

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.29	60.33 pCt.
H	6.34	6.15 »
N	15.70	15.64 »

Das Mannosazon scheidet sich aus Alkohol in mikroskopisch feinen gelben Nadeln ab, welche meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Es unterscheidet sich von dem Phenylglucosazon durch den etwas höheren Schmelzpunkt, welcher bei 210° liegt, und die beträchtlich grössere Löslichkeit in Aceton.

Da die Mannose ebenso wie Dextrose und Lävulose der Mannitreihe angehört, so halten wir es für wahrscheinlich, dass sie mit jenen structurisomer ist und die Constitution



besitzt. Wir werden diese Vermuthung durch die Addition von Blausäure und die Umwandlung in Fettsäure nach dem Verfahren von Kiliani prüfen.

Man darf ferner erwarten, der Mannose, welche so leicht aus dem Mannit entsteht, auch im Pflanzenreiche zu begegnen: Bisher haben wir nur Honig und Traubensaft mit Hilfe von Phenylhydrazin auf Gehalt an Mannose geprüft. Das Resultat war negativ. Wir werden aber diese Versuche fortsetzen und namentlich auch auf die Zersetzungsproducte der complicirteren Zuckerarten durch Säuren ausdehnen.

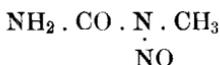
328. Gustav von Brüning: Ueber Methylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Zur Darstellung der primären Hydrazine der Fettreihe hat Emil Fischer die substituirten Harnstoffe benutzt. Aus dem Nitrosdiäthylharnstoff erhielt er durch Reduction und spätere Spaltung mit Säuren das Aethylhydrazin. Der Versuch, auf dem gleichen Wege aus dem Dimethylharnstoff das Methylhydrazin darzustellen, ist bisher nicht ausgeführt worden, weil die Beschaffung des Ausgangsmaterials zu schwierig ist. Durch die Methode von A. W. Hofmann ist nun der Monomethylharnstoff ein leicht zugängliches Product geworden und ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer diesen Harnstoff für die Bereitung des Methylhydrazins benutzt.

Behandelt man das Nitrat des Monomethylharnstoffß in neutraler kalter wässriger Lösung mit Natriumnitrit, so verwandelt er sich zum grössten Theil in Nitrosomethylharnstoff:



Dieser letztere scheidet sich in schwach gelblichen Blättchen ab. Er schmilzt bei 123 – 124⁰ unter Zersetzung. In warmem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich und krystallisirt in der Kälte wieder aus. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er zerstört. Der Nitrosokörper wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte rasch angegriffen und zum grossen Theil in den entsprechenden Hydrazinharnstoff verwandelt. Für die Bereitung des Methylhydrazins ist die Isolirung des letzteren überflüssig; man verdampft vielmehr die filtrirte alkoholische Lösung unter Zusatz von Salzsäure und erhitzt den Rückstand mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 5–6 Stunden auf 100⁰, bis aller Harnstoff zersetzt ist. Die vom Salmiak abfiltrirte salzsaure Lösung wird wieder verdampft und der Rückstand mit concentrirter Natronlauge destillirt; das Destillat ist eine wässrige Lösung von Methylhydrazin, Methylamin und Ammoniak. Versetzt man dieselbe mit viel festem Kali, so verflüchtigt sich das Ammoniak in dem Maasse, wie das Wasser gebunden wird und eine zweite Destillation liefert jetzt eine concentrirte Lösung des Hydrazins, welche nur noch durch verhältnissmässig kleine Quantitäten von Methylamin verunreinigt ist. Um das letztere zu entfernen, wird die Lösung der Base mit Schwefelsäure neutralisirt, verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich dann das saure Sulfat des Methylhydrazins in feinen glänzenden Nadeln ab. Das Salz hat die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	8.36	8.33 pCt.
H	5.66	5.55 »
N	19.61	19.44 »

Die freie Base ist eine farblose stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche alle die Reactionen des Aethylhydrazins zeigt, aber nach dem beschriebenen Verfahren leichter als jenes dargestellt werden kann.

Die ausführliche Beschreibung der Verbindung wird später in Liebig's Annalen folgen.