

wenn sie auf die in allen diesen Verbindungen enthaltene Atomgruppe  $C_6 H_{10} O_5$  bezogen wird. Es haben sich dabei die folgenden Regelmässigkeiten herausgestellt:

Dextrose . . . . .	58.8 = $5 \times 11.8$
Rohrzucker . . . . .	70.3 = $6 \times 11.7$
Holzgummi in alkalischer Lösung +	84 = $7 \times 12.0$
Arabinsäure . . . . . +	93.9 = $8 \times 11.7$
Arabinose . . . . .	121.4 = $10 \times 12.1$
Maltose . . . . .	143.5 = $12 \times 12.0$
Amylum in alkalischer Lösung .	168 = $14 \times 12.0$
Dextrin . . . . .	193 = $16 \times 12.1$ .

Es verhalten sich somit die numerischen Werthe der specifischen Drehungswinkel der 8 genannten Kohlehydrate, wenn sie auf die gemeinschaftliche Atomgruppe  $C_6 H_{10} O_5$ , oder, was dasselbe bleibt, auf die Kohlenstoffmenge bezogen werden, wie 5:6:7:8:10:12:14:16, und das oben gefundene, einfache Zahlenverhältniss 1:2 zwischen  $(\alpha)_D$  für Holzgummi und Amylum in alkalischer Lösung findet sich auch annäherungsweise zwischen den wässrigen Lösungen von den 3 Paaren:

Dextrose und Arabinose	5:10
Rohrzucker und Maltose	6:12
Arabinsäure und Dextrin	8:16.

Da die zur Berechnung benutzten Werthe nicht auf gemeinschaftliche Concentration und Temperatur bezogen sind, geht schon hieraus hervor, dass eine ganz genaue Uebereinstimmung nicht zu erwarten ist; allein die Regelmässigkeit in der oben angeführten Tabelle scheint mir doch so augenfällig, dass sie gewiss kein Spiel des Zufalls sein kann. Ob sie mit der von Le Bell und van't Hoff aufgestellten Hypothese über die Abhängigkeit der optischen Aktivität von der chemischen Constitution in Verbindung steht, wird die Zukunft lehren.

Kopenhagen, den 22. November 1880.

### 513. Edward Renouf: Ueber das Dimethylhydrazin.

Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 25. November.)

Hr. Prof. Emil Fischer hat im Jahre 1875 in diesen Berichten<sup>1)</sup> eine kurze Abhandlung über das Dimethylhydrazin publicirt; damals hat Fischer die Base aus Dimethylamin durch Reduktion dessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1587.

Nitrosoverbindung dargestellt und ihr Platindoppelsalz analysirt, dieselbe aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht. Im vorigen Frühjahr hat er mir vorgeschlagen die weitere Bearbeitung dieses Hydrazins vorzunehmen, indem er mir zugleich eine grössere Menge salzsauren Dimethylamins, welches er der Freundschaft des Hrn. Prof. C. Vincent in Paris verdankte, zur Verfügung stellte.

#### Dimethylnitrosamin.

Zur Darstellung dieser von Fischer schon kurz beschriebenen Verbindung diene folgendes Verfahren. 200 g salzsaures Dimethylamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert; hierzu wird eine Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g heissen Wassers allmählig zugegeben und das Gemisch fast bis zur Trockne destillirt, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht; kleine Mengen der Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und finden sich im Destillat wieder; zur Entfernung desselben wiederholt man die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung gewinnt man das Nitrosamin durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat, wobei sich die Verbindung als gelbliches Oel abscheidet; dasselbe wird nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch einmalige Destillation rein erhalten. Das reine Nitrosamin hat die Formel  $(\text{CH}_3)_2 = \text{N} \text{---} \text{NO}$  (N gefunden = 37.64 pCt., berechnet = 37.84 pCt.), siedet unter einem Druck von 724 mm bei  $148.5^\circ$  und bildet ein gelbliches Oel von eigenthümlichem, charakteristischen Geruch und alkalischer Reaktion. In seinem chemischen Verhalten zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit dem Diäthylnitrosamin von Geuther <sup>1)</sup> und Kreuzhage. Von den aromatischen Nitrosaminen unterscheidet es sich hauptsächlich durch seine ausgesprochen basischen Eigenschaften. Es verbindet sich mit Salzsäure direkt zu einem gut krystallisirenden Salz von der Formel  $(\text{CH}_3)_2 = \text{N} \text{---} \text{NO} \cdot \text{HCl}$  (Cl gefunden = 31.7 pCt., berechnet = 32.1 pCt.). Dasselbe scheidet sich in weissen Krystallnadeln ab beim Einleiten von trockner, gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung des Nitrosamins; die Verbindung wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt, und erleidet auch im trocknen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Dissociation. Solche salzartige Verbindungen der Nitrosamine sind bisher nicht im reinen Zustande gewonnen worden. Die einzige darauf bezügliche Angabe rührt von Geuther <sup>2)</sup> und Schiele her, welche beobachteten, dass Diäthylnitrosamin ebenfalls trockne Salzsäure absorhirt, dabei jedoch schon nach kurzer Zeit unter Bildung von Nitrosylchlorür zerlegt wird.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 128, 151.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie IV, 435.

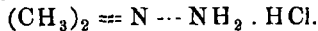
Durch Kochen mit Salzsäure wird das Dimethylnitrosamin ebenso wie die Aethylverbindung in Dimethylamin und salpetrige Säure gespalten. Das so erhaltene Dimethylamin ist rein, wie folgende Analyse seines Platinsalzes beweist. (Pt gefunden = 38.87 pCt., berechnet = 39.29pCt.).

### Dimethylhydrazin.

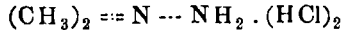
Die Reduktion des Dimethylnitrosamins wird nach der von Fischer<sup>1)</sup> für die Aethylverbindung gegebenen Vorschrift ausgeführt. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird nach dem Uebersättigen mit Kalilauge direkt destillirt, und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsdicke eingedampft. Aus dem rohen Hydrochlorat erhält man die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von festem Aetzkali als röthlich gefärbtes Oel; dasselbe wird im Wasserbade abdestillirt und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch fraktionirte Destillation gereinigt. Es siedet constant bei 62.5<sup>0</sup> unter dem Druck von 717 mm (berechnet für die Formel  $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \text{---} \text{NH}_2$ , N = 46.66 pCt., gefunden N = 46.58 pCt.). Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab genau das Molekulargewicht 30.

Das Dimethylhydrazin ist eine farblose, sehr hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch und dem specifischen Gewicht 0.801 bei 11<sup>0</sup>. Mit Säuren bildet es zwei Reihen von Salzen.

Das neutrale Hydrochlorat hat die Formel



Das saure Salz besitzt die Zusammensetzung



und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base beim Einleiten von überschüssiger Salzsäure in Krystallen ab; beim längeren Erhitzen auf 105<sup>0</sup> verwandelt es sich in das neutrale Salz.

Das Platindoppelsalz,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{N} \text{---} \text{NH}_2 \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ , ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und krystallisirt in orange gelben Prismen.

Das neutrale Sulfat,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{N} \text{---} \text{NH}_2]_2 \text{H}_2 \text{SO}_4$ , bildet weisse Nadeln von dem Schmelzpunkt 105<sup>0</sup>.

Das saure Oxalat,  $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \text{---} \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \text{O}_4 \text{H}_2$ , bildet farblose Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

In seinem sonstigen chemischen Verhalten zeigt das Dimethylhydrazin die grösste Aehnlichkeit mit der Diäthylverbindung. Von

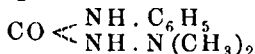
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 308.

salpetriger Säure wird es in Dimethylamin, Stickoxydul und Wasser zersetzt.

Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich direkt zu einer kristallinen Masse, welche die Formel  $CS \leftarrow \begin{matrix} NH \cdots N(CH_3)_2 \\ S \cdot H_3N_2(CH_3)_2 \end{matrix}$  besitzt (gefunden S = 32,47 pCt., N = 28,58 pCt., berechnet S = 32,6 pCt., N = 28,57 pCt.) und als das Hydrazinsalz der Dimethylsulfocarbaminsäure aufzufassen ist. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich; mit essigsäurem Blei liefert es ein Bleisalz, welches beim Kochen unter Senfölgeruch zersetzt wird.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung der Verbindung mit Essigsäure, so scheidet sich die freie Dimethylsulfocarbaminsäure,  $(CH_3)_2 \cdots N \cdots NH \cdots CS_2H$ , in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt  $112^\circ$  ab. (Gefunden N = 20,54 pCt., berechnet = 20,59 pCt.).

Mit Isocycansäurephenyl verbindet sich die Hydrazinbase ebenfalls direkt unter Bildung eines Harnstoffs von der Formel

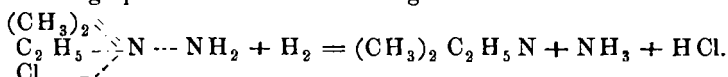


(gefunden C = 60,09, H = 7,30, N = 23,40 pCt., berechnet C = 60,33, H = 7,26, N = 23,46 pCt.); dasselbe krystallisirt in Doppelpyramiden und schmilzt bei  $108^\circ$ . Beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure wird es in seine Generatoren, Carbanil und Hydrazinbase, gespalten.

Beim Erhitzen mit Oxaläther in alkoholischer Lösung liefert die Base eine dem Oxamid entsprechende Verbindung von der Formel  $CO \leftarrow \begin{matrix} NH \cdots N(CH_3)_2 \\ NH \cdots N(CH_3)_2 \end{matrix}$  (gefunden C = 41,2, H = 8,63, N = 31,9 pCt., berechnet C = 41,38, H = 8,04, N = 32,18 pCt.); dieselbe scheidet sich auf Zusatz von Aether ab, krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei  $220^\circ$  und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Mit Chlor-, Brom- und Jodäthyl, ferner mit Benzylchlorid reagirt das Dimethylhydrazin sehr heftig. Als Hauptprodukt entsteht dabei die betreffende Azoniumverbindung, welche sich aus der wässrigen Lösung des Salzgemisches durch festes Aetzkali abscheiden lässt. Die Isolirung einer tertiären Hydrazinbase ist mir mit Sicherheit nicht gelungen. Von den erwähnten Azoniumverbindungen habe ich nur das Dimethyläthylazoniumchlorid näher untersucht; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt sehr schwierig, giebt dagegen mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz von der Formel  $\left( \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \cdots N \cdots NH_2 \right)_2 PtCl_4$ . (Pt gefunden = 33,30 pCt., berechnet = 33,55 pCt.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird diese Azoniumverbindung, analog den von Fischer beschrie-

benen Salzen <sup>1)</sup>, in Dimethyläthylamin, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure gespalten nach der Gleichung:



Mit pyroschwefelsaurem Kali vereinigt sich die Base, ebenso wie die primären Hydrazine, unter Bildung eines sulfonsauren Salzes.

Das dimethylhydrazinsulfonsaure Kali,  $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdots \text{NH} \cdots \text{SO}_3 \text{K}$ , (gefunden N = 15.2, K = 22.13, S = 17.5 pCt., berechnet N = 15.72, K = 21.95, S = 17.9 pCt.) wird ebenso wie die entsprechende Verbindung des Monoäthylhydrazins dargestellt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Blättchen; von Fehling'scher Lösung und Quecksilberoxyd wird es nicht verändert, dagegen von heisser Salzsäure glatt in Hydrazin und Schwefelsäure gespalten.

#### Tetramethyltetrazon.

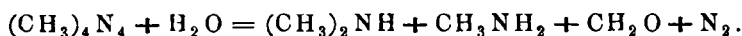
Die secundären Hydrazine werden bekanntlich durch Quecksilberoxyd in der Kälte in die sogenannten Tetrazone umgewandelt. Die Eigenschaften dieser eigenthümlichen Verbindungen sind von Fischer <sup>2)</sup> ausführlich besprochen worden. Das Tetramethyltetrazon schliesst sich in seinen typischen Reaktionen den schon besprochenen Verbindungen an, bietet jedoch insofern ein besonderes Interesse, weil es durch eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es bildet ein schwach gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel, welches bei gewöhnlichem Druck gegen 130° unzersetzt destillirt; etwas über den Siedepunkt erhitzt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Es ist deshalb vorzuziehen, die Verbindung, welche am besten durch Oxydation der Base in ätherischer Lösung mit Quecksilberoxyd gewonnen wird, auf dem Wasserbade im Vacuum zu destilliren. Das Tetramethyltetrazon zeigt stark basische Eigenschaften und alkalische Reaction; es löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte und wird durch Basen unverändert wieder abgeschieden. Seine Salze sind meistens in Wasser und Alkalien leicht löslich; am leichtesten krystallisirt das Pikrat, welches beim Zusammenbringen der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in schwefelgelben Prismen ausfällt. Dasselbe hat die Formel  $(\text{CH}_3)_4 \text{N}_4 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{OH} (\text{NO}_2)_3$  (gefunden N = 28.58 pCt., berechnet = 28.75 pCt.) und ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Das Tetrazon reducirt Silbernitrat schon in der Kälte unter Bildung eines Metallspiegels. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 166 und 199, 322.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 318.

es in Dimethylamin, Monomethylamin, Ameisenaldehyd und Stickstoff gespalten nach der Gleichung



Diese Zersetzung scheint eine quantitative zu sein, denn die mit dem reinen pikrinsauren Salze ausgeführte Bestimmung des gasförmig entweichenden Stickstoffs gab genau die von obiger Gleichung verlangten Zahlen. (N gefunden = 8.1 pCt., berechnet = 8.1 pCt.) Die Nachweisung des Ameisenaldehyds, welcher bei dieser Zersetzung gebildet wird, geschah in der üblichen Weise durch Ueberführen desselben in den schön krystallisirenden polymeren Sulfaldehyd. (Schmelzpunkt gefunden = 217°.)

#### 514. A. Michaelis: Ueber Aethylphosphorchlorür und dessen Homologen.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. November.)

Durch frühere Untersuchungen ist festgestellt, dass die Quecksilberderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe sich mit anorganischen Chloriden so umsetzen, dass die Choratome stufenweise durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt werden. Der Gedanke lag nahe, dass auch die Quecksilberalkyle sich ähnlich verhalten würden und der Versuch hat dies durchbaus bestätigt.

Ein Gemisch von Quecksilberäthyl und Phosphorchlorür (im Verhältniss von 1 : 4) beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Quecksilberäthylchlorid auszuscheiden, dessen Menge beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° sich bedeutend vermehrt und nach dem Erhitzen auf 180° nicht mehr zunimmt. Es ist aber zweckmässiger, das Gemisch 4 Stunden lang auf 230° zu erhitzen, wodurch das Quecksilberäthylchlorid unter Bildung von Calomel und einem gasförmigen Produkt (vielleicht Butan) vollständig zerstört wird. Das Quecksilberäthylchlorid ist nämlich sehr leicht flüchtig, so dass es in alle Destillate mit übergeht, und daraus nicht entfernt werden kann. Die fraktionirte Destillation des vom Calomel getrennten Röhreninhaltes ergab neben überschüssigem Phosphorchlorür eine bei 110° siedende Flüssigkeit, die sich nach der Chlorbestimmung als Aethylphosphorchlorür ergab:

0.5186 g Substanz lieferten 1.1501 g Chlorsilber entspr. 0.2852 g Chlor = 54.9 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	54.2	54.9 pCt.