

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band V. Jahrgang 1875.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 4. December 1875.

Mathematisch-physikalische Classe.

Herr Baeyer berichtet über die in seinem Laboratorium von Dr. Emil Fischer ausgeführte Untersuchung:

Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

Die Synthese organischer Verbindungen durch Verkettung von Stickstoffatomen ist im Vergleich zu den zahlreichen Methoden der Kohlenstoffverkettung trotz des hohen Interesses, welches ein Studium in dieser Richtung für die Kenntniss der complicirteren, stickstoffhaltigen Substanzen des Pflanzen- und Thierkörpers bietet, bisher wenig ausgebildet.

Von synthetisch erhaltenen Verbindungen, in welchen mit Sicherheit die Bindung mehrerer Stickstoffatome unter einander constatirt ist, waren bekannt nur die Azo- und Hydrazokörper, die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe und die Nitrosoderivate der secundären Amine.

Alle diese Substanzen zeichnen sich entweder durch geringe Reactionsfähigkeit oder durch grosse Unbeständigkeit aus, und nur in einzelnen Fällen gelang es, gerade die Stickstoffgruppe ohne Zerfall des Moleküls in Reaction zu ziehen und weiter zu verändern.

Von besonderem Interesse für die Theorie der Stickstoffverbindungen war desshalb die Kenntniss der den organischen Aminen entsprechenden Basen, welche zwei Stickstoffatome untereinander verbunden enthalten und als Derivate der noch unbekannten Verbindung $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ betrachtet werden können.

Durch Reduction der Diazokörper ist es mir nun vor einiger Zeit gelungen, zunächst in der aromatischen Reihe zu dieser Klasse von Basen zu gelangen, deren Repräsentant, die aus Diazobenzol erhaltene und als „Phenylhydrazin“¹⁾ bezeichnete Verbindung die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ hat.

Das Studium dieser Basen, deren Beständigkeit und Reactionsfähigkeit theilweise überraschend ist, führte zu Versuchen, die analogen Verbindungen der Fettreihe, deren Existenzfähigkeit kaum zu bezweifeln war, zu gewinnen.

Die in der aromatischen Gruppe zum Ziel führende Methode blieb hier allerdings ausgeschlossen, da die Diazoverbindungen der Fettreihe entweder überhaupt nicht existiren oder doch wenigstens ihrer Unbeständigkeit halber bisher nicht erhalten werden konnten; dagegen war die Möglichkeit vorhanden, von den oben erwähnten Nitrosoabkömmlingen der Amine durch geeignete Reduction zu den zweifach substituirten Hydrazinen zu gelangen.

Bekannt von diesen Nitrosoverbindungen sind in der Fettgruppe das Nitrosobiaethylin²⁾, die Nitrosodiglycolamidsäure³⁾ und das Nitrosopiperidin⁴⁾; in der aromatischen

1) Berichte d. deutschen chem. Gesell. in Berlin VIII 589. 100.

2) Geuther u. Kreutzhage, Liebigs Annalen 128. 151.

3) W. Heintz, *ibid.* 139. 300.

4) Th. Werthheim, *ibid.* 127. 75.

Reihe wurden analoge Körper beim Dibenzylamin ⁵⁾, Aethyl-anilin ⁶⁾ und Diphenylamin ⁷⁾ erhalten.

Reductionsversuche liegen nur bei den vier letztgenannten vor, durch welche nach den übereinstimmenden Angaben der Autoren in allen Fällen unter Eliminirung der NO-Gruppe die Rückbildung der secundären Aminbase constatirt wurde. Von der Ansicht ausgehend, durch Aenderung der Bedingungen, namentlich durch Anwendung neuer Reductionsmittel, die Sprengung der Stickstoffkette verhindern und den angedeuteten Verlauf der Reaction herbeiführen zu können, habe ich obige Versuche zunächst bei den Nitrosoderivaten des Dimethylamins und Diaethylamins wieder aufgenommen und bin dabei zu dem Resultate gelangt, dass im Gegensatz zu den früheren Angaben hier die beabsichtigte Reduction in der That theilweise wenigstens unter allen Umständen gelingt und zur Bildung einer Hydrazinverbindung führt.

In grösserem Massstabe wurde die Operation zunächst mit dem leichter zugänglichen Dimethylamin ausgeführt; die Darstellung der Nitrosoverbindung bietet bei einer kleinen Modification der von Geuther und Kreutzhage für das Diaethylamin angegebenen Methode keine Schwierigkeiten. Reines, nach Baeyer aus Nitrosodimethylanilin dargestelltes, salzsaures Dimethylamin wurde mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali in sehr concentrirter, schwach angesäuerter, wässriger Lösung gelinde erwärmt; bei 60—70° tritt die Reaction ein und wird bei dieser Temperatur ohne Gasentwicklung zu Ende geführt; die Hauptmenge der gebildeten Nitrosoverbindung sammelt sich als gelbes Oel auf der wässrigen Schicht und kann abgehoben werden; den in Lösung befindlichen Rest gewinnt man durch Destillation

5) W. Rhode, *Liebigs Annalen.* 151. 366.

6) P. Griess, *Berichte d. deutschen chem. Gesell. in Berlin* VII. 218.

7) Witt, *ibid.* VIII. 855.

mit Wasserdämpfen und Abscheiden des Oeles aus dem Destillat durch Zusatz von festem, salpetrigsaurem Kali. Zur Darstellung der Hydrazinverbindung ist diese Isolirung unnöthig. Durch Trocknen mit Chlorcalcium und Rectification erhält man das Nitrosodimethylamin $(CH_3)_2N-NO$ als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlich stechendem Geruch. Die weitere Angabe der Eigenschaften muss einer späteren, ausführlichen Mittheilung vorbehalten werden.

Die Reduction der Verbindung zur Hydrazinbase gelingt bei Anwendung verschiedener reducirender Agentien, am leichtesten und vollständigsten durch Essigsäure und Zinkstaub in wässriger Lösung unter gelindem Erwärmen am Rückflusskühler, bis der intensive Geruch des Nitrosokörpers verschwunden ist.

Eine Probe der abfiltrirten und mit Kali versetzten Flüssigkeit reducirte beim Erwärmen Fehling'sche Lösung in bedeutender Menge, wodurch das Vorhandensein der gesuchten Hydrazinverbindung angezeigt war; zur Isolirung derselben wurde die alkalische Lösung destillirt und die übergelassenen Dämpfe in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die ersten Fractionen enthielten geringe Mengen Ammoniak und Dimethylamin; die späteren waren frei davon; beim Verdampfen der sauren Lösung blieb ein Salz als schwach gelb gefärbter Syrup zurück, das nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol in der Kälte zu einer langfaserigen Krystallmasse vom eigenthümlichen Geruch und Form des Acetamids erstarrte.

Zur Analyse war dasselbe wegen seiner Leichtlöslichkeit und geringem Krystallisationsvermögen ebenso wenig geeignet, wie die durch ähnliche Eigenschaften ausgezeichneten, meisten übrigen Salze der Base. Die Formel der letzteren konnte jedoch durch Analyse des ziemlich beständigen Platindoppelsalzes festgestellt werden; von constanter Zusammensetzung erhält man dieses nur durch Fällen der mit über-

schüssigen Pt Cl₄ versetzten, wässerigen Lösung des Hydrochlorats mit Alkohol als hellgelben, krystallinischen Niederschlag.

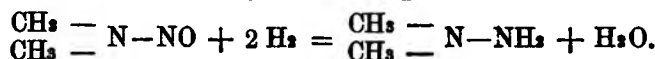
Die Analyse der im vacuum getrockneten Substanz ergab die der Formel [(CH₃)₂-N-NH₂ · HCl]₂ + Pt Cl₄ entsprechenden Werthe.

	Gefunden:	Berechnet:
Pt	36,83	37,09
N	10,71	10,52
C	10,27	9,01
H	3,17	3,38
Cl	40,4	40,00

Die Kohlenstoffbestimmung fiel ungenau aus, wahrscheinlich in Folge des hohen Chlorgehalts und der raschen Zersetzung der Substanz bei der Verbrennung; eine 2. Analyse konnte aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden.

Das Platindoppelsalz ist durch sein Verhalten in alkalischer Lösung, wo in der Wärme unter Gasentwicklung Reduction des Pt Cl₄ eintritt, noch als Hydrazinverbindung characterisirt; in Wasser ist es leicht löslich, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether; beim Erwärmen schmilzt es schon unter 100° unter theilweiser Zersetzung zu einer röthlichen Masse.

Ueber die Constitution der freien Base, welche nach Bildungsweise und Analyse als Dimethylhydrazin bezeichnet werden muss, kann kein Zweifel herrschen. Ihre Bildung aus dem Nitrosodimethylamin erfolgt nach dem Schema:



Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, soweit dasselbe bis jetzt constatirt werden konnte, sprechen für diese Anschauung; die freie Base bildet ein leicht flüchtiges Liquidum von intensiv ammoniakalischem Geruch,

leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; das Hydrochlorat ist unzersetzt flüchtig; gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie die charakteristische Reaction der aromatischen Hydrazine und unterscheidet sich von diesen hauptsächlich nur durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien und oxidirende Agentien. In der Aethylreihe wurden dieselben Erscheinungen beobachtet; Reduction der Nitrosoverbindung, Isolirung des gebildeten Diaethylhydrazins durch Destillation mit Wasserdämpfen, und Zersetzung des salzsäuren Salzes durch festes Aetzkali gelingt leicht; die Base bildet eine farblose Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften und Reactionen, wie die Methylverbindung. In der aromatischen Reihe scheint diese Reduction der NO- zur NH₂-gruppe weniger glatt zu verlaufen; nach vorläufigen Versuchen beim Nitrosoaethylanilin wenigstens erhält man durch die verschiedensten Reductionsmittel, durch Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Magnesium etc. immer nur eine Base, welche gegen alkalische Kupferlösung indifferent ist und den äussern Eigenschaften nach regenerirtes Aethylanilin zu sein scheint; es würde damit die bezügliche Angabe von Griess bestätigt werden; zur definitiven Entscheidung dieser Frage ist jedoch eine weitere Untersuchung des Productes nothwendig und bereits in Angriff genommen, zumal die aus Phenylhydrazin durch Einwirkung von Jodaethyl entstehenden, höher aethylirten Verbindungen ebenfalls nicht mehr reducirend auf Fehling'sche Lösung wirken und von den Aethylanilinen schwer zu unterscheiden sind.

Durch obige Synthese der fetten Hydrazine, welche im Allgemeinen den Character einer einfachen und glatten Reaction trägt, ist einerseits der Nachweis geliefert, dass die an Stickstoff gelagerte NO-Gruppe derselben Reduction, wie die an Kohlenstoff gebundene, fähig ist, womit ein bisher als typisch aufgestellter Unterschied beider Körperklassen

wegfällt; andererseits ist dadurch die Aussicht eröffnet, durch fortgesetzte Einführung von Alkoholradicalen in die Hydrazinbasen, Behandeln der entstehenden Imide mit salpetriger Säure, weitere Reduction u. s. f. den Aufbau längerer Stickstoffketten zu erreichen.

Von besonderem Interesse endlich sind diese Reactionen, worauf ich hier noch kurz hindeuten möchte, für das Studium und Verständniss derjenigen chemischen Vorgänge, welche im pflanzlichen Organismus den Aufbau der complicirtesten Stickstoffverbindungen aus den einfachen in Atmosphäre und Bodenflüssigkeit gebotenen Stoffen zur Folge haben.

Die wichtige Rolle, welche die salpetrige Säure bei diesen Processen spielt, ist nach zahlreichen Beobachtungen der Physiologen unzweifelhaft geworden. Das Vorhandensein freier secundärer Amine ist nicht allein für manche Pflanzen und Pflanzentheile direct nachgewiesen, es lässt auch das Auftreten dieser Basen bei der Zersetzung vieler stickstoffhaltigen Producte des Thier- und Pflanzenkörpers durch Fäulniss, trockne Destillation u. s. w. darauf schliessen, dass sie einen wesentlich integrirenden Theil derselben bilden. Das Zusammentreffen dieser Amine mit salpetriger Säure gibt Gelegenheit zur Bildung von Nitrosoverbindungen, die ihrerseits unter Bedingungen, welche von den im Organismus gegebenen nicht so sehr verschieden sind, zu stickstoffreicheren Basen führen; die grosse Reactionsfähigkeit der letzteren, die zahlreichen Umwandlungen, welche sie, soweit ihre Kenntniss bis jetzt reicht, unter dem Einfluss der verschiedensten Agentien erleiden, würde sie endlich besonders geeignet machen, im Organismus die Uebergangsstufe zu höheren Stickstoffverbindungen zu bilden.

So wenig auch diese Anschauung bei der lückenhaften Kenntniss dieses Theiles der Pflanzenphysiologie durch experimentelle Anhaltspunkte gestützt ist, so wird derselben doch einstweilen eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden können.
