

I. 0.0936 g  $\text{KNO}_3$  + 0.1 g  $\text{NaNO}_2$  wurden in ca. 5 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit langsam in ein Becherglas auf  $\frac{1}{4}$  g fein pulverisirtes und mit Wasser angefeuchtetes Hydrazinsulfat getropft, wobei man das Becherglas in Bewegung hält und mit Leitungswasser kühlt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das Flüssigkeitsvolumen auf ca. 100 ccm gebracht und alsdann in bekannter Weise heiss mit Nitron gefällt. Gewicht des Nitronnitrats: 0.3497 g.

Ber.: 0.0584. Gef.: 0.0587 g  $\text{HNO}_3$ .

II. 0.1242 g  $\text{KNO}_3$  + 0.1 g  $\text{NaNO}_2$ : 0.4629 g Nitronnitrat.

Ber.: 0.0775. Gef.: 0.0778 g  $\text{HNO}_3$ .

Unter anderen Versuchsbedingungen wiesen die Zahlen stets grössere Differenzen auf; von diesen Bestimmungen seien noch zwei angeführt, bei denen das Hydrazinsulfat in die ziemlich concentrirte Lösung der Salzmischung langsam eingetragen wurde. Die Resultate sind hier schon weniger günstig, die Differenz von der wirklich vorhandenen Menge Salpetersäure beträgt etwa das Doppelte wie bei dem oben vorgeschlagenen Verfahren.

I. 0.1004 g  $\text{KNO}_3$  + 0.1 g  $\text{NaNO}_2$ : 0.3776 g Nitronnitrat.

Ber.: 0.0626. Gef.: 0.0634 g  $\text{HNO}_3$ .

II. 0.1221 g  $\text{KNO}_3$  + 0.1 g  $\text{NaNO}_2$ : 0.4567 g Nitronnitrat.

Ber.: 0.0762. Gef.: 0.0767 g  $\text{HNO}_3$ .

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. G. Mehrrens, bin ich für seine ebenso eifrige wie geschickte Unterstützung bei den vorliegenden Versuchen zu lebhaftem Dank verpflichtet.

#### 144. Carl Neuberg und Max Federer: Ueber *d*-Amyl-phenylhydrazin.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 28. November 1904.]

(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

Zu der in der folgenden Mittheilung beschriebenen Spaltung von racemischen Aldehyden brauchten wir ein bequem zugängliches, optisch actives Hydrazin, dessen Verbindungen voraussichtlich ein gutes Krystallisationsvermögen besitzen; als solches erwies sich das asymmetrische *d*-Amyl-phenylhydrazin,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{>CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ .

Actives Amylphenylhydrazin ist bisher nicht bekannt. Das eleganteste Verfahren zur Darstellung asymmetrischer Hydrazine ist das

von Michaelis<sup>1)</sup>, das in der Umsetzung von Alkylhaloïden mit Natriumphenylhydrazin besteht. Allein die Darstellung des Letzteren ist eine sehr unangenehme Procedur, indem beim Eintragen von Natriumstücken in heisses Phenylhydrazin häufig Entzündung eintritt und kleine Mengen nicht gelöstes, von der entstandenen Natriumverbindung eingehülltes Metall die öfter erfolgende explosionsartige Zersetzung des Reactionsproductes entschieden begünstigen. Diesen Uebelständen kann man in einfacher Weise durch Anwendung des von Brühl<sup>2)</sup> empfohlenen reactionsfähigen Natriumstaubs begegnen.

Fügt man zu Letzterem (2 Mol.) nach möglichster Entfernung des Xylols — am besten in einem Rundkolben — in kleinen Portionen die berechnete Menge frisch destillirten Phenylhydrazins (3 Mol.), so beginnt schon in der Kälte unter Ammoniakentwicklung die der Gleichung:  $3 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{Na} = \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NaN} \cdot \text{NH}_2$  entsprechende Umsetzung. Da sich die Masse von selbst erwärmt, muss man während der Zugabe von Phenylhydrazin heftig schütteln, um ein Zusammenballen der Natriumkügelchen zu vermeiden und um des in der Staubform liegenden Vortheils nicht verlustig zu gehen. Wenn die Ammoniakentwicklung nachlässt, erhitzt man im Wasserstoffstrom einige Zeit auf 160°, wobei die Umsetzung vollständig und gefahrlos eintritt.

Nach dem Abdestilliren des Anilins im Vacuum saugt man sofort Benzol auf die Natriumverbindung, die so in recht beständiger Form erhalten wird. Ihre Weiterverarbeitung erfolgt dann nach Michaelis nach Zerkleinerung unter Benzol in einer Reibeschale oder auch direct im Kolben.

Das erforderliche *d*-Amylbromid stellten wir nach Marckwald's<sup>3)</sup> Vorschrift aus fast reinem, 94-procentigem *d*-2-Methylbutanol-1 dar. Das erhaltene *d*-Amylbromid sott bei 117—118°, hatte die Dichte 1.22 und das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_{\text{D}} = + 3.45^{\circ}$  ( $l = 2$ ,  $d = + 8^{\circ} 25'$ ), war demnach gleichfalls genau 94-procentig. (Marckwald giebt für das ganz reine Product den Siedepunkt 118—120°,  $d = 1.221$  und  $[\alpha]_{\text{D}} = + 3.68^{\circ}$  an).

Das Amylbromid wurde unter Benzolzusatz am Rückflusskühler mit äquimolekularen Mengen Natriumphenylhydrazin solange gekocht, bis die gelbrothe Farbe des Letzteren unter Bildung von rein weissem NaBr verschwunden war. Letzteres wurde mit Wasser gelöst, die abgehobene Benzolschicht mit Salzsäuregas gesättigt und so in bekannter Weise die anhaftenden Spuren Phenylhydrazin entfernt. Das aus dem Chlorhydrat mit Kalilauge freigemachte *d*-Amyl-phenyl-hydrazin

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 266.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3516 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 1046 [1904].

wurde in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge sott bei 173—175° (50 mm Druck) und stellte reines *d*-Amylphenylhydrazin dar; die Ausbeute hieran betrug 60 pCt., berechnet auf das angewandte Methylbutanol, eine Ausbeute, wie sie ungefähr auch Michaelis bei der Darstellung anderer secundärer Hydrazine nach dieser Methode erzielt hat.

0.1929 g Sbst.: 0.5231 CO<sub>2</sub> und 0.1778 H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 74.16, H 10.11, N 15.73.

Gef. » 73.95, » 10.23, » 16.06.

Die Dichte der Verbindung ist 0.9521 bei Zimmertemperatur. Bezüglich ihres Drehungsvermögens haben wir eine bisher unaufgeklärte Beobachtung gemacht. Gleich nach der Darstellung betrug die Drehung des frisch fractionirten Präparates im 1 Decimeterrohr  $[\alpha]_D = + 4^\circ 45'$ ; nach sechswöchentlichem Stehen war unter identischen Bedingungen bei der frisch destillirten Substanz  $[\alpha]_D = + 6^\circ 40'$ . Bei einer anderen Darstellung fanden wir die entsprechenden Daten  $+ 4^\circ 50'$  und  $+ 6^\circ 31'$ , während ein drittes Präparat anfangs  $+ 4^\circ 15'$  und nach 4 Monaten  $+ 4^\circ 40'$  zeigte.

Es ist unwahrscheinlich, dass diese Verhältnisse durch den kleinen Gehalt des *d*-Amylphenylhydrazins an inactiver Verbindung bedingt sind; wir möchten uns die Untersuchung von 100-procentigem Material nach dieser Richtung vorbehalten.

Das Chlorhydrat, das als Zwischenproduct bei der Darstellung des *d*-Amylphenylhydrazins auftritt, scheidet sich beim Eindampfen der Benzollösung in weissen Krystallen ab; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.HCl.

Ber. Cl 16.53. Gef. Cl 16.48.

#### 145. Carl Neuberg und Max Federer: Ueber die Spaltung von Racemkörpern. II. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Februar 1904.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 28. November 1904.]

Abgesehen von biologischen Methoden, die wegen ihres streng specifischen Charakters keine allgemein anwendbare Verfahren darstellen, existirte bis vor kurzem keine Methode zur directen Spaltung racemischer Aldehyde und Ketone in die activen Componenten, da auf dem von Pasteur angegebenen Wege nur