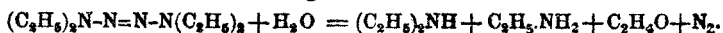


Die Spaltung des Tetraäthyltetrazons durch Säuren ist nach diesen Resultaten ein leicht verständlicher Vorgang. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung :



Auffallend ist bei dieser Reaction besonders die Leichtigkeit, mit welcher eine Aethylgruppe vom Stickstoff abgespalten und oxydirt wird, um so den zur Bildung der Aminbasen nöthigen Wasserstoff zu liefern.

Ueber die Aethylderivate des Phenylhydrazins *); von Emil Fischer und Wilhelm Ehrhard.

Das Phenylhydrazin liefert bei der Behandlung mit Bromäthyl, wie bereits in der ersten Abhandlung **) mitgetheilt wurde, neben dem Diäthylphenylazoniumbromid, $C_6H_5 \cdot N_2H_2(C_2H_5)_2Br$, ein complicirtes Gemisch von flüchtigen Basen, deren Trennung damals nicht gelungen war.

Nach den bisherigen Resultaten unserer gemeinschaftlichen Untersuchung enthält dieses Rohproduct außer unverändertem Phenylhydrazin und einer Reihe von höher äthylirten Basen zwei Monoäthylderivate, das unsymmetrische Aethylphenylhydrazin $C_6H_5 \rangle N-NH_2$ und das symmetrische Isomere $C_6H_5 \cdot NH-NH \cdot C_2H_5$, welches wir auf Grund seiner Beziehungen zum Hydrazobenzol als Hydrazophenyläthyl bezeichnen.

Die erste der beiden Basen ist bereits bekannt ***); sie wird weit leichter und reiner durch Reduction des Aethylphenylnitrosamins erhalten, so daß ihre Bildung bei der vorigen Reaction keine praktische Bedeutung hat. Um so interes-

*) Vorläufige Mittheilung: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 613.

) Diese Annalen **190, 102.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1641.

santer war für uns die Kenntniss der zweiten Verbindung, welche das erste sicher definirbare Glied einer neuen Körperklasse, der gemischten, halb aromatisch, halb fetten Hydrazoverbindungen ist.

Zur Isolirung derselben benutzten wir eine Trennungsmethode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der verschiedenen substituirtten Hydrazine gegen Oxydationsmittel, speciell gegen Quecksilberoxyd beruht. Die primäre Base wird durch dieses Agens unter Stickstoffentwicklung vollständig zerstört, die tertiäre bleibt unverändert und die unsymmetrische secundäre liefert ein nichtflüchtiges Tetrazon, während das Hydrazophenyläthyl glatt in die entsprechende Azoverbindung $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_2H_5$ umgewandelt wird, welche in Folge ihrer Flüchtigkeit und ihrer Indifferenz gegen Säuren leicht von den übrigen Producten geschieden werden kann.

Bei der Reduction liefert das Azophenyläthyl unter gewissen Bedingungen wieder die ursprüngliche Hydrobase in reinem Zustande; seine Kenntniss bietet ferner noch ein besonderes Interesse, weil dasselbe der einfachste Repräsentant der von V. Meyer und G. Ambühl *) entdeckten sogenannten gemischten Azokörper ist und sich deshalb zur genaueren Charakteristik dieser Substanzen eignet.

Für die Darstellung der Azoverbindung aus dem Phenylhydrazin verfährt man zweckmäfsig in folgender Weise.

50 Th. Phenylhydrazin und 63 Th. Bromäthyl werden am Rücklaufskühler $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde gelinde erwärmt, bis die Masse fest geworden. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls mit wenig concentrirter Natronlauge zersetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Aus der alkalischen Lösung gewinnt man durch neuen Zusatz von concentrirtem

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 751.

Aetznatron das Diäthylphenylazoniumbromid in der bekannten Weise als weisse krystallinische Masse. Die ätherische Lösung wird verdampft und aus dem Rückstande das unveränderte Phenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure abgeschieden. Das Filtrat enthält die ganze Menge der äthylirten Basen, welche nach Zusatz von Alkalien wiederum mit Aether extrahirt und in dieser Lösung direct mit einem Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxyd behandelt werden. Da der grösste Theil des Phenylhydrazins vorher entfernt ist, so verläuft die Oxydation in der Kälte ruhig und fast ohne Gasentwicklung. Dieselbe ist beendet, sobald eine Probe der Lösung Quecksilberoxyd nicht mehr verändert. Die filtrirte dunkelbraune ätherische Flüssigkeit wird jetzt zur Entfernung aller basischen Producte mehreremale mit verdünnter, etwa 6 procentiger Salzsäure ausgeschüttelt, abgehoben und verdampft. Der dunkelgefärbte ölige Rückstand scheidet beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche von der Mutterlauge durch Abfiltriren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol getrennt werden. Der feste Körper, welcher durch ein- bis zweimaliges Unkrystallisiren aus heissem Alkohol in rein weissen Prismen erhalten wird, hat die Formel $C_{16}H_{20}N_4$ und zeigt das allgemeine Verhalten der Tetrazone.

0,2079 Grm. gaben 0,546 CO_2 und 0,1462 H_2O .

0,2215 " " 40,5 CC. Stickstoff bei 10^3 und 717 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	71,64	71,63
H	7,46	7,81
N	20,90	20,60.

Die Verbindung, welche als *Diäthyläthylphenyltetrazone* ($\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} N-N=N-N \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$) aufzufassen ist, schmilzt bei 108° unter Gasentwicklung und krystallisirt in monoklinen Prismen, welche von Herrn Dr. P. Friedländer gemessen wurden. Derselbe theilt uns darüber Folgendes mit :

„Die untersuchten Krystalle stellten dicke compacte Prismen dar, welche dem monosymmetrischen System angehören. Beobachtet wurden an denselben nur das Prisma (110) und die Basis (001), so daß eine vollständige Bestimmung des Axenverhältnisses nicht ausgeführt werden konnte.

$$a : b : c = 1,7422 : 1 : x.$$

$$\beta = 81^{\circ}18'.$$

$$(110)(\bar{1}\bar{1}0) = 123^{\circ}11'.$$

$$(110)(001) = 85^{\circ}38'.$$

Eine optische Untersuchung war wegen der beim Schleifen der Krystalle eintretenden Trübung nicht ausführbar. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.“

Die von dem Tetrazon abfiltrirte alkoholische Mutterlauge enthält neben verschiedenen nicht flüchtigen complicirteren Producten das indifferente

Azophenyläthyl, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_2H_5$. — Zur Isolirung desselben benutzt man seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Um jedoch hierbei ein reines Product zu gewinnen, ist es nöthig, die in der Mutterlauge zurückgebliebene geringe Menge von Tetrazon zuvor durch Säuren zu zerstören.

Man versetzt zu dem Zweck die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, verdünnt sodann mit dem mehrfachen Volumen Wasser und extrahirt das abgeschiedene Oel mit Aether. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelgefärbter Rückstand, welcher sofort der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wird. Im Anfang der Operation geht der Azokörper ganz rein als hellgelbes Oel über; die späteren Parteen bilden ein Gemenge desselben mit verschiedenen basischen Producten, welche von der Zersetzung der complicirteren, nichtflüchtigen Producte herzurühren scheinen und durch nochmalige Behandlung des Destillats mit verdünnten Säuren entfernt werden müssen. Zur Analyse wurde der Azokörper nochmals in gleicher Weise destillirt und mit kohlen saurem Kali getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $C_8H_{10}N_2$.

0,1331 Grm. gaben 0,349 CO_2 und 0,0913 H_2O .

0,1159 „ „ 21,5 CC. Stickstoff bei 12° und 716 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	71,64	71,51
H	7,46	7,32
N	20,9	20,7.

Die Verbindung bildet, frisch bereitet, ein hellgelbes Oel von reinem stechenden Geruche, welches etwas leichter als Wasser ist und selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Der Siedepunkt liefs sich nicht genau bestimmen, weil bei der Destillation stets eine geringe Zersetzung stattfindet; der grösste Theil des zur Analyse verwandten Präparats ging unter gewöhnlichem Drucke zwischen 175 und 185° über; als Rückstand blieb eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Oels. Das Destillat hatte ziemlich genau dieselbe Zusammensetzung wie das ursprüngliche Product.

0,144 Grm. gaben 26,5 CC. Stickstoff bei 11° und 710 MM. Druck.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2$	Gefunden
N	20,9	20,5.

Beim Aufbewahren an der Luft erleidet der Azokörper eine langsame Zersetzung und nimmt schliesslich eine dunkelrothe Farbe an. Die Analysen solcher Präparate ergaben eine allmähige Abnahme des Stickstoffgehalts.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Von sehr verdünnten Mineralsäuren wird sie kaum mehr als von Wasser gelöst, concentrirte Säuren nehmen sie dagegen leicht auf; beim Kochen solcher Lösungen findet Zersetzung und starke Gasentwicklung statt. Durch verdünnte Alkalien wird sie nicht verändert; mit Phenol und Schwefelsäure behandelt liefert sie keine Liebermann'schen Farbstoffe. Brom wirkt auf die in Chloroform gelöste Substanz sehr heftig ein und verwan-

delt dieselbe unter Entwicklung von Stickstoff und Bromwasserstoffsäure in ein indifferentes schweres Oel. Von Quecksilberoxyd wird dieselbe in alkoholischer Lösung selbst beim Kochen nicht angegriffen; um so unbeständiger ist sie gegen reducirende Agentien, wodurch sie je nach den Bedingungen in die entsprechende basische Hydroverbindung oder deren Zersetzungsproducte verwandelt wird.

Hydrazophenyläthyl, $C_6H_5.NH-NH.C_2H_5$. — Die Darstellung dieser leicht veränderlichen Substanz erfordert besondere Vorsicht und gelingt mit Sicherheit nur bei Anwendung von Natriumamalgam. Man löst zu dem Zweck den frisch bereiteten Azokörper in der doppelten Gewichtsmenge von 80 procentigem Alkohol und schüttelt die Mischung so lange mit überschüssigem 1 procentigen Amalgam, bis die anfänglich auftretende Rosafärbung verschwunden ist. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird sofort mit Wasser stark verdünnt und mit Aether extrahirt. Beim Abdampfen bleibt die Hydrazobase als wenig gefärbtes Oel zurück. Dieselbe ist stets durch eine wechselnde Menge anderer basischer Producte verunreinigt, von welchen sie am besten als oxalsaures Salz getrennt wird. Dasselbe fällt auf Zusatz einer concentrirten alkoholischen Lösung von Oxalsäure zu einer ätherischen Lösung der Base als weiße krystallinische Masse aus und wird durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol in feinen Nadeln erhalten.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung führte zu der Formel des sauren Oxalats $C_8H_{13}N_2, C_2H_2O_4$.

0,1517 Grm. gaben 0,2954 CO_2 und 0,0854 H_2O .

0,1580 " " 15 CC. Stickstoff bei 10° und 709 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	53,1	53,1
H	6,19	6,25
N	12,89	12,18.

Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, meist sternförmig gruppirten weissen Blättchen.

Durch Zersetzung desselben mit concentrirten Alkalien erhält man die freie Base als fast farbloses Oel, dessen Geruch stark an die methyilirten Aniline erinnert. Dieselbe destillirt ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Wasser. Von Fehling'scher Lösung und Quecksilberoxyd wird sie bereits in der Kälte angegriffen und glatt in den Azokörper umgewandelt. Dieselbe Veränderung erleidet sie bei der Behandlung mit salpetriger Säure und langsam sogar durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs bei gewöhnlicher Temperatur. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht und wird bei Ausschluss von oxydirenden Agentien selbst beim Kochen nicht verändert. Von Chlorkalk wird sie in wässriger Lösung sofort zersetzt, ohne dabei die bekannte Farbenreaction des Anilins zu zeigen. Mit Jodmethyl verbindet sie sich sehr leicht zu dem Jodhydrat einer neuen Base, welche aus Mangel an Material nicht weiter untersucht wurde. Durch nascenten Wasserstoff wird das Hydrazophenyläthyl ähnlich den aromatischen Hydrazoverbindungen unter Sprengung der Stickstoffkette in Anilin und Aethylamin gespalten nach dem Schema:



Diese Zersetzung erfolgt jedoch nur in saurer Lösung und geht auch hier sehr langsam von Statten. Erhitzt man eine Lösung der Base in 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade und fügt allmähig so viel Zinkstaub zu, dass eine stetige Wasserstoffentwicklung stattfindet, so verschwindet allmähig die reducirende Wirkung der Flüssigkeit. Beim Uebersättigen mit Kali scheidet dieselbe schliesslich eine Base ab, welche alle Eigenschaften des reinen Anilins zeigt und liefert bei der Destillation eine in Wasser leicht lösliche Fett-

base, welche durch die Hofmann'sche Isonitrilreaction und die Löslichkeit des Platindoppelsalzes als Aethylamin erkannt wurde.

Oxydation des Phenylhydrazins durch Quecksilberoxyd.

Bei der Zersetzung des Phenylhydrazins *) durch Fehling'sche Lösung hat der Eine von uns früher die Bildung von Stickstoff, Benzol und Anilin beobachtet. Für die Untersuchung der äthylirten aromatischen Hydrazine schien es uns wünschenswerth, auch das Verhalten der Base gegen Quecksilberoxyd genauer kennen zu lernen. Die zu diesem Zweck angestellten Versuche haben zu dem sonderbaren Resultate geführt, dafs hier aufser den oben erwähnten Zersetzungsproducten stets eine beträchtliche Menge von Quecksilberdiphenyl gebildet wird. Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit einem Ueberschufs von gelbem Quecksilberoxyd, so findet sofort eine starke Entwicklung von Stickstoff statt, dessen Menge bei mehreren Versuchen zwischen 14 und 18 pC. der angewandten Base schwankte. Der Rest von Stickstoff bleibt in der ätherischen Lösung in der Form von Anilin.

Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Quecksilberdiphenyls zeigt. Die Menge desselben ist sehr beträchtlich. Aus 10 Grm. Base wurden bei einem quantitativen Versuche 4 Grm. reine Substanz erhalten. Die Bildung dieses Products ist leicht verständlich und bestätigt die noch ungenügend nachgewiesene Entstehung von Quecksilberäthyl aus Aethylhydrazin in wünschenswerther Weise. Leider ist es uns nicht gelungen, in ähnlicher Weise Silber und Kupfer in das Benzol einzuführen.

*) Diese Annalen **100**, 101.
