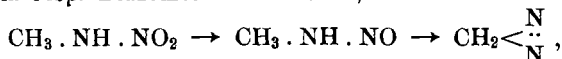


170. Johannes Thiele und Carl Meyer: Reduction des Methyl- und Aethylnitramins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. März.)

Thiele und Lachman sprachen vor einiger Zeit die Vermuthung aus ¹⁾, dass bei der Reduction des Methylnitramins zuerst Nitrosomethylamin resp. Diazomethan sich bilde,



auf dessen Uebersehen das Misslingen und die falsche Deutung der Reductionsversuche von Franchimont ²⁾ zurückzuführen sei.

Behandelt man Methylnitramin ³⁾ in Kalilauge 1 : 1 mit Aluminiumspähnen, so bekommt man in der That eine Lösung, welche beim Ansäuern lebhaft Stickstoff entwickelt, die also wahrscheinlich Diazomethan enthält. Doch geht die Reduction leicht weiter und die Flüssigkeit reducirt Silberlösung sehr stark. Die Bildung des Diazomethans verläuft daher nicht quantitativ. Eine gewogene Menge Methylnitramin, mit Aluminium in geringem Ueberschuss und Kalilauge behandelt, lieferte nach Verbrauch des Metalles beim Ansäuern nur 10.12 pCt. Stickstoff statt 37.84. Die rückständige Flüssigkeit reducirte stark.

Diese Stickstoffentwicklung könnte allerdings auch auf die Bildung von Methylamin und salpetriger Säure zurückgeführt werden, welche Franchimont als Reductionsproducte des Methylnitramins annimmt.

Indessen lassen sich nur sehr geringe Mengen salpetriger Säure nachweisen, nachdem die Flüssigkeit zur Zerstörung von Hydrazin und Methylhydrazin mit etwas Kupfersulfat oxydirt und zur Vertreibung des Methylamins und Zerstörung des Diazomethans wiederholt abgedampft ist.

Eine Isolirung des Diazomethans aus der wässrigen alkalischen Lösung ist wohl nicht möglich, dass indessen thatsächlich dieser Körper vorliegt, lässt sich durch seine methylyrende Wirkung ⁴⁾ nachweisen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 278. ²⁾ Rec. trav. chim. 13, 314.

³⁾ Das zur Darstellung des Nitramins nöthige Dinitrodimethyloxamid lässt sich sehr leicht auch ohne die unbequeme reine Salpetersäure von 100 pCt. erhalten. Man löst 20 g Dimethyloxamid in 50 ccm roher Salpetersäure, wie sie direct aus Salpeter und Schwefelsäure erhalten wird, auf und giebt unter Vermeidung zu starker Erwärmung 100 ccm destillirte Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einem dicken Brei des Dinitrokörpers, der auf Eis gegossen wird. Ausbeute 99—100 pCt. der Theorie.

⁴⁾ v. Pechmann, Diese Berichte 28, 1624.

5 g Methylnitramin wurden mit 75 g β -Naphthol in wässrig-äthylalkoholischer Lösung in gelinder Wärme mit Aluminiumamalgam behandelt.

Nach 12 Stunden wurde unter Zusatz von etwas Säure stark verdünnt, ausgeäthert, der Aetherextract mit Natronlauge von Naphthol befreit und der Aetherrückstand unter Zusatz von etwas Alkali mit Dampf behandelt. Es gehen weisse Krystallblättchen über, welche durch den Geruch, Schmelzpunkt (71°) und sonstige Eigenschaften mit β -Naphthylmethyläther identificirt wurden. Die Entstehung desselben ist nicht anders zu erklären, als durch vorhergehende Bildung von Diazomethan. Die Ausbeute ist natürlich nur gering, da das Diazomethan zum Theil weiter reducirt wird, zum Theil zerfällt, oder auch mit dem Alkohol und dem Wasser reagirt.

Sorgt man in ähnlicher Weise wie bei der Reduction des Nitroharnstoffs¹⁾ dafür, dass das Diazomethan rasch weiter reducirt wird, so kann man das Methylnitramin bis zum Methylhydrazin und Hydrazin reduciren.

20 g Nitramin, in ca. 100 ccm Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure gelöst, werden unter heftigem Rühren (Turbine) in einen Brei von 200 g Zinkstaub mit Wasser eingetragen, eine Kältemischung hält die Temperatur auf 0° oder darunter. Es entweicht viel Gas, wohl hauptsächlich Stickstoff, da es nicht brennt. Das Filtrat vom Zink wird nach Brüning²⁾ auf Methylhydrazinsulfat verarbeitet. Dabei lässt sich Methylamin (brennbares alkalisches Gas) nachweisen.

Beim Eindampfen des Methylhydrazinsulfates krystallisirt erst etwas Hydrazinsulfat (Schmp. 256° , Benzaldehydverbindung, Kupferdoppelsalz), welches auch Franchimont schon in Spuren erhielt, aus dem Filtrat wird der Rest des Hydrazins mit Kupfersulfat gefällt³⁾, das mit Schwefelwasserstoff entkupferte Filtrat liefert, nach Brüning behandelt, weisse Nadeln von starkem Reduktionsvermögen, welche durch Schmelzpunkt (139°) und Analyse als Methylhydrazinsulfat identificirt wurden.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Procente: H_2SO_4 68.06, N 19.44.

Gef. » » 68.32, » 19.59.

Die Ausbeute ist infolge der Zersetzlichkeit des Diazomethans gering.

Auch aus Aethylnitramin lässt sich, und zwar mit etwas besserer Ausbeute, Aethylhydrazin erhalten. Die wie bei dem

¹⁾ Thiele und Heuser, Ann. d. Chem. 288, 311.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 7.

³⁾ Curtius und Schrader, Journ. prakt. Chem.

Methylnitramin erhaltene Reductionsflüssigkeit wird, eventuell nach Zusatz von Natriumacetat, mit etwas Benzaldehyd geschüttelt, der nur eine Trübung hervorbringt. Aether nimmt beim Ausschütteln eine Benzaldehydverbindung auf, aus der durch Behandeln mit Salzsäure und Wasserdampf, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäuregas weisse Nadeln erhalten wurden, die durch Reductionsvermögen, Eigenschaften und Analyse als Dichlorhydrat des Aethylhydrazins erkannt wurden ¹⁾).

Analyse: Ber. für $C_2H_5 \cdot N_2H_3 \cdot 2HCl$.

	1 HCl	2 HCl	N
Ber. Procente	22.44.	54.89.	21.05.
Gef. (Verlust bei 110°)	26.86.		
» (HCl im Rückstand)	28.04.		
» HCl zusammen		54.00.	21.50.

Zur Darstellung des Aethylhydrazins eignet sich diese Bildungsweise nicht ²⁾).

¹⁾ Fischer, Ann. d. Chem. 199, 287.

²⁾ In Heft 4 der Berichte S. 474 sowie in dem Rec. trac. chim. 14, 327 macht van Erp darauf aufmerksam, dass in den Angaben von Lachman u. mir (Ann. d. Chem. 288, 269) sich über die Einwirkung von Kali oder conc. Schwefelsäure auf Methyl- und Dimethylnitramin insofern ein Irrthum befindet, als dabei nicht Salpetersäure sondern salpetrige Säure entsteht. An der betr. Stelle kam es uns einzig darauf an, durch eine einfache mit geringen Substanzmengen ausführbare Reaction Nitramine und C-Nitroverbindungen einerseits (durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure), Alkylnitramine und Acylnitramine andererseits (durch ihr Verhalten gegen Alkalien) zu unterscheiden. Ob die Eisenvitriolreaction, welche wir dabei benutzten, durch Abspaltung von salpetriger Säure oder Salpetersäure veranlasst wurde, ist für die Reaction ganz gleichgiltig, und so unterblieb durch ein Versehen bei dem Methyl- und Dimethylnitramin die Probe, ob nicht etwa salpetrige Säure vorhanden sei, eine Probe, die mit Nitramid und den sauren Acylnitraminen die Abwesenheit derselben bis auf secundär gebildete minimale Spuren ergeben hat.

Th.