

Über die Hydrolyse des Stickstoffdoppelatoms¹⁾.

Von THEODOR CURTIUS.

(Eingeg. 9./12. 1910)

Hochgeehrte Versammlung!

Von dem Donnern der Wasserstürze und dem Brausen der elektrischen Flammen, welche den Stickstoff der Luft dem Sauerstoff vermählen sollen, möchte ich Sie in das stille Laboratorium des Gelehrten auf einige Augenblicke zurückführen.

Der Weg zu den heutigen großartigen, so erfolgreichen Bestrebungen: dem ursprünglich starren Wesen des Stickstoffmoleküls freundlichere Seiten abzugewinnen, dasselbe zu neuen nützlichen Taten anzuspornen, läßt sich bis zu Peter Griess durch ein halbes Jahrhundert zurückverfolgen. Dessen erste Abhandlung: „Über eine neue Klasse organischer Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten“, Untersuchungen, welche in dem berühmten Kolbe'schen Laboratorium zu Marburg ausgeführt wurden, erschien gerade vor 50 Jahren, 1860, in den Annalen der Chemie und Pharmazie.

Zwar dachte man noch nicht daran, das fertige spröde Molekül des Luftstickstoffs zu erschüttern und in Verbindungen hineinzuzwängen. Aber Griess gelang es zum ersten Male, das Stickstoffatom der salpetrigen Säure dem des Ammoniaks trotz allen Widerstrebens anzufügen und beide festzuhalten. So entstanden die aromatischen Diazoverbindungen, und die Natur des nunmehr beweglichen, doppelt gebundenen Stickstoffmoleküls offenbarte sich in verschiedenster und interessantester Art.

Anderthalb Jahrzehnte weiter — und Emil Fischer lockerte 1875 das am Benzolkern befestigte Stickstoffdoppelatom durch Einlagerung von Wasserstoff, ohne es zu zerreißen: so entstand das Phenylhydrazin.

Aus den Griess'schen Diazokörpern trat das Stickstoffmolekül leicht wieder elementar aus und ließ an seine Stelle Atome und Komplexe verschiedener Art treten, — aus dem Phenylhydrazin ließ sich jedoch das hydrierte Stickstoffdoppelatom nicht hydrolytisch abspalten.

Um letzteres zu erreichen, mußte abermals ein Jahrzehnt vergehen, und ein weiter Umweg führte nur zum Ziele. Mit der Entdeckung der Diazofettsäureester, 1883, gelang es, das doppelt gebundene Stickstoffmolekül mit dem einfachen Methankohlenstoffatom verbunden, zu beobachten. Dasselbe ließ sich elementar entfernen, wie das aus dem Diazobenzol von Griess, aber viel glatter und leichter, und fast alles Erreichbare von Radikalen und Atomen an seine Stelle treten lassend. Ein Teil der ungeheuren Reaktionsfähigkeit des Diazoessigesters ist auf dieser Erscheinung begründet.

Das doppelt gebundene Stickstoffmolekül der Diazoessigsäure wurde reduziert. Die erwartete

Hydrazinverbindung der Essigsäure zerfiel spontan durch Hydrolyse: — so trat das einfach gebundene Stickstoffdoppelatom als Hydrazin zuerst in die Erscheinung.

Noch in den 60er Jahren, 1862 und 1866, hatte Griess dem Stickstoffmolekül des Diazobenzols ein drittes Stickstoffatom hinzugefügt: im Diazamidobenzol in offener Kette an einen zweiten Benzolkern gebunden, sowie im Diazobenzolimid elementar an das Stickstoffdoppelatom des Diazobenzols angeschlossen. Dasselbe Diazobenzolimid entstand später aus dem Phenylhydrazin mit salpetriger Säure. Das Klümpehen der drei eng aneinander geschlossenen Stickstoffatome am Benzolkern zeigte große Beständigkeit: es ließ sich durch Hydrolyse nicht abspalten, ohne selbst zu zerfallen. Diese Abspaltung gelang wieder erst auf Umwegen und ist an die Entdeckung des freien Hydrazins geknüpft. Der dreifache Stickstoffkomplex mußte erst an ein Säureradikal gebunden werden; dann löste er sich durch einfache Hydrolyse, mit den Eigenschaften einer kräftigen Säure begabt, als selbständige Verbindung los: so wurde die Stickstoffwasserstoffsäure geboren.

Die Entdeckung dieser Fundamentalsubstanzen: der organischen Diazoverbindungen und des Phenylhydrazins, wie der anorganischen des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure, haben, wie bekannt, in unendlicher Mannigfaltigkeit die Chemie des Stickstoffs zur Entwicklung gebracht. Die Lösung zahlreicher theoretischer Probleme ist durch dieselben zur Vollendung geführt oder wenigstens eingeleitet worden. Die Interessen der experimentellen Chemie sind für alle Zeiten mit diesen Körpern auf das innigste verbunden.

Aber die weltbewegenden Probleme und Erfolge der chemischen Technik sind nur von einem Teile derselben bis in die Tiefen berührt worden. Den Entdeckungen, welche sich an die der aromatischen Diazoverbindungen durch Griess knüpften, welche das Reich der herrlichen Azofarben hervorzauberten, verdankt nicht allein die Farbenindustrie einen Teil ihrer schönsten Erfolge, auch das entzückte Auge des Laien hängt an diesen wundervollen Gebilden und hat ihre Auffindung und Verwertung mit größtem Interesse von Anfang an beobachtet.

Die Entdeckung des Phenylhydrazins brachte ebenfalls für die große Welt bald eine Überraschung, als aus ihm Ludwig Knorr das Antipyrin darstellte, und als durch die Erfolge mit dieser medizinisch so wertvollen Substanz der chemischen Technik der Weg und Ansporn zur künstlichen Darstellung zahlreicher neuer Heilmittel gegeben wurde, Stoffe, nach denen sich die leidende Menschheit in unserem nervenmordenden mechanischen Zeitalter in immer steigendem Maße sehnt.

Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure dagegen haben für die Technik bisher keine besonderen Erfolge gebracht, trotzdem in neuerer Zeit einfache und relativ billige Methoden zur Herstellung dieser Stoffe und ihrer Derivate gefunden worden sind.

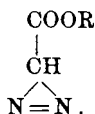
Es ist auffallend, daß ein anorganischer Körper wie Hydrazin, mit seinen besonderen charakteristischen Eigenschaften nicht auch in der Technik zur Durchführung wertvoller Probleme bisher hat ausgenutzt werden können.

¹⁾ Vortrag, gehalten am 19./5. 1910 in der I. allgemeinen Sitzung der 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München.

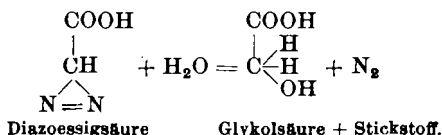
Die Verwertung der im Stickstoffwasserstoff und seinen Salzen aufgespeicherten Energie scheint der gefährlichen Eigenschaften dieser Substanzen halber noch nicht aus den Kinderschuhen herausgekommen zu sein. Trotzdem bleibt das Stickstoffammonium N_4H_4 auf Grund seiner einzigartigen Eigenschaften: Beständigkeit als anorganischer Körper, geringe Brisanz, unerreichter Effekt bei der Zersetzung in farblose, nicht giftige Gase und ungefährliche Handhabung der ideale Schießstoff.

Die Entdeckung des Diamids und Azoimids oder der Stickstoffwasserstoffsäure beruhte also im letzten Grunde darauf, daß die organischen Verbindungen, welchen die nötigen Stickstoffkomplexe einverleibt worden waren, in ihrer Konstitution so angeordnet wurden, daß durch einfache Hydrolyse die bis dahin unbekannten Stickstoffverbindungen sich individuell absonderten. Gestatten Sie mir, verehrte Anwesende, hierauf ein wenig einzugehen.

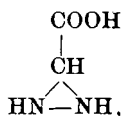
Die hydrolytische Auffindung eines Hydrazinsalzes erfolgte zwar zuerst durch spontane Hydrolyse der schwach reduzierten Diazoessigsäure (Hydrazoessigsäure). Bei diesen Versuchen aber wurde die Zusammensetzung des Körpers noch nicht ermittelt. Ein weiterer Umweg führte erst vom Diazoessigester zur Isolierung der Hydrazin- oder Diammoniumsalze und zu einer brauchbaren Methode zu ihrer Gewinnung. Der Diazoessigester oder Diazomethancarbonsäureester besitzt die Konstitution



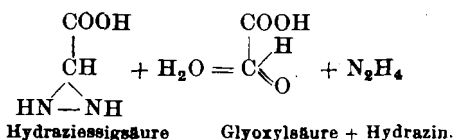
Bei der Hydrolyse spaltet er quantitativ seinen Stickstoff elementar ab und geht in Glykolsäure über:



Bei der Reduktion entsteht aus ihm Hydrazoessigsäure,

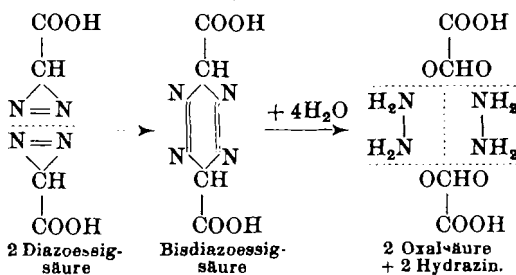


welche durch Hydrolyse spontan in Hydrazin und Glyoxylsäure zerfällt:



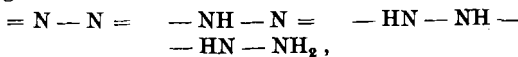
Ehe diese letztere, bequeme Darstellung der Hydrazinsalze ausgearbeitet war, war gefunden worden, daß Diazoessigester durch Einwirkung von starken Alkalien sich polymerisiert. Das entstehende Kalisalz, anfangs für trimer gehalten, ist das sogenannte bisdiazooessigsäure Kali. Dieses

Salz zerfiel bei der Hydrolyse glatt in 2 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Hydrazin:



Was war also natürlicher, als daß der bimolekularen Diazoessigsäure diese Formel einer Bisdiazooessigsäure zukam! Hier 2, dort 1 Azogruppe — $\text{N} = \text{N}$ —. Zugleich war damit eine echte Azofettsäure entdeckt, welche Azogruppen beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthielt, während die Diazoessigsäure nur gewissermaßen eine innere Azoverbindung repräsentiert, indem die Azogruppe in ihr an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet ist. Beide Körper waren gelb gefärbt; und die Freude über die Gewinnung von farbllosem, prächtig krystallisierendem Hydrazinsulfat durch Eindampfen der gelben Körper mit Schwefelsäure, wobei alles andere verschwand, indem die gebildete Oxalsäure sich fast ganz als Kohlensäure und Ameisensäure verlor, war so groß, und das Arbeiten mit der lang gesuchten Stickstoffwasserstoffverbindung natürlich so verlockend und interessant, daß bis in neuere Zeit der Gedanke zwar hier und da auftauchte²⁾, aber nicht experimentell zum Durchbruch kam, daß es doch höchst befremdend sei, daß Diazoessigsäure mit einer Azogruppe in Stickstoff und Glykolsäure, Bisdiazooessigsäure mit zwei Azogruppen in Hydrazin und Oxalsäure hydrolytisch gespalten wurde!

Durch einfache Erwägung kommt man aber leicht zu dem zwingenden Schluß, daß Hydrazin nur dann hydrolytisch aus einem Stickstoffdoppelatom hervorgehen kann, wenn die beiden Stickstoffatome unter sich einfach gebunden sind. Dabei ist es gleichgültig, ob und wie weit dieselben schon hydriert sind oder nicht. So müssen alle nachstehenden Figurationen hydrolytisch Hydrazin geben:



ganz gleich, ob sie mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen verbunden sind, in offener wie in geschlossener Kette. Zahlreiche Forscher haben seit der Entdeckung des Hydrazins diese Tatsache durch unzählige Versuche bei Hydraziden, Dihydraziden, Hydrazonen, falls nur die Bedingungen zur Hydrolyse überhaupt erfüllbar waren, immer wieder bestätigt.

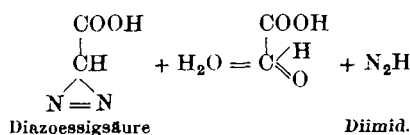
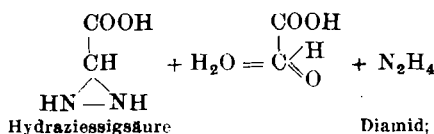
Nicht so einfach und selbstverständlich liegen die Verhältnisse bei der Hydrolyse des doppelt gebundenen Stickstoffkomplexes, der Azogruppe — $\text{N} = \text{N}$ —. Diese Gruppe sehen wir meist vollständig als elementares Stickstoffmolekül bei der Hydrolyse sich ausscheiden, während wir eigent-

²⁾ Z. B. Michael, J. prakt. Chemie [2] 60, 310ff. (1899).

lich erwarten müßten, dieselbe als Diimid oder „Hydrazon“ $\text{NH}=\text{NH}$ wiederzufinden. Denn die Hydrazigruppe $-\text{NH}-\text{NH}-$ wird bei jeder Hydrolyse glatt als Diamid oder Hydrazin $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ eliminiert: Hydrazieessigester, der die Hydrazigruppe an einem C-Atom enthält, zerfällt ja, wie wir sahen, in Hydrazin und Glyoxylsäure, und jedes bisher untersuchte Säuredihydrazid



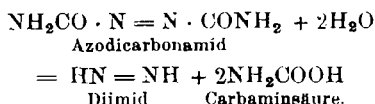
das dieselbe Hydrazigruppe enthält, wird zu Hydrazin und 2 Mol. Säure hydrolysiert. Warum sollte Azoessigester nicht in Glyoxylsäure und Diimid zerfallen können?



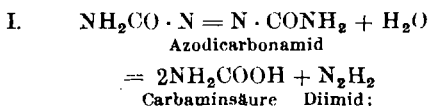
So haben sich denn die Forscher nach der Entdeckung des Hydrazins alsbald daran gemacht, auch den Stickstoffwasserstoff N_2H_2 , das Diimid, darzustellen. Da Diazoessigester aber mit seiner Azogruppe an einem C-Atom bei der Hydrolyse den postulierten Zerfall in Diimid und Glyoxylsäure niemals auch nur andeutungsweise zeigte, sondern immer nur den in Stickstoff und Glykolsäure, sollte die in geeigneter Weise zwischen zwei Kohlenstoffkernen gespannte Azogruppe die Lösung dieser Aufgabe, zum Diimid zu gelangen, ermöglichen.

Warum sollte a priori das Diimid N_2H_2 nicht existenzfähig sein? Wir dürften in ihm einen Stickstoffwasserstoff von den explosiblen Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds oder des Acetylens erwarten, eine schwache zweibasische Säure, jedenfalls schwächer sauer als der einbasische Stickstoffwasserstoff N_3H .

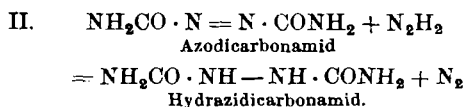
Thiele³⁾ glaubte schon 1892 mit Recht, in dem Azodicarbonamid die Substanz zu haben, an welcher die hydrolytische Abspaltung der zwischen den beiden Carbonylen befindlichen Azogruppe zur Bildung von Diimid führen konnte:



Es zeigte sich aber, daß die Hydrolyse hier unter Teilnahme zweier Moleküle des Azokörpers verläuft: das aus einem Molekül zunächst eliminierte Diimid zerfällt spontan in Stickstoff und Wasserstoff, welcher letzterer ein zweites Molekül der Azoverbindung zu Hydrazidicarbonamid reduziert:

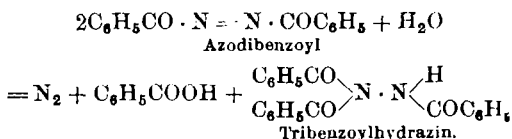


³⁾ Liebigs Ann. **270**, 7; **271**, 127 (1892).

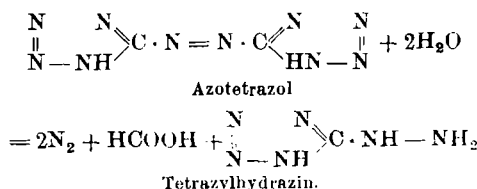


Im Gegensatz zur Hydrolyse des Diazoessigesters wird also hier nur die Hälfte des Azostickstoffs als solcher eliminiert.

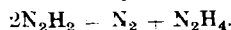
In analogem Sinne verhält sich die von Stollé⁴⁾ zwischen zwei Säureradikalen beobachtete Azogruppe: Bei der Hydrolyse des Azodibenzoyls z. B. nehmen wieder zwei Moleküle an der Reaktion teil. Wieder wird nur ein Teil der Azogruppe als Stickstoff eliminiert und dementsprechend, wenn auch in besonderer Weise, aus einem Molekül Azodibenzoyl ein Hydrazinderivat, hier Tribenzoylhydrazin, gebildet:



So wirkt auch die Azogruppe des Azotetrazols bei der Hydrolyse Wasserstoff in einen Teil des Körpers hinein und reduziert diesen zu Tetrazylhydrazin⁵⁾:



Es muß also unter Umständen wie oben bei der Hydrolyse des Azodicarbonamids die intermediäre Bildung von Diimid aus der Azogruppe tatsächlich möglich sein. Würden wir das Diimid wenigstens vorübergehend stationär machen, es eine Zeitlang als Individuum beobachten können, so würden wir es sehr wahrscheinlich in Stickstoff und Hydrazin zerfallen sehen⁶⁾:



Nach der Entdeckung des Hydrazins hat man aber auch alsbald danach gestrebt, längere Stickstoffwasserstoffketten, homologe Stickstoffwasserstoffe des Diamids aufzufinden. Hatte doch schon Griess Diazoamidobenzol, das Diphenylderivat des ungesättigten Stickstoffwasserstoffs $\text{HN}=\text{N}\cdot\text{NH}_2$, eines Propylens (nach Analogie des Propylens bei den Olefinen so benannt)

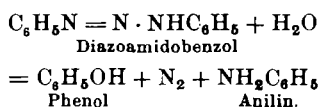
⁴⁾ J. prakt. Chem. [2] **70**, 273 (1904).

⁵⁾ Liebigs Ann. **303**, 62 (1898).

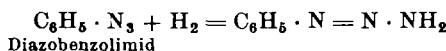
⁶⁾ Raschig, diese Z. **23**, 972 (1910), zeigte in der Nachmittagssitzung am Tage nach diesem Vortrage das überraschende Experiment, daß, wenn bei einer Reaktion, bei welcher die Abspaltung von Diimid zu erwarten ist, die Bedingungen so gewählt sind (Hydrolyse des Benzolsulfinhydrazids $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2$), daß bei dem Zerfall des Diimids der Wasserstoff zu Reduktionszwecken keine Verwendung findet, statt Diimid nach der Gleichung: $\text{N}_2\text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2$ ein Gas erhalten wird, das in der Tat genau zur Hälfte aus Wasserstoff, zur Hälfte aus Stickstoff besteht.

⁷⁾ Liebigs Ann. **121**, 262 (1862).

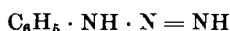
oder Triazens kennen gelehrt. Bei der Hydrolyse mit starken Säuren zeigte es den charakteristischen Zerfall der Prozylenkette in Stickstoff und Ammoniak, hier natürlich in Stickstoff und Anilin neben dem andererseits sich bildenden Phenol⁷⁾:



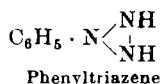
Auch das nur noch einseitig substituierte Triazen hat Dimroth darstellen können, indem es ihm gelang, den Ring der Stickstoffwasserstoffsäure im Diazobenzolimid durch Reduktion zum Phenyltriazen oder Diazobenzolamid aufzurollen:



oder:



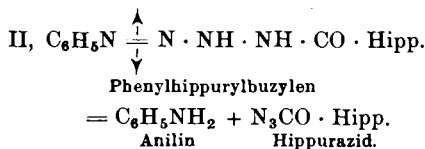
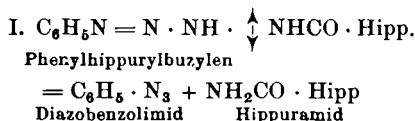
oder:



Aber auch hier zerfällt die Prozylenkette bei mildesten Eingriffen in Anilin und Stickstoff⁸⁾.

Versucht man aber, die schöne Raschigsche Hydrazinsynthese aus Ammoniak und Amidchlorid zum Aufbau der homologen Stickstoffwasserstoffe zu verwenden, indem man Hydrazin und Ammoniak oder zwei Moleküle Hydrazin zusammen zur drei- oder viergliedrigen Stickstoffwasserstoffkette zusammenzusetzen versucht, so gehen unter dem Einfluß des zur Reaktion erforderlichen Hypochlorits stets drei Stickstoffatome zum Molekül der Stickstoffwasserstoffsäure zusammen. Es entsteht immer wieder dieses, wie es scheint, einzig beständige ringförmige wasserstoffarme Gebilde der dreigliedrigen Stickstoffkette.

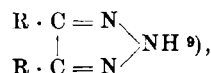
Dies ist z. B. auch da der Fall, wo es gelungen ist, die viergliedrige Stickstoffwasserstoffkette des Buzylens $\text{HN}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ ^{9a)} zwischen einem Säureradikal und einem Alkyl stabil zu erhalten. Das Hippurylphenylbuzylen zerfällt unter Wasserstoffwanderung in Hippuramid und Diazobenzolimid, oder in Hippurazid und Anilin:



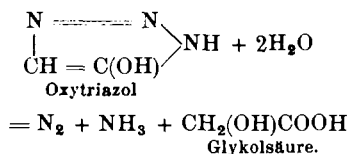
Die aus Diimid und Diamid zusammengesetzt gedachte Kette zerfällt also in Stickstoffwasserstoff und Ammoniak! Man kann nichts machen: — „Immer wieder ringelt sich“, wie Wilhelm Königs

sagen würde, „bei all diesen Reaktionen das fröhliche Schwänzchen des Azoidimids.“

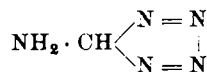
Noch in vielen anderen, meist weniger stabilen Körpern hat man ja längere vier-, fünf- und mehrgliedrige, zum Teil ungesättigte Stickstoffwasserstoffketten zwischen Kohlenwasserstoffresten erkennen können: so in den Tetrazonen $\text{R}\cdot\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}\cdot\text{R}$, im Bisdiazobenzolimid $\text{R}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{R}$ u. a. m. Niemals ist es bisher gelungen, eine längere Stickstoffkette im freien Zustande beständig zu erhalten. Auch in ringförmigen Gebilden sind diese Versuche mißlungen. Entweder scheitert die Hydrolyse an der Festigkeit des ganzen Komplexes, z. B. in einem Triazol der Konstitution



das a priori glatt zum Prozan oder Triazan $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ führen könnte; oder es gelingt die Hydrolyse, wie beim Triazolol oder Oxytriazol, dabei zerfällt dann aber das erwartete Triazen wieder glatt in Stickstoff und Ammoniak, indem sich daneben Glykolsäure bildet¹⁰⁾:



Auch aus stickstoffreichen, sehr labilen Ringen, wie solche im C-Amidotetrazol z. B.¹¹⁾



und seinen noch stickstoffreicheren Diazo-, Azido-, und Azoabkömmlingen vorliegen, lassen sich keine längeren Stickstoffketten durch Hydrolyse abspalten: Die Azogruppen treten elementar auf oder wenigstens zum Teil intermediäre Diimidbildung durch Reduktion eines Teiles der Substanz anzeigend.

Kehren wir nun noch einmal zum einzelnen Stickstoffdoppelatom zurück, wie es uns einfach gebunden als Azigruppe $\text{N}=\text{N}$, oder als Hydrazinrest $\text{HN}=\text{N}$ und $\text{HN}=\text{NH}$, oder doppelt gebunden als Azogruppe $\text{N}=\text{N}$ an einem oder zwischen zwei Kohlenwasserstoffresten entgegentritt. In vielen derartigen Fällen ist ein Herausnehmen der Stickstoffgruppe durch Hydrolyse nicht möglich. Da sehen wir dann, daß statt dessen Umlagerungen unter Wasserstoffwanderungen durch den Einfluß hydrolysierender Reagenzien vor sich gehen: Hydrazobenzol verwandelt sich in Benzidin, indem hier sogar die Stickstoffkette zerrissen wird. Azophenyläthyl gibt mit Schwefelsäure keinen Stickstoff ab, sondern lagert sich, wie Emil Fischer zeigte, in ein Hydrazon um¹²⁾:

⁸⁾ Berl. Berichte 40, 2381 (1907).

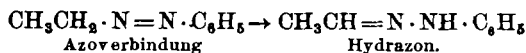
^{9a)} Diese Stickstoffwasserstoffkette hat Emil Fischer schon 1879 (Liebigs Ann. 199, 306) im sog. Diazobenzoläthylazid erkannt.

⁹⁾ Mitteilung von Prof. Stollé.

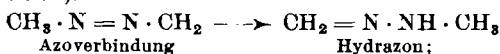
¹⁰⁾ Berl. Berichte 39, 4142 (1906).

¹¹⁾ Liebigs Ann. 287, 234 u. 245 (1895).

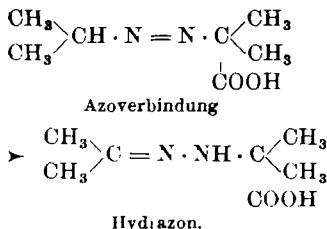
¹²⁾ Berl. Berichte 29, 793 (1896).



Thieler's Azomethan zeigt eine analoge Reaktion¹³⁾:



desgleichen die Azoisobuttersäure¹⁴⁾:



Niemals tritt Stickstoff aus, sondern unter Wasserstoffwanderung Umlagerung zu Hydrazonen ein. Aber das Stickstoffmolekül, das ursprünglich als Azogruppe gänzlich gefesselt war, erlangt durch diese Umlagerungen so viel Beweglichkeit, daß es sich nunmehr hydrolytisch an der doppelt gebundenen Stelle einseitig vom Kohlenstoff lösen und als Hydrazinrest —NH.NH₂ weiter existieren kann:

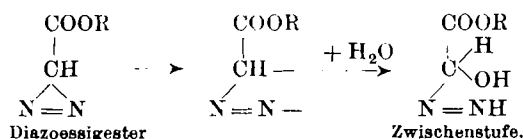


Begeben wir uns von diesen komplizierteren Vorgängen noch einmal zu der Hydrolyse der an ein einziges Kohlenstoffatom gebundenen Azogruppe zurück. Dieser Fall liegt im Diazomethan und seinen Carbonsäurederivaten, speziell im Diazoessigester vor. Wir sahen schon, daß dieser Ester seinen Stickstoff bei der Hydrolyse unter Bildung von Glykolsäure quantitativ elementar abspaltet.

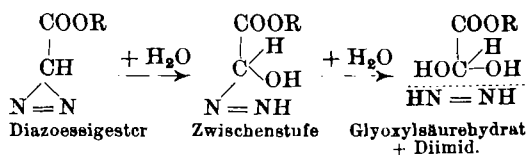
Wie haben wir uns diesen hydrolytischen Vorgang zu denken?

Wenn im Diazoessigester der Stickstoff beweglich wird, so reißt er sich, wie alle Reaktionen dieses Körpers lehren, zunächst stets einseitig vom Methankohlenstoffatom los, sei es nun, daß das Stickstoffmolekül dann weiter als solches austritt, wie bei der Einwirkung von Wasser, Säuren, Halogenen usw., sei es, daß es mit dem einwirkenden Körper sich zu einem neuen Gesamtkomplex verbindet, wie z. B. bei der Addition an Fumarsäureester zu Pyrazolintricarbonsäureester, oder bei der Polymerisierung durch starke Alkalien.

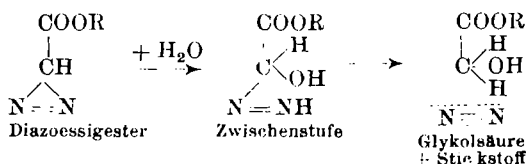
Bei der Aufnahme von einem Molekül Wasser wird also zunächst an das freierwerdende Stickstoffatom der sich einseitig vom Kohlenstoff lösenden Azogruppe ein Wasserstoffatom, an den Kohlenstoff das Hydroxyl treten:



Dieser Vorgang sollte sich nun eigentlich an dem anderen Stickstoffatom durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Wasser wiederholen:

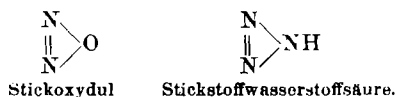


Dadurch entstünde Diimid und das Hydrat der Glyoxylsäure. In der Tat aber entsteht nur Stickstoff und Glykolsäure. Hält man also auch hier an der Annahme einer intermediären Bildung von Diimid fest, wie wir dieselbe in so manchen der vorhin betrachteten Fälle machen mußten, so bliebe nur der Schluß übrig, daß die beiden Wasserstoffatome des hypothetischen Körpers, da wir sie nicht elementar¹⁵⁾ erscheinen sehen, auch hier in irgendeiner Weise reduzierend wirken. Die beiden abfallenden Wasserstoffatome reduzieren in diesem Falle aber nicht ein zweites Molekül Diazoester zu Hydrazierester, so wie sie z. B. bei der Hydrolyse des Azodicarbonamids ein zweites Molekül des Azokörpers in Hydrazidcarbonamid überführen¹⁶⁾, sondern, indem sie mit einem Sauerstoffatom des Glyoxylsäurehydrates als Wassermolekül sofort wieder austreten, die Glyoxylsäure zu Glykolsäure. Obwohl dieser Gedankengang durchaus folgerichtig ist und der Wirklichkeit sogar sehr wahrscheinlich entspricht, wird das Gesamtbild der Reaktion dadurch unnötig kompliziert. Man verzichtet daher zweckmäßig auf die Annahme, daß ein zweites Molekül Wasser bei der Hydrolyse der Azogruppe aufgenommen wird, hier beim Diazoessigester, wie in all den Fällen, in denen die Azogruppe quantitativ elementar austritt. Damit fällt auch natürlich die Annahme der intermediären Bildung von Diimid fort. Die zweite Phase der Reaktion gestaltet sich dann einfach so, daß das an die einseitig befreite Azogruppe getretene Wasserstoffatom, während der Stickstoff als solcher entweicht, an den Kohlenstoff geworfen wird und die Bildung der Glykolsäure vollendet:



Es handelt sich bei dieser Betrachtungsweise also gewissermaßen um eine einseitige Hydrolyse.

Kennen wir auch Körper, in denen die Azogruppe, die im Diazomethan an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, an ein anderes Element gekettet erscheint? In der Tat gibt es zwei Substanzen einfachster Art, auf welche diese Vorstellung zutrifft: Das Stickoxydul und dessen Imid, die Stickstoffwasserstoffsäure:



Übertragen wir die Betrachtung der hydrolytischen Vorgänge beim Diazomethan bezugweise dessen

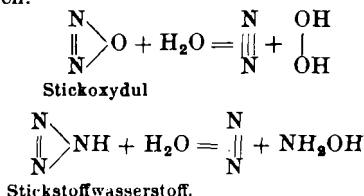
¹³⁾ Berl. Berichte **42**, 2576 (1909).

¹⁴⁾ Liebigs Ann. **290**, 8 (1896).

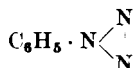
¹⁵⁾ Siehe Anm. 6).

¹⁶⁾ Siehe Anm. 2).

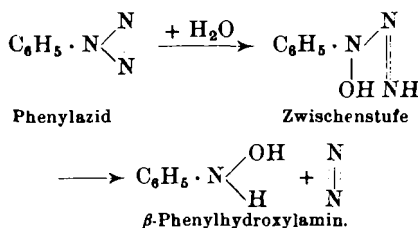
Carbonsäureester, dem Diazoessigester, auf diese Verbindungen, so sollte Stickoxydul hydrolytisch Stickstoff und Wasserstoffperoxyd (oder Sauerstoff und Wasser) liefern können, Stickstoffwasserstoffsäure aber in Stickstoff und Hydroxylamin zerfallen:



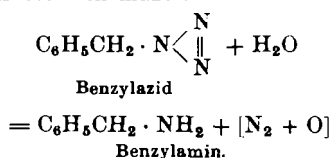
Beim Stickoxydul sind diese Verhältnisse noch nicht genügend untersucht. Stickstoffwasserstoff aber liefert beim Kochen mit reiner Salzsäure neben Stickstoff keine Spur von Hydroxylamin (oder auch Hydrazin), sondern nur Ammoniak¹⁷⁾. Letzteres ist um so auffallender, als Griess¹⁸⁾ 1886 den Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure, das Diazobenzolimid oder Phenylazid



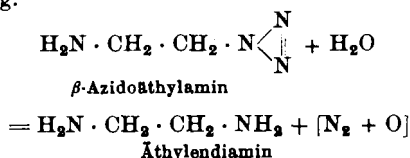
durch Kochen mit Schwefelsäure in β -Amidophenol und Stickstoff übergeführt hat. Dies wird aber verständlich, wenn wir annehmen, daß aus Phenylazid bei der Hydrolyse in der oben postulierten Weise unter Stickstoffabspaltung zunächst β -Phenylhydroxylamin entsteht:



Letzteres lagert sich dann in der bekannten Weise in p-Amidophenol um. Wie Phenylazid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3$, welches den Azidrest (N_3)' an den Benzolkern gebunden enthält, wird auch Benzylazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ und ebenso alle Azide, in welchen die (N_3)'-Gruppe an fette Kohlenwasserstoffreste gekettet ist, durch Kochen mit Säuren hydrolytisch unter Stickstoffentwicklung angegriffen. Dabei entsteht aber z. B. aus Benzylazid nicht das säurebeständige¹⁹⁾ Benzylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{OH})$, wiewan nach Analogie der Hydrolyse von Phenylazid erwarten sollte, sondern Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ²⁰⁾, so daß das entweichende Gas neben Stickstoff auch Sauerstoff enthalten oder aus Stickoxydul statt Stickstoff bestehen müßte:

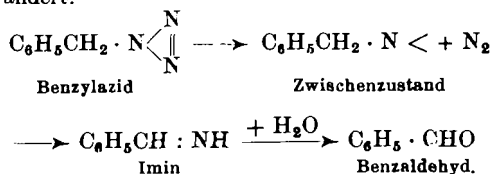


Ebenso zerfällt β -Azidoäthylamin, wie ich neuerdings gefunden habe, hydrolytisch nach der Gleichung:

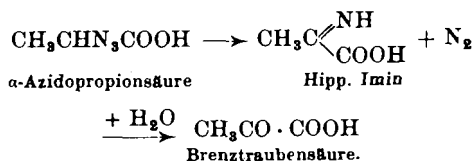


unter reichlicher Bildung von Äthylendiamin. Daneben aber konnte bisher immer nur die Entwicklung von Stickstoff, nicht auch von Sauerstoff oder Stickoxydul nachgewiesen werden.

Außerdem verläuft aber der Zerfall der Alkylazide auch noch in anderer Richtung unter Stickstoffentwicklung, und zwar ohne daß zunächst die Mitwirkung eines Moleküls Wasser erforderlich ist: die Azogruppe reißt sich von dem am Kohlenstoffrest befindlichen Stickstoffatom los, und der bleibende Komplex wird dadurch existenzfähig, daß Wasserstoff vom Kohlenstoff an den Stickstoff wandert:

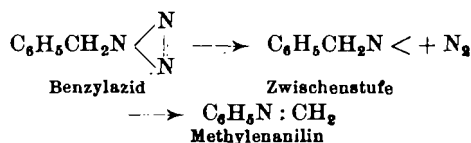


Es entsteht ein Imin, das spontan durch Hydrolyse unter Ammoniakabspaltung in den Aldehyd übergeht. So liefert Benzylazid²¹⁾, wie man sieht, nach diesem letzteren Vorgang Benzaldehyd, neben Stickstoff und Ammoniak. So entsteht aus α -Azidopropionsäure beim Kochen mit Säuren neben Stickstoff und Ammoniak Brenztraubensäure:



Wie man sieht, ist bei dieser letzteren Reaktion die Abspaltung von Stickstoff wiederum von einer Umlagerung, hier des Wasserstoffes, begleitet.

Es kann aber, wie das Experiment lehrte, noch eine tiefergreifende Umlagerung stattfinden, indem aus Benzylazid statt des Imins $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{NH}$ Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH}_3$ gebildet wird. Und eine ganz analoge tiefergreifende Umlagerung tritt ja auch stets zutage, wenn Stickstoff aus dem Stickstoffwasserstoffrest der Säureazide austritt. Bei diesem Prozeß, der sich, wie bekannt, so überraschend leicht und glatt vollzieht, kann der durch Abspaltung der Azogruppe entstehende Komplex nur dadurch lebensfähig bleiben, daß eine vollständige Umwälzung zum Carbanil oder dessen Derivaten (Urethane, Harnstoffe) in ihm stattfindet:



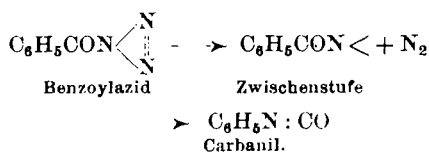
¹⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] 58, 264 (1898).

¹⁸⁾ Berl. Berichte 19, 314 (1886).

¹⁹⁾ Liebigs Ann. 257, 213 (1890).

²⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] 63, 430 (1901).

²¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 63, 428 (1901).

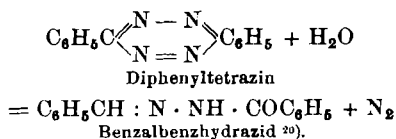


Während also, wie wir vorhin gesehen haben, der dreigliedrige Stickstoffring der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Derivate aus längeren Stickstoffketten sich immer wieder als beständigste Form zu bilden bestrebt ist, und ganz allgemein gegen Alkalien eine ungewöhnliche Beständigkeit zeigt, wird derselbe Komplex durch den Eingriff von Säuren, bei den Aziden schon von Wasser oder Alkohol verändert, aber immer in der Art, daß die Azogruppe elementar das dritte Stickstoffatom verläßt.

Ich möchte mir nunmehr erlauben, sehr geehrte Anwesende, Ihre Aufmerksamkeit auf einige praktische Versuche über die Hydrolyse des Stickstoffdoppelatoms, und zwar des einfachen wie des doppelt gebundenen, hinzulenken.

Zu diesen Demonstrationen eignet sich in kaum zu übertreffender Weise ein sechsgliedriges, zwei Stickstoffdoppelatome enthaltendes Ringsystem, welches als solches und in seinen hydrierten Derivaten die hydrolytische Beobachtung des Austrittes der beiden Arten von Stickstoffgruppen in wunderbar klarer Weise gestattet: Das ist das 1, 2, 4, 5-Tetrazin und seine partiell hydrierten, höchst charakteristischen Derivate.

Pinner²²⁾ hat zuerst das scharlachrote Tetrazin, in seinem Diphenylderivat in Händen gehabt und schon gefunden, daß Diphenyltetrazin hydrolytisch seine Azogruppe als Stickstoff abspalten kann unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in den Rest der Verbindung:

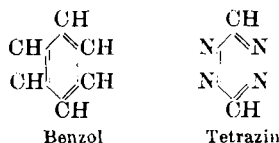


Nun hat sich in der neueren Zeit erwiesen, daß jene polymeren, prächtig gelben und roten Körper, welche ich vor langer Zeit, 1884 und 1888, durch Einwirkung von Alkalien und von Ammoniak auf Diazoessigester dargestellt hatte, mit den Namen „Trisazoessigsäure“, „Pseudodiazoacetamid“, „Trisazoxyessigsäure“, nichts anderes als Derivate dieses Tetrazins und dihydrierter Tetrazine sind, nachdem vor mehreren Jahren Hantzsch mit einigen Mitarbeitern durch eine erneute Bearbeitung dieser Derivate des Diazoessigesters zu unhaltbaren Schlüssen gelangt war.

Es bedurfte einer nochmaligen mehr als dreijährigen, experimentell äußerst subtilen Untersuchung durch Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller über die Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Aminbasen und Hydrazin auf Diazoessigester, um dieses interessante Gebiet aufzuklären und damit eine Fülle höchst überraschender, neuer Tatsachen festzustellen.

Wie Sie sehen, schimmern diese Substanzen, deren weitverzweigter vor Ihnen befindlicher

Stammbaum vom Diazoessigester seinen Ausgang nimmt, in den schönsten Farben: in Gelb, Violett und Scharlachrot. Die prächtigste derselben ist der Stammkörper aller Derivate des bimerisierten Diazoessigesters: das scharlachrote 1, 2, 4, 5-Tetrazin, ein Körper von der Konstitution eines Benzols, in welchem 4 Methine durch 4 Stickstoffatome unter abwechselnd doppelter und einfacher Bindung vertreten sind,



dessen tieferer, höchst explosiver Dampf ein Absorptionsspektrum wie Joddampf zeigt und sich zu blitzenden, großen Prismen verdichten kann.

Doch es würde uns viel zu weit führen, wollten wir auf die Genese dieser interessanten Körper näher eingehen. Sie finden dieselbe zugleich mit jener Stammtafel in einer kurzen Abhandlung im 41. Jahrgang der Berliner Berichte²³⁾ zusammengefaßt.

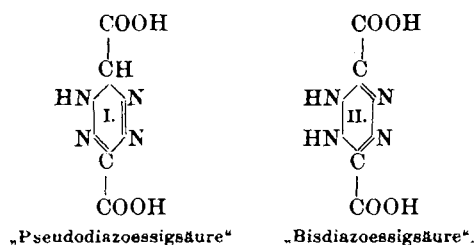
Hier will ich nur hervorheben, daß sich die Konstitution aller dieser Körper in erster Linie durch die konsequent durchgeführte Beobachtung der hydrolytischen Vorgänge in ihnen bei der Einwirkung von Wasser und Säuren — durch die der Alkalien entstehen die Körper ja — ermittelt worden ist. Dabei ergab sich als unumstößliche Regel, daß jede Azogruppe wie im Diazoessigester stets quantitativ als Stickstoff, jedes einfach gebundene Stickstoffdoppelatom dagegen, sei es hydriert oder nicht, in der im vorhergehenden betrachteten Weise stets als Diamid abgespalten wird. Die Azogruppen treten beim leisesten hydrolytischen Eingriff meist schon aus, indem unter Aufnahme eines Moleküls Wasser wie beim Diazoessigester der übrige Komplex gewöhnlich unter Umlagerung als Ganzes erhalten bleibt und als charakteristisches Individuum in die Erscheinung tritt. Dann erst erstreckt sich bei energischerer Behandlung die Hydrolyse auch auf die Loslösung der einfach unter sich gebundenen Stickstoffatome als Hydrazin, während gleichzeitig kleinere charakteristische, kohlenstoffhaltige Bruchstücke wie Oxalsäure (oder statt deren Ameisensäure und Kohlensäure) oder Glyoxylsäure entstehen. Besonders klar und übersichtlich gestalten sich diese Hydrolysen dadurch, daß Komplikationen durch intermediäre Diimidbildung hier gänzlich fehlen.

Zur Demonstration der hydrolytischen Vorgänge am Stickstoff, und zwar bei gleichzeitiger Anwesenheit von einfach- und doppelt gebundenen Stickstoffmolekülen — Herr Privatdozent Dr. Ernst Müller aus Heidelberg, mein ausgezeichnetester Mitarbeiter, hatte die Güte, die experimentelle Anordnung der Versuche, wie ich dieselben Ihnen heute zeigen möchte, selbst vorzunehmen — wollen wir die sog. Bisdiazoessigsäure und die sog. Pseudodiazoessigsäure, beide in Gestalt ihrer gut charakterisierten Amide herausgreifen. Diesen beiden Säuren kommt die Konstitution einer nur am

²²⁾ Liebigs Ann. 297, 265 (1897).

²³⁾ Berl. Berichte 41, 3161 (1908).

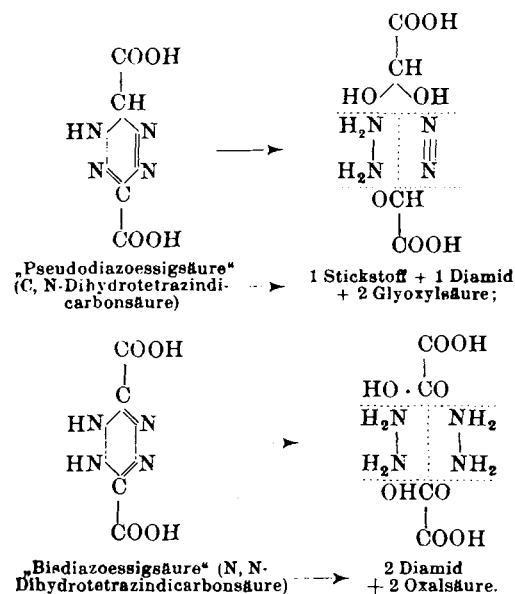
Stickstoff oder am Stickstoff und am Kohlenstoff dihydrierten Tetrazindicarbonsäure zu:



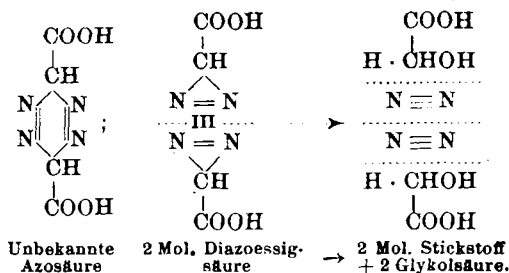
Aus dieser Konstitution ergibt sich, daß „Pseudodiazoessigsäure“ eine Azogruppe —N=N— und einen Hydrazinrest —NH—N= enthält, während Bisdiazoessigsäure keinen doppelt gebundenen Stickstoff, sondern zwei einfach gebundene Stickstoffdoppelreste =N=N= und —NH—NH— besitzt. Bei der vollständigen Hydrolyse durch Kochen mit verd. Schwefelsäure werden wir daher nur bei I. Austritt von elementarem Stickstoff beobachten können, außerdem Hydrazinbildung, bei II. dagegen den gesamten Stickstoffgehalt als Hydrazinsalz wiederfinden.

I. Pseudodiazoessigsäure (nicht frei beständig) zerfällt hydrolysiert quantitativ in 1 Mol. Stickstoff, 1 Mol. Diamid und 2 Mol. Glyoxylsäure;

II. Bisdiazoessigsäure dagegen in 2 Mol. Diamid und 2 Mol. Oxalsäure (letztere zum Teil in Ameisensäure und Kohlensäure).



Da wir, wie wir schon zu Anfang sahen, keine wahre bimolekulare Diazoessigsäure mit 2 Azogruppen im sechsgliedrigen Ringsystem bis jetzt kennen, stellen wir zur Demonstration der Unterschiede bei der Hydrolyse dem Pseudo- (I) und Bisdiazoacetamid (II) das Amid der einfachen Diazoessigsäure (III), aber natürlich in der doppelten Gewichtsmenge gegenüber. Wir erhalten, wie wir schon wissen, glatten Zerfall in Stickstoff und Glykolsäure:



Sie sehen hier, m. H., die Präparate der drei Säuren: der Bisdiazoessigsäure, der Pseudodiazoessigsäure und der monomolekularen Diazoessigsäure in Gestalt ihrer Amide vor sich.

Wir können an ihnen zunächst deutlich sehen, wie die Anwesenheit einer Azogruppe die Farben der Körper beeinflusst. Bisdiazoessigsäureamid ist in reinem Zustande ganz hellstrohgelb; es enthält zwei einfach gebundene Stickstoffmoleküle, aber keine Azogruppe. Die Pseudoverbindung, welche neben einer Hydrazin- noch eine Azogruppe besitzt, ist feurig gelb mit einem Stich ins Grünliche. Diazoacetamid dagegen, das nur die Azogruppe enthält, bildet tiefgoldgelbe Krystalle von der Farbe des Diazoessigesters.

Sehr charakteristisch ist auch der Unterschied im Verhalten des Pseudodiazoamids und des Bisdiazoamids gegen die roten Gase der salpetrigen Säure. Beide werden zum tiefroten Tetrazindicarbonamid oxydiert, aber verschieden leicht. Ich streue die gelbe Bisdiazoverbindung in diesen mit roten Gasen gefüllten Zylinder: sie bleibt als scharlachroter Staub am Boden liegen. Ich wiederhole dasselbe Experiment mit der Pseudoverbindung, welche noch eine Azogruppe enthält: die Substanz färbt sich langsamer rot, verpufft aber, wie Sie sehen, nach wenigen Augenblicken lebhaft unter Entwicklung einer dichten Rauchwolke.

Endlich sehen Sie hier hinter der Glasscheibe drei Reagensgläser mit kleinen Proben der drei Präparate in die Halter dieser drei Stative festgeklemt. Unter jedes bringe ich nacheinander eine Bunsenflamme: Die Bisdiazoverbindung ohne Azogruppen schmilzt ohne gewaltsame Zersetzung. Die Pseudoverbindung, welche noch eine Azogruppe enthält, verpufft unter Entwicklung einer Rauchwolke ohne Detonation. Das Derivat der einfachen Diazoessigsäure, in welcher sich nur Azostickstoff befindet — ich habe hier deren Kalisalz gewählt — explodiert sofort mit äußerst scharfem Knall.

Wir wollen nun die drei Säureamide durch Kochen mit verd. Schwefelsäure durchgreifend hydrolysieren. Den entweichenden Stickstoff fangen wir in diesen drei völlig mit Kalilauge gefüllten Eudiometern auf. Die Substanzen befinden sich trocken in diesen drei Kölbchen: Pseudo- und Bisdiazoacetamid in gleicher, Diazoacetamid natürlich in der doppelten Menge; dann ist die empirische Zusammensetzung und die Molekulargröße für alle drei Substanzen dieselbe. Jedes Kölbchen ist an eines der drei Eudiometer angeschlossen. Durch Kohlensäure ist die Luft aus den Apparaten sorgfältig verdrängt. Nach Beendigung der Hydrolyse können wir, wie Sie sehen, den Rest der entwickelten Gase durch einen Kohlensäurestrom leicht in die Eudio-

meter übertreiben. Die Einleitung der Hydrolyse erfolgt durch Zuließenlassen der verd. Schwefelsäure aus den drei Tropftrichtern, die Vollendung können wir durch kurzes Kochen herbeiführen.

Ich lasse zuerst die Säure zum Bisdiazoacetamid fließen. Der Körper enthält keine Azogruppe, wie wir wissen. Sie sehen, es tritt auch keine Gasentwicklung ein; auch beim anhaltenden Kochen erscheint kein Gas im Eudiometer; die aufsteigenden Blasen — Kohlendioxyd aus der hier in Ameisensäure und Kohlensäure reichlich zerfallenden Oxalsäure — werden von der Lauge völlig verschluckt.

Jetzt trifft die Säure auf die Pseudoverbindung, die ein Stickstoffpaar als Azogruppe enthält. Sie sehen, sofort beginnt sich Gas im Eudiometer anzusammeln; durch Kochen wird die Gasentwicklung nach einiger Zeit beendet.

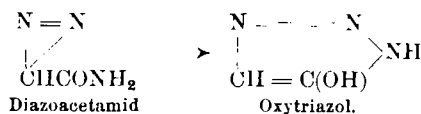
Nunmehr lassen wir die Säure zum Diazoacetamid fließen, das nur Azostickstoff enthält. Sie sehen, wie der Stickstoff mit großer Gewalt, und zwar in der Kälte schon, in das Eudiometer übertritt. Wir brauchen die Reaktion kaum noch durch Kochen zu unterstützen; sie ist schon in der Kälte fast beendet.

Nachdem wir nun noch die entstandenen Gase durch Zuleiten von Kohlensäure völlig in ihre Eudiometer übergetrieben haben, sehen Sie folgendes Bild vor sich: Das Eudiometer, mit welchem das sich zersetzende Bisdiazoacetamid verbunden war, erscheint noch vollständig mit Lauge gefüllt. Vom Pseudodiazoacetamid rührt dieses Quantum Stickstoff her. Sie sehen, dasselbe ist gerade halb so groß, wie das Gasquantum im dritten Eudiometer, welches sich aus den zwei Molekülen Diazoacetamid entwickelt hat!

Wir können nun auch leicht zeigen, daß die einfach gebundenen Stickstoffpaare, die nicht elementar im Eudiometer sich finden, zu Hydrazin geworden sind. Ich nehme die drei Kölbchen, welche die etwa entstandene Base als Sulfat in warmer Lösung enthalten, von den Eudiometern ab und gieße den Inhalt eines jeden in eine dieser drei halb mit Wasser gefüllten Flaschen. Nun bringen wir in jede Flasche einige Tropfen Benzaldehyd und schütteln durch. Jede Spur von etwa gebildetem Diamid muß sich als unlösliches, gelbliches Benzaldazin $C_6H_5CH : N : N : CHC_6H_5$ ausscheiden. Sie sehen, der Inhalt der Flasche mit dem zersetzten Diazoacetamid bleibt klar: der Körper enthält keine einfach unter sich gebundenen Stickstoffatome, welche Hydrazin geben. Mit dem zersetzten Pseudodiazoamid entsteht alsbald eine milchige Trübung, die beim Schütteln allmählich in einen festen Körper übergeht. Und die schwefelsaure gekochte Lösung des Bisdiazoacetamids endlich scheidet sofort eine offenbar viel beträchtlichere Menge — auf der Wage würden wir genau die doppelte finden — desselben gelblichen Benzaldazins beim Schütteln ab.

Wir haben eben gesehen, wie das einfache Diazoacetamid auf Zusatz von verd. Schwefelsäure seine Azogruppe mit stürmischer Heftigkeit elementar abgibt. Wir können diese Azogruppe gegen die kalte Säure stabil machen, wenn wir sie von ihrem Kohlenstoffatom einseitig loslösen und an einem

Stickstoffatom wieder befestigen. Dies geschieht sehr leicht, wenn man die wässrige Lösung des Diazoacetamids mit etwas Alkali einige Augenblicke aufkocht. Diazoacetamid schließt dabei, wie ich gefunden habe, unter Umlagerung einen fünfgliedrigen Ring: es entsteht das Triazolol oder 5-Oxytriazol:



In diesem Ringsystem ist, wie Sie sehen, der Prozan- oder Triazenrest $\text{N} = \text{N} : \text{NH}$ gebildet worden, von dem wir vorhin gesprochen haben. Das Oxytriazol entwickelt mit verd. kalten Mineralsäuren keinen Stickstoff mehr, gibt aber mit Diazosalzen ausgezeichnet schöne, gelbe bis rote Azofarbstoffe, wie ich Ihnen zum Schluß noch zeigen möchte.

Ich löse einige Messerspitzen voll Diazoacetamid in reichlich warmem Wasser auf. Die gelbe Lösung entwickelt, wie Sie beobachten können, mit reinem Wasser keinen Stickstoff. Die Hälfte der Lösung versetze ich mit einigen Tropfen Natronlauge und koche sie kurze Zeit auf. Sie färbt sich dabei heller und entwickelt kein Gas. Nach dem Abkühlen gieße ich jetzt sowohl die wässrige, wie die mit Alkali gekochte Lösung in je einen Zylinder und füge zu beiden eine farblose wässrige verd. Auflösung von p-Diazotoluolsulfat. Sie sehen, aus der gelben neutralen Diazoacetamidlösung schäumt durch die Schwefelsäure des zugefügten Diazosalzes der Stickstoff unter Entfärbung der Flüssigkeit auf. Die alkalische Lösung, welche das zu Oxytriazol umgelagerte Diazoacetamid enthält, entwickelt kein Gas, wird aber tief goldgelb und scheidet nun auf Zusatz von Essigsäure sofort einen prächtig orangegelben Azofarbstoff in reichlichen Mengen aus.

Sehr geehrte Anwesende, ich bin zu Ende mit meinen Darlegungen und Versuchen, mit denen ich Ihre Geduld und Nachsicht nur allzu lange in Anspruch genommen habe. Vor 26 Jahren habe ich die ersten Mitteilungen über die damals gerade von mir aufgefundenen fetten Diazokörper, welche das Fundament zu unseren heutigen Betrachtungen geliefert haben, ebenfalls im chemischen Hörsaal dieser technischen Hochschule der Münchener chemischen Gesellschaft gemacht. Als ich gestorn nach so langer Zeit zum ersten Male wieder den alten Raum suchte, fand ich statt dessen dieses prunkvolle neue Auditorium. Aber dem ehrwürdigen Meister unserer Wissenschaft, der damals vor mir saß und als Präsident der Münchener chemischen Gesellschaft meine Mitteilungen mit gütigem Interesse entgegennahm, durfte ich auch heute wieder ins Auge schauen, meinem hochverehrten Lehrer und väterlichen Freunde Adolf von Baeyer. Lassen Sie mich mit dem mich wahrhaft beglückenden Gefühle, daß dies mir heute beschieden war, von Ihnen Abschied nehmen. [A. 257.]