

Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. 24, Heft 11 u. 12.
 Verhandlungen des Vereins für Gewerbeleiss in Preussen; Sitzungsbericht vom
 6. Dec. 1875.
 Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 16.
Archives des sciences physiques et natur. de Génève. No. 216, 15. Dec. 1875.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. T. 40, No. 11.
Bulletin de la Société chimique de Paris; Table générale des tomes XXIII. et XXIV.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 45.
Revue scientifique. No. 29. 30.
Gazzetta chimica italiana. Anno V. (1875.) Fasc. IX e X.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 219, Heft 1.

Mittheilungen.

25. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.¹⁾

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Januar; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem es gelungen, von den secundären Aminbasen zu den zweifach substituierten fetten Hydrazinen²⁾ zu gelangen, gewann die Existenzfähigkeit der nur ein Alkoholradical enthaltenden Hydrazinbasen der Fettreihe grosse Wahrscheinlichkeit, während ihre Kenntniss durch die nahen Beziehungen zu den bisher vergebens angestrebten Diazokörpern, als deren Reductionsprodukte sie aufgefasst werden können, ein besonderes Interesse erhielt.

Durch Benutzung der Reaction, welche durch Reduction der NO- zur NH₂-Gruppe die Synthese des Dimethyl- und Diäthylhydrazins ermöglichte, ist es mir nun auf einigen Umwegen in der That gelungen, ein Glied dieser Körperklasse, das Monoäthylhydrazin



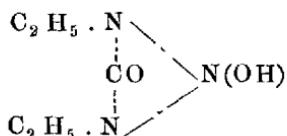
zu erhalten.

Als Ausgangspunkt für die Gewinnung desselben diente der Diäthylharnstoff, welcher als secundäre Aminbase einerseits die Einführung einer Nitrosogruppe nach der gewöhnlichen Methode durch Einwirkung von salpetriger Säure gestattete und andererseits wegen seiner leichten Spaltbarkeit besonders geeignet erschien, eine spätere Entfernung und Ersetzung der Carbamidgruppe durch Wasserstoff zu ermöglichen.

¹⁾ Der k. Akademie in München vorgelegt am 8. Januar 1876.

²⁾ Diese Ber. VIII, 1587.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diäethylharnstoff sind die älteren Angaben von Würtz, welcher bei dieser Reaction die Bildung von Stickstoff, Kohlensäure und Aethylamin constatirte, neuerdings von v. Zotta¹⁾ wesentlich ergänzt und modifizirt worden, unter Einhaltung günstigerer Bedingungen konnte letzterer die Spaltung des Harnstoffs vermeiden und erhielt bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine kalt gehaltene, wässerige Lösung von salpetersaurem Salz ein gelbes Oel, für welches er, zwar ohne Analyse der explosiven Substanz, aus den bei der Destillation entstehenden Zersetzungprodukten die Formel



herleitet.

Bei Wiederholung der Versuche von v. Zotta habe ich die Angaben desselben, soweit sie Bildung, Eigenschaften und empirische Zusammensetzung dieser Substanz betreffen, vollständig bestätigt gefunden, dagegen führte das weitere Studium des Körpers zu einer wesentlich verschiedenen Auffassung seiner Constitution. Zur Darstellung der Verbindung habe ich verschiedene Methoden angewandt; durch Eintragen von KNO_2 in eine neutrale oder saure Lösung von salpetersaurem oder salzaurem Diäethylharnstoff, sowie selbst beim Einleiten von überschüssiger, salpetriger Säure in die ätherische Lösung desselben, wurde, wie ich mich wiederholt überzeugte, stets dieselbe Substanz erhalten, letztere Methode lieferte das reinste Produkt, welches deshalb zur Feststellung der empirischen Formel analysirt wurde; nach Abdampfen des Aethers, der durch überschüssige, salpetrige Säure tief grün gefärbt war, bei sehr gelinder Wärme, wurde das rückständige, gelbe Oel mehrmals mit Wasser gewaschen, wieder in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und der Aether bei mässiger Temperatur verdampft. Der ölige Rückstand setzte beim längeren Stehen im Vacuum bei Wintertemperatur prachtvoll ausgebildete, anscheinend rhombische, wasserhelle Tafeln ab, welche bei etwa 5° schmelzen; indess gelang es nicht, die ganze Masse zum Erstarren zu bringen.

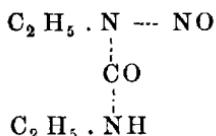
Die Analyse der so gereinigten Substanz, welche im Schiffchen und offenen, weiten Rohre ausgeführt werden musste, wobei trotz aller Vorsicht plötzliche Verpuffung kaum zu vermeiden ist, gab nur annähernd bestimmte Zahlen, welche indessen für die Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ vollständig entscheidend sind.

¹⁾ Liebig's Annal. 179, 101.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|-----------|------------|
| C | 40.23 | 41.38 |
| H | 7.47 | 7.55 |

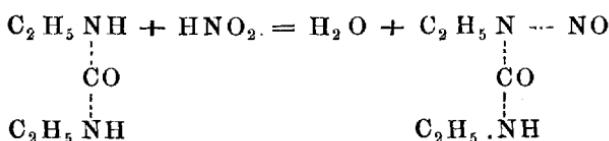
Es ist damit die von v. Zotta gegebene empirische Formel bestätigt gegen die von ihm aufgestellte, oben angeführte, rationelle Formel, welche den Körper als einen Hydroxylaminabkömmling auffasst, scheinen mir jedoch manche Bedenken berechtigt zu sein.

Abgesehen davon, dass das gleichzeitige Eingreifen eines Moleküls HNO_2 in zwei Imidgruppen bei den zahlreichen Versuchen in dieser Richtung noch nie beobachtet wurde, entspricht auch eine derartige Formel den Eigenschaften und Reactionen der Substanz sehr wenig. Das indifferente Verhalten derselben gegen Alkalien und Säuren, die langsame Zersetzung schon in der Kälte unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs, die Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure (Reaction der Nitrosogruppe) und endlich die unten beschriebene Reduction der Verbindung durch Zinkstaub zu einer Hydrazinbase scheinen vielmehr genügender Beweis, dass dieselbe als ein einfaches Nitrosoderivat des Diäthylharnstoffs von der Formel



aufzufassen ist.

Es bleibt dies jedenfalls einstweilen der einfachste Ausdruck für Entstehung und alle Eigenschaften der Substanz. Ihre Bildung erfolgt dann nach dem für die Nitrosamine¹⁾ allgemeinen Schema:



Auffallend kann bei dieser Reaction allerdings der Umstand erscheinen, dass selbst bei Einwirkung von überschüssiger, salpetriger Säure immer nur eine Imidgruppe angegriffen wird, es erklärt sich dies jedoch einfach, wenn man mit Rücksicht auf das bis jetzt über jene Reaction vorliegende, experimentelle Material annimmt, dass die Nitrosaminbildung wesentlich abhängig, resp. proportional ist der Basicität der Imidgruppe.

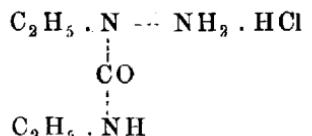
¹⁾ Diese von Witt vorgeschlagene Bezeichnung für diejenigen Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten, scheint mir sehr passend gewählt und wird zur Vereinfachung der Nomenklatur zweckmäßig allgemein angenommen.

Dem einbasischen Diäthylamin entspricht das Diäthylnitrosamin; der ebenfalls nur einbasische Diäthylharnstoff liefert unter denselben Bedingungen nur ein Mononitrosoderivat, während bei solchen Imiden, deren basische Eigenschaften durch den Einfluss von Säureradicalen, ganz aufgehoben sind, die Bildung von Nitrosaminen nach den gewöhnlichen Methoden bisher nicht gelang.

Die Umwandlung des Diäthylnitrosaminharnstoffs in die entsprechende Hydrazinbase wurde nach der bereits mehrfach erwähnten Methode durch Zinkstaub und Essigsäure bewerkstelligt; zu der mit überschüssigem Zinkstaub versetzten, alkoholischen Lösung wird allmälig Eisessig unter gleichzeitiger Abkühlung zugegeben, wobei Erwärmung eintritt, welche indessen zweckmäßig 20—25° nicht übersteigt; die Reduction ist beendet, wenn eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure und Wasser nicht mehr getrübt wird.

Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft, dann mit concentrirter Kalilauge unter Abkühlen versetzt und die Hydrazinverbindung mit Aether mehrmals extrahirt; beim Verdampfen des letzteren blieb ein farbloser Syrup, der alle Eigenschaften einer zweifach substituirten Hydrazinbase zeigte, alkalisch reagirte und Fehling'sche Lösung oder Platinchlorid in kalischer Lösung erst in der Wärme reducire; im krystallirten Zustande wurde die Verbindung bisher nicht erhalten, lieferte indessen mit HCl und Pt Cl₄ gut charakterisierte Salze, welche zur Feststellung ihrer Formel dienten. Das Hydrochlorat scheidet sich theilweise schon beim Zusammenbringen der Base mit rauchender Salzsäure in sternförmig vereinigten Nadeln ab; zur Reindarstellung empfiehlt es sich jedoch mehr, die alkoholische Lösung der Base mit rauchender Salzsäure schwach anzusäuern und durch Aether das Salz auszufällen, welches in feinen, weissen Nadeln sofort auskrystallisiert.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte zu der Formel



| | Gefunden. | Berechnet. |
|---|-----------|------------|
| C | 36.05 | 35.82 |
| H | 8.38 | 8.36 |
| N | 25.21 | 25.08 |

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in concentrirter Salzsäure, beim Erhitzen zersetzt es sich.

Die Platindoppelverbindungen erhält man in derselben Weise durch Zusatz von Aether zu einer mit überschüssigem Platinchlorid

versetzten alkoholischen Lösung des Hydrochlorats in schönen, gelben Nadeln von der Zusammensetzung $(C_5H_{14}N_3OCl)_2 + PtCl_4$.

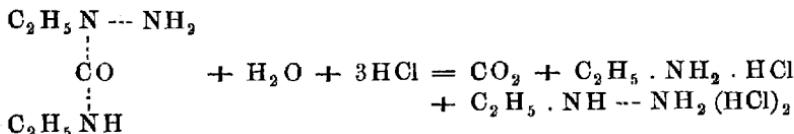
| | Gefunden. | Berechnet. |
|----|-----------|------------|
| Pt | 29.53 | 29.28 |

Die freie Base, der Diäthylhydrazinharnstoff, bildet, wie erwähnt, einen farblosen Syrup, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert, zersetzt sich aber beim stärkeren Erhitzen fast ohne Verkohlung. Alkalien zersetzen ihn in Wärme leicht, analog dem gewöhnlichen Carbamid in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin, welches letztere jedoch theilweise bei der Reaction selbst zerstört zu werden scheint. Entschieden glatter lässt sich dieselbe Spaltung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bewerkstelligen, welche Methode zugleich eine bequeme Trennung der Hydrazinbase von dem gleichzeitig gebildeten Aethylamin gestattet.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Theil Harnstoff mit 3—4 Theilen Salzsäure (von 1.19 spec. Gew.) einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt; die Röhre zeigte beim Oeffnen starken Druck; das entweichende Gas bestand fast aus reiner Kohlensäure; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen, weissen Nadeln des in concentrirter Salzsäure schwer löslichen salzauren Aethylhydrazins; durch Abfiltriren und Auswaschen mit rauchender Salzsäure gelang es leicht, alles Aethylamin, welches im Filtrat nachgewiesen wurde, zu entfernen; das rückständige Salz wurde im Vacuum getrocknet und hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_2H_5 \cdot N_2H_3 \cdot (HCl)_2$.

| | Gefunden. | Berechnet. |
|----|-----------|------------|
| C | 18.24 | 18.05 |
| H | 7.61 | 7.54 |
| Cl | 53.28 | 53.38 |
| N | 21.09 | 21.05. |

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Das Aethylhydrazin hat demnach den Charakter einer zweisäurigen Base; die Bindung des zweiten Moleküls HCl ist jedoch nur eine sehr lockere; schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade entweicht ein Theil derselben und es bleibt ein Salz als Syrup, welches durch weit geringere Krystallisationsfähigkeit, Zerfließlichkeit etc. sehr an die durch gleiche, unerquickliche Eigenschaften ausgezeich-

neten einfachen Salze des Dimethyl- und Diäthylhydrazins erinnert und wahrscheinlich das neutrale Hydrochlorat vorstellt.

Die freie Base wurde bei dem geringen mir zu Gebote stehenden Material bisher noch nicht im reinen Zustande gewonnen; hinsichtlich ihrer Eigenschaften kann ich einstweilen nur erwähnen, dass sie unzersetzt flüchtig ist, sich in Wasser und Alkohol leicht löst, stark ammoniakalisch riecht und in ihren typischen Reactionen vollständige Analogie mit dem Phenylhydrazin zeigt.

Für das weitere Studium der Hydrazinverbindungen beabsichtige ich zunächst, auch solche Imidbasen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, bei welchen zwei Wasserstoffatome durch Radicale vertreten sind, welche nach beendeter Nitrosirung und Reduction wieder durch Wasserstoff ersetzt werden können; es liegt die Möglichkeit vor, auf diesem Wege von dem Acediamin oder ähnlichen Verbindungen ausgehend zu dem freien Hydrazin $\text{NH}_2 \cdots \text{NH}_2$ zu gelangen.

26. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen organischen Säureanhydriden und Säuren.

(Eingegangen am 16. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Untersuchungen über die Aconsäure, Terebinsäure und Piperinsäure haben gezeigt, dass es lactidartige Säureanhydride giebt, welche durch Behandeln mit Wasser nicht in die entsprechenden Säuren verwandelt werden können, dass derartige Anhydride sich unter Wasserabspaltung bilden können, wenn man die entsprechenden Säuren aus ihren Salzen durch stärkere Säuren freimacht, ja dass die Bildung derselben selbst in stark alkalischen Lösungen stattfinden kann. Ein ähnliches Verhalten können auch eigentliche Säureanhydride zeigen. Ich bin seit einiger Zeit mit den sehr gut charakterisierten Salzen einer zweibasischen Säure bekannt geworden, aus denen sich die Säure selbst nicht isoliren lässt, weil sie im Momente des Freiwerdens, ähnlich wie die Kohlensäure, die schweflige Säure, die arsenige Säure etc. sich in Wasser und ihr Anhydrid spaltet.

In einer früheren Mittheilung habe ich erwähnt (s. diese Ber. VIII, S. 19), dass Hr. Prehn, als er das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid mit Natronlauge behandelte, darauf mit Schwefelsäure destillirte und das Destillat mit kohlensaurem Calcium sättigte, ausser methacrylsaurem Calcium ein in Wasser schwer lösliches Calciumsalz erhielt, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Ich verniuthete gleich, dass die Säure, welche