

nitrosochlorids und Pinyamins leicht nur aus dieser ableiten, denn die erste würde nicht erklären, warum das Chlorid sich nicht in das entsprechende Oxim umwandelt, aber zugleich ein Amin giebt, welches, wie Wallach neulich gezeigt hat, in einen secundären Alkohol¹⁾ überführbar ist. Bei der Annahme der zweiten Formel käme dagegen dem Nitrosochlorid eine Formel zu, in welcher, wie das Chloratom, so auch die Nitrosogruppe tertiäre Stellungen und letztere diejenige von diesen beiden, welche durch Sprengung des Tetramethylenringes unter dem Einflusse der Säuren sich in eine secundäre umwandeln kann, einnehmen.

426. C. D. Harries: Aethanhydrazoäthan.

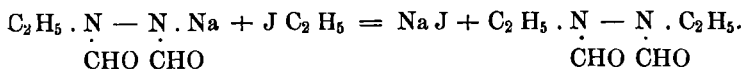
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. August.)

Von E. Fischer²⁾ und seinen Schülern³⁾ sind bisher die primären und secundären asymmetrischen Hydrazine der Fettreihe und das symmetrische Phenyläthylhydrazin⁴⁾, ein gemischt fettaromatischer Hydrazokörper, näher studirt worden. Th. Curtius⁵⁾ hat durch Reduction des Benzalazins mit Natriumamalgam das symmetrische Dibenzylhydrazin erhalten. Dagegen lässt sich das Formalazin nach G. Pulvermacher⁶⁾ nicht zum symmetrischen Dimethylhydrazin reduciren.

In der aromatischen Reihe habe ich⁷⁾ gezeigt, wie man von der Natriumverbindung des Formylmethylphenylhydrazins durch Einwirkung von Jodmethyl und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure zum Dimethylphenylhydrazin gelangen kann.

Hiernach sollte sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diformyläthylhydrazinnatrium das symmetrische Diformyläthylhydrazin herstellen lassen:



Da das Aethylhydrazin aber schwer zugänglich ist, habe ich versucht, gleich das Dinatriumdiformylhydrazin zu erhalten, um dies

¹⁾ Das Keton aus diesem Alkohol sollte die Aethylenbindungen Δ^1 und Δ^4 ⁽²⁾ enthalten und mit Eucarvol identisch sein.

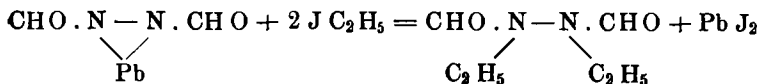
²⁾ Ann. d. Chem. 199, 287 und 308.

³⁾ Renouf, diese Berichte 13, 2171. v. Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 199, 325. ⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 39, 47.

⁶⁾ Diese Berichte 26, 2360. ⁷⁾ Diese Berichte 27, 696.

dann mit zwei Molekülen Jodäthyl zu behandeln. Indessen lässt sich das Dinatriumdiformylhydrazin schwierig in grösserer Menge isoliren, dagegen leicht eine entsprechende Bleiverbindung, welche mit Jodäthyl in der Hauptsache folgendermaassen reagirt:



Durch Abspaltung der Formylgruppen lässt sich hieraus das Aethanhydrazoäthan gewinnen. Als Nebenproduct tritt in Folge unvollständiger Aethylierung meistens etwas Aethylhydrazin auf.

Experimenteller Theil.

Hr. Prof. Th. Curtius hat sich die nähere Untersuchung des Diformylhydrazins vorbehalten, ich will mich deshalb über die Eigenschaften dieser Verbindung nicht weiter aussprechen. Ich habe dieselbe durch Erwärmen von Hydrazinhydrat mit Ameisensäure erhalten.

Das Diformylhydrazin giebt mit alkalischen Flüssigkeiten sehr leicht die Formylgruppen ab. Es bildet indessen in wässriger Lösung mit der berechneten Menge alkoholischem Natrium unter Eiskühlung versetzt, zwei Salze, ein Mono- und ein Dinatriumsalz. Das erstere ist leicht durch absoluten Alkohol in fein verfilzten Nadeln ausfällbar und lässt sich mit absolutem Alkohol auf dem Filter auswaschen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für $\text{CHONa} \cdot \text{NHCHO}$

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.04.

Mit zwei Molekülen alkoholischem Natrium erhält man nach derselben Methode nicht die Dinatriumverbindung, sondern Gemische der beiden Salze. Aus der Mutterlauge davon krystallisiren jedoch lange Nadeln, welche die Zusammensetzung eines Dinatriumsalzes zeigen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz: Ber. für $\text{CHO} \cdot \text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{N} \cdot \text{CHO}$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.54.

Beide Salze sind in Wasser äusserst leicht löslich und geben auf Curcuma stark alkalische Reaction, reduciren Fehling'sche Flüssigkeit sehr leicht und liefern bei Gegenwart von Wasser in der Wärme freies Hydrazin und ameisensaures Natrium.

Vermittelst des Mononatriumsalzes kann man im Einschlussrohr durch Brom- oder Jodalkyl zu verschiedenartigen Hydrazinen gelangen. Ich verweise hier auf den später gegebenen Weg der Bearbeitung.

Bleisalz des Diformylhydrazins.

50 g Diformylhydrazin werden in 300 g Wasser gelöst, diese Lösung möglichst abgekühlt und hierin 26 g Natrium (2 Moleküle), in 300 g eisgekühlten 80procentigen Alkohols, vorsichtig eingetragen. Nach vollständigem Erkalten setzt man hierzu circa 1 Liter käufliche basische Bleiacetatlösung, wodurch die Bleiverbindung als amorpher weisser Niederschlag ausgefällt wird. Dieselbe wird durch Decantation bis zur neutralen Reaction mit Wasser gewaschen, dann, um das Trocknen möglichst zu erleichtern, mit Alkohol und Aether behandelt und schliesslich auf einem Colirtuch abgepresst.

Die Ausbeute des scharf getrockneten Präparates entspricht annähernd der durch Eintritt eines Atoms Blei in ein Molekül Diformylhydrazin geforderten Menge, d. h. 50 g Ausgangsmaterial ergaben, statt 166 g, 150 g Bleisalz.

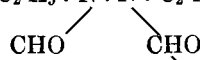
Analyse des bei 105° getrockneten Salzes: Ber. für $C_2H_5O_2N_2Pb$.

Procente: N 9.57, Pb 70.58.

Gef. » » 8.59 » 70.12.

Das Salz reducirt in der Wärme stark Fehling'sche Lösung und wird von Wasser selbst nach längerem Kochen kaum verändert.

Diformyläthanhydrazoäthan, $C_2H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_2H_5$.



Das Bleisalz, bei 105° bis zur Constanz getrocknet, fein zerrieben und gesiebt, wird mit dem gleichen Gewicht an getrocknetem grobem Seesand und etwas Magnesiumoxyd (5 g auf 150 g) gut vermischt und je 60 g dieser Mischung mit 45 g Jodäthyl im Einschlussrohr auf 110° 20 Stunden erhitzt. Der Sand erhält die Masse auch nach der Umsetzung porös, so dass die Reaction vollständig durchgeführt werden kann. Das Magnesiumoxyd dient zur Fixirung von frei werdender Jodwasserstoffsäure. Das Jodäthyl giesst man am besten auf die Mischung, lässt es eindringen und schüttelt nicht weiter um. Nach der Einwirkung enthalten die Rohre ziemlich starken Druck von einem Gasgemisch, bestehend aus einem brennbaren und einem indifferenten Gase, jedenfalls einem Kohlenwasserstoff und Stickstoff, welche theilweise von einer reducirenden Einwirkung von Hydrazin auf Jodäthyl herrühren. Je höher die angewendete Temperatur war, desto grösser der Druck in den Röhren. Der Inhalt ist gelb, grünlich durchsetzt; man pulvert, siebt ihn sorgfältig und lässt das noch unveränderte Jodmethyl an der Luft verdunsten. Dann behandelt man die Masse wiederholt mit Aether, wodurch man einen beträchtlichen Teil der Diformylverbindung des Aethanhydrazoäthans dem Bleijodid entziehen und für sich als ziemlich rein verarbeiten kann.

Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende dickflüssige Oel, welches Neigung zum Krystallisiren zeigt, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren leicht löslich und wird von concentrirtem Alkali nicht aufgenommen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 20 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 120—130°. Es reducirt Fehling'sche Lösung selbst nach längerem Kochen sehr wenig, da die Diformylgruppen nur durch Behandlung mit rauchender Salzsäure oder Destillation der Verbindung über Aetzkali abgespalten werden.

Analyse des im Vacuum getrockneten Oeles. Ber. für $C_6H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 19.44.

Gef. » » 20.53, 20.57.

Der ausgeätherte Inhalt der Röhren wird mit mehreren Litern Wasser ausgekocht, wodurch demselben noch eine grössere Portion Diformyläthanhydrazoäthan, etwas Diformyläthylhydrazin und ein hochsiedender basischer Körper, welcher mit alkalischer Kupferlösung eine blutrothe Färbung liefert,¹⁾ entzogen wird. Ausserdem enthält die Flüssigkeit noch das entstandene Magnesiumjodid. Man dampft nun die Laugen wegen der Flüchtigkeit der Diformylverbindungen im Vacuum bis zur Syrupconsistenz ein. Aus Rücksicht auf das Magnesiumjodid darf man hier die Formylgruppen nicht mit rauchender Salzsäure lostrennen, weil durch dieselbe Jodwasserstoffsäure frei wird.

Da die Abspaltung auch durch Destillation über Alkali bewirkt werden kann, wird der Syrup mit starker Kalilauge emulgirt, gepulvertes Aetzkali eingetragen und das Basengemenge unter Anwendung etwas stärkerer Temperatur abdestillirt. Das Destillat wird mit festem Kali getrocknet, abgehoben und fractionirt. Die Fraction 80—90° bildet die Hauptmenge und enthält Aethanhydrazoäthan, 90—105° ein Gemenge von diesem mit Aethylhydrazin und etwas mitsiedendem, durch die Destillation über Alkali nicht zersetzten Diformylkörper. Dann steigt der Siedepunkt schnell auf ungefähr 200°, wo die oben erwähnte Base und noch eine weitere Portion unveränderten Diformylkörpers übergehen.

Die Ausbeute an dem Basengemenge beträgt bis zu 40 pCt. vom angewendeten Diformylhydrazin.

Aethanhydrazoäthan $C_2H_5NH.NHC_2H_5$

Die durch Ausäthern gewonnene Diformylverbindung wird in der doppelten Menge rauchender Salzsäure aufgenommen und ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Da, wie die Analyse anzeigt, durch den Aether auch etwas Diformyläthylhydrazin gelöst wird, leitet man in die erkaltete Flüssigkeit solange Salzsäuregas ein, dass etwa ein Fünftel der Base als Hydrochlorid gefällt wird. Man filtrirt und übersättigt das Filtrat,

¹⁾ Wahrscheinlich eine Formacylverbindung des Aethylhydrazins.

welches nunmehr reines Aethanhydrazoäthan enthält, mit Alkali, concentrirt durch Eintragen von gepulvertem Aetzkali und destillirt die sich oben ansammelnde Base ab. Das Destillat wird mit festem Kali getrocknet und noch einmal destillirt. Die Base siedet bei 758 mm Druck bei 84—86°. Der Siedepunkt liegt also zehn Grade niedriger als derjenige des unsymmetrischen Diäthylhydrazins.

Die Base ist in diesem Zustande noch nicht wasserfrei, aber selbst nach zweimaliger Destillation über Baryumoxyd wird der Sdp. nicht wesentlich verändert. Die Analyse eines solchen, zweimal über Baryumoxyd destillirten Präparates ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. für $C_2H_5NH-NH C_2H_5$.

Procente: N 31.82, C 54.54, H 13.64.

Gef. » » ¹⁾30.60, 32.06, » 54.54, » 13.42.

Das Aethanhydrazoäthan ist eine wasserhelle lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, von nicht unangenehm ätherisch-ammoniakalischem Geruch. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung stark bei mässigem Erwärmen, Silbernitrat sogleich in der Kälte, greift Kautschuk an und zeigt grosse Aehnlichkeit mit den von E. Fischer für das Aethylhydrazin angegebenen Eigenschaften. Wie dieses ist es eine zweisäurige Base und liefert ein in kalter rauchender Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz.

Analyse: Ber. für $(C_2H_5NH)_2 \cdot 2HCl$ im Vacuum getrocknet.

Procente: Cl 44.09.

Gef. » » 43.80.

Dieses Salz wird erhalten, indem man die conc. wässrige angesäuerte Lösung der Base unter sorgfältiger Kühlung mit Salzsäuregas sättigt. Dabei krystallisiren schöne Blätter vom Schmp. 160° (unter Zersetzung) heraus, denjenigen des salzsauren Aethylhydrazins sehr ähnlich, welche sich indessen von letzterem in der Löslichkeit unterscheiden. Das salzsaure Aethylhydrazin ist etwas schwerer löslich. Durch fractionirte Fällung aus der concentrirten Lösung mittels Salzsäuregas lassen sich die beiden Salze trennen, in der ersten Fällung befindet sich das salzsaure Aethylhydrazin.

Erhitzt man das Aethanhydrazoäthan mit starker Salzsäure im Einschlussrohr auf 150—160°, so findet ein Reductionsprocess statt, unter Bildung von Salmiak und einem mit grüner Flamme brennenden Gase, jedenfalls Aethylchlorid.

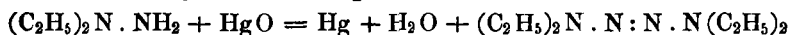
Auch ein oxalsaures Salz habe ich erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit wasserfreier Oxalsäure in absolutem Alkohol. Dasselbe besitzt aber keine normale Zusammensetzung.

Das Pikrat ist ausserordentlich löslich.

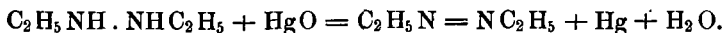
¹⁾ Einmal über Baryumoxyd getrocknet.

Das symmetrische Diäthylhydrazin unterscheidet sich von seinem Isomeren, dem unsymmetrischen Diäthylhydrazin¹⁾, besonders in dem Verhalten gegen oxydirende Mittel.

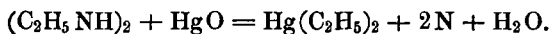
Das Letztere wird durch Quecksilberoxyd in wässriger Lösung in das Tetraäthyltetrazon übergeführt:



Das Aethanhydrazoäthan sollte hierdurch zu Aethanazoäthan oxydirt werden:



Der Vorgang spielt sich aber in der Hauptsache folgendermaassen ab:



Trägt man in eine eisgekühlte wässrige Lösung der Base vorsichtig rothes Quecksilberoxyd (gelbes wirkt zu stürmisch) ein, so wird dasselbe schnell reducirt, es entwickeln sich Blasen und ein intensiver Geruch nach Quecksilberäthyl tritt auf. Als eine Probe der filtrirten Lösung nicht mehr Fehling'sche Flüssigkeit reducirte, hörte ich mit dem Zusatz von Quecksilberoxyd auf. Trotzdem eine beträchtliche Menge der Base in Anwendung genommen war, konnte aus dem wässrigen Filtrat, welches stark alkalisch reagirt und viel Quecksilber gelöst enthält, nur eine verhältnissmässig kleine Portion eines Oeles durch festes Alkali abgeschieden worden. Das abfiltrirte Quecksilberoxyd wurde in der von Fischer bei der Darstellung des Tetrazons angewandten Weise mit Alkohol gewaschen, doch fanden sich in dem alkoholischen Auszug nur noch Spuren einer Base. Das durch Alkali aus dem wässrigen Filtrat abgeschiedene Oel siedet, mit Baryumoxyd getrocknet, um 65—70°, Fehling'sche Lösung wird nicht mehr, Silber und Quecksilberlösung dagegen stark reducirt. Die Analysen stimmen bisher nicht befriedigend auf die für die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_2\text{H}_5$ berechneten Werthe, ich werde aber die Untersuchung unter etwas anderen Bedingungen noch einmal aufnehmen, um die Existenz der fetten Azoverbindungen endgültig festzustellen.

Fehling'sche Lösung oxydirt die Hydrazoverbindung in der Kälte nur sehr langsam und theilweise, will man die Oxydation vollständig durchführen, so ist die Anwendung der Wärme nothwendig, hierdurch wird aber eine vollständige Zertrümmerung des Moleküls bewirkt.

Während das unsymmetrische Diäthylhydrazin durch salpetrige Säure in Diäthylamin, Stickoxydul und Wasser gespalten wird, bildet die neue Base in salzsaure Lösung mit Natriumnitrit in der Kälte ein hellgelbes Oel, welches nach Sdp. und Eigenschaften als Aethyl-

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 199, 308.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 330.

nitrit charakterisirt wurde. Der Vorgang ist aber nicht glatt, da als Destillationsrückstand vom Aethylnitrit eine geringe Menge eines gegen 150° siedenden, dickflüssigen Liquidums hinterblieb, welches ebenfalls die Eigenschaften einer Nitrosoverbindung zeigte, Fehling'sche Lösung aber nicht mehr reducirte.

Ich beabsichtige noch einige weitere Versuche über die Einwirkung von Halogenalkylen und -alkylenen auf Natrium- und Bleidiformylhydrazin anzustellen.

427. E. Rimbach: Ueber das Verhältniss der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht.

(Eingegangen am 6. August.)

Zur Umrechnung der Saccharimeterangaben in Kreisgrade, bezogen auf Natriumlicht, verfährt man gewöhnlich so, dass man 1° Ventzke gleichsetzt einem Hundertstel der Drehung, die eine Rohrzuckerlösung von der Concentration des »Normalgewichtes« (26.048 g) im Polaristrobometer in Winkelgraden bei Natriumlicht liefern würde. Entnimmt man den letzteren Werth der von Schmitz¹⁾ für die Abhängigkeit der Drehung des Rohrzuckers von der Concentration gegebenen Formel, so findet man das Verhältniss 1° Ventzke = 0.3455 Kreisgraden (D), benutzt man die Tollens'schen²⁾ Beobachtungen über den gleichen Gegenstand, so erhält man die Zahl 0.3465.

Directe Versuche über dieses Verhältniss liegen, mit Ausnahme einiger Messungen von Landolt und Rathgen³⁾, die für Rohrzuckerlösung die Zahl 0.3465 ergaben, nicht vor. Diese Versuche sind jedoch angestellt durch Vergleichung der betreffenden Lösungen in einem Halbschattensaccharimeter einerseits, in zwei Polaristrobometern nach Laurent und Lippich andererseits, und es ist nicht möglich zu beurtheilen, ob und welchen Einfluss die unvermeidlichen Constructionsfehler der einzelnen Apparate auf die endgültige Feststellung der fraglichen Zahl ausgeübt haben. Diese Unsicherheit möglichst zu eliminiren bot sich Gelegenheit durch Benutzung eines Polarisationsinstrumentes, das die H. H. Schmidt & Haensch in Berlin zum ersten Male in dieser Art construirt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt hatten. Der Apparat vereinigte in sich die Einrichtung eines Polaristrobometers mit der eines Saccharimeters. Als Polarisator besass er die Lippich'sche Combination, als Analysator ein Glan-Thompson'sches Prisma, dessen Drehung an einem Theilkreise bis

¹⁾ Diese Berichte 10, 1420.

²⁾ Diese Berichte 10, 1411; 17, 1757.

³⁾ Diese Berichte 21, 194.