gebildeten Tetraäthylammonium entstanden war.

Ich werde den Versuch jedoch zu diesem Zwecke wiederholen.

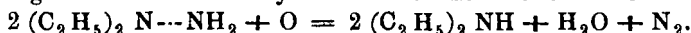
Die Salze der Base mit den Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; das Hydrochlorat zerfliesst an feuchter Luft. Das pikrinsaure Salz ist in Wasser etwas schwieriger löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung in feinen, gelben Nadeln; beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung.

Durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf die neutralen Salze der Base entsteht ein Harnstoff von der Formel $(C_2H_5)_2N---NH.CO.NH_2$. Derselbe ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber aus der mit Kali stark übersättigten Lösung mit Aether extrahiren und krystallisirt in grossen, dünnen Tafeln; mit Platinchlorid bildet er ein aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel $[(C_2H_5)_2N_2H.CO.NH_2]_2PtCl_6$ (gefunden Pt 29.11; N 12.22;

berechnet Pt 29.23; N 12.46). Beim längeren Kochen mit Alkalien zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylhydrazin; salpetrige Säure verwandelt ihm in ein öliges, unbeständiges Nitrosoderivat.

Oxydation des Diäthylhydrazins.

Von Fehling'scher Lösung wird die Base ebenso wie die aromatischen, secundären Hydrazine erst in der Wärme zersetzt; sie zerfällt dabei grösstentheils in Diäthylamin und Stickstoff nach der Gleichung:



Ein hiervon verschiedener Vorgang findet statt, wenn man energischer wirkende Oxydationsmittel in der Kälte anwendet. Es bildet sich alsdann eine in Wasser schwer lösliche, ölige Verbindung von der Formel $(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}_4$, welche ihrem ganzen Verhalten nach in die Klasse der Tetrazone gehört, und welche ich deshalb als Tetraäthyltetrazon bezeichne.

Zur Darstellung der Substanz versetzt man die kalte, wässrige Lösung des Hydrazins (am besten des Rohprodukts) allmählig mit gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reducirt wird. Die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung eines Oeles, welches beim Umschütteln grösstentheils von der porösen Masse der Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen wird. Die wässrige Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol ausgewaschen, wobei sich das Tetrazon löst und in dem wässrigen Filtrat wieder abscheidet. Dasselbe wird abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet. So gereinigt bildet die Verbindung ein schwach gelbes Oel von eigenthümlichem, knoblauchartigem Geruch. Dieselbe erstarrt bei -17° nicht und ist selbst in luftleerem Raume nicht flüchtig; im Capillarrohr auf $135-140^\circ$ erhitzt, zersetzt sie sich langsam unter Gasentwicklung; in grösserer Menge rasch auf höhere Temperatur erwärmt, verpufft sie schwach und zerfällt dabei in Stickstoff, Diäthylamin und eine stechend riechende, nicht näher untersuchte Substanz. Sie besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften. Von verdünnten Säuren wird sie in der Kälte leicht gelöst und durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus nicht zu verdünnter, alkoholischer Lösung in goldgelben, langen Nadeln ab und hat die Zusammensetzung $[(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}_4]_2 \text{Pt Cl}_6$ (gefunden Pt 25.96 und 25.7; N 14.8; berechnet Pt 26.06; N 14.81).

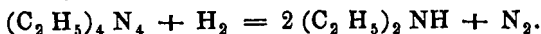
In Wasser löst sich das Salz in der Kälte unverändert; beim Kochen tritt dagegen Stickstoffentwicklung ein, und es entweicht genau die Hälfte des Stickstoffs in Gasform (gefunden N 7.36; berechnet N 7.4). Gleichzeitig entsteht Diäthylamin und Aldehyd.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Tetrazon beim gelinden Erwärmen mit Mineralsäuren; nach beendeter Stickstoffentwicklung enthält

die wässrige Lösung neben Diäthylamin wechselnde Mengen von Aldehyd und einer stechend riechenden, nicht näher untersuchten Substanz.

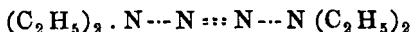
Die Entstehung der beiden letzten Produkte zeigt, dass die Zersetzung des Tetrazons unter den angegebenen Bedingungen ein ziemlich complicirter Vorgang ist; es steht diese Beobachtung in Einklang mit der oben für die Base angenommenen Formel $(C_2H_5)_4N_4$, welche ich besonders mit Rücksicht auf die Zusammensetzung der analogen, aromatischen Verbindungen ¹⁾ hier aufgestellt habe.

Die Spaltung der Verbindung in Stickstoff und Diäthylamin erfordert nämlich bei Annahme dieser Formel die Zufuhr von zwei Atomen Wasserstoff:



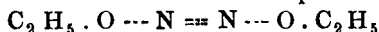
Diese Reduction scheint nun auf Kosten einzelner Aethylgruppen, welche dabei Aldehyd und dessen Umwandlungsprodukte liefern, stattzufinden.

Das gesammte Verhalten des Tetraäthyltetrazons lässt sich am einfachsten durch die für die aromatischen Verbindungen ausführlich discutirte Formel



erklären.

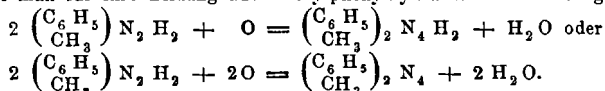
Die Substanz steht offenbar in naher Beziehung zu der kürzlich von Hrn. Zorn ²⁾ aus Nitrosylsilber und Jodäthyl erhaltenen, interessanten Stickstoffverbindung, für welche aus ihren Zersetzungen durch Wasser und Reductionsmittel die entsprechende Formel



hergeleitet wird. Besonders die Spaltung der letztern durch Wasser ist der Zersetzung des Tetrazons durch Säuren vollständig analog; im ersten Falle entsteht Stickstoff, Aldehyd und Alkohol, im zweiten Stickstoff, Aldehyd und Diäthylamin.

Das Tetraäthyltetrazon fällt als starke Base viele Salze der schweren Metalle. Mit Quecksilberchlorid vereinigt es sich in zu einer

¹⁾ Liebig's Annal. 190, 170. Die dort für das Dimethyldiphenyltetrazon aus den Analysen hergeleitete Formel $(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_3 \end{smallmatrix})_2 N_4$ habe ich nachträglich durch einen besonderen, quantitativ ausgeführten Oxydationsversuch bestätigt gefunden. Je nachdem nämlich die Verbindung die Formel $(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix})_2 N_4 H_2$ oder $(\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{smallmatrix})_2 N_4$ hat, erhält man für ihre Bildung aus Methylphenylhydrazin die Gleichung:



Die Menge Quecksilberoxyd, welche bei dem zweiten Process reducirt wird, ist doppelt so gross als beim ersten. Dieselbe lässt sich nun direct bestimmen, indem man eine abgewogene Menge des Hydrazins mit überschüssigem HgO oxydirt und das gebildete Quecksilberoxydul als Calomel bestimmt. Der Versuch hat zu Gunsten der zweiten Gleichung entschieden.

²⁾ Diese Berichte XI, 1630.

weissen, krystallinischen, schwer löslichen Masse von der Formel $(C_2H_5)_4N_4HgCl_2$ (gefunden Cl 15.94; N 12.27; berechnet Cl 16.03; N 12.64).

Von Silbersalzen wird es sehr leicht oxydirt; schüttelt man eine kalte Emulsion der Base mit Silbernitrat, so erfolgt fast momentan Gasentwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Von Silberoxyd wird dasselbe erst in der Wärme angegriffen. Mit Jod bildet das Tetrazon eine ölige, explosive Verbindung; dieselbe scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von Jod in Jodkali mit kleinen Mengen der Base als dunkel gefärbtes Oel ab, welches schon beim gelinden Erwärmen auf Wasser verpufft.

Diäthylhydrazin und salpetrige Säure.

Die Hydrazinbase wird durch salpetrige Säure in der Kälte vollständig zersetzt. Die Reactionsprodukte bestehen zum grössten Theil aus Stickoxydul und Diäthylamin. Nebenbei entsteht eine geringe Menge von Tetraäthyltetrazon. Dagegen wird selbst bei grossem Ueberschuss von salpetriger Säure in der Kälte keine Spur von Diäthylnitrosamin gebildet. Die Zersetzung des Hydrazins erfolgt also hauptsächlich nach der Gleichung



Diese Beobachtung bestätigt mithin die früher über den Verlauf derselben Reaction bei den aromatischen Basen geäusserte Ansicht ¹⁾ vollkommen.

583. H. Schröder: Beiträge zum Volumengesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. December.)

F. Die Ammonium- und Thalliumstere.

53) Die Stere des Ammoniums und Thalliums ist $\overline{= 5.75}$. Um dies zu begründen, stelle ich zunächst wieder die Beobachtungen zusammen, meine eigenen voraus.

α. Ammoniumverbindungen.

1. Ammoniumsulfat = Am_2SO_4 ; $m = 132$. Ber. $v = 13 \times \overline{5.75} = 74.75$. Beob. $s = 1.777 - 1.765$ Schröder; $v = 74.3 - 74.8$ (D. M.). Ein Präparat von Hensgen gab $s = 1.773$ Schröder; $v = 74.5$. Ferner beob.: $v = 75.0$ Joule und Playfair; 74.6 Kopp; 74.6 Pettersson.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1844.