

Im hiesigen Laboratorium sind wiederholt von mir und meinen Praktikanten ähnliche Rothfärbungen der blauen Kupferoxydammoniaklösung beim Zusatze von Kaliumcyanid, behufs Entfärbung derselben vor der Fällung des Cadmium mit Schwefelwasserstoff bemerkt worden.

Vor Kurzem habe ich diese pfrsichrothe (oder schwach violettrothe) Färbung bei einer Untersuchung eines Vergiftungsfalles mit Cyankalium, als ich das, durch Fällung aus dem Destillat der Organe erhaltene Cyansilber behufs Reingewinnung der Cyanwasserstoffsäure zersetzte und der Destillation unterwarf.

Da ich nirgends etwas über diese Färbung erwähnt finde, dieselbe mir jedoch sehr empfindlich zu sein scheint, so erwähne ich selbige in der Voraussicht, vielleicht etwas darüber schon Bekanntes zu erfahren; im entgegengesetztem Falle werde ich diese Reaktion weiter verfolgen.

Zugleich will ich bemerken, dass ich in einem Destillate aus den Organen, welches viel Schwefelverbindungen enthielt, die Berlinerblaureaktion erst dann bekommen konnte, als ich  $\frac{1}{10}$  Normallösung zu dem Eisensalze und Natronlauge im Verhältnisse der Molekulargewichte der Reaktion mischte. Diesen Umstand finde ich erwähnenswerth, da die meisten Lehrbücher über Giftanalyse Nichts über die Concentration der Lösungen erwähnen, alle jedoch das Auftreten der Berlinerblaureaktion neben Schwefelverbindungen anführen.

Northfield, Vt. U. S. A., im November 1884.

Chemical Laboratory of Norwich University.

### 607. Emil Fischer: Constitution der Hydrazine.

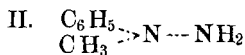
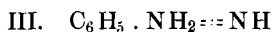
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Dec.; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

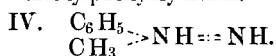
Die Discussion über die Constitution der aromatischen Hydrazine, welche ich für abgeschlossen hielt, ist in neuerer Zeit durch Herrn Erlenmeyer<sup>1)</sup> wieder eröffnet worden. Derselbe stellt von Neuem den von mir bevorzugten Formeln I. und II. die bekannten Formeln III. und IV. entgegen.



Phenylhydrazin.



Methylphenylhydrazin.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1457.

Da Herr Erlenmeyer keine neuen sachlichen Gründe für seine Anschauung vorbrachte, so habe ich nicht geglaubt, dass dieselbe anderweitig Aufnahme finden werden. Dem scheint jedoch anders zu sein.

Vor kurzem haben z. B. die Herren Zincke und Thelen<sup>1)</sup> die beiden Formeln I. und III. anscheinend als gleichberechtigt dargestellt; denn sie äussern sogar die Absicht, die richtige durch eigene Versuche ermitteln zu wollen.

Da inzwischen das Phenylhydrazin ein viel gebrauchtes Reagens geworden ist, so halte ich es nicht für überflüssig, nochmals die That-sachen zusammenzustellen, welche zu Gunsten der von mir gegebenen Formeln entscheiden.

Das primäre Hydrazin enthält nach beiden Anschauungen eine Amid- und eine Imidgruppe; die Verschiedenheit der Formeln I. und III. liegt nur in der Stellung dieser Gruppen zum Phenyl.

Bei den Formeln II. und IV. ist der Unterschied grösser. Nach der ersten ist das Methylphenylhydrazin gleichzeitig tertiäre und primäre, nach der zweiten dagegen nur secundäre Base.

Für die Unterscheidung von secundären und tertiären Aminen benutzt man vorzugsweise die Wirkung der salpetrigen Säure und der Halogenalkyle.

Beide Reaktionen sind von mir bei dem Methylphenylhydrazin angewandt worden.

Wäre die Base nach Formel IV. constituirt, so müsste man bei der Einwirkung der salpetrigen Säure die Bildung eines Nitrosoderivates erwarten. Der Vorgang ist jedoch ein ganz anderer. Das Hydrazin wird in saurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit in Stickstoffmonoxid und Methylanilin gespalten, welches letzteres sich aber sofort weiter in Methylphenylnitrosamin verwandelt.<sup>2)</sup>

Dieses Verhalten des secundären Hydrazins hat grosse Aehnlichkeit mit der Zerlegung der primären fetten Amine durch salpetrige Säure und spricht deshalb für die Richtigkeit der Formel III.

Zu demselben Resultate führt die Anwendung der oben erwähnten zweiten Reaktion, die Behandlung der Base mit Halogenalkylen. Sie verbindet sich mit denselben sehr leicht zu einer quaternären Ammoniumverbindung.

Genauer untersucht wurde die Verbindung des Bromäthyls mit dem Aethylphenylhydrazin (dargestellt aus Aethylanilin), welche ich Diäthylphenylazoniumbromid<sup>3)</sup> genannt habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1813.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 158. Vergl. ferner ebendaselbst 199, 314.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 102 u. 107.

Dasselbe hat die Zusammensetzung:  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ; es wird durch Alkali nicht zerlegt und liefert mit Silberoxyd das in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagierende Hydroxyd.

Die Bildung dieses Azoniumbromids ist nach Allem, was mir durch die maassgebenden Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Entstehung von quaternären Ammoniumverbindungen wissen, ein vollgültiger Beweis dafür, dass in den secundären aus den Nitrosaminen entstehenden aromatischen Hydrazine eine tertiäre Amingruppe vorhanden ist. Damit ist die Erl en m e y e r'sche Formel IV widerlegt.

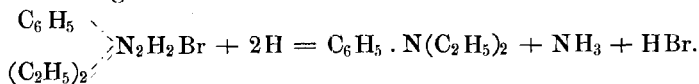
Dass in dem Diäthylphenylazoniumbromid die Anlagerung des Bromäthyls an dem ersten mit Phenyl verbundenen Stickstoff der Hydrazingruppe erfolgt ist, lässt sich übrigens noch auf andere Weise darthun.

Ich habe früher mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass das Triäthylazoniumjodid:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , durch nascirenden Wasserstoff in Ammoniak, Jodwasserstoff und Triäthylamin gespalten wird und mithin als eine atomistische Verbindung von der Formel:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \equiv \text{N} \text{---} \text{NH}_2$  zu betrachten ist.

Obschon kein Grund vorlag, an der allgemeinen Gültigkeit dieser Reaktion zu zweifeln, so habe ich doch, um allen Einwürfen zu begegnen, den gleichen Versuch mit dem Diäthylphenylazoniumbromid angestellt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Bromids mit Zinkstaub und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade langsam Salzsäure zu, so wird der nascirende Wasserstoff anfangs fast vollständig, später etwas langsamer verbraucht. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Lösung mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge versetzt, ein Oel abscheidet, welches in Aether völlig löslich ist.

Das Azoniumbromid zerfällt nämlich durch Aufnahme von Wasserstoff vollständig in Diäthylanilin, Ammoniak und Bromwasserstoff nach der Gleichung:



Das Diäthylanilin wurde aus der sauren Lösung mit Alkali abgeschieden, mit Aether extrahirt und nach dem Trocknen mit festem Kali destillirt. Aus 25 g Azoniumbromid wurden 12 g reine Base von constantem Siedepunkte gewonnen, während nach obiger Gleichung 15 g entstehen sollter

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 317.

Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

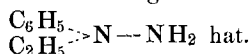
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$
C	80.6	80.54 pCt.
H	10.1	10.06 »
N	9.3	9.4 »

Mit Natriumnitrit in saurer Lösung behandelt, lieferte die Base keine Spur von Nitrosamin, und war somit frei von Monäthylanilin.

Nach dieser Reaktion kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Azoniumbromid die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \quad \searrow \quad \nearrow NH_2 \\ \quad \quad \quad N \\ \quad \quad \quad \nearrow \quad \searrow \\ (C_2H_5)_2 \quad \quad \quad Br \end{array}$$

und mithin das Aethylphenylhydrazin die von mir stets angenommene Formel:



Daraus folgt weiter für das Phenylhydrazin die Formel  $C_6H_5 \cdot NH \text{---} NH_2$ ; denn dasselbe liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl neben andern Produkten sowohl das unsymmetrische Aethylphenylhydrazin <sup>1)</sup>, als auch das Diäthylphenylazoniumbromid <sup>1)</sup>.

Diese Beweisführung scheint mir ohne die ganz willkürliche Annahme von molekularen Umlagerungen nicht anfechtbar zu sein und ich glaube deshalb noch bestimmter, als das früher geschehen ist, die Frage nach der Constitution der Hydrazine als erledigt bezeichnen zu dürfen.

In dem Phenylhydrazin können die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome in der mannichfaltigsten Weise substituirt werden.

Wird nur ein Atom Wasserstoff ersetzt, so können zwei isomere Verbindungen entstehen.



Bedeutet R ein Alkoholradikal, so sind die Derivate ausgesprochene Basen. Ich habe sie als unsymmetrische und symmetrische sekundäre Hydrazine unterschieden.

Die Basen der ersten Klasse entstehen aus den Nitrosoderivaten der secundären Amine.

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen z. B. Bromäthyl auf das Phenylhydrazin, bilden sich gleichzeitig beide Monoäthylderivate <sup>2)</sup>,



Das erste habe ich kurzweg Aethylphenylhydrazin und das zweite Hydrazophenyläthyl genannt.

Die beiden Isomeren können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien unterschieden werden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 325.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 325.

Die Hydrazokörper reduciren Fehling'sche Lösung schon bei Zimmertemperatur und verwandeln sich dadurch in Azoverbindungen.

Die unsymmetrischen Basen verändern dagegen die alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen und liefern entweder unter Entwicklung von Stickstoff secundäre Amine oder gehen in die merkwürdigen Tetrazone über. Die letzteren entstehen besonders leicht bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf das Phenylhydrazin wird, soweit meine Erfahrung reicht, zunächst ein Wasserstoff der Amidgruppe substituiert.

Das Monobenzoylphenylhydrazin <sup>1)</sup> z. B. hat die Formel  $C_6H_5NH---NH.CO.C_6H_5$ , denn es verwandelt sich bei der Oxydation glatt in den Körper  $C_6H_5.N=N.CO.C_6H_5$ . Dasselbe gilt von den Harnstoffabkömmlingen der Base. Das Phenylsemicarbazid <sup>2)</sup> z. B. hat die Formel  $C_6H_5.NH---NH.CO.NH_2$ .

Werden zwei Wasserstoffatome im Phenylhydrazin ersetzt, so können ebenfalls zwei Isomeren entstehen:



Dialkylderivate der Base sind bisher nicht untersucht. Diese Produkte sind indessen aller Wahrscheinlichkeit nach in dem complicirten Basengemenge enthalten, welches bei der Behandlung des Hydrazins mit Halogenalkylen entsteht. Ich beabsichtige, dieselben in nächster Zeit zu isoliren. Von den Derivaten der Base mit zwei Säureradicalen ist bisher nur die Dibenzoylverbindung von mir beschrieben. Ich habe es unentschieden gelassen, ob dieselbe nach Formel I. oder II. constituirt sei.

Diese Frage ist jetzt durch Versuche des Hrn. J. Tafel, welche demnächst veröffentlicht werden, erledigt.

Das Dibenzoylphenylhydrazin ist eine Säure und lässt sich deshalb leicht durch Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilösung in ein Methylderivat verwandeln. Das letztere hat nun die Formel  $C_6H_5.N---N.CH_3$

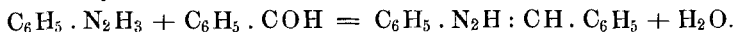
$C_6H_5 \begin{array}{c} | \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} | \\ \text{CO} \end{array} C_6H_5$ ; denn es zerfällt bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Hydrazophenylmethyl,  $C_6H_5.NH---NH.CH_3$ .

Besonders leicht verbindet sich das Phenylhydrazin mit den Aldehyden und Ketonen und zwar gewöhnlich in der Weise, dass gleiche Moleküle beider Agentien unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zusammentreten.

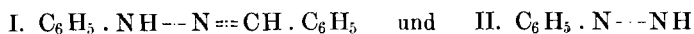
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

Als Beispiel wähle ich das Benzylidenphenylhydrazin <sup>1)</sup>, welches aus dem Hydrazin und Bittermandelöl entsteht nach der Gleichung:



Die Constitution der Verbindung ist noch nicht vollständig ermittelt. Man hat auch hier die Wahl zwischen den beiden Formeln



Ich habe mit Absicht früher nur die summarische Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  gebraucht. Es ist deshalb ein Irrthum, wenn Hr. Schroeder <sup>2)</sup> sagt, ich hätte die aufgelöste Formel I. aufgestellt; es ist ebenso wenig gerechtfertigt, dass die HH. Zincke und Thelen <sup>3)</sup> der Verbindung von Oxynaphthochinon und Phenylhydrazin ohne weiteren Beweis die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}) \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \text{---} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  geben.

Viele Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, dass die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Aldehyden und Ketonen allgemein nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{NH}$  constituirt sind.



Ich werde auf diesen Punkt ausführlicher zurückkommen, wenn ich im Besitze der entscheidenden Thatsachen bin.

### 608. Robert Behrend: Ueber einige Derivate des Harnstoffs.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit <sup>4)</sup> habe ich über eine Verbindung berichtet, welche aus Acetessigäther und Harnstoff unter Austritt eines Moleküls Wasser entsteht. Ebendasselbst ist auch das aus dem Aether durch Verseifung entstehende Natronsalz  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$  beschrieben.

Aus der Lösung dieses Salzes scheiden Säuren nicht die zu erwartende Carbonsäure, sondern eine um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung ab, welcher den Analysen zufolge die Formel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  zukommt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2096.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1813.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 3027.