

Mischungsvorrichtungen schwierig sind, z. B. physiologische Versuche mit bestimmten kleinen Procenten giftiger Gase; Bestimmung der Explosionsgrenze der Gemische verschiedener Gase etc. etc.

Besonders wichtig ist das Prüfen von Davy'schen Sicherheitslampen auf ihre Brauchbarkeit. Letzteres geschieht auch in ganz müheloser Weise durch den Apparat und zwar durch Darstellen von Gasmischungen und darnach folgender Leitung derselben in eine Glocke, unter der sich die zu untersuchende brennende Lampe befindet; das Verhalten der Lampe gegen die verschiedenen Mischungen lässt sich leicht auf diese Weise beobachten.

Wir haben mit unserem Apparat in erster Linie constatirt, wie viel Gas in einem Gemisch enthalten war. Sodann hat uns derselbe in leichtester Weise Gas in bestimmten Mischungen mit Luft geliefert. Schliesslich hat uns der Apparat die exacte Prüfung der Davy-Lampe ermöglicht. Diese drei Vorzüge zusammen genommen, lassen in dem Shaw'schen Apparat ein Werkzeug erkennen, welches namentlich dem Bergbaubefehlissen, dann aber auch jedem Chemiker die werthvollsten Dienste zu leisten berufen ist.

Der Apparat wird in Philadelphia hergestellt und kann von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50, bezogen werden.

Berlin, im März 1894.

126. C. D. Harries: Ueber tertiäre und quaternäre aromatische Hydrazine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. März.)

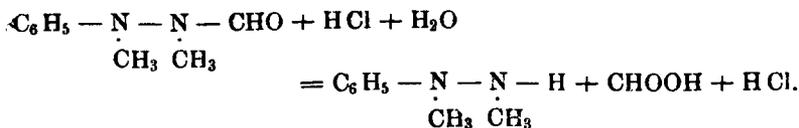
Vor einigen Jahren hat Emil Fischer¹⁾ den Weg angegeben, wie man analog der Darstellungsweise von Monomethylanilin²⁾ aus Natriumacetanilid und Jodmethyl zu tertiären Hydrazinen gelangen könne. Die Acetylgruppe haftet aber in dem Phenylmethylacetylhydrazin fester am Stickstoff als die beiden Stickstoffatome unter einander und lässt sich nur unter Zerfall des Moleküls herausnehmen.

Es war nun denkbar, dass sich die Formylgruppe aus der analogen Formylverbindung leichter abspalten lassen werde. Dies geht

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 251.

²⁾ P. Hepp, diese Berichte 10, 327.

in der That in alkoholischer Lösung mit rauchender Salzsäure vor-
statten:



Das Phenylmethylhydrazin siedet ungefähr bei derselben Temperatur wie das Phenylmethylhydrazin¹⁾. Das Imidwasserstoffatom im tertiären Hydrazin wird nicht durch Metall ersetzt, man muss deshalb, um zur quaternären Verbindung zu gelangen, die Einwirkung von Jodmethyl auf die freie Base in ätherischer Lösung vornehmen. Hierbei wird als Hauptproduct das Phenylmethylmethylazoniumjodid, in geringer Menge daneben das Phenyltrimethylhydrazin gebildet. Das Letztere ist eine ganz schwache Base, welche die grösste Neigung zeigt, in der Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen auseinander zu brechen. Es siedet ebenfalls in denselben Graden wie das Phenylmethylhydrazin.

Phenylmethylhydrazin. Sdp. 101—102° bei 10 mm Druck (uncorr.)

Phenylmethylhydrazin. Siedepunkt 93—94° bei 7 mm Druck.

Phenyltrimethylhydrazin. Siedepunkt 93—94° bei 8 mm Druck.

Experimenteller Theil.

Das Phenylmethylhydrazin wird nach der Fischer'schen Methode mittels des neutralen Sulfates mit der grössten Sorgfalt gereinigt. Das tertiäre Hydrazin lässt sich späterhin viel schwieriger wegen seines weniger basischen Charakters, als das secundäre vom beigemengten Methylanilin trennen.

Phenylmethylformylhydrazin. Die Formylverbindung durch Erhitzen des Phenylmethylhydrazins mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure im Wasserbade gewonnen, siedet constant bei 183 bis 185° bei 11 mm Druck, ist hellgelb, von nicht unangenehmem Geruch und erstarrt schön strahlig-kristallinisch. Aus Aether umkristallisirt schmilzt die weisse Masse bei 50—51°. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn und Wasser kaum löslich, wird aber aus Benzol durch Ligroïn und aus Alkohol durch Wasser als Oel abgetrennt.

☞ Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{NHCHO}$.

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.87.

Phenylmethylformylhydrazin. Die Manipulationen zur Darstellung dieser Verbindung sind genau so einzuhalten, wie E.

¹⁾ Emil Fischer, Ann. d. Chem. 190, 152; 236, 198.

Fischer dieselben für den Acetylkörper angegeben hat. Die Einwirkung des Natriums scheint sich schneller zu vollziehen, die Toluollösung erstarrt momentan zu einem weissen körnigen Brei. Nach Entfernung des Toluols¹⁾ siedet man den Rückstand im Vacuum.

Der Siedepunkt des Oeles liegt bei 147—148° bei 7 mm Druck. Die Ausbeute davon ist ca. 75—80 pCt. des angewandten Phenylmethylformylhydrazins. Dasselbe ist nach wiederholter Destillation wasserklar, ziemlich leicht flüssig, wird von Alkalien und verdünnten Säuren sehr schwer aufgenommen und von Fehling'scher Lösung nicht oxydirt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser und Ligroin kaum löslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3 \cdot NCH_3CHO$.

Procente: N 17.07. —
Gef. » » 16.63. 16.54.

Phenyldimethylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH(CH_3)$.

Ein Volum der Formylverbindung wird in einem Volum absoluten Alkohols gelöst und mit zwei Volumen rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade am Luftkühler mehrere Stunden erwärmt. Die Lösung färbt sich allmählich braun und es entweicht Aethylameisensäureester. Aus dieser Lösung wird die Base durch concentrirtes Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen, der ätherische Auszug zur Entfernung des Alkohols mit Wasser geschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Hydrazin aus dem später zu beschreibenden ferrocyanwasserstoffsäuren Salz durch Alkali in Freiheit gesetzt, siedet bei 7 mm Druck bei 93—94° und ist ein hellgrün gefärbtes, lichtbrechendes, wenig basisch riechendes Liquidum, welches Fehling'sche Lösung selbst nach längerem Kochen nur sehr wenig, Silbernitrat dagegen schon in der Kälte reducirt.

Bei gewöhnlichem Druck siedet die Base unter Ammoniakentwicklung. Bei der erwähnten Zerlegung mit conc. Salzsäure bildet sich gar kein Methylanilin, es bleibt aber stets ein Rückstand von unveränderter Formylverbindung. Die Ausbeute ist 85 pCt. von letzterer.

Analyse des Oels, welches bei 93—94° bei 7 mm Druck siedet.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3 \cdot NH \cdot CH_3$.

Procente: N 20.59, C 70.58, H 8.83.
Gef. » » 20.75, » 70.71, » 8.93.

¹⁾ Anmerkung: Beim Erkalten der Toluollösung krystallisirt bisweilen Phenyltrimethylammoniumjodid aus, welches von Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Methylanilin herrührt.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N(CH_3)_3J$.

Procente: J 48.28, N 5.31.
Gef. » » 48.29, » 5.31.

Das Hydrazin ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich und wird von Säuren leicht aufgenommen. Mit Chlorkalklösung liefert es eine allmählich immer stärker werdende charakteristische rosenrothe Färbung. Das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Salz sind gut ausgebildet, das Hydrochlorat und Sulfat sind ungemein löslich.

Uebergiesst man die Base mit starker alkoholischer Bromwasserstoffsäure, so bräunt sich die Lösung und nach kurzer Zeit schießen schöne, sternförmig gruppirte Nadeln an. Dies Salz lässt sich aus Alkohol-Aether umkrystallisiren.

Analyse des bei 80° getrockneten Salzes.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HBr$.

Procente: N 12.90, C 44.24, H 6.00, Br 36.86.

Gef. » » 13.06, » 44.06, » 6.15, —

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz¹⁾, durch Fällen der Basemittels einer Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in abs. Alkohol bereitet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Tafeln und zersetzt sich sehr leicht. Es lässt sich zweckmässig zum Reinigen des Hydrazins von unangegriffenem, den Siedepunkt erhöhenden Formylkörper anwenden.

Phenyldimethylnitrosohydrazin.

Ein Volum des tertiären Hydrazins wird in drei Volumen 20 procentiger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser, vermengt. Es scheidet sich unter Dunkelfärbung der Lösung ein blaugrünes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wird. Man schüttelt mit etwas Sodalösung, siedet den Aether ab und trocknet das Oel über Schwefelsäure im Vacuum.

Bei der Destillation im Vacuum zersetzt sich der Nitrosokörper, in der Hauptmenge wird das tertiäre Hydrazin zurückgebildet.

Analyse der Fraction von 115—125° bei 14 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3NHCH_3$.

Procente: N 20.59.

Gef. » » 20.87.

Das von Aether befreite Nitrosohydrazin ist ein dunkelrothes, dickflüssiges Oel, welches die Liebermann'sche Reaction anzeigt.

Analyse des im Vacuumexsiccator getrockneten Oeles.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3 \cdot NCH_3 \cdot NO$.

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.25.

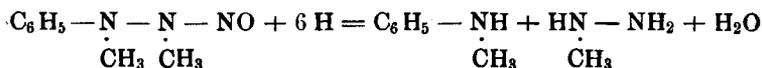
Die Nitroverbindung wird durch anhaltendes Kochen mit Alkalien kaum verändert und ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 184.

von Wasser löslich. Die Umlagerung der Nitrosogruppe, analog dem Vorgang beim Nitrosomethylanilin¹⁾, mit eisgekühlter alkoholischer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, geht nicht von statten. Die Nitrosogruppe wird durch starke Säure einfach abgespalten. Gegen Eisessig²⁾ scheint sich die Nitrosoverbindung beim Erwärmen anders zu verhalten, doch habe ich den dabei entstehenden festen Körper noch nicht näher untersucht.

Es ist mir nicht gelungen, die Nitrosogruppe zu reduciren. Es würde zu weit gehen, alle Modificationen anzuführen, welche zur Reduction angewendet wurden. Verfährt man nach der Fischer'schen Vorschrift³⁾ für die Reduction der Nitrosamine zu Hydrazinen, so resultiren fast quantitativ Methylanilin und Methylhydrazin.

Der Vorgang lässt sich in folgender Gleichung veranschaulichen.



Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird mit starkem Alkali übersättigt, wodurch das Methylanilin, nachgewiesen durch den Siedepunkt von 191°, vollständig abgeschieden wird. Die ausgeätherte alkalische Lösung wird mit gepulvertem Kaliumhydroxyd bis nahe zum Festwerden versetzt, das Methylhydrazin mittels Dampfstrom abgetrieben und die wässrigen Destillate mit rauchender Salzsäure eingedampft.

Das Methylhydrazin wurde identificirt durch die schöne, von Brüning⁴⁾ beschriebene Dibenzoylverbindung vom Schmelzpunkt 143°.

Phenyldimethylbenzoylhydrazin. Diese Substanz erhält man nach der Schotten-Baumann'schen Methode, wenn man die Base in verdünntem Alkali durch Aceton in Lösung gehalten mit Benzoylchlorid schüttelt. Sie ist in Aether ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich und krystallisirt daraus in grossen, gefiederten Blättern vom Schmelzpunkt 103—104°, welche von verdünnten Säuren und Alkali nicht aufgenommen werden.

Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3\text{NCH}_3\text{CO C}_6\text{H}_5$.

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.18.

Phenyltrimethylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ein Volum des tertiären Hydrazins wird mit einem Volumen Jodmethyl in 10 Volumen Aether 24 Stunden in mässigem Sieden er-

¹⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 19, 2991.

²⁾ O. Fischer und E. Franck, diese Berichte 26, 186.

³⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 162 und 236, 198.

⁴⁾ Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

halten. Allmählich scheiden sich weisse jodwasserstoffsäure Salze aus. Man schüttelt die ätherische Lösung, insgesamt mit den ausgeschiedenen Krystallen, mit überschüssiger, wässriger Natronlauge ordentlich durch, das Azoniumjodid scheidet sich vollständig ab, bleibt unangegriffen und wird abfiltrirt, während im Aether ein Gemenge des freien tertiären und quaternären Hydrazins enthalten ist. Um Letzteres vom Ersteren zu scheiden, ist es nöthig, das Gemenge in alkalischer Acetonlösung zu benzoyliren. Das Phenyl dimethylbenzoylhydrazin ist von dem nicht angegriffenen Phenyltrimethylhydrazin durch wiederholtes Behandeln mit verdünnten Säuren zu trennen. Die quaternäre Base wird aus ihrer Lösung in verdünnten Säuren durch Alkali in Freiheit gesetzt und nach dem Trocknen mit Natrium im Vacuum destillirt. Siedepunkt 93—94° bei 8 mm Druck. Sie bildet ein farbloses, eigenthümlich nach Cedernholz riechendes Oel, welches im Unterschied zum Phenyl dimethylhydrazin mit Chlorkalklösung absolut keine Färbung zeigt, von Fehling'scher Lösung in der Wärme nicht mehr, von ammoniakalischer Silberlösung aber noch in der Kälte reducirt wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3 \cdot N(CH_3)_2$.

Procente: N 18.66, H 9.33, C 72.00.

Gef. » » 18.60, » 9.56, 9.27, » 71.30, 72.52.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das tertiäre Hydrazin in kochender alkoholischer Lösung tritt starke Braunfärbung ein, das quaternäre Product wird hierbei zum Theil in Dimethylanilin und ein fettes Amin, wahrscheinlich Dimethylamin, gespalten. Das vollständig alkylierte Phenylhydrazin geht also leicht in der Bindung zwischen den Stickstoffatomen auseinander. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich nicht, zur Trennung der tertiären von der quaternären Base Essigsäureanhydrid zu verwenden.

Ich habe nur ein festes Salz der quaternären Base erhalten können und zwar dasjenige mit Ferrocyanwasserstoffsäure, welches aber bei der Analyse keine verwerthbaren Zahlen lieferte. Mit starken Mineralsäuren färbt sich die Base sogleich dunkel. Das Phenyltrimethylhydrazin lässt sich vom Dimethylanilin gut durch eine concentrirte Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Alkohol trennen. Das saure Oxalat¹⁾ des Dimethylanilins krystallisirt quantitativ heraus und in der Mutterlauge verbleibt die erstere Verbindung.

¹⁾ Anmerkung. Das noch nicht beschriebene saure Oxalat des Dimethylanilins krystallisirt in grossen, vierseitigen, schiefen Tafeln vom Schmelzpunkt 139—140°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N(CH_3)_2(COOH)_2$.

Procente: N 6.63.

Gef. » » 6.77.

Phenyldimethylmethylazoniumjodid. Dieses Salz ist bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyldimethylhydrazin Hauptproduct. Es ist in Wasser leicht löslich und liefert aus warmem Alkohol umkrystallisirt blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 145° , die sich aber schon über 80° zu bräunen anfangen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N(CH_3)_2JNHCH_3$.

Procente: J 45.68, —

Gef. » » 45.66, 45.30.

Das Phenyldimethylmethylazoniumjodid lässt sich nur durch feuchtes Silberoxyd in wässriger Lösung zersetzen. Die Azoniumbase krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum, ist stark alkalisch und bildet mit Silbernitrat, Platinchlorid, Pikrinsäure schwerlösliche Salze.

Homologe tertiäre Hydrazine.

Durch Behandlung der Natriumverbindung des Phenylmethylformylhydrazins mit anderen Jodalkylen lassen sich homologe tertiäre Hydrazine herstellen. Ich habe einen Versuch in der Aethylreihe angestellt.

Phenylmethyläthylformylhydrazin siedet bei 169° bei 12 mm Druck und ist ein farbloses Oel.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3.NC_2H_5CHO$.

Procente: N 15.73.

Gef. » » 15.30.

Phenylmethyläthylhydrazin. Die Formylgruppe lässt sich hier bedeutend leichter abspalten. Der Siedepunkt der Base liegt bei $101/102^{\circ}$ bei 9 mm Druck, also ungefähr in denselben Graden wie bei den Basen der Methylreihe. Der Geruch ist demjenigen des erst beschriebenen tertiären Hydrazins ähnlich, die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3NHC_2H_5$.

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.57.

Einige Salze krystallisiren schön, das bromwassersaure Salz bildet grosse stumpf zugespitzte Prismen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NCH_3NC_2H_5.HBr$.

Procente: H 6.50, C 46.75, N 12.12, Br 34.63.

Gef. » » 6.70, » 46.20, » 12.33, » —

Die Nitroverbindung ist ein dickflüssiges, dunkelrothes Oel, welches bei der Reduction, analog dem ersten Nitrosohydrazin, in Methyl-anilin und Aethylhydrazin zerlegt wird.

Ich beabsichtige, das Studium der secundären, tertiären und quaternären Hydrazine auf die Fettreihe auszudehnen.