

Sitzungsberichte

der

mathematisch - physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.



Band VI. Jahrgang 1876.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1876.

In Commission bei G. Franz.

Herr Baeyer berichtet über die in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit:

„Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe von Emil Fischer.“

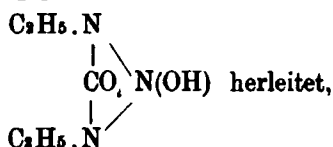
Nachdem es gelungen, vor den secundären Aminbasen ausgehend die zweifach substituirten, fetten Hydrazinbasen darzustellen, war Aussicht vorhanden, auf ähnliche Weise die nur ein Alkoholradical enthaltenden Hydrazine der Fettreihe zu gewinnen, deren Kenntniss durch die nahen Beziehungen zu den bisher vergebens angestrebten Diazokörpern ein erhöhtes Interesse erhielt.

Durch Benutzung derselben Reaction, welche durch Reduction der NO- zur NH₂-gruppe die Synthese des Dimethyl- und Diaethylhydrazins ermöglichte, ist es mir nun neuerdings in der That gelungen, zunächst ein Glied dieser Körperklasse, das Monoethylhydrazin C₂H₅.NH-NH₂ zu erhalten.

Als Ausgangspunkt für die Gewinnung desselben diente der Diaethylharnstoff, 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.

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diaethyl-

harnstoff sind die älteren Angaben von Würtz, welcher bei dieser Reaction die Bildung von Stickstoff, Kohlensäure und Aethylamin constatirte, neuerdings von v. Zotta ¹⁾ wesentlich ergänzt und modificirt worden; unter Einhaltung günstigerer Bedingungen konnte letzterer die Spaltung des Harnstoffs vermeiden und erhielt bei der Einwirkung von KNO_3 auf eine kalt gehaltene Lösung von salpetersaurem Salz ein gelbes Oel, für welches er, allerdings ohne Analyse der explosiven Substanz, aus den bei der Destillation entstehenden Zersetzungsproducten die Formel



Bei Wiederholung der Versuche von 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 habe ich verschiedene Methoden in Anwendung gebracht; durch Eintragen von KNO_3 in eine neutrale oder stark saure Lösung von salpetersaurem oder salzsaurem Diaethylharnstoff, 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 Product, welches deshalb auch zur Analyse verwandt wurde; nach Abdampfen des Aethers, der durch salpetrige Säure tief grün gefärbt war, bei sehr gelinder Wärme, wurde das rückständige, gelbe Oel

1) Liebigs Ann. 179. 101.

mehrmals mit Wasser gewaschen, wieder in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether 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 auch bei weit grösserer Abkühlung nicht, die ganze Masse zum Erstarren zu bringen.

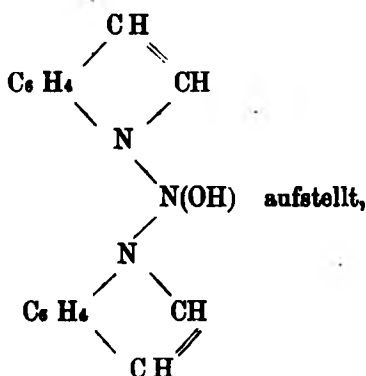
Die Analyse der so dargestellten und gereinigten Substanz, welche im Schiffchen und weiten, offenen Verbrennungsrohr ausgeführt wurde, wobei trotz aller Vorsicht plötzliche Verpuffung kaum zu vermeiden ist, gab nur annähernd stimmende Zahlen, welche indessen für die Formel $C_5 H_{11} N_3 O_2$ als hinreichend entscheidend betrachtet werden können.

Gefunden	Berechnet.
C 40,23	41,38
H 7,47	7,55

Es wird dadurch die Ansicht Zotta's über die empirische Zusammensetzung der Substanz bestätigt; gegen die von ihm aufgestellte, oben angeführte, rationelle Formel, welche den Körper gewissermassen als Abkömmling des Hydroxylamins darstellt, scheinen mir jedoch manche Bedenken berechtigt zu sein.

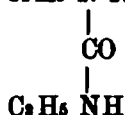
Abgesehen davon, dass eine derartige Formel dem gegen Alkalien und Säuren indifferenten Körper wenig entspricht, liegt für das gleichzeitige Eingreifen eines Moleküls HNO_2 in zwei Imidgruppen unter Bildung eines substituirten Hydroxylamins trotz der zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuche kein Analogie-Fall vor, es sei denn, dass man das neuerdings von Nencki ¹⁾ beschriebene Nitrosoindol hierzu zähle, für welches er die aber ebenfalls noch sehr problematische Formel

2) Ber. d. d. chem. Ges. in Berlin VIII 1518.



ein Körper, der übrigens durch seine basischen Eigenschaften, und seine Reduction zu einer Hydrazoverbindung als wesentlich von obiger Substanz verschieden charakterisirt ist. Die langsame Zersetzung desselben schon in der Kälte unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs, die Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure (Reaction der NO-gruppe.) und endlich die unten beschriebene Reduction der Verbindung zu einer Hydrazinbase scheinen mir vielmehr genügender Beweis zu sein, dass dieselbe als einfaches Nitrosoderivat des Diäthylharnstoffs von der Formel

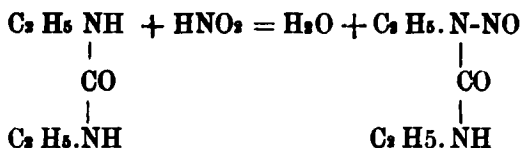
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ N-NO}$ aufzufassen ist.



Es bleibt diess jedenfalls einstweilen der einfachste und vollkommenste Ausdruck für Entstehung und sämtliche Reactionen der Substanz.

Ihre Bildung erfolgt dann nach dem für die Nitrosamine ²⁾ allgemeinen Schema

2) Dieser von Witt (Ber. d. d. chem. Ges. VIII 877) vorgeschlagene Name für diejenigen Nitrosoverbindungen, welche die Nitrosogruppe an



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 diess 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.

Dem einbasischen Diaethylamin entspricht das Diaethylnitrosamin. Der ebenfalls nur einbasische Diaethylharnstoff liefert unter denselben Bedingungen ein Mononitrosoderivat, während bei solchen Imiden, deren basische Eigenschaften durch den Einfluss von Säureradicalen aufgehoben sind, die Darstellung von Nitrosaminen nach den gewöhnlichen Methoden wenigstens bisher nicht gelang.

Die Umwandlung des Diaethylnitrosaminharnstoffs in die entsprechende Hydrazinbase wurde nach der bereits mehrfach erwähnten Methode durch Zinkstaub und Essigsäure bewerkstelligt; zu der mit überschüssigem Zinkstaub ver-

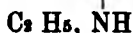
Stickstoff gebunden enthalten, wird zur Vereinfachung der Nomenclatur zweckmässig allgemein eingeführt.

Die Beziehungen zwischen den Aminen, ihren salpetrigsauren Salzen, dem Nitrosaminen, Diazokörpern und Hydrazinen lassen sich dann in folgenden, einfachen, allgemeinen Ausdrücken zusammenfassen.

- 1) $\text{NH}_2 \quad \text{NH}_2\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{-NO-H}_2\text{O} = \text{N}_2$
 (Amin) (salpetrigs. Salz) (Nitrosamin) (Stickstoff.)
- 2) $\text{NH}_2\text{-NO}$ durch Umlagerung $= \text{NH} = \text{N.OH}$
 (Nitrosamin) (Diazoverbindung)
- 3) $\text{NH}_2\text{-NO} + 2\text{H}_2 = \text{NH}_2 - \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH} = \text{N.OH} + 2\text{H}_2 = \text{NH}_2 - \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (Diazoverbind.) (Hydrazin)

setzten alkoholischen Lösung setzt man allmählig Eisessig unter gleichzeitiger guter Abkühlung des Gefässes zu, so dass die in Folge der Reaction eintretende Temperaturerhöhung $20-25^{\circ}$ nicht übersteigt, die Reduction ist beendet, sobald 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 übersättigt und die Hydrazinverbindung mit Aether extrahirt; beim Verdampfen des letzteren blieb ein farbloser Syrup, der alle Eigenschaften der zweifach substituirtten Hydrazinbasen zeigte, alkalisch reagirte und Fehling'sche Lösung oder Platinchlorid in kalischer Lösung erst in der Wärme reducirte; im krystallisirten Zustande wurde die Verbindung bisher nicht erhalten, lieferte indessen mit Salzsäure und Platinchlorid gut charakterisirte 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 anzusäuern und das Salz durch Aether auszufüllen, welches so in Form von feinen, weissen Nadeln erhalten wird.

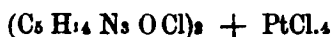
Die Analyse der im vacuum getrockneten Substanz führte zu der erwarteten Formel



	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 Platindoppelverbindung erhält man in derselben Weise durch Zusatz von Aether zu einer mit überschüssigem PtCl_4 versetzten Lösung des Hydrochlorats in schönen, gelben Nadeln von der Formel



Gefunden

Berechnet

Pt 29,53

29,28.

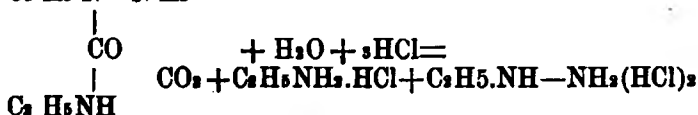
Die freie Base, der Diaethylhydrazinharnstoff, bildet, wie erwähnt, einen farblosen Syrup, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert, zersetzt sich aber beim stärkeren Erhitzen fast ohne Verkohlung. Alkalien zerlegen ihn in der Wärme leicht analog dem 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 dem 3—4fachen Volumen Salzsäure (v. 1,19 sp. G.) einige Stunden im zugeschmolzenem Rohre auf dem Wasserbade erhitzt; die Röhre zeigte beim Oeffnen starken Druck; das entweichende Gas bestand aus Kohlensäure; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen, weissen Nadeln des in Salzsäure schwer löslichen, salzsauren Aethylhydrazins; durch Abfiltriren und Auswaschen mit rauchender HCl gelang es leicht, alles Aethylamin zu entfernen; das rückständige Salz wurde im vacuum getrocknet und hat dann die Zusammensetzung $\text{C}_5 \text{H}_{15} \text{N}_2 \text{H}_3 (\text{HCl})_2$.

Gefunden	Berechnet.
C 18,24	18,05
H 7,61	7,52
Cl 53,28	53,38
N 21,09	21,05

Es bildet sich nach der Gleichung



Das Aethylhydrazin trägt demnach den Charakter einer zweisäurigen Base; die Bindung des zweiten Moleküls HCl ist jedoch eine ziemlich lockere; schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade entweicht ein Theil derselben und es bleibt ein Salz als Syrup zurück, welches durch geringe Krystallisationsfähigkeit, Zerfliesslichkeit u. s. w. sehr an die durch gleiche unerquicklichen Eigenschaften ausgezeichneten Hydrochlorate des Dimethyl- und Diaethylhydrazins erinnert und wahrscheinlich als das neutrale Salz anzusprechen ist.

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

Für das weitere Stadium der Hydrazinverbindungen tritt augenblicklich natürlich die Frage in den Vordergrund, ob es in ähnlicher Weise gelingen wird, zu dem einfachsten Repräsentanten dieser Körperklasse, dem freien Hydrazin, NH_2-NH_2 zu gelangen. Es liegt die Möglichkeit vor, dieses Ziel zu erreichen, wenn die Hydrazinbildung auch

noch bei solchen Imiden eintritt, bei welchen 2 H-atome durch Radicale festgelegt sind, die nach Einführung einer Nitrosogruppe und Reduction derselben wieder eliminirt resp. durch Wasserstoff vertreten werden können.

Es sind zu diesem Zwecke bereits die betreffenden Versuche mit Acediamin und ähnlichen Imiden, welche jene Bedingungen erfüllen, in Angriff genommen, über deren Resultat späterhin berichtet werden soll.
