

Durch Zahlung eines einmaligen Beitrages von 500 *M* an die Gesellschafts-Kasse werden die Mitglieder von der Zahlung *der oben bezeichneten* Beiträge dauernd entbunden¹⁾.

26. Die sub 32 im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 30. November 1895 in Aussicht genommene ausserordentliche General-Versammlung zur Beschlussfassung über die gestellten Anträge auf Statutenveränderungen soll auf Freitag, den 19. Juni 1896 anberaumt werden und die Veröffentlichung des Termins nebst der Tagesordnung am 13. April d. J. erfolgen.

27. Dem am 13. April d. J. zur Versendung kommenden Hefte der Berichte soll ein zweites Rundschreiben beigegeben werden, in welchem der Vorstand über die Ergebnisse des ersten Rundschreibens berichtet und die vereinzelt Bedenken, welche gegen die geplanten neuen Unternehmungen erhoben worden sind, widerlegt.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

128. Th. Curtius: Ueber Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe.

[Vortrag, gehalten in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 25. November 1895.]

Hochansehnliche Versammlung! Als mir vor einiger Zeit von Ihrem Vorsitzenden der ehrenvolle Auftrag zuing, meine Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie in einem zusammenfassenden Vortrage vor Ihnen heute darzulegen, und ich bei mir überlegte, ob und in welcher Weise ich diese umfangreiche Aufgabe in dem knapp bemessenen Raum einer Stunde lösen könne, wurde ich unwillkürlich daran zurückerinnert, wie vor etwa sechs Jahren ein College, als er über meine Leistungen befragt wurde, geäußert hatte: ich hätte eigentlich bisher nur eine Arbeit geliefert. Dieser Ausspruch hat in der That heute noch Gültigkeit; denn auch die mannigfachen Untersuchungen, welche ich seit jener Zeit hinzugefügt habe, betreffen im Wesentlichen nur die Fortsetzung, den Ausbau dieser einen Arbeit, der ich nunmehr 15 Jahre Thätigkeit gewidmet habe.

¹⁾ Anmerkung. Die Zusätze bzw. Abänderungen der Statuten sind durch cursiven Druck bezeichnet.

Um so lieber aber bin ich Ihrem Rufe heute hierher gefolgt, als meine Untersuchungen jetzt bis zu einem gewissen Abschlusse gediehen sind, bis zu einem Marksteine, an dem ein kurzes Verweilen wohl gestattet ist, um den durchmessenen Weg noch einmal zu überblicken. Wollte ich diesem Abschlusse ein Motto unterlegen, so könnte ich sagen: »Es scheint dafür gesorgt, dass auch die Stickstoffketten nicht in den Himmel wachsen.«

Meine Herren! Wenn wir die zusammenhängende Reihe der Ihnen darzulegenden Untersuchungen mit einander betrachten wollen, so fallen drei Culminationspunkte besonders ins Auge, von denen aber nicht jeder selbstständig sich entwickelt hat, sondern einer aus dem anderen hervorgewachsen ist: Die Entdeckung der Diazofettsäureester, des Hydrazins und des Stickstoffwasserstoffs N_3H . Deren Bedeutung möchte ich Ihnen nun in kurzen Grundzügen auseinanderzusetzen versuchen.

Die Diazofettsäureester verdanken ihre Entstehung den Studien über die acidylirten Derivate der Amidofettsäuren. Ich hatte auf Kolbe's Veranlassung mich ausführlich mit Synthesen der Hippursäure ¹⁾ und mit dem Spaltungsproduct der letzteren, dem Glycocoll ²⁾, zu beschäftigen begonnen. Es ergab sich dabei die Entdeckung von Säuren mit sehr langen, stickstoffhaltigen, offenen Ketten. Zu diesen gehört z. B. die Hippurylamidoacetylamido-essigsäure ³⁾ $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$. Solche Ketten wurden bei Versuchen, welche eine weitere Verlängerung erstreben sollten, stickstoffreicher, aber kohlenstoffärmer befunden; es entstanden hochschmelzende Körper von unbekannter Constitution, welche mit Wasser leimartig aufquellen und die Biuretreaction zeigen ⁴⁾.

Auf Grund derselben Gesichtspunkte wurde die Synthese der Acetursäure ⁵⁾ $CH_3CONHCH_2COOH$ geprüft. Beim Esterificiren der letzteren mit alkoholischer Salzsäure schied sich beim Eindampfen eine prächtig krystallisirte Substanz aus, während Essigester abgespalten wurde. So wurde der salzsaure Glycocollester entdeckt ⁶⁾, der erste Repräsentant der bis dahin so gut wie unbekannten fetten Amidosäureester. Die Auffindung dieses Körpers war überraschend, da nach alten Angaben das Glycocoll seiner Esterificirung hartnäckigen Widerstand entgegensetzte. Es ergab sich weiter, dass alle

¹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 24, 239; 26, 145 diese Berichte 17, 1662.

²⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 26, 150.

³⁾ Curtius, diese Berichte 16, 756.

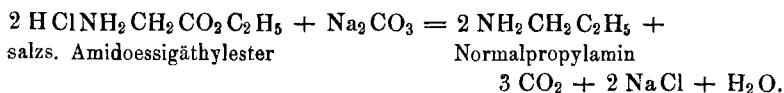
⁴⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 26, 202.

⁵⁾ Curtius, diese Berichte 17, 1663 ff.

⁶⁾ Curtius, diese Berichte 17, 1672.

Amidofettsäuren gut krystallisirte salzsaure Estersalze liefern ¹⁾ und dass diese Esterificirung stets eine quantitative ist.

Natürlich wurde nach Beweisen dafür gesucht, dass dieser so mühelose Eintritt eines Alkyls sich im Carboxyl und nicht in der Amidogruppe des Glycocolls vollzieht: Durch Destilliren mit Soda zerfiel der trockene salzsaure Aethylester in Normalpropylamin und Kohlendioxyd.²⁾

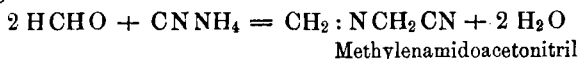


Salpetrige Säure sollte, falls das Alkyl am Stickstoff des Glycocolls sich befände, eine Nitrosoverbindung liefern. Auf Zusatz von Nitrit zu salzsaurer Glycinesterlösung fiel sofort ein gelbes Oel aus, welches bald darauf als Diazoessigester erkannt wurde ³⁾, d. h. als Essigester, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome vertreten sind.

Gleichzeitig aber wurde dem freien Glycocollester, welcher sich leicht aus dem salzsauren Salze abscheiden liess ⁴⁾, weitere Aufmerksamkeit geschenkt ⁵⁾. Die ungemeine Beweglichkeit seines Moleküls gegenüber der Starrheit desjenigen der Amidosäure selbst, fiel besonders auf.

Neben der Bildung des Glycinanhydrids wurde die spontan sich vollziehende Condensation des Esters zu einem leimartigen, die Biuretreaction zeigenden Körper beobachtet ⁶⁾, zu einem Körper, an den neuerdings bei Betrachtungen über die Eiweissstoffe von anderer Seite wieder angeknüpft worden ist.

Um Diazoessigester der Untersuchung leichter zugänglich zu machen, wurde nach bequemen Methoden zur Bereitung des Glycins gesucht. Ausser der Verbesserung jener altbekannten, welche von der Chloressigsäure ausgehen, wurde, späterhin allerdings erst, ein theoretisch interessanter und praktisch sehr durchführbarer Weg in der leichten Gewinnung des Nitrils der Amidoessigsäure aus Formaldehyd und Cyanammonium ermittelt. Formaldehyd und Cyanammonium vereinigen sich leicht in wässriger Lösung nach der Gleichung:



¹⁾ Curtius, »Diazoverbindungen der Fettreihe«, München 1886 bei Straub S. 17 u. ff.

²⁾ Curtius und Goebel: Journ. prakt. Chem. [2] 37, 163.

³⁾ Curtius: Diese Berichte 16, 2230.

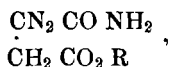
⁴⁾ Curtius: Diese Berichte 16, 753.

⁵⁾ Curtius und Goebel, Journ. prakt. Chem. [2] 37, 150 ff.

⁶⁾ ibid. 172.

zu dem prächtig krystallisirenden Methylenamidoacetonitril, welches beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure glatt in Form-aldehyd und salzsauren Glycinester zerfällt ¹⁾).

Es zeigte sich ferner, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf alle Amidosäureester in der gleichen Weise unter Bildung von Diazoestern verläuft: Asparaginsäure, die Alanine, Tyrosin, Leucin, Serin lieferten Diazoverbindungen von den wesentlich charakteristischen Eigenschaften des Diazoessigesters. Diese Körper zeigen indessen mit Ausnahme des Diazosuccinaminsäureesters,



weniger die handliche Natur des Diazoessigesters und sind ja zum Theil auch nur schwer zugänglich ²⁾).

Man kann auch die Gemische verschiedener Diazoester aus Leim oder eiweissartigen Stoffen aller Art unmittelbar durch successive Einwirkung von alkoholischen Säuren und Nitrit erhalten. Solche Gemische wurden z. B. aus Käse oder alten Wollenstoffen dargestellt und unmittelbar auf Hydrazin verarbeitet ³⁾. Ich pflege bei Vorlesungen innerhalb weniger Minuten nach diesem Verfahren nachzuweisen, dass im Hühnereiweiss Amidogruppen enthalten sind.

Die Diazoettsäureester ⁴⁾ sind in Wasser wenig lösliche, flüchtige Oele von charakteristischem Geruch, welche sich mit den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht mischen. Diazoessigester siedet gegen 140° im reinen Zustande nahezu unzersetzt. Gewaltsame Explosionen habe ich bei diesem Körper überhaupt nur sehr selten beobachtet. Er verpufft meistens nur unter Entwicklung einer weissen, zu Thränen reizenden Wolke, welche zum grossen Theil aus fein vertheiltem Fumarester besteht.

Die Diazoessigsäure existirt nur ⁵⁾ in Form ihrer Ester, des Amids und der Salze. Wir kennen normale Alkalisalze der Diazoessigsäure ⁶⁾ und Schwermetallsalze der Ester ⁷⁾.

Quecksilberdiazoessigester entsteht durch Auflösen von Quecksilberoxyd in ätherischem Diazoessigester. Die schön krystallisirende, aber nicht sehr haltbare Verbindung explodirt lebhaft durch Stoss ⁸⁾).

¹⁾ Curtius und Jay, diese Berichte 27, 59.

²⁾ Curtius, diese Berichte 27, 959.

³⁾ Curtius und Jay, diese Berichte 27, 776.

⁴⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 404.

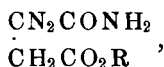
⁵⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 112.

⁶⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 407.

⁷⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 410.

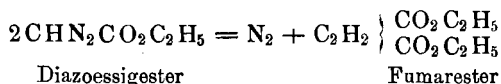
⁸⁾ E. Buchner, diese Berichte 28, 215.

Diazobernsteinsäureester¹⁾, der im Uebrigen die Eigenschaften des Diazoessigesters zeigt, explodirt auch beim Destilliren im Vacuum mit ungemeiner Heftigkeit²⁾. Durch wässriges Ammoniak wird in ihm leicht ein Oxäthyl durch Amid ersetzt. Es entsteht der prachtvoll krystallisirende Diazosuccinaminsäureester,



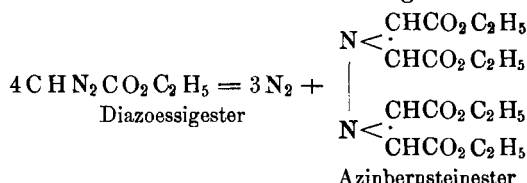
welcher selbst aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden kann³⁾.

Erhitzt man Diazoessigester unter geeigneten Bedingungen bis in die Nähe seines Siedepunktes, so zerfällt er schliesslich nach der Gleichung:



in Fumarsäureester und Stickstoff⁴⁾. Man kann sehr reichliche Mengen des letzteren Körpers auf diesem Wege bereiten⁵⁾.

Zunächst aber entsteht nach der Gleichung



der noch stickstoffhaltige Azinbernsteinsäureester⁶⁾, dessen unlösliches Baryumsalz leicht rein zu gewinnen ist. Bei diesem Körper habe ich mich vor 12 Jahren zum ersten mal der Bezeichnung zweier einfach untereinander gebundener, nicht hydrirter Stickstoffatome als »Azigruppe« bedient.

Diazobernsteinsäureester liefert bei freiwilliger Zersetzung einen schön krystallisirten, farblosen Azinbernsteinsäureester⁷⁾, welcher mit dem aus Diazoessigester erhaltenen, nicht krystallisirbaren Ester aber isomer ist und bei weiterem Erhitzen keinen Fumarester, sondern

¹⁾ Curtius, diese Berichte 17, 953; Curtius und Koch, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 472 ff.

²⁾ Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 562.

³⁾ Curtius und Koch, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 475.

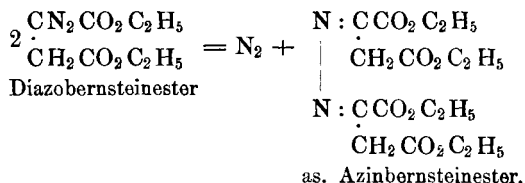
⁴⁾ Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 127.

⁵⁾ Gütige Privatmittheilung von Hrn. Prof. E. Buchner.

⁶⁾ Curtius, diese Berichte 18, 1302.

⁷⁾ Curtius und Koch, diese Berichte 18, 1299; Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 54.

einen anderen stickstofffreien Ester liefert. Vielleicht wird diese Reaction durch folgendes Schema ausgedrückt:



Ich will hier schon bemerken, dass diese beiden Azinbernstein-säureester durch Hydrolyse mittels Säuren keine Hydrazinsalze abspalten.

Die Diazoessigsäure ist die Monocarbonsäure des Diazomethans CH_2N_2 , dessen Entdeckung durch von Pechmann und dessen Eigenschaften in neuester Zeit die früher von mir angegebene Constitution des Diazoessigesters¹⁾ bestätigt haben: die Eigenschaften des Diazomethans und seiner Carbonsäure sind vollständig analoge.

Es giebt nur wenige Körper, welche mit Diazoessigestern nicht unter Stickstoffentwicklung in Reaction gebracht werden können. Am heftigsten wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoff, am langsamsten Kohlenwasserstoffe ein. Wasser, Alkohole, Phenole, organische Säuren reagiren erst beim Erwärmen.

Wenn Diazoessigsäure Stickstoff entwickelt, werden zwei Affinitäten am Methylenkohlenstoff frei. Diese werden auf irgend eine Weise durch Reste der die Stickstoffabgabe bewirkenden Verbindung ersetzt, und zwar tritt vor allem das Bestreben hervor, eine dieser Affinitäten durch ein Wasserstoffatom zu befriedigen. Verbindungen, welche Hydroxyle oder Carboxyle enthalten, wirken lebhaft auf Diazoessigestern ein: das Wasserstoffatom befriedigt die eine der frei gewordenen Affinitäten, alles übrigbleibende drängt sich an die Stelle der noch freien Affinität. Wasser erzeugt so aus Diazoessigsäure Glycolsäure, Alkohol Aethylglycolsäure, Essigsäure Acetylglycolsäure²⁾, Pikrinsäure Pikrylglycolsäure³⁾ u. s. w.

Aber auch schwieriger zu beschaffende Wasserstoffatome werden herbeigeht, z. B. aus dem Amid des Anilins, aus der Aldehydgruppe der Aldehyde. So liefert Benzaldehyd Benzoylessigsäure⁴⁾, wenn auch nur in geringer Menge. Halogenwasserstoffsäuren erzeugen die einfach halogenisirten Fettsäuren, die Halogene selbst ersetzen in der Diazoverbindung zwei Atome Stickstoff. So giebt Salzsäure Mono-

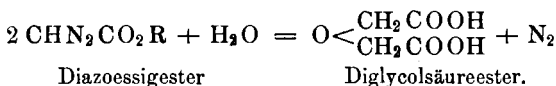
¹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 110.

²⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 412 ff.; Curtius und Schwan, Journ. prakt. Chem. [2] 51, 357 ff.

³⁾ E. Buchner, diese Berichte 27, 3250.

⁴⁾ Buchner und Curtius, diese Berichte 18, 2371.

chloressigsäure, Jod Dijodessigsäure; auch Cyan tritt substituierend ein ¹⁾). Durch wässrige Säuren wird stets gleichzeitig Glycolsäure gebildet: concentrirte wässrige Salzsäure wandelt Diazoessigester noch nahezu vollständig in Chloressigester um, Fluorwasserstoff liefert auch in concentrirter wässriger Lösung nur Diglycolsäure ²⁾)



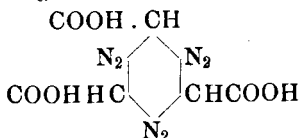
Je spontaner und lebhafter der Angriff des Mittels erfolgt, um so quantitativer verläuft die Gesamtreaction: der Stickstoffgehalt der Diazofettsäuren lässt sich durch Mineralsäuren, besser noch mit ätherischer Jodlösung bequem titrimetrisch ermitteln ³⁾).

Die Hydrazinsalze wurden gelegentlich einer Reaction entdeckt ⁴⁾), welche Diazoessigester durch die Einwirkung von concentrirten Alkalilaugen unter Umlagerung seines Moleküls erfährt. Diese Reaction ist eine höchst merkwürdige.

Während normales diazoessigsäures Alkali durch Zusatz von wässriger Schwefelsäure einzig unter Stickstoffentwicklung Glycolsäure bildet, liefert das Einwirkungsproduct von concentrirtem Alkali auf Diazoessigester beim Ansäuern eine herrlich krystallisirte, gelbe Säure von der Zusammensetzung, aber der dreifachen Molekulargrösse der Diazoessigsäure.

So wurden die Triazoessigsäure und ihre Derivate entdeckt, von denen die morgenrothen grossen Prismen des Aethylesters ⁵⁾), welche bei 110° unzersetzt schmelzen, in besonders wirksamem Gegensatz zu den schon unter — 20° schmelzenden, fast farblosen Diazoessigesterkrystallen stehen.

Ich habe die Triazoessigsäure als symm. Tricarbonsäure des Triazotrimethans aufgefasst ⁶⁾).



Die Ringnatur ihres Kernes äussert sich auch in der leichten Abspaltbarkeit aller Carboxyle in Gestalt von Kohlensäure, eine Er-

¹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 412 ff.

²⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 429.

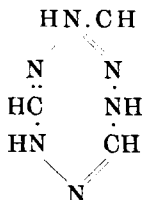
³⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 421.

⁴⁾ Curtius, diese Berichte 20, 1632; Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 32.

⁵⁾ Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 540.

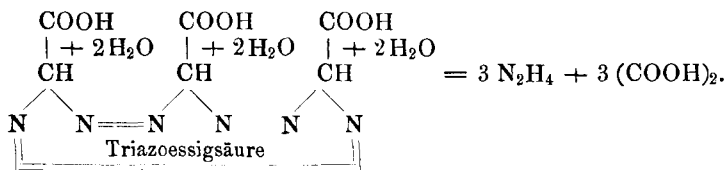
⁶⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 116 ff.

scheinung, welche allmählich schon weit unter dem Schmelzpunkte der Säure beginnt. Es hinterbleibt nicht das gefärbte Triazotrimethan, sondern in berechneter Menge das isomere, farblose, schön krystallisierende Trimethintriazimid, welchem sehr wahrscheinlich



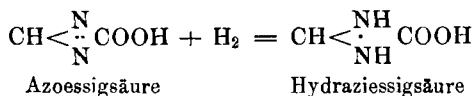
Trimethintriazimid

diese Constitution zukommt. Eine charakteristische Reaction auf alle Triazoverbindungen ist die Aufnahme von Sauerstoff unter dem Einfluss von Stickoxyden, wobei scharlachroth gefärbte Körper entstehen. Aus Triazoessigsäure bildet sich so eine um drei Sauerstoffatome reichere Säure, welche vielleicht als Triazoxyessigsäure zu betrachten ist. Triazoessigsäure zerfällt beim Erwärmen mit Säuren glatt unter Wasseraufnahme in Hydrazinsalz und Oxalsäure, welch' letztere dabei spontan viel Kohlensäure und Ameisensäure liefert ¹⁾.

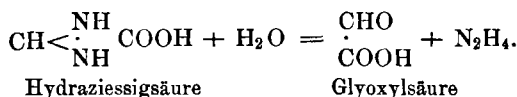


Während so die Entdeckung der Hydrazinsalze aus Triazoessigsäure ursprünglich nur auf einer zufällig aufgefundenen Polymerisirung des Diazoessigsäuremoleküls beruht, lag es nahe, nach Methoden zu suchen, welche eine unmittelbare Anlagerung von Wasserstoff an die Azogruppe bewirken mussten.

So entstand aus Azomethancarbonsäure durch Reductionsmittel die Hydrazimethancarbonsäure,



welche durch Mineralsäuren sofort in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt:

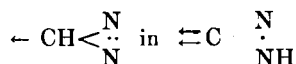


¹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 123.

Diese Methode ist praktisch mit Eisenvitriol und Natronlauge bequem durchführbar¹⁾).

v. Pechmann hat in der neuesten Zeit eine ganz analoge Hydrirung der Azomethancarbonsäure mit schwefligsaurem Alkali durchgeführt. Die aus Sulfit und Diazoessigester leicht zu erhaltenden Salze des Sulfohydrazimethylencarbonesters zerfallen durch Hydrolyse glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäureester.

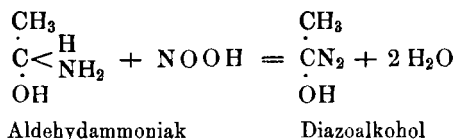
Auch die schöne Reaction von E. Buchner, welche die Verbindungen des Diazoessigesters mit ungesättigten Säuren zum Gegenstand hat, kann zu einer Hydrazinsynthese benutzt werden, indem hier ebenfalls die Azigruppe des Diazoessigesters zunächst hydriert wird. Bei der Buchner'schen Reaction tritt eine einseitige Aufspaltung des Azomethylenringes



unter Wasserstoffwanderung zu Tage. Aus Fumarsäureester und Diazoessigester entsteht z. B. Pyrazolintricarbonsäureester, welcher unter der Einwirkung von concentrirten Säuren durch Hydrolyse Hydrazinsalz und eine noch nicht näher bekannte Oxysäure abspaltet. Diese Reaction ist jedoch zur Darstellung des Hydrazins praktisch wenig verwendbar.

Auch Diazomethan addirt, wie v. Pechmann gefunden hat, Fumarsäureester zu Pyrazolindicarbonester, aus welch' letzterem durch Spaltung mit Säuren ebenfalls Hydrazinsalze gewonnen werden können.

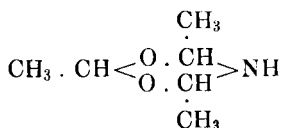
Um die Darstellung des Diazoessigesters zu umgehen, habe ich mich alsbald nach der Entdeckung der Hydrazinsalze bemüht, Nitrosamine aufzufinden, welche nach der Reduction eine Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Hydrazin gestatteten. Bei einem Versuche, Aldehydammoniak durch Salpetrigsäure in Diazomethylcarbinol überzuführen,



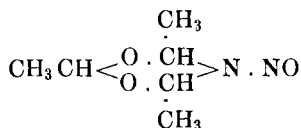
hatte ich schon früher²⁾ ein gelbes, wie Campher riechendes Oel erhalten, dessen Constitution später als das Nitrosamin des sogenannten Paraldimins, eines einfach imidirten Paraldehyds, erkannt wurde:

¹⁾ Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 31; diese Berichte 27, 775.

²⁾ Curtius: »Diazoverbindungen der Fettreihe«, München 1886 bei Straub, S. 40.



Paralldimin



Nitrosoparalldimin.

Nitrosoparalldimin wurde zu Amidoparalldimin reducirt und aus letzterem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Aldehyd und Hydrazinsulfat erhalten¹⁾. Diese Darstellung des Hydrazins hat nur theoretisches Interesse.

Die bald darauf in den glänzenden Arbeiten von Thiele durchgeführte Hydrolyse des aus dem Nitroguanidin durch Reduction gewonnenen Amidoguanidins zu Hydrazin, Kohlensäure und Ammoniak hat dagegen hervorragenden praktischen Werth, zumal gelbes Blutlaugensalz das Ausgangsmaterial bildet. Neuerdings ist es Duden gelungen, auch aus anorganischem Material, und zwar durch Reduction des Stickoxydkaliumsulfits Hydrazinsalze zu erhalten.

Nach den erwähnten Methoden werden die Säuresalze des Diamids erhalten, aus denen durch Destilliren mit Aetzkalken das bei 119° constant siedende Hydrat, N₂H₄, H₂O, hervorgeht.

Erst in neuester Zeit ist es Lobry de Bruyn gelungen, nach seiner zur Darstellung des Hydroxylamins aufgefundenen Methode aus dem Diamoniummonochlorid mit wasserfreiem Natriummethylat das Diamid, N₂H₄, abzuscheiden. Auch durch Einwirkung von Baryumoxyd auf das Hydrat entsteht nach seinen Beobachtungen die wasserfreie Basis.

Das freie Diamid, N₂H₄, siedet merkwürdigerweise nur 5½° niedriger als sein Hydrat. Die stark rauchende, brennbare, im Gegensatz zum Hydroxylamin nicht explosive Flüssigkeit erstarrt leicht. Die Krystalle schmelzen bei + 2°.

Die merkwürdigste und am meisten charakteristische Eigenschaft des Hydrazinhydrates bleibt immerhin seine eminent reducirende Kraft, welche aus Metallsalzlösungen, aus denen andere Reduktionsmittel nur niedrigere Oxyde abscheiden, meistens sofort das Metall selbst liefert. Dem entspricht auch die ungemaine Giftigkeit des Körpers gegenüber hohen wie niederen Organismen.

Auch gegen manche Elemente verhält sich Hydrazinhydrat höchst eigenthümlich, so z. B. löst es die Halogene oder Schwefel sofort unter Bildung der betreffenden Wasserstoffverbindungen²⁾. Zink wird ebenfalls langsam angegriffen und in ein schön krystallisirtes Salz verwandelt. Hier bleibt dem Experimentator noch mancherlei wichtige Beziehung zu erforschen übrig.

¹⁾ Curtius und Jay, diese Berichte 23 ff.

²⁾ Curtius und Schulz, Journ. prakt. Chem. [2] 42, 521 ff.

Das Studium der Diammoniumsalze¹⁾ förderte mancherlei Interessantes zu Tage:

Das zweiwerthige Radical $(N_2H_6)'' = \overset{v}{\underset{v}{\text{NH}_3}} \overset{v}{\underset{v}{\text{NH}_3}}$, oder das einwerthige

Radical $(N_2H_5)' = \overset{III}{\underset{v}{\text{NH}_2}} \overset{v}{\underset{v}{\text{NH}_3}}$ tritt nach Analogie des Radicals Ammonium,

$(NH_4)'$, an Stelle von Wasserstoff in die Säuren ein. Es hat sich nun ergeben, dass die Substitution meistens durch das Radical $(N_2H_5)'$ erfolgt: Das Diamid verhält sich, ganz entgegengesetzt seiner eigentlich symmetrisch anzunehmenden Structur, NH_2NH_2 , wie eine einsäurige Basis, eine Beobachtung, welche auch durch die physikalische Untersuchung des Körpers, namentlich durch R. Bach ihre Bestätigung gefunden hat. So zerfällt das Chlorid $N_2H_6Cl_2$ schon unter 100° in Salzsäure und das Chlorid N_2H_5Cl , welch' letzteres ohne Zerstörung der Substanz keine Salzsäure mehr verlieren kann. So existirt das Hydrat der Form $N_2H_4 \cdot 2H_2O$ überhaupt nur in wässriger Lösung und geht beim Eindampfen in das unzersetzt siedende Hydrat $N_2H_5 \cdot OH$ über. Alle Diammoniumverbindungen, welche sich von dem Radical $(N_2H_5)'$ ableiten lassen, sind sehr beständige Körper.

Vergleicht man die Ammoniumdoppelsalze mit den Diammoniumdoppelsalzen²⁾, so zeigen sich Analogien und wichtige Unterschiede. Was die Diammoniumsulfate anbelangt, so existiren zunächst keine Diammoniumalaune: das zweiwerthige Radical $(N_2H_6)''$ muss als solches den Erdalkalimetallen angereicht werden, wie das Ammonium zu den Alkalimetallen gehört.

Den Ammoniumsalzen $(NH_4)_2SO_4, R''SO_4 + 6H_2O$ entsprechen Diammoniumverbindungen $(N_2H_5)_2 \cdot SO_4, R''SO_4$, in welchen R' Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn, bedeutet, sämmtliche merkwürdigerweise wasserfrei, schwer löslich und sehr beständig. Sie fallen beim Vermischen der Salzlösungen der Componenten sofort aus. Nur das Magnesiumsalz existirt in der Diammoniumreihe nicht.

Dem Typus der Ammoniumdoppelchloride $NH_4Cl, R''Cl_2$ und $(NH_4Cl)_2, R''Cl_2$ entsprechen die analogen Diammoniumchloride, $N_2H_5Cl, R''Cl_2$ und $(N_2H_5Cl)_2, R''Cl_2$ der Elemente Hg, Cd, Zn, Sn.

Endlich finden sich in der Diammoniumreihe auch jene Verbindungen wieder³⁾, welche bei den Ammoniumverbindungen als Addi-

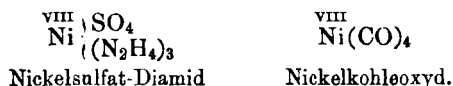
¹⁾ Curtius, diese Berichte 20, 1632; Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 105; Curtius und Schulz, Journ. prakt. Chem. [2] 42 523 ff.; Curtius und Schrader, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 311 ff.

²⁾ Curtius und Schrader, Journ. prakt. Chem. 2, 50, 311.

³⁾ Curtius und Schrader Journ. prakt. Chem. 2, 50, 341.

tionsproducte von Ammoniak an Metallsulfate oder Chloride betrachtet werden können. So entspricht der Verbindung $\text{NiSO}_4, 6\text{NH}_3$ das Salz $\text{NiSO}_4, 3\text{N}_2\text{H}_4$; oder der Verbindung $\text{ZnCl}_2, 4\text{NH}_3$ der Körper $\text{ZnCl}_2, 2\text{N}_2\text{H}_4$.

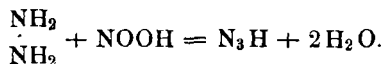
Betrachtet man das Diamid N_2H_4 auf Grund seiner Additionsfähigkeit an Metallsalze als zweiwerthiges Radical $\overset{\text{v}}{\text{NH}_2} = \overset{\text{iii}}{\text{NH}_2}$ so würde das Nickelsulfat-Diamid, wie das Nickelkohlenoxyd auf die mögliche Achtwerthigkeit dieses Elementes hindeuten:



Nachdem sich in der neuesten Zeit das freie Diamid als ganz beständige Verbindung erwiesen hat, mag hier besonders der That-sache Erwähnung gethan werden, dass das Diimid N_2H_2 als solches nicht zu existiren scheint. Thiele hat die Bedingungen aufgefunden, unter denen durch Hydrolyse aus organischen Azoverbindungen dieser Körper entstehen müsste. Azodicarbonamid zerfällt aber z. B. nicht in Kohlensäure, Ammoniak und Diimid, sondern letzteres wird dabei sofort unter Stickstoffentwicklung weiter zersetzt.

Wir wollen nun, M. Hrn., den Stickstoffwasserstoff N_3H etwas näher betrachten, ehe wir zu seinen organischen Derivaten übergehen, oder bevor wir diejenigen organischen Körperklassen ins Auge fassen, welche mit Hülfe des Diamids entdeckt worden sind.

Eine wässrige Hydrazinhydratlösung kann durch Einleiten von sogen. Salpetrigsäuregasen unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln leicht in wässrige Stickwasserstoffsäure verwandelt werden¹⁾.



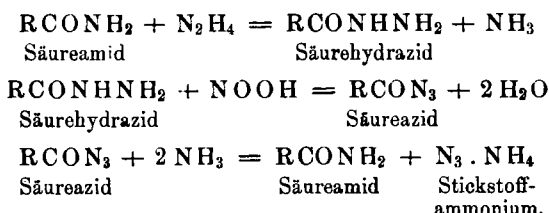
Angeli bereitete aus Sulfat und salpetrigsaurem Silber Stickstoffsilber. Noetting lehrte eine praktisch durchführbare Methode, um, vom Anilin ausgehend, aus Para- und Ortho-substituirten Brom- oder Nitrodiazobenzolimidin durch Hydrolyse Stickwasserstoff abzuspalten. Thiele diazotirte das von ihm entdeckte Amidoguanidin und gewann so ebenfalls Stickwasserstoff.

Eine sehr wichtige Synthese führte Wislicenus aus, indem er Stickoxydul bei Gegenwart von Natrium mit Ammoniak condensirte, eine Methode, bei welcher das ungefährlich zu handhabende Stickstoffnatrium erhalten wird.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1263.

Bekanntlich wurde der Stickstoffwasserstoff von mir bei Gelegenheit der Untersuchung der Säureazide entdeckt. Die dadurch gegebene Methode lässt sich auch praktisch in ausgezeichneter Weise verwerthen, indem man zunächst das wichtige und für den Kenner ganz ungefährliche Stickstoffammonium N_4H_4 als Ausgangsmaterial der Stickstoffwasserstoffverbindungen bereitet ¹⁾:

Man verwandelt ein unlösliches Säureamid mittels Hydrazinhydrat in das Hydrazid, letzteres in das Azid und löst dieses Azid in heissem alkoholischem Ammoniak auf:



Stickstoffammonium bleibt in Lösung, das Ausgangsmaterial, das unlösliche Säureamid, wird fast in berechneter Menge zurückgewonnen, um denselben Umwandlungen von Neuem ausgesetzt zu werden. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether Stickstoffammonium rein aus. Ich komme auf diese Reactionen nachher noch zurück.

Ich habe die Stickstoffwasserstoffsäure nur einmal in wasserfreiem Zustande dargestellt ²⁾. Man gewinnt sie durch Trocknen der durch fractionirte Destillation concentrirten wässrigen Säure mittels Chlorcalcium als wasserhelle Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, etwa vom Siedepunkte des gewöhnlichen Aethers. Sie bildet mit Wasser kein Hydrat. Nach diesen ersten Versuchen traten aber ohne jede Veranlassung bei gewöhnlicher Temperatur furchtbare Explosionen der wasserfreien Säure auf, bei deren einer mein damaliger Assistent leider sehr schwer verletzt wurde. Bei einem dieser Versuche, den ich allein ausführte, um das Molekulargewicht der Verbindung in der Barometerleere bei gewöhnlicher Temperatur zu bestimmen, trat glücklicherweise erst in dem Momente unbeschreiblich heftige Explosion unter glänzend blauer Lichterscheinung ein, als das Gläschen mit dem halben Zehntel Gramm Substanz die Oberfläche der Quecksilbersäule erreichte.

Wässrige Lösungen des Stickstoffwasserstoffs, auch ziemlich concentrirte, scheinen sich dagegen ohne Gefahr handhaben zu lassen, wenn man nicht eine Flamme der Flüssigkeit nähert.

¹⁾ Curtius, diese Berichte 24, 3341.

²⁾ Curtius und Radenhausen Journ. prakt. Chem. [2] 43, 207.

Charakteristisch für Stickstoffwasserstoff ist die Eigenschaft, dass er dieselben schwerlöslichen Metallsalze erzeugt, wie Halogenwasserstoffe ¹⁾. Diese Verbindungen sind sämtlich äusserst explosiv. Sie lassen sich ohne Veränderung Jahre lang an der Luft oder unter Wasser aufbewahren. Die Salze der Alkali- und Alkalierdmetalle sind ebenfalls unveränderlich, gut krystallisirt und viel weniger explosiv. Dagegen zersetzen sich die Salze des Magnesiums, Zinks oder Aluminiums, welche man durch Auflösen der betreffenden Metalle in der verdünnten wässrigen Säure leicht gewinnt, schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung von basischen Salzen und Hydroxyden.

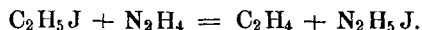
Das sehr beständige und als Schiessmittel brauchbare Stickstoffammonium, welches bei der Explosion in idealer Weise in gasförmige Körper zerfällt, zeigt die interessante Zusammensetzung N_4H_4 . Stickstoffammonium ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, aber nicht hygroskopisch. Es kann durch vorsichtiges Erhitzen wie Chlorammonium sublimirt werden. Das Stickstoffdiammonium $N_3 \cdot N_2H_5$ bildet grosse hygroskopische Krystalle, welche beim Anzünden wie Schiessbaumwolle ruhig abbrennen.

Wir kennen demnach bis heute 5 Verbindungen des Stickstoffs, welche nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehen: Ammoniak NH_3 , Diamid N_2H_4 , Stickstoffwasserstoff N_3H , Stickstoffammonium N_4H_4 , Stickstoffdiammonium N_5H_5 . Das Diammoniumsalz $N_2H_6(N_3)_2 = N_8H_6$, entsprechend dem Diammoniumbichlorid $N_2H_6Cl_2$, existirt nicht.

Die Eigenschaften des Stickstoffwasserstoffs lehren uns die Thatsache, dass drei Atome Stickstoff einem Wasserstoffatom, oder dessen elementarem oder radikalem Substituenten, analoge Functionen ertheilen können, wie ein Halogenatom.

Den Beweis, dass das Hydrazinhydrat $N_2H_5 \cdot OH$ in der That dieselbe Gruppe $NH_2 \cdot NH_2$ enthalte, welche beim Amidiren des Anilins zu Phenylhydrazin entsteht, wurde in folgender Weise geführt:

Zunächst hatte sich ergeben, dass Hydrazinhydrat auf Halogenalkyle stets wie alkoholisches Kali wirkt. So bildet es mit Jodmethyl nicht Aethylhydrazin, $C_2H_5NHNH_2$, welches mit dem auf anderem Wege erhaltenen Körper hätte verglichen werden können, sondern Aethylen ²⁾:



Es ergab sich, wie auch zu erwarten war, dass Phenylhalogene, oder Azide, oder Aniline durch Hydrazinhydrat nur dann substituierend

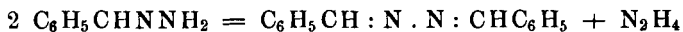
¹⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3023; 24, 3341.

²⁾ v. Rothenburg, diese Berichte 26, 865.

beeinflusst werden, wenn wenigstens zwei Nitrogruppen in der Para- und Orthostellung des Benzolkerns vorhanden sind. So konnte mit dem aus (1.2.4)-Dinitroanilin gewonnenen Dinitrophenylhydrazin das aus (1.2.4)-Bromdinitrobenzol bereitete (1.2.4)-Dinitrophenylhydrazin verglichen und identisch befunden werden ¹⁾.

Sofort nach der Entdeckung der Hydrazinsalze wurde nach Analogie der bekannten Reactionen mit Phenylhydrazin die Einwirkung der Basis auf Aldehyde und Ketokörper ausführlich geprüft. Ich wurde anfangs bei diesen Versuchen von dem Gedanken geleitet, dass die beiden Amidogruppen des Diamids bei Condensationen sich stets gleichwerthig betheiligen würden. Indessen, wie das Hydrazin in anorganischen Verbindungen fast immer als einsäurige Basis auftritt, so ist auch seine Wirkung bei Condensationen mit organischen Körpern meistens eine einseitige, unsymmetrische.

Auf Aldehyde wirkt überschüssiges Hydrazinhydrat unter Bildung der Hydrazine, $R \cdot CH : NNH_2$ ein ²⁾. Diese Verbindungen lagern sich leicht, oft schon in wässriger Lösung, in die sogenannten Aldazine, $R \cdot CH : N : N : CH \cdot R$ und freies Hydrazin um



Benzalhydrazin

Benzalazin.

Die Aldazine ³⁾ sind gelbgefärbte, schön krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindungen. Sie dienen ganz besonders zur Charakteristik sowohl des Hydrazins, wie der Aldehyde.

Die Aldazine lassen sich zu Analogen des Hydrazobenzols reduciren ⁴⁾. Das aus Benzalazin entstehende Benzylhydrazin, $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2C_6H_5$, lässt sich aber nicht zu der entsprechenden Azoverbindung $C_6H_5CH_2N : NCH_2C_6H_5$ oxydiren. Die ungesättigte Natur der Aldazine zeigt sich am besten in ihrem Verhalten gegen Halogene. Durch deren Eintritt wird eine ausserordentliche Lockerung des Stickstoffmoleküls in der Verbindung hervorgebracht. Das ziegelrothe Tetrabrombenzalazin, $C_6H_5CHBr \cdot NBr \cdot NBr \cdot CHBrC_6H_5$ löst sich z. B. schon in kaltem Alkohol unter Stickstoffentwicklung und unter Bildung von Benzalbromid, resp. dessen Zersetzungsproducten, auf ⁴⁾.



Brombenzalazin

Benzalbromid.

Aus gewöhnlichen Ketonen und Hydrazinhydrat entstehen analog entweder Ketonhydrazine, $R_2C : NNH_2$ ⁵⁾, oder aber

¹⁾ Curtius und Dedichen, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 241 ff.

²⁾ Curtius und Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 535 ff.

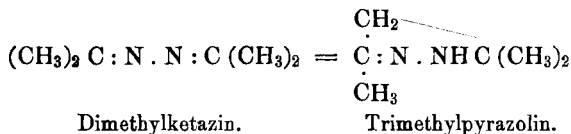
³⁾ Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 43.

⁴⁾ Curtius und Quedenfeldt, diese Berichte 28, 2345.

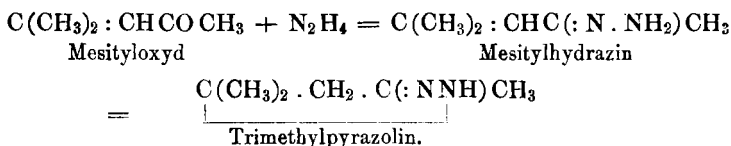
⁵⁾ Curtius und Pflug, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 540 ff.; Curtius und Rauterberg, 192 ff.

die den »Aldazinen« entsprechenden sobenannten »Ketazine« $R_2C : N : N : CR_2$ ¹⁾).

Wie die Aldazine in der aromatischen Reihe, so bieten die Ketazine der Fettreihe das grösste Interesse ²⁾. Die letzteren sind stark riechende, giftige, in Wasser ziemlich lösliche Oele, welche unzersetzt siedend, aber unter besonderen Umständen in isomere Pyrazoline übergehen ³⁾. So entsteht aus Dimethylketazin beim Erwärmen mit Maleïnsäure glatt (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin,

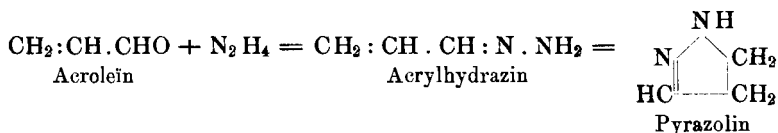


derselbe Körper, welcher nach Analogie der Methode von E. Fischer aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat sich spontan bildet ⁴⁾:



Diese Umlagerung der Ketazine in Pyrazoline tritt nur dann ein, wenn mindestens eine Methylgruppe unter den Substituenten des Azimethylens $CH_2 : N : N : CH_2$ sich befindet. Methylpropylketazin lagert sich in Metyldipropylpyrazolin um, Diäthylketazin nicht in Triäthylpyrazolin ⁵⁾.

Auch die Stammsubstanz der Pyrazolinderivate, das Pyrazolin selbst konnte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acroleïn nach E. Fischer's Vorgang erhalten werden ⁶⁾. Das zunächst entstehende Acrylhydrazin, $CH_2 : CH : CH : N : NH_2$, lagert sich spontan in die Basis um:



Pyrazolin bildet ein bei 144° unzersetzt siedendes Oel, welches durch Kochen mit Säuren kein Hydrazin mehr abspaltet, während die fetten Ketazine schon in der Kälte durch verdünnte Säuren hy-

¹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 96 ff.

²⁾ Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 103 ff.

³⁾ Curtius und Foersterling, diese Berichte 27, 770 ff.

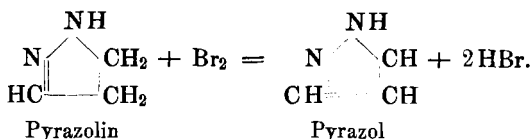
⁴⁾ Curtius und Wirsing, Journ. prakt. Chem. (2) 50, 535.

⁵⁾ Gütige Privatmittheilung von Hrn. cand. chem. Zinkeisen.

⁶⁾ Curtius und Wirsing, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 51.

drolysiert werden. Besonders charakteristisch für Pyrazolinsalze ist die Eigenschaft, Holzpapier äusserst intensiv gelb zu färben und mit Diazobenzolen unter Farbstoffbildung zu reagieren, Reactionen, welche die (3) (5.5) substituirten, erwähnten Pyrazoline in keiner Weise zeigen.

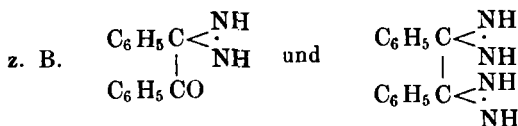
Pyrazolin ging durch Behandeln mit Brom sofort in Pyrazol über:



Letzteres war schon vorher von Balbiano aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat bereitet worden, nachdem es E. Buchner zuerst aus Diazoessigester und Acetylendicarbonsäureester unter Abspaltung der Carboxyle des zunächst entstehenden Pyrazoltricarbonsäureesters erhalten hatte.

Die energische Einwirkung der ungesättigten Säuren charakterisirt die Azomethangruppe ganz besonders. Die Vereinigung zwischen Acetylendicarbonester und Diazoessigester vollzieht sich, wie Sie sehen, spontan unter gewaltiger Wärme und Lichtentwicklung. Das Product erstarrt trotzdem nach kurzer Zeit zu reinem Pyrazoltricarbonester.

Auf die Ketogruppen der Orthodiketone sowohl, wie auf diejenige der α -Ketosäureester wirkt Hydrazinhydrat in der sonst nicht üblichen Weise ein, dass der Ketosauerstoff durch die Hydrazigruppe (NHNH) substituiert wird. So entstehen aus Benzil, oder Diacetyl die entsprechenden Hydraziverbindungen, in denen eine oder zwei Ketogruppen substituiert sind ¹⁾.



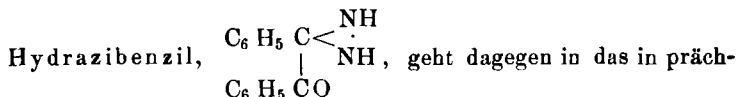
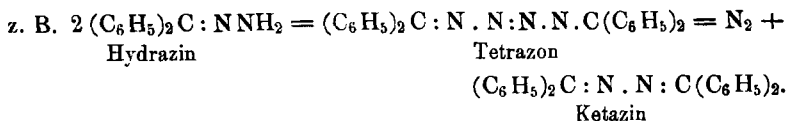
Hydrazibenzoylphenylmethylen ²⁾ Bisphenylbenzoylhydrazimethylen ²⁾

Diese Körper zeigen vollständig anderes Verhalten, wie die entsprechenden Hydrazine mit der Gruppe (C:NNH₂)". Letztere geben bei der Oxydation zunächst unbeständige Tetrazone, dann unter Stickstoffabspaltung Ketazine ³⁾:

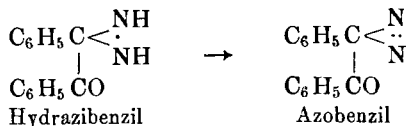
¹⁾ Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 168 ff.

²⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 96 ff.

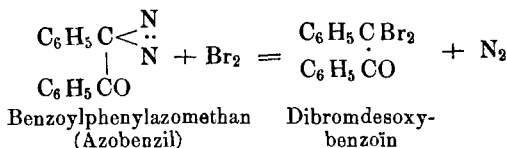
³⁾ Curtius und Rauterberg, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 200 ff.



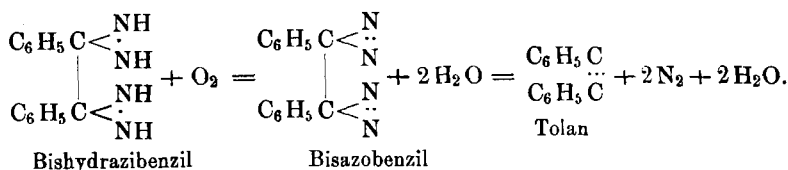
rothen Krystallen erscheinende Azobenzil über:



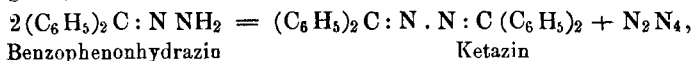
welches ganz die Eigenschaften der Azomethanderivate zeigt.¹⁾ So liefert es mit Brom unter Stickstoffentwicklung Dibromdesoxybenzoïn:



Bishydrazibenzil liefert analog bei der Oxydation eine Disazomethanverbindung, welche aber sehr schnell in Stickstoff, Wasser und Tolan zerfällt²⁾.



Während ferner Benzophenonhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N} . \text{NH}_2$, beim Erhitzen Hydrazin abspaltet und in das entsprechende Ketazin übergeht³⁾:



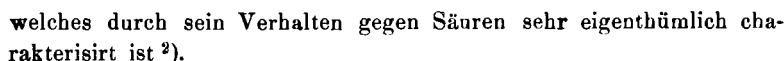
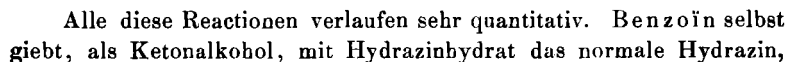
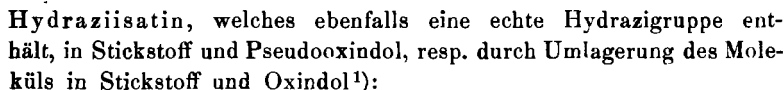
zerfällt Hydrazibenzil, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{ C} < \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ CO} \end{array}$, beim Erhitzen in Stickstoff und Desoxybenzoïn⁴⁾:

¹⁾ Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 544 ff.; Curtius und Thun, 182.

²⁾ Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [1] 44, 186.

³⁾ Curtius und Rauterberg, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 200.

⁴⁾ Curtius und Thun, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 172 ff.

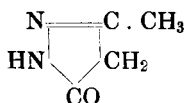


α -Hydrazipropionester, $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}_2\text{R}$, welcher die Anwesenheit seiner Hydrazigruppe dadurch zu erkennen giebt, dass er mit Quecksilberoxyd in α -Azopropionester, $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CO}_2\text{R}$ übergeführt wird³⁾. Es gelang mir, diesen letzteren Körper auch durch Diazotiren von α -Alaninester, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{R}$, darzustellen, bei dem Stande der damaligen Kenntniss von den Azomethanderivaten ein äusserst wichtiger Beweis für die Constitution dieser Verbindungen⁴⁾.

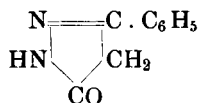
Auf β - und γ -Ketosäureester wirkt Diamid ganz wie Phenylhydrazin ein, nur entstehen hier meistens spontan die ringförmigen Ketten der Pyrazolon- und Pyridazinonderivate, deren wesentlichster Unterschied von den entsprechenden Phenylhydrazinderivaten der ist, dass sie am Stickstoff nicht mehr durch Phenyl substituiert sind.

⁴⁾ Curtius und Lang, Journ. prakt. Chem. [2] 44, 560 ff.

Aus Acetessigester und Hydrazinhydrat entstand das (3)-Methylpyrazolon¹⁾, aus Benzoylessigester das analoge (3)-Phenylpyrazolon²⁾. Es würde uns zu weit führen, der zahlreichen Derivate zu gedenken, welche von diesen Körpern nach Analogie der entsprechenden Verbindungen, welche sich vom Phenylhydrazin ableiten, dargestellt und beschrieben worden sind.

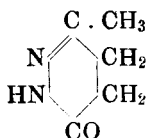


(3)-Methylpyrazolon.

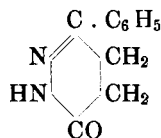


(3)-Phenylpyrazolon.

Aus Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat bildete sich ganz entsprechend das (3)-Methylpyridazinon, aus Benzoylpropionsäureester die analoge Phenylverbindung



(3)-Methylpyridazinon.



(3)-Phenylpyridazinon.

Das »Pyridazinon« steht in derselben Beziehung zum »Pyridazin«, wie das »Pyrazolon« zum »Pyrazol«³⁾.

Sämmtliche Pyridazinon- und Pyrazolonderivate sind gut krystallisierte Substanzen. Der grossen Beständigkeit des fünfgliedrigen Pyrazolonringes steht die sehr viel geringere des sechsgliedrigen Pyridazinonringes gegenüber. Auch die Grundsubstanz der Pyrazolonderivate das Pyrazolon selbst darzustellen ist mit Hülfe des Diamids gelungen. v. Rothenburg zeigte nicht nur, dass aus Oxalessigester und Hydrazinhydrat (3) Pyrazoloncarbonester entsteht, sondern, dass auch Acetylendicarbonester mit Hydrazinhydrat denselben Körper bildet, indem das Wassermolekül des Hydrates den Acetylendicarbonester zunächst in Oxalessigester umwandelt. Durch Destillation des Kalksalzes der Pyrazoloncarbonsäure wurde das Pyrazolon selbst, wenn auch wohl nicht in reinem Zustande erhalten. Aus Propiolester und Hydrazin entsteht nach den Untersuchungen v. Rothenburg's ebenfalls Pyrazolon. Das Pyrazolon scheint nach den vorliegenden Beobachtungen nicht die Beständigkeit seiner Derivate, z. B. gegen Säuren zu besitzen.

¹⁾ Curtius, Physik.-Medizinische Societät Erlangen, Juli 1888, Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 52; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 508 ff.

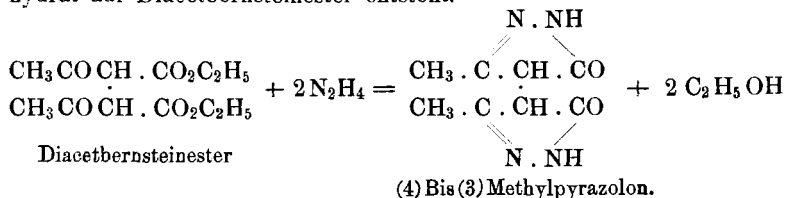
²⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 515 ff.; v. Rothenburg, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 24 ff.

³⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 522 und 529 ff.

Auch das hydrirte Pyrazolon, das Pyrazolidon hat v. Rothenburg aus Acrylsäure und Hydrazinhydrat bereitet. Es bildet eine scharf Pyrazol-ähnlich riechende Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid wieder zu Pyrazolon oxydirt wird.

Ob auch der unbeständige sechsgliedrige Kern der Pyridazinon-derivate, das Pyridazinon aus Succinylameisenester und Hydrazin gewonnen werden kann, ist durch v. Rothenburg noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Wohl aber entsteht auf diesem Wege der (3)-Monocarbonester des Pyridazinons.

Es würde uns zu weit führen dieser und anderer Ringschliessungen mittels Hydrazinhydrat hier ausführlicher zu gedenken. Zu solchen Körpern würde z. B. weiter auch das höchst beständige Einwirkungsproduct von Phtalsäureanhydrid auf Hydrazin¹⁾ zu rechnen sein, welches eine starke Säure repräsentirt und dessen Constitution durch die Formel: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ausgedrückt wird, oder jenes 4-Bis-3-Methylpyrazolon, welches durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinester entsteht.



Jedenfalls hat das Hydrazin uns die drei Stammsubstanzen zahlreicher wichtiger Verbindungen, das Pyrazol, das Pyrazolin und das Pyrazolon bescheert.

In der letzten Zeit habe ich die Condensation von Hydrazin mit organischen Säuren: die Säurehydrazide, entsprechend den Säureamiden, und deren Umwandlungsproducte durch salpetrige Säure: die Säureazide, entsprechend den Säurehalogeniden, ausführlich untersucht.

Ich will versuchen, in der kurzen Zeit, welche mir noch zur Verfügung steht, Ihnen einen flüchtigen Ueberblick über die wichtigsten Thatsachen dieser Untersuchungen zu geben.

Hydrazinhydrat wirkt auf Säureester²⁾ ganz allgemein in der Weise, dass die Oxalkylgruppe durch den Hydrazinrest (NHNH₂)' er-

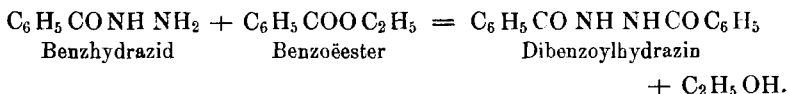
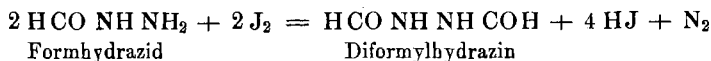
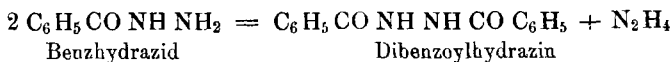
¹⁾ Foersterling, Journ. prakt. Chem. [2] 51, 371 u. f.

²⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 519 u. f.

³⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3023 ff.; Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 273 ff.; G. Struve, 295 ff.; O. Trachmann, 51, 165 ff.; Schöfer u. Schwan, 180 ff.; Curtius und Schwan, 353 ff.; Foersterling, 371 ff.; Curtius, 52, 210 ff.; A. Struve und Radenhausen, 227 ff.; Curtius, 243 ff.; Radenhausen 433 ff.; Curtius u. Heidenreich, 454 ff.

setzt wird. Es entstehen die primären Säurehydrazide $\text{RCO} \cdot \text{NHNH}_2$. Wie die Säureester, reagiren auch die Amide, Chloride oder Azide mit Hydrazin. Diese Reactionen verlaufen zum Theil schon spontan in der Kälte.

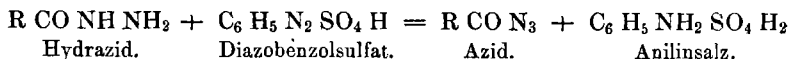
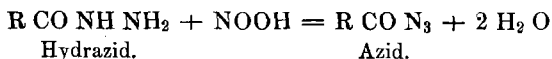
Die primären Säurehydrazide sind gut krystallisirte, farblose Substanzen, welche in Alkohol oder Wasser mehr oder weniger löslich sind. Durch Säuren oder Alkalien werden nur die fetten Hydrazide leicht wieder in ihre Componenten gespalten. Sie sind basischer als die Säureamide, indem sie mit Mineralsäuren beständige Salze liefern. Durch Erhitzen oder durch Einwirkung von Jod gehen sie in die secundären, symmetrischen Hydrazine, $\text{RCONH} \cdot \text{NHCOR}$, über, welche man auch durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Säureester auf das primäre Hydrazid herstellen kann:



Die aromatischen secundären symmetrischen Säurehydrazine sind in Wasser unlösliche, farblose mikrokrySTALLINISCHE Substanzen von indifferentem Charakter. Auch entsprechende Verbindungen der Fettreihe, z. B. Diformylhydrazin, HCONHNHCOH , sind schwerer löslich, wie die primären Hydrazide.

Besonders charakterisirt sind alle primären Säurehydrazide durch ihre Condensationsproducte mit Aldehyden, $\text{RCONHN} : \text{CHR}$, welche in Wasser vollkommen unlöslich und, im Gegensatz zu den Aldazinen $\text{RCH} : \text{N} : \text{N} : \text{CHR}$ farblos als tertiäre Hydrazine zu betrachten sind.

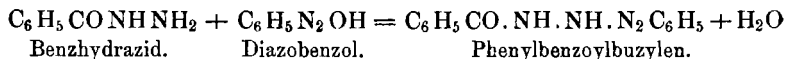
Die aromatischen Säureazide¹⁾ sind ausserordentlich einfach, sowohl durch Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure, als auch von Diazosalzlösung auf die primären Säurehydrazide zu erhalten.



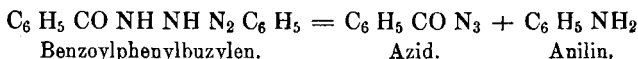
Im letzteren Falle entsteht also das betreffende Azid neben Anilinsulfat.

¹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 285 ff.

Ich habe gezeigt, dass bei dieser Reaction intermediär ein so-
benanntes »Buzylderivat« entsteht¹⁾.

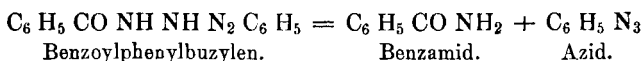


Diese Körper können unter Umständen isolirt werden, zerfallen
aber meist spontan nach der Gleichung:

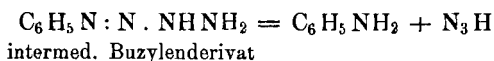


in Säureazid und Anilin.

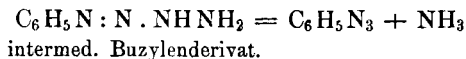
Unter bestimmten Bedingungen kann sich aber auch das Buzylen-
derivat in Säureamid und Diazobenzolimid spalten:



Ganz analog entsteht aus Diamid und Diazobenzol entweder
Anilin und Stickwasserstoff:



oder Diazobenzolimid und Ammoniak:



Die Existenz sobenannter Buzylderivate, welche von dem
ungesättigten Stickstoffwasserstoff $\text{NH}_2\text{NHN:NH} = \text{»Buzylen«}$, einem
Analogon des Kohlenwasserstoffs Butylen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$ ableit-
bar sind, giebt uns Andeutungen darüber, dass offene Ketten mit vier
Stickstoffatomen noch möglich sind. Indessen gelang es bisher nicht,
diese Ketten stabiler zu machen, oder gar als Stickstoffwasserstoff zu
isoliren.

Die aromatischen Azide sind in Wasser unlösliche, in andern
Mitteln leicht lösliche, farblose, feste Körper von niedrigem Schmelz-
punkt und stechendem, giftigen Geruch. Beim Erhitzen verpuffen sie
mehr oder weniger heftig, jedoch meist bei Temperaturen, welche
beträchtlich über ihrem niedrigen Schmelzpunkte liegen.

Die Säureazide der Fettreihe sind flüchtige, explosive Körper,
welche sich sämmtlich, mit Ausnahme der Azide der Ameisensäure
und Oxalsäure HCON_3 und $(\text{CON}_3)_2$, deren Chloride ja auch nicht
existiren, darstellen lassen und zum Theil sehr schön krystallisiren.

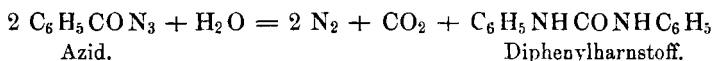
Alle Säureazide zeigen die charakteristischen Eigenschaften der
Säurechloride oder Bromide, auch in physikalischer Hinsicht; daneben
aber auch besondere Eigenthümlichkeiten.

Während wir bei der Betrachtung des Stickstoffwasserstoffs schon
gesehen haben, dass die Azide unter der Einwirkung von Alkalien

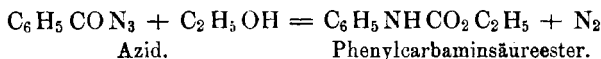
¹⁾ Curtius: Diese Berichte 26, 1263 ff.

glatt in Stickstoffmetalle und Säuresalze zerfallen, werden sie durch Wasser oder Alkohol, auch noch durch einige andere Substanzen in höchst charakteristischer Weise unter Umlagerung verändert¹⁾.

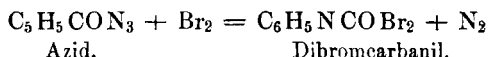
So entsteht aus Benzazid und Wasser unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung Diphenylharnstoff



Durch Alkohol entsteht unter Stickstoffentwicklung das betreffende Urethan

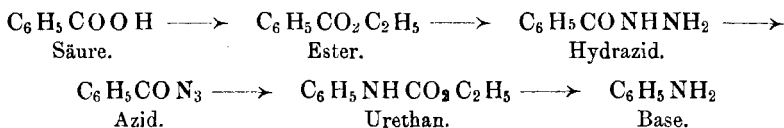


Diese Reactionen verlaufen ausserordentlich glatt. Ebenso bewirkt Brom Umlagerung; es entsteht Stickstoff und Dibromcarbanil



Alle Azide zeigten in dieser Weise analoge Umlagerung, 1 Mol. Stickstoff geht fort, das zurückbleibende Stickstoffatom vertauscht mit dem Carbonyl seinen Platz und wandert an den Kern resp. den Kohlenstoffrest der ursprünglichen Säure. Diese Umlagerung der Azide giebt uns ein bequemes Mittel an die Hand, um Carboxyl durch Amid zu ersetzen, und zwar einzig durch wenig gewaltsame und sehr glatt verlaufende Reactionen:

Man esterificirt die Säure, verwandelt den Ester in das Hydrazid, dieses in das Azid und kocht letzteres mit Alkohol. Es entsteht das höchst beständige Urethan, das durch concentrirte Säuren Salze der gewünschten Aminbase abspaltet, welch' letztere das Amid nun an der Stelle enthält, an welcher vorher die Carboxylgruppe sich befand.

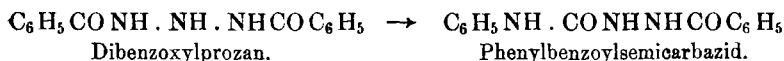


Auch Säurehydrazide wirken unter Stickstoffentwicklung auf Azide ein. Ich hoffte anfangs hierbei Derivate des Stickstoffwasserstoffs, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, des »Prozans«²⁾, erhalten zu haben. Aber auch

¹⁾ Curtius: Journ. prakt. Chem. (2) 50, 289 ff.; Curtius, diese Berichte 27, 778.

²⁾ Curtius: Diese Berichte 24, 3343 ff.; Journ. prakt. Chem. (2) 50, 293; T. S. Hofmann: Ueber Phenylcarbaminsäurehydrazid, Inaug.-Dissert. Kiel 1895.

hier tritt Umlagerung ein: Die gewonnenen Körper sind Derivate des Semicarbazids $\text{NH}_2\text{CONH}\cdot\text{NH}_2$ ¹⁾.



Es würde uns zu weit führen, wenn wir weiter auf Einzelheiten bei den Säureaziden und Säurehydraziden näher eingehen wollten. Lassen sie mich nur noch erwähnen, dass es namentlich bei der Kohlensäure gelungen ist, eine Reihe von interessanten und zum Theil sehr einfach zusammengesetzten, in diese Klassen gehörigen Verbindungen herzustellen ²⁾.

Dabin gehört z. B. das Semicarbazid $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} & \text{NH}_2 \\ \text{NH} & \end{smallmatrix}$, das Carbohydrazid $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} & \text{NH}_2 \\ \text{NH} & \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, der Hydrazi- und Azocarbon-ester $\begin{smallmatrix} \text{NH} & \text{CO}_2 & \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} & \text{CO}_2 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und $\begin{smallmatrix} \text{N} & \text{CO}_2 & \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} & \text{CO}_2 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ welch' letzterer durch rauchende Salpetersäure aus der Hydraziverbindung entsteht und ein dunkelgelbes, wenig explosives Oel bildet. Aus Hydrazicarbonsäureester konnte durch Einwirkung von Hydrazinhydrat der Doppelharnstoff $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} & \text{NH} \\ \text{NH} & \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$, eine starke Säure, dargestellt werden. Ebenso gelang es das dem Chlorkohlenoxyd COCl_2 entsprechende Stickstoffkohlenoxyd CON_6 , das Carbazid, ein äusserst explosives Oel zu gewinnen, endlich auch den Stickstoffkohlenester $\text{N}_3\text{CO}_2\text{R}$ zu bereiten. —

Ich bin an dem Marksteine angelangt, von dem aus, nach rückwärts schauend, ich den Weg Ihnen zu beschreiben versuchte, welchen mich meine Untersuchungen geführt haben. Nach vorwärts schweift der Blick in noch wenig angebautes, unvollkommen, oder noch gar nicht gekanntes Land. Wenn ich denselben noch einmal zurücklenke, so gedenke ich dankbar der beiden Männer, welche meine treuen Führer allzeit gewesen sind: Der Eine, der Entdecker der Diazokörper überhaupt, Peter Griess, ist nur zu früh von uns gegangen; der andere, in dessen Gegenwart ich heute vor Ihnen sprechen durfte, der Entdecker des Phenylhydrazins, der Begründer des Hydrazins, ist Emil Fischer, den wir mit Stolz den Vorsitzenden unserer Gesellschaft nennen.

¹⁾ Curtius und Heidenreich, Diese Berichte **27**, 55 ff., 773, 2684; Journ. prakt. Chem. (2) **52**, 454 ff.

²⁾ loc. cit.