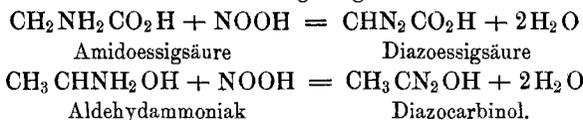


109. Th. Curtius und R. Jay: Darstellung von Hydrazin aus Aldehydammoniak.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Vor nunmehr 6 Jahren hat der Eine von uns das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Aldehydammoniak in der Absicht untersucht, nach Analogie der Bildung von Diazoverbindungen aus Amidofettsäureäthern zu einem Diazocarbinol zu gelangen.



Derselbe berichtete seiner Zeit über den Verlauf der Reaction Folgendes¹⁾:

»Höchst eigenthümlich ist das Verhalten des Aldehydammoniaks in saurer, wässriger Lösung gegen salpetrige Säure. Es entsteht eine citronengelbe, flüssige Base, welche mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist und genau wie Campher riecht. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet unter 35 mm Druck unzersetzt bei 95° C., bei gewöhnlichem Luftdruck unter starker Zersetzung gegen 170°. Das frisch destillirte, gelbe Oel färbt sich beim Stehen in geschlossenen Gefässen unter Abscheidung eines rothbraunen Bodensatzes rasch dunkler. Leitet man trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung dieses Körpers, so fällt ein weisses, in Alkohol und Wasser leicht lösliches Chlorhydrat in Form weisser Nadelchen aus. Man kann aus diesem Salz die ursprüngliche Base jedoch nicht wieder abscheiden.

Dieser Körper, welcher äusserlich viel Aehnlichkeit mit Diazofettsäureäthern besitzt, ist aber keine einfach zusammengesetzte Diazoverbindung mehr; er entfärbt sich beim Kochen mit Säuren ohne wesentliche Gasentwicklung. Die Dampfdichte bewies, dass 3 Moleküle Aldehydammoniak an seiner Bildung betheiligt sind. Den zahlreichen Analysen, welche keine scharfen Resultate gaben, kann bis jetzt nur mit Sicherheit entnommen werden, dass der Körper auf 3 Moleküle Aldehyd 2 Atome Stickstoff enthält.«

Nach der Entdeckung des Hydrazins und der Aufklärung des Processes, welcher sich bei der merkwürdigen Bildung dieses Körpers aus Triazoessigsäure vollzieht²⁾, einer der Diazoessigsäure trimeren Substanz, schien es uns angezeigt, die Natur des Einwirkungsproductes

¹⁾ Curtius: Diazoverbindungen der Fettsäure. München 1886. (Bei F. Straub.) S. 40.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 39.

von Salpetersäure auf Aldehydammoniak näher zu untersuchen, da nach den früheren Beobachtungen in demselben ebenfalls ein Trimeres der erwarteten Substanz vorzuliegen schien, welches eventuell zum Hydrazin führen konnte.

Wir haben in der That aus diesem Körper durch reducirende Mittel Hydrazin dargestellt und gleichzeitig die chemische Constitution der Substanz klargelegt. Leider ist die Ausbeute an Hydrazin bei den zum Ziele führenden Reactionen viel zu wenig befriedigend, als dass man Aldehydammoniak als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Diammoniumsalzen benutzen könnte.

Folgendes sind die Resultate unserer Beobachtungen, bei deren Wiedergabe wir von einer structurchemischen Betrachtung des Paraldehydmoleküls gänzlich Abstand nehmen, da sich alle chemischen Veränderungen in der Substanz nur auf ein Kohlenstoffatom beziehen.

Wir schreiben dasselbe $C_5H_{11}O_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown O \end{array} = 3(CH_3CHO)$.

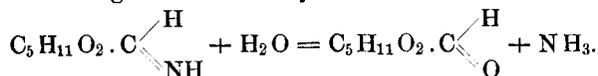
A. Theoretisches.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine kalte, schwach angesäuerte, wässrige Lösung von Aldehydammoniak entsteht das

Nitrosamin einer Base von der Zusammensetzung: $C_5H_{11}O_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown NH \end{array}$,

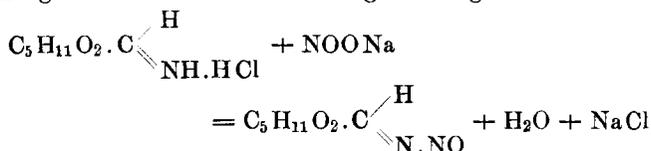
welche man als Paraldehyd auffassen muss, in welchem ein Aldehydsauerstoffatom durch Imid ersetzt ist und welche wir als Paraldimin bezeichnen wollen.

Zu dieser Auffassung des Paraldimins als Imidoparaldehyd be- rechtigt die Thatsache, dass dieser Körper unter Aufnahme von einem Molekül Wasser glatt in Paraldehyd und Ammoniak zerfällt.



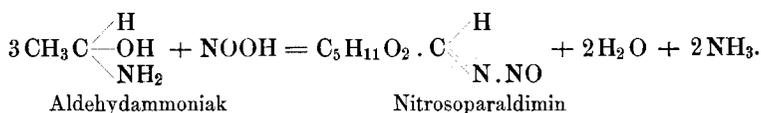
Paraldimin.

Das Paraldimin ist eine unzersetzt flüchtige, flüssige Base, von eigenthümlichem, an Paraldehyd erinnerndem Geruch. Ihre Zusammen- setzung $C_6H_{13}NO_2$ wurde durch die Analyse und die Ermittlung der Dampfdichte festgestellt. Paraldimin bildet ein an trockener Luft be- ständiges, gut charakterisirtes Chlorhydrat, aus welchem man durch Einwirkung von Natriumnitrit in wässriger Lösung nach der Gleichung:



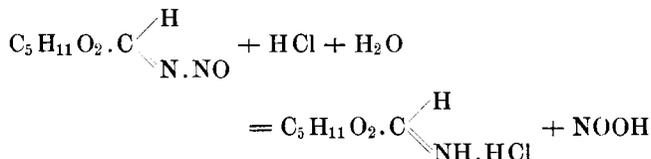
das Nitrosoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N.NO \end{matrix}$, leicht in berechneter Menge erhält.

Das so gewonnene Nitrosoparaldimin ist identisch mit der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aldehydammoniak unmittelbar erhaltenen Verbindung. Man muss daher, da die Molekulargrösse des Aldehydammoniaks bekannt ist, annehmen, dass entweder durch die Einwirkung der zugesetzten Schwefelsäure, oder durch die der salpetrigen Säure die Trimerisirung des Aldehydmoleküls unter Bildung von Paraldimin vor sich geht, und dass aus letzterem dann unter dem Einfluss von salpetriger Säure das Nitrosamin sich bildet. Schematisch vollzieht sich der Process nach folgender einfachen Gleichung:



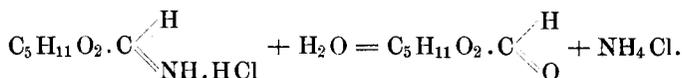
Nitrosoparaldimin ist die schon Eingangs charakterisirte citronengelbe, flüchtige, flüssige Verbindung, welche den intensiven, reinen Geruch des Camphers besitzt, im Vacuum unzersetzt destillirt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aber beim Stehen an der Luft sowohl, wie in geschlossenen Gefässen sich rasch verändert. Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, wie denn der Körper ausserordentlich leicht unter Wasseraufnahme salpetrige Säure abspaltet.

Lässt man wenig feuchtes Salzsäuregas auf die ätherische Lösung von Nitrosoparaldimin einwirken, so zerfällt die Nitroverbindung nach der Gleichung:



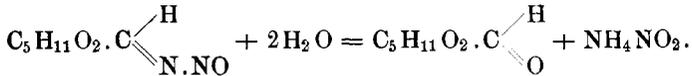
glatt in salzsaures Paraldimin und salpetrige Säure.

Ist Gelegenheit geboten, noch ein zweites Molekül Wasser aufzunehmen, so zerfällt die Base weiter in Paraldehyd und Ammoniak.



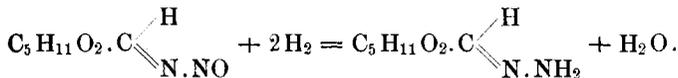
Man kann also successive die beiden Stickstoffatome der Nitroverbindung abspalten. Beide Vorgänge vollziehen

sich mit einem Male, wenn man die Nitrosoverbindung mit Säuren kocht:

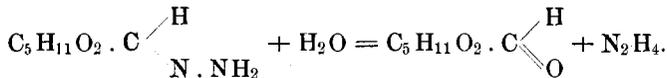


Besonders beachtenswerth sind die Erscheinungen, welche bei der Reduction des Nitrosoparaldimins auftreten. Es zeigte sich, dass, wenn man das Nitrosamin mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des gelben Oeles digerirt und die abfiltrirte farblose Flüssigkeit noch eine Zeit lang kocht, diese Lösung beträchtliche Mengen an Diammoniumsulfat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2$, enthält.

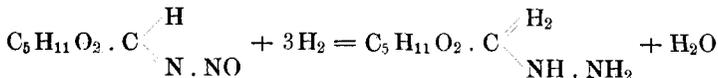
Ein Einblick in den Mechanismus dieser Reaction wurde dadurch gewonnen, dass das Nitrosamin zunächst durch die sanfter verlaufende Reduction mittelst Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung in Amidoparaldimin übergeführt wurde.



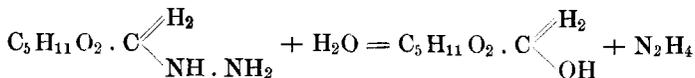
Amidoparaldimin ist eine starke, flüchtige Base, welche nicht unzersetzt destillirt werden kann. Ihr salzsaures Salz ist ausserordentlich hygroskopisch. Kocht man Letzteres mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt die Base unter Wasseraufnahme in Hydrazin und Paraldehyd.



Die Ausbeute bei dieser Reaction ist, wie schon erwähnt, sehr wenig befriedigend. Wir vermuthen, dass dies daher rührt, dass bei der Reduction des Nitrosoparaldimins zum Theil auch unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff nach der Gleichung



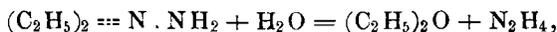
neben Amidoparaldimin eine um 2 Wasserstoffatome reichere Base sich bildet, welche beim Kochen mit Säuren nach allen bisherigen Erfahrungen über die Diamidbildung weit schwieriger Hydrazin abspalten muss. Denn ginge bei diesem wasserstoffreicheren Körper die Hydrazinabspaltung glatt vor sich, so müsste sich andererseits im Sinne der Gleichung:



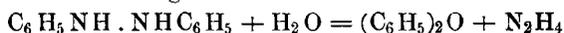
ein Carbinol von der Zusammensetzung $C_5H_{11}O_2 \cdot CH_2OH$ bilden. Ein derartiger Körper entsteht aber offenbar nicht so leicht, wie aus

Amidoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow N \cdot NH_2 \end{array}$, Paraldehyd.

Aus gleichem Grunde entsteht aus Amidodiäthylin (as. Diäthylhydrazin), $(C_2H_5)_2 = N \cdot NH_2$, unter Wasseraufnahme kein Hydrazin, weil sich andererseits Aethyläther bilden müsste,



ebenso wenig, wie aus Hydrazobenzol unter Abspaltung von Phenyläther nach der Gleichung



Hydrazin hervorgeht.

B. Experimentelles.

Nitrosoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow N \cdot NO \end{array}$.

300 g reines Aldehydammoniak werden in einem 2 L fassenden Scheidetrichter in wenig Eiswasser gelöst und so lange abgekühlte verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit Lakmus deutlich röthet. Ist der Neutralisationspunkt erreicht, so werden noch 30—40 ccm derselben Schwefelsäure zugegeben. Hierzu setzt man sofort 70 g Natriumnitrit in concentrirter, eiskalter Lösung, worauf die Mischung sich durch die Ausscheidung des Nitrosamins gelblich trübt.

Nach einigem Stehenlassen wird das Oel der wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether leicht entzogen. Dieselbe scheidet durch successiven Zusatz kleiner Mengen verdünnter Schwefelsäure und Nitritlösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffsauerstoffverbindungen weitere Mengen an Nitrosamin aus, welche jedesmal durch Aether ausgeschüttelt werden. Man fährt mit dieser Operation so lange fort, bis keine Trübung der wässrigen Flüssigkeit auf Zusatz von Säure oder Nitrit mehr eintritt. Die gelben ätherischen Auszüge werden gesammelt und möglichst bald so lange mit wässriger Sodalösung durchgearbeitet, bis letztere Lakmus bläut, zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, 10 Minuten lang mit viel fester Potasche durchgeschüttelt und sofort wieder von letzterer abgossen. Der Aether wird nun abgetrieben, bis die Temperatur in der Flüssigkeit auf 50° C. steigt, und der röthlich-gelbe Rest sofort mit Wasserdämpfen destillirt. Es hinterbleibt bei letzterer Operation ein braunrothes Harz; das Nitrosamin selbst destillirt mit gelber Farbe leicht und vollständig über. Man entzieht letzteres dem Condensationswasser

von Neuem mit wenig Aether, schüttelt den ätherischen Auszug einige Minuten lang mit fester Pottasche und lässt ihn dann über entwässertem Kupfervitriol¹⁾ zwei Tage völlig trocknen. Nach sorgfältigem Abfiltriren wird die Flüssigkeit unter stark vermindertem Luftdruck fractionirt. Man erhält 20 g an reinem Nitrosamin, entsprechend einer Ausbeute von nur 7.6 pCt.

Analysen des Nitrosoparaldimins.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd ausgeführt. Die mit * bezeichneten Bestimmungen wurden mit nicht im Vacuum fractionirter, sondern nur durch Erhitzen auf 100° von Aether befreiter Substanz angestellt.

Der Körper entwickelte bei der Zersetzung durch kochende verdünnte Schwefelsäure (1:7) im Apparat²⁾ zur Bestimmung des Stickstoffs in Diazoverbindungen nur Spuren von nicht durch Wasser absorbirbaren Gasen.

I.	0.1161 g gaben 0.1910 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.
	0.2109 g gaben bei 20° C. und 740 mm 33.4 ccm Stickstoff.
II.	0.1992 g gaben bei 22° C. und 718 mm 32.0 ccm Stickstoff.
*III.	0.2518 g gaben 0.4170 g Kohlensäure und 0.1613 g Wasser.
	0.2230 g gaben 0.1432 g Wasser.
*IV.	0.2259 g gaben 0.3669 g Kohlensäure.
*V.	0.1086 g gaben 0.1819 g Kohlensäure und 0.0800 g Wasser.
*VI.	0.2177 g gaben 0.1468 g Wasser.
*VII.	0.2246 g gaben 0.1499 g Wasser.
*VIII.	0.1961 g gaben 0.1438 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_3$

C_6	72	45.0 pCt.
H_{12}	12	7.5 »
N_2	28	17.5 »
O_3	48	30.0 »

M 160 100.0 pCt.

Gefunden

	I.	II.	*III.	*IV.	*V.	*VI.	*VII.	*VIII.	
C_6	44.9	—	45.0	44.3	45.7	—	—	—	pCt.
H_{12}	7.7	—	7.1	7.4	8.2	7.5	7.4	8.1	»
N_2	17.6	17.2	—	—	—	—	—	—	»
O_3	29.8	—	—	—	—	—	—	—	»
M	100.0	—	—	—	—	—	—	—	»

¹⁾ Es wurde unter dem Einfluss von Nitrit auf schwefelsaures Aldehydammoniak Diazocarbonol erwartet. Daher wurde bei den ersten Versuchen Kupfervitriol als Entwässerungsmittel verwandt; zufälliger Weise das einzige, welches Nitrosoparaldimin nicht wesentlich angreift.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 38, 418.

Bestimmungen der Moleculargrösse.

Die Versuche wurden nach Hofmann's Methode ausgeführt und zwar *I., *II. mit nicht fractionirter Substanz im Anilindampf, III. mit fractionirter Substanz im Xyloldampf.

*I. p = 0.0560 g	*II. p = 0.0554 g
V = 78 ccm	V = 79 ccm
B (corr.) = 136.1 mm	B (corr.) = 132.9 mm
t' = 180° C.	t' = 180° C.
III. p = 0.0725 g	
V = 72.2 ccm	
B = 164 mm	
t' = 140° C.	

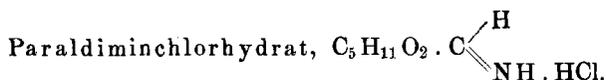
Ber. auf C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₃		Gefunden	
D.	M.	D.	M.
D = 5.544	M = 160	*I. 4.749	*I. 137.7
		*II. 4.859	*II. 140.3
		III. 5.511	III. 159.1

Aus den Analysen und der Dampfdichte der durch Fractioniren im Vacuum gereinigten Substanz geht demnach mit Schärfe hervor, dass derselben die Formel C₆H₁₂N₂O₃ zukommt.

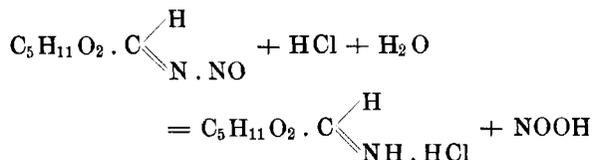
Nitrosoparaldimin, C₅H₁₁O₂. $\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{NO} \end{array}$ ist eine citronengelbe, inten-

siv nach Campher riechende Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck gegen 170° unter starker Zersetzung siedet. Unter 121 mm Druck destillirt der Körper bei 127.5° noch unter partieller Zersetzung, unter auf 35 mm vermindertem Druck dagegen bei 95° C. nahezu unverändert über. Die zersetzten Antheile bilden braune, schmierige, in Wasser lösliche Producte, welche, mit Natronlauge übergossen, ammoniakalisches Gas entwickeln. Beim Stehen in verschlossenen Gefässen, schneller an der Luft, verändert sich der Körper allmählich unter Abscheidung eines rostbraunen Bodensatzes. Nitrosoparaldimin ist mit Wasserdämpfen sehr leicht unzersetzt flüchtig, in Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. mischbar. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe; die hierauf mit Wasser verdünnte Lösung erscheint nach Zusatz von Kalilauge tiefblau. Fehling's Lösung wird durch das Nitrosamin in der Kälte smaragdgrün gefärbt; durch Kochen tritt keine Veränderung dieser Färbung ein. Nitrosoparaldimin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von salpetriger Säure entfärbt, indem die Verbindung unter Wasseraufnahme in Paraldehyd und

salpetrigsaures Ammoniak zerfällt. Durch Eisessig und Zinkstaub wird es zu Amidoparaldimin, $C_5H_{11}O_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown N \cdot NH_2 \end{matrix}$ reducirt s. w. u.



Dieses Salz fällt nach der Gleichung



in berechneter Menge aus, wenn man in eine nicht vollständig trockene ätherische Lösung von Nitrosoparaldimin Salzsäuregas einleitet. Die Ausscheidung ist sehr rasch beendet. Man filtrirt die weisse, krystallinische Masse ab, wäscht mit trockenem Aether gut aus und lässt im Vacuum über Aetzkali trocknen. In dem ätherischen Filtrat lässt sich die salpetrige Säure leicht nachweisen; schüttelt man dasselbe mit Natronlauge, verjagt den Aether und säuert an, so entweichen reichlich rothe Dämpfe. Das erhaltene Paraldiminchlorhydrat ist vollkommen rein.

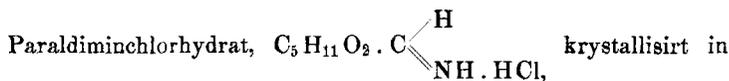
I. 0.1422 g gaben mit Silbernitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung versetzt 0.1221 g Chlorsilber.

0.1201 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1906 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

0.2272 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 6° C. und 735 mm 16.4 ccm Stickstoff.

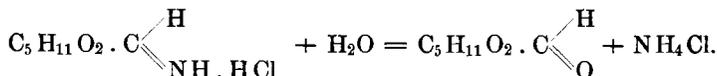
II. 0.2612 g gaben mit Silbernitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung versetzt 0.2193 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5H_{13}NClO_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C ₅	72	43.24	43.28	— pCt.
H ₁₃	13	7.80	8.09	— «
N	14	8.41	8.50	— «
Cl	35.5	21.32	21.24	21.22 «
O ₂	32	19.23	18.89	— «
	166.5	100.00	100.00	— pCt.



kleinen, anisotropen, farblosen Nadeln, welche sich im trockenen Raume unverändert aufbewahren lassen und durch Erhitzen unter Schwärzung sich zersetzen. An feuchter Luft verwandelt sich der Kör-

per, indem äusserlich scheinbar keine Veränderung eintritt, allmählich vollständig in Chlorammonium. Die Krystalle lösen sich nicht in Aether, Chloroform, Benzol, dagegen überaus leicht in Wasser und in absolutem Alkohol, wobei sofort Zerfall in Salmiak und Paraldehyd eintritt.



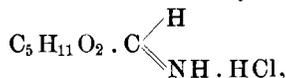
Versetzt man daher die alkoholische Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich der Stickstoff der Verbindung nach kurzer Zeit vollständig als Platinsalmiak aus.

0.1912 g Paraldiminchlorhydrat gaben in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid gefällt nach dem Glühen des abfiltrirten Platinsalmiaks 0.1066 g Platin.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Cl}$	Gefunden
N 14 8.41	8.00 pCt.

Noch leichter tritt dieser Zerfall in Paraldehyd und Ammoniak auf Zusatz von Säuren ein. Erwärmt man salzsaures Paraldimin mit concentrirter Natronlauge, so löst es sich mit gelber Farbe auf; beim Destilliren geht neben Ammoniak ein gelbliches Oel mit den Wasserdämpfen über, welches äusserst widerlich nach morschen Birnen riecht. Dasselbe ist in Aether leicht löslich, besitzt aldehydartige Eigenschaften und enthält keinen Stickstoff. Wir haben diesen Körper noch nicht weiter untersucht.

Trägt man Paraldiminchlorhydrat in eine wässrige Lösung von Natriumnitrit ein, so erfolgt alsbald Trübung in Folge der Ausscheidung des Nitrosamins. Letzteres wurde nach kurzem Digeriren der Lösung am Rückflusskühler mit Aether extrahirt und über entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel zeigte alle Eigenschaften der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aldehydammoniak ursprünglich gewonnenen Verbindung. Durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf das also dargestellte Nitrosamin wurde wieder Paraldiminchlorhydrat,



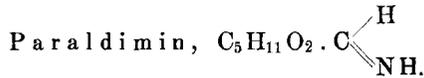
gebildet.

0.1029 g der letzteren Verbindung gab nach dem Fällen mit Silbernitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung 0.0898 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Cl}$	Gefunden
Cl 35.5 21.32	21.58 pCt.

Zum Vergleich mit dem beschriebenen Chlorhydrat des Paraldimins haben wir salzsaures Aldehydammoniak herzustellen versucht, in der Hoffnung, aus diesem durch Nitrosiren eine bessere Ausbeute an Nitrosoparaldimin zu erhalten.

Aldehydammoniak löst sich bekanntlich leicht in Alkohol auf. Durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf diese Lösung wird indessen nur reines Chlorammonium ausgefällt. Kocht man dagegen feingepulvertes Aldehydammoniak einige Zeit am Rückflusskühler mit absolutem Aether und filtrirt das Gelöste in ätherische trockene Salzsäure hinein, so fällt ein weisses Salz aus, das sich bei Gegenwart von Spuren von Wasser schon schmierig an den Gefässwandungen absetzt und so hygroskopisch ist, dass man es kaum abfiltriren und unter den Exsiccator bringen kann. Dieses Salz ist im Gegensatz zu dem nicht hygroskopischen Paraldiminchlorhydrat in Alkohol unlöslich. Auf Zusatz von Wasser zerfällt es schnell in Chlorammonium und Aldehyd. Die Proben, welche wir analysiren konnten, waren stets schon durch Chlorammonium verunreinigt; nur soviel liessen die Bestimmungen erkennen, dass die Substanz auf ein Molekül Aldehydammoniak ein Molekül Salzsäure enthält.



Die freie Base entsteht durch Zerlegung ihres Chlorhydrates mit Silberoxyd in trockener ätherischer Lösung.

10 g Paraldiminchlorhydrat und 7 g reines trockenes Silberoxyd werden in fein zerriebener Form in einer Flasche mit etwa 100 g absolutem Aether 3—4 Stunden geschüttelt. Die Abscheidung des Chlorsilbers tritt sehr schnell ein und ist in der angegebenen Zeit nahezu beendet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit trockenem Aether ausgewaschen, die Filtrate über Potasche 24 Stunden getrocknet und bei vermindertem Luftdruck fractionirt.

Der Rückstand ging bis zum letzten Tropfen unter 57 mm Druck bei 73° C., unter 140 mm Druck bei 88° C. über.

0.1365 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 19° C. und 740 mm 13.3 cbm Stickstoff.

0.2230 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.4473 g Kohlensäure und 0.2049 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$		Gefunden
C ₆	72 54.95	54.70 pCt.
H ₁₃	13 9.92	10.21 »
N	14 10.70	10.90 »
O ₂	32 24.43	24.19 »
	<hr/>	
	131 100.00	100.00 »

Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann
im Wasserdampf:

p 0.070 g; V 37 cbm; t' 100° C.; B 318 mm.

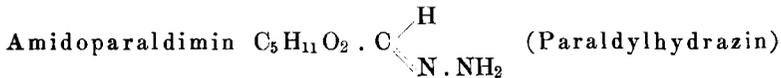
Ber. für $C_6H_{13}NO_2$	Gefunden
D 4.530	4.451
M 131	128.48

Paraldimin bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von scharfem, an Paraldehyd erinnerndem Geruch, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Es siedet gegen 140° auch bei gewöhnlichem Luftdruck nahezu unzersetzt, verwandelt sich aber beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Wochen in eine feste, durchsichtige Masse. Bei Gegenwart von Wasser, in welchem die Verbindung wenig löslich ist, oder auch von Alkohol zerfällt die Base schnell unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Paraldehyd. Leitet man trockenes Salzsäuregas über das reine Product, so verwandelt sich das Oel unter starker Erhitzung in das oben beschriebene Paraldiminchlorhydrat, welches letzteres mit Natriumnitritlösung das charakteristische, nach Campher riechende Nitrosamin liefert.

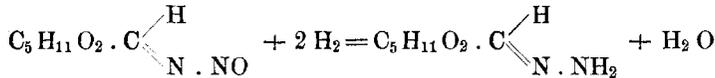
Die durch Aufbewahren festgewordene, glasige Modification zeigte die Zusammensetzung der frisch destillirten, flüssigen Base.

0.2173 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei $20^\circ C.$ und 748 mm 21 cbm Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{13}NO_2$	Gefunden
N 14 10.70	10.77 pCt.



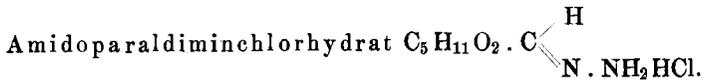
Entsteht durch Reduction von Nitrosoparaldimin mit Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung.



8 g Nitrosoparaldimin wurden in 50 g Aether gelöst, 30 g Eisessig zugefügt und Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit tritt allmählich Entfärbung ein.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird unter guter Kühlung Natronlauge zugesetzt, die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit von dem unangegriffenen Zinkstaub abgossen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden über Baryumoxyd getrocknet, worauf nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum die Base als stark alkalisch reagirendes Oel zurückbleibt, welches mit Salzsäuredämpfen dichte Nebel bildet und einen intensiven, aminartigen Geruch besitzt.

Die so gewonnene Base ist auch bei starker Luftverdünnung nicht unzersetzt destillirbar und konnte nicht in reinem Zustande analysirt werden.



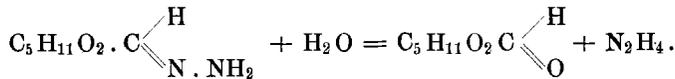
Leitet man trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base, so fällt das Chlorhydrat in weissen Krystallnadeln aus. Dieses Salz ist hygroskopischer als irgend eine Substanz, die uns jemals begegnet ist.

Es ist uns nur einmal gelungen, eine kleine Menge in Gestalt von nicht zerflossenen Krystallen unter die Vacuumglocke zu bringen. Wir mussten deshalb auf eine vollständige Analyse verzichten.

0.0954 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 7^o C. und 757 mm 13.2 cbm Stickstoff.

Ber. für $C_5H_{11}O_2 \cdot CHNNH_2 \cdot HCl$	Gefunden
N ₂ 28 15.3	16.0 pCt.

Kocht man die so gewonnene Base oder ihr Chlorhydrat anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure, so spaltet dieselbe unter Ausgabe eines aldehydähnlichen Geruches Hydrazinsulfat ab. Die Reaction vollzieht sich sehr wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die nach dem Kochen mit Schwefelsäure erkaltete Lösung wurde mit Benzaldehyd tropfenweise versetzt und geschüttelt, worauf sich die Flüssigkeit alsbald milchig trübte und die bekannten Flocken des Benzalazins ($C_6H_5CH)_2N_2$ ¹⁾ absetzte. Dieselben wurden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, worauf sich hellgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 93^o C. ausschieden.

0.1079 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 23^o C. und 740 mm 13.2 cbm Stickstoff.

Ber. für $(C_6H_5CH)_2N_2$	Gefunden
N ₂ 28 13.46	13.53 pCt.

Der Rest des Benzalazins wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Geruches nach Bittermandelöl gekocht, worauf sich aus der farblosen Flüssigkeit Hydrazinsulfat in kleinen, blitzenden Kryställchen abschied. Schmelzpunkt 254^o C.

0.2519 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 22^o C. und 742 mm 48.8 cbm Stickstoff.

Ber. für $N_2H_4SO_4H_2$	Gefunden
N ₂ 28 21.54	21.40 pCt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39.

Darstellung von Hydrazin aus Nitrosoparaldimin.

Man kann aus Nitrosoparaldimin unmittelbar durch Reduction Hydrazin gewinnen, wenn man das gelbe Oel mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) einige Minuten unter Schütteln erwärmt, bis dasselbe verschwunden ist, hierauf schnell filtrirt, das Filtrat noch einige Minuten heftig einkocht, mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd in der oben angegebenen Weise ausschüttelt. Das ausgeschiedene Benzalazin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Ausbeute ist indessen auch hier schlecht, und zwar deshalb, weil die Reduction der Base meistens zu weit geht. Nach energischer Reduction sowohl durch Schwefelsäure, als durch Eisessig und Zinkstaub enthält die Flüssigkeit an Basis nur mehr Ammoniak; das Platindoppelsalz, welches wir schliesslich erhielten, war Platinsalmiak.

0.1575 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0688 g Platin.

	Ber. für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	197 43.85	44.68 pCt.

Aehnlichen Schwierigkeiten in Bezug auf die Erzielung einer vortheilhaften Ausbeute sind wir bei Versuchen, die Azogruppe in der Diazoessigsäure unmittelbar zu Hydrazin zu reduciren, seiner Zeit begegnet¹⁾.

110. Robert Otto und Adelbert Rössing:

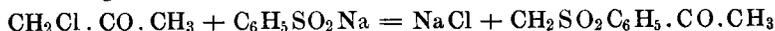
Weitere Beiträge zur Frage nach den Bildungsweisen der Sulfonylketone.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. März.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Otto gezeigt, dass sich die Monohalogen-substitute von Ketonen leicht durch Einwirkung der Alkalisalze von Sulfonsäuren in Sulfonylketone überführen lassen, und den chemischen Charakter dieser Verbindungen durch das Studium des Phenylsulfonylacetons und der entsprechenden Paratolylverbindung im wesentlichen festgestellt.

Wenn man das Monobromsubstitut des aus benzolsulfonsäurem Natrium und dem Monochlorsubstitute des Dimethylketons gemäss der Gleichung:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39.