

415. **Emil Fischer und Paul Hunsalz:**
Ueber den Hydrazinoacetaldehyd II¹⁾. (Hydrazinoäthanal).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

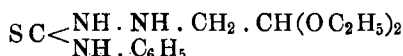
(Eingegangen am 30. Juli.)

Das in der ersten Mittheilung beschriebene Hydrazinoacetal liefert durch Substitution an der Hydrazingruppe eine Reihe von Derivaten, welche zum Theil durch nachfolgende Spaltung mit Salzsäure in Abkömmlinge des Hydrazinoaldehyds übergeführt werden können. Die letzteren sind aber meist wenig beständig, verwandeln sich vielmehr durch Wirkung der Aldehydgruppe in Condensationsproducte. Genauer wurde dieser Vorgang untersucht bei dem Thioharnstoff, welcher aus dem Hydrazinoacetal und Phenylsenföf entsteht.

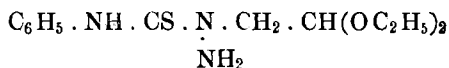
Ferner enthält die Mittheilung noch einige ergänzende Angaben über andere Harnstoffderivate des Hydrazinoacetals und endlich eine Beschreibung seiner Methylierungsproducte.

Acetylphenylthiosemicarbazid.

Nach den früheren Erfahrungen über die Harnstoffbildung bei den Hydrazinen musste man erwarten, dass diese aus Hydrazinoacetal und Phenylsenföf entstehende und in der ersten Mittheilung schon beschriebene Verbindung die Structur



oder eine tautomere Form besitze, das Verhalten gegen salpetrige Säure und die Verwandlung in ein Derivat des Imidazols haben uns aber zu der Ueberzeugung geführt, dass hier die Structurformel



anzunehmen ist.

Einwirkung der salpetrigen Säure. Löst man das Acetylphenylthiosemicarbazid in 5 Theilen Eisessig und fügt unter Kühlung und kräftigem Schütteln allmählich die äquimoleculare Menge festes Natriumnitrit zu, so färbt sich die Flüssigkeit in dem Maasse, wie das Salz gelöst wird, gelblich-grün, entwickelt etwas Gas und trübt sich gegen Ende der Operation.

Auf Zusatz von Wasser fällt das Reactionsproduct als farbloses Oel aus, welches aber nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Dasselbe ist nichts anderes als das von Wohl und Marckwald²⁾ beschriebene Acetylphenylthiocarbamid.

¹⁾ Diese Berichte 27, 178.

²⁾ Diese Berichte 22, 569.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_2N_2S$.

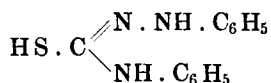
Procente: C 58.21, H 7.46, N 10.44.

Gef. » » 57.87, » 7.67, » 10.22.

Die weitere Identificirung wurde durch einen genauen Vergleich beider Präparate geführt.

Durch die salpetrige Säure wird mithin ein Stickstoffatom aus der Hydrazingruppe abgelöst, und der Vorgang entspricht der bekannten Spaltung der unsymmetrischen secundären Hydrazine.

Diese Reaction spricht um so mehr für die Richtigkeit der oben gegebenen Structurformel, da der gleiche Versuch bei dem Diphenylthiosemicarbazid, für welches man aus anderen Thatsachen die Formel

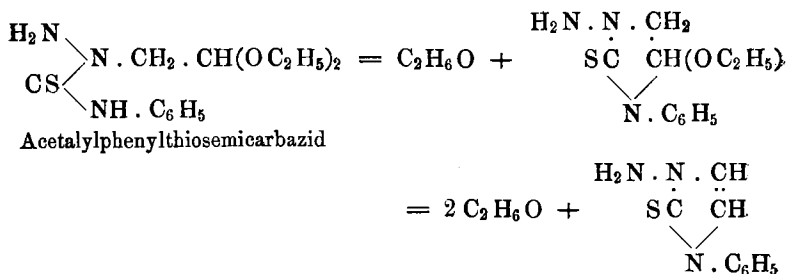


abgeleitet hat, ein ganz anderes Resultat ergab.

Verwandlung des Acetylphenylthiosemicarbazids in ein Derivat des Imidazols.

Wie schon früher mitgetheilt wurde, verliert das Acetylphenylthiosemicarbazid beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zunächst ein Molekül Alkohol und verwandelt sich in eine Base $C_{11}H_{15}N_3SO$. Daraus entsteht beim Kochen mit starken Säuren durch abermalige Abspaltung von Alkohol eine neue Verbindung $C_9H_9N_3S$. Wird diese endlich mit salpetriger Säure behandelt, so verliert sie ein Stickstoffatom und den Schwefel und geht in das von Wohl und Marckwald entdeckte Phenylimidazol¹⁾ über.

Diese Reactionen erklären sich durch folgende Structurformeln der neuen Verbindungen:

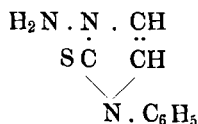


und entsprechen im Wesentlichen den von Wohl und Marckwald beobachteten Verwandlungen des Acetylphenylthiocarbamids.

Entsprechend ihren Beziehungen zum Phenylimidazol nennen wir die sauerstofffreie Base

¹⁾ Diese Berichte 22, 575.

Phenylthioamidodihydroimidazol.



Dieselbe entsteht sowohl aus der früher schon beschriebenen Aethoxyverbindung wie direct aus dem Acetylphenylthiosemicarbazid durch Erhitzen mit starker Salzsäure. Das zweite Verfahren ist das bequemere.

Man löst das Thiosemicarbazid in der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und erhitzt im verschlossenen Rohr drei Stunden lang auf 100°. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach braun und scheidet besonders beim Erkalten das Hydrochlorat der neuen Base in reichlicher Menge ab. Gleichzeitig entsteht Chloräthyl, welches beim Oeffnen des Rohrs stürmisch entweicht. Um die Krystallisation zu vervollständigen, wird die Flüssigkeit stark abgekühlt, dann das Hydrochlorat auf Glaswolle filtrirt und mit wenig starker Salzsäure gewaschen. Die Ausbeute an dem fast reinen Salz betrug durchschnittlich 45 pCt. der Theorie.

Die Verarbeitung der Mutterlauge lohnt sich nicht.

Uebergiesst man das gepulverte Salz mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich die Base zunächst als Oel ab, welches mit ziemlich viel Aether aufgenommen wird. Aus der durch Abdampfen concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Substanz in grossen harten Krystallen aus, welche durch Wiederholung der Krystallisation aus Aether völlig farblos werden und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ haben.

Analyse: Ber. Proc.: C 56.54, H 4.71, N 21.98, S 16.75.

Gef. » » 56.57, » 5.06, » 21.83, » 16.62.

Die Verbindung schmilzt bei 89°. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter, dagegen in starken Alkalien fast unlöslich. In Alkohol löst sie sich sehr leicht, dagegen in Aether wieder etwas schwieriger. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, schwärzt aber gelbes Quecksilberoxyd beim Kochen der wässrig-alkoholischen Lösung.

Das schon beschriebene Hydrochlorat schmilzt gegen 165° unter Zersetzung, von reinem Wasser wird es theilweise zerlegt, wobei die Base sich ölförmig abscheidet, in verdünnter Salzsäure löst es sich dagegen leicht und kann daraus durch starke Salzsäure oder Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff gefällt werden. Im Vacuum getrocknet besitzt es die Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCl}$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.60.

Gef. » » 16.03.

Das Chloroplatinat ist durch seine sehr geringe Löslichkeit selbst in heissem Wasser ausgezeichnet. Es fällt aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als dunkelrother Niederschlag aus, welcher beim Kochen körnig-krystallinisch wird.

Ebenso wenig löslich ist eine Verbindung der Base mit Silbernitrat. Dieselbe fällt als farbloser flockiger Niederschlag bei Zusatz von Silberlösung zu einer Lösung der Base in Wasser, verdünntem Alkohol oder stark verdünnter Salpetersäure.

Eine Benzylidenverbindung entsteht durch einstündiges Erhitzen der Base mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge von Benzaldehyd auf 100° und scheidet sich beim Abkühlen des röthlich gefärbten, öligen Productes oder noch schneller auf Zusatz von Aether krystallinisch ab. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie langgestreckte, glänzende, gelbe Blättchen, welche bei $140-141^{\circ}$ schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung in die Componenten gespalten.

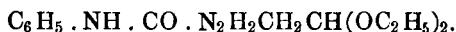
Ueberführung des Phenylthioamidodihydroimidazols in Phenylimidazol. Versetzt man die Lösung der Schwefelbase in der vierfachen Menge 10proc. Salzsäure bei gelinder Wärme mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit, so findet alsbald eine lebhaftere Stickstoffentwicklung statt, und die Flüssigkeit enthält sofort reichliche Mengen von Schwefelsäure. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet und die Lösung enthält jetzt das Phenylimidazol. Dasselbe wurde mit Alkali abgeschieden und in das charakteristische Chloroplatinat verwandelt. Analyse, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften desselben stimmten genau mit den Angaben von Wohl und Marckwald ¹⁾ überein.

Analyse: Ber. für $(C_9H_3N_2)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.90, N 8.04.

Gef. » » 27.86, » 7.92.

Acetylphenylsemicarbazid,



Zu einer gut gekühlten Lösung von 5 Th. Hydrazinoacetal in der gleichen Menge Aether lässt man eine ebenfalls 50 procentige ätherische Lösung von 4 Th. Phenylcyanat eintropfen. Unter mässiger Erwärmung vollzieht sich die Reaction, und bei starker Abkühlung der Flüssigkeit fällt der neue Harnstoff krystallinisch aus. Derselbe wird filtrirt und aus warmem Aether oder Petroläther umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{21}N_3O_3$.

Procente: C 58.42, H 7.86, N 15.73.

Gef. » » 58.09, » 8.08, » 15.53.

¹⁾ Diese Berichte 22, 576.

Die Substanz schmilzt bei 65—66°, bildet farblose meist sternförmig verwachsene Nadeln und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und in warmem Aether sehr leicht löslich.

Durch weitere Einwirkung von Phenylcyanat geht sie über in den Doppelharnstoff $(C_6H_5.NH.CO)_2N_2H.CH_2CH(OC_2H_5)_2$. Derselbe entsteht direct, wenn bei der obigen Darstellung die Menge des Phenylcyanats verdoppelt wird. Er scheidet sich ebenfalls aus dem Aether krystallinisch ab und kann durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol leicht gereinigt werden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_4$.

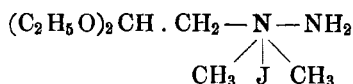
Proc.: C 62.18, H 6.73, N 14.50.

Gef. » » 62.01, » 6.68, » 14.63.

Die feinen Nadeln schmelzen bei 171—172° und sind in Aether auch in der Wärme fast unlöslich.

Methylierung des Hydrazinoacetal.

Die wiederholte Behandlung des Hydrazinoacetals mit Jodmethyl liefert als Hauptproduct das Acetalyldimethylhydrazoniumjodid,



5 Theile Hydrazinoacetal werden mit 9 Th. Methylalkohol und 6 Th. Jodmethyl eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 2.2 Th. fein gepulvertes Aetzkali zu, schüttelt so lange, bis dasselbe in Jodkalium verwandelt ist, setzt abermals 6 Th. Jodmethyl hinzu und kocht wiederum eine Stunde. Die filtrirte Lösung wird dann in einer Platinschale auf dem Wasserbade möglichst rasch verdampft und der dunkelbraune ölige Rückstand mit 50proc. Kalilauge behandelt. Das hierbei ungelöst bleibende ölige Hydrazoniumjodid wird mehrmals mit Aether gewaschen, dann von der alkalischen Flüssigkeit möglichst vollständig getrennt und schliesslich mit Chloroform, in welchem es leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Verdunsten bleibt das Jodid wieder als schwach braunes Oel zurück. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Aehnliche Eigenschaften besitzt das Chlorid, welches durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Chlorsilber erhalten wird.

Schöner ist das Chloroplatinat. Dasselbe fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid krystallinisch aus. Es ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in grossen rothgelben Blättern, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(C_8H_{21}N_2O)_2PtCl_6$ haben.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.56, N 7.36, C 25.21, H 5.51.

Gef. » » 25.58, » 7.33, » 24.78 » 5.45.

Die Substanz verliert bei 100° nicht an Gewicht und schmilzt gegen 165° unter Zersetzung. Noch schwerer löslich in Wasser ist das saure Ferrocyanid, welches aus der angesäuerten Lösung des Hydrochlorats durch Ferrocyankalium sofort krystallinisch gefällt wird.

Das Pikrat ist gleichfalls in Wasser recht schwer löslich, bildet aber ein gelbes, zähes Oel. Die freie Hydrazoniumbase gleicht durchaus den quaternären Ammoniumhydroxyden.

Aehnlich dem Hydrazinoacetal wird auch die Hydrazoniumverbindung durch starke Salzsäure schon in der Kälte rasch verändert und es entsteht ein Product, welches Silberoxyd stark reducirt und höchst wahrscheinlich der entsprechende Aldehyd von der Formel $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{ClNH}_2$ ist. Für die Bereitung desselben löst man das Acetalyldimethylhydrazoniumchlorid in der dreifachen Menge Wasser und leitet unter sehr guter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein.

Die Lösung färbt sich dabei bräunlich und nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Spaltung beendet. Leider haben wir bisher kein krystallisirendes Derivat der neuen Base erhalten. Am schönsten ist noch das Chloroplatinat. Dasselbe fällt direct aus der oben erwähnten salzsauren Lösung auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid als hellgelber amorpher Niederschlag aus.

Für die Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}\text{O})_2 \text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 31.70, N 9.12.

Gef. » » 32.45, » 8.69.

Die Resultate derselben lassen zwar an Genauigkeit zu wünschen übrig, aber sie scheinen uns doch zu beweisen, dass das Product der Hauptmenge nach das Chloroplatinat des gesuchten Aldehyds ist. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol.

Der Versuch, den Aldehyd mit Silberoxyd in eine dem Betaïn ähnliche Verbindung umzuwandeln, lieferte zwar eine Säure, welche aber bisher nicht gereinigt werden konnte.