

Das Nitroso-Thiomonomethylanilin bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 133° schmelzen, und in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leichter löslich sind. Die Verbindung giebt leicht die Liebermann'sche Reaction.

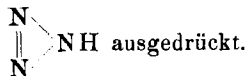
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, im October 1890.

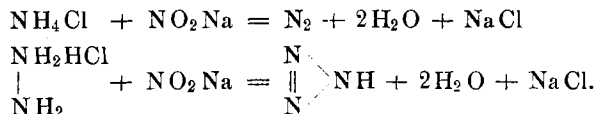
#### 492. Th. Curtius: Ueber Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) N<sub>3</sub>H.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]  
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Stickstoffwasserstoffsäure, N<sub>3</sub>H, welche ein überraschendes Analogon zu den Halogenwasserstoffsäuren bildet, entsteht unter geeigneter Bedingung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamid unter Wasserabspaltung. Ihre Constitution wird durch die Formel



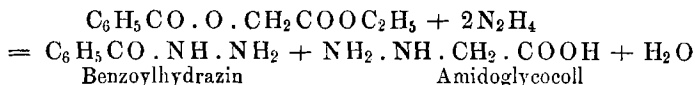
Wie aus Ammoniak und salpetriger Säure sich Stickstoff bildet, sollte aus Hydrazinmonochlorid und Nitriten Azoimid hervorgehen.



Indessen scheint es schwierig zu sein unmittelbar aus Hydrazin und salpetriger Säure Azoimid herzustellen. Dagegen führte das Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylglycolsäureester und auf Hippursäureester, Reactionen, über welche, wie über die Einwirkung von Hydrazin auf Ketokörper, demnächst in ausführlichen Abhandlungen berichtet werden wird, zu der Auffindung dieser wohlcharakterisirten und leicht darstellbaren, interessanten Verbindung von Stickstoff mit Wasserstoff.

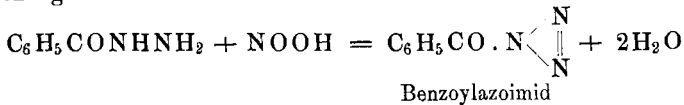
#### Hydrazinhydrat und Benzoylglycolsäureester.

Ein Molekül Benzoylglycolsäureester und zwei Moleküle Hydrazin bilden unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser nach der Gleichung:

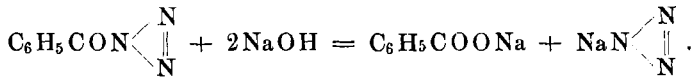


je 1 Molekül Benzoylhydrazin  $C_6H_5CONHNH_2$  und Amidoglycocolf oder Hydrazinessigsäure  $NH_2NHCH_2COOH$ . Beide Substanzen beanspruchen Interesse. Es sind Monoderivate des Hydrazins, deren Constitution derjenigen des Phenylhydrazins entspricht. Beide liefern mit Aldehyden farblose, wohlcharakterisirte, schwerlösliche Condensationsproducte. Die Hydrazinessigsäure erinnert ausserdem lebhaft an ihre Muttersubstanz, das Glycocolf. Sie bildet grosse, leicht in Wasser lösliche, spröde Tafeln, welche neutral reagiren, deutlich süssen Geschmack besitzen und Kupferlösung tief violettblau, Eisenchloridlösung roth färben. Diese primären Hydrazine werden ferner in der Kälte durch Alkalien oder Säuren, oder durch Kochen mit Wasser nicht mehr in ihre Componenten gespalten.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure auf Benzoylhydrazin entsteht unter Aufnahme der Nitrosogruppe und gleichzeitiger spontaner Wasserabspaltung schon in der Kälte nach der Gleichung:

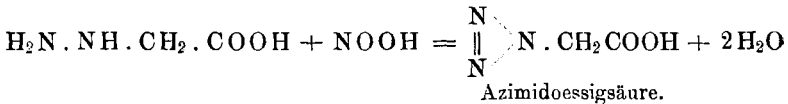


Benzoylazoimid. Letzteres zerfällt durch Kochen mit Natronlauge in benzoësaures Natron und Stickstoffnatrium



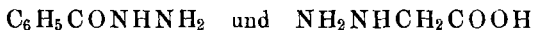
Aus Letzterem bildet sich durch Ansäuern Stickstoffwasserstoffsäure,  $N_3H$ .

Hydrazinessigsäure liefert unter denselben Umständen durch Einwirkung von salpetriger Säure die leicht lösliche Azimidoessigsäure

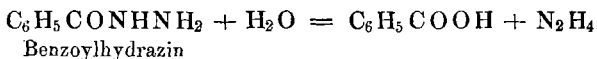


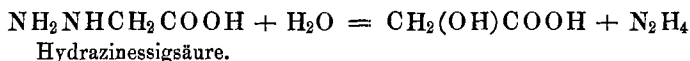
Diese wurde noch nicht isolirt; dagegen wurde durch Einwirkung von Alkalien und Säuren auf ihre wässrige Lösung ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt.

Dass die Constitution, sowohl des Benzoylhydrazins, wie der Hydrazinessigsäure den Formeln

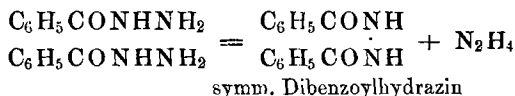


entspricht, geht ferner daraus hervor, dass die Körper durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in Hydrazin und Benzoësäure, resp. Glycolsäure zerfallen.

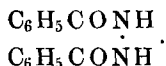




Benzoylhydrazin zerfällt beim Sieden nach der Gleichung:



in gasförmiges Diamid und (sehr wahrscheinlich symm.) Dibenzoylhydrazin,



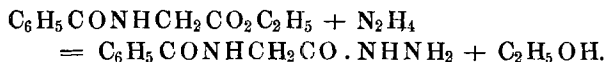
Letzteres spaltet sich beim Kochen mit Säuren ziemlich schwierig in Hydrazin und Benzoësäure.

#### Hippursäureäther und Hydrazinhydrat.

Durch gegenseitige Wirkung gleicher Moleküle Hippursäureester und Hydrazinhydrat entsteht in berechneter Menge ein Körper, welcher allen seinen Eigenschaften nach als Hippurylhydrazin

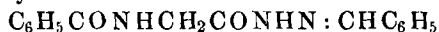


aufgefasst werden kann. Die Reaction vollzieht sich unter Abspaltung von Alkohol nach der Gleichung:

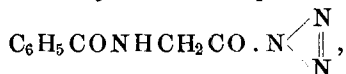


Die Untersuchung über diese bisher noch nicht beobachtete Wirkung des Hydrazins auf einen Säureester ist noch nicht abgeschlossen und wird in einer späteren Abhandlung ausführlicher erörtert werden.

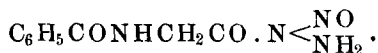
Hippurylhydrazin liefert analog dem Benzoylhydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung das entsprechende Hippurylbenzaldehyd



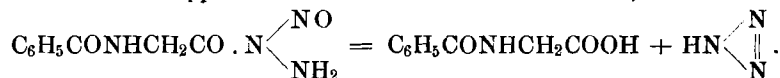
vom Schmp. 182°. Mit Natriumnitrit und Essigsäure wie Benzoylhydrazin behandelt entsteht jedoch nicht spontan Hippurylazoimid



sondern ein Körper, welcher als Nitrosohippurylhydrazin aufgefasst werden kann



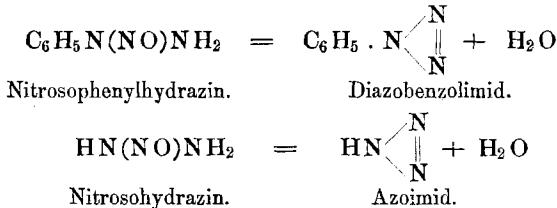
Er zerfällt ebenfalls beim Kochen mit Säuren oder Alkalien leicht, und zwar in Hippursäure und Stickstoffwasserstoffsäure,



Dieses Nitrosoamin, welches Liebermann's Reaction sehr schön zeigt, ergab bis jetzt bei der Analyse keine constante Zusammensetzung. Es ist geruchlos, nicht mit Wasserdämpfen unzersetzt flüssig, hat nur schwach explosive Eigenschaften und zeigt saure Reaction. Durch Kochen mit reinem Wasser liefert es unter Gasentwicklung eine sehr schwer lösliche, noch nicht näher untersuchte Substanz. Dabei wird keine Stickstoffwasserstoffsäure frei; sobald aber etwas Mineralsäure zugesetzt wird, entweicht Azoimid,  $N_3H$ .

Dieses Nitrosoamin ist das bequemste Ausgangsmaterial für die Darstellung der letzteren Substanz; man gewinnt es aus Hippursäure-ester nahezu in berechneter Menge. Ich habe aus demselben in der weiter unten angegebenen Weise beträchtliche Mengen von Azoimid gewonnen.

Organische Derivate des Azoimids sind schon seit langem bekannt. Das Diazobenzolimid z. B., von Griess entdeckt und von E. Fischer aus Nitrosophenylhydrazin dargestellt, ist der Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure. Seine Bildung aus Phenylhydrazin, wie alle seine Eigenschaften entsprechen vollkommen sowohl der Entstehungsweise und den Eigenschaften des Benzoylazoimids aus Benzoylhydrazin, wie des Azoimids, oder der Stickstoffwasserstoffsäure selbst:



Azoimid ist ein Gas von höchst eigenthümlichem, furchtbar stechendem Geruch. Selbst in verdünntem Zustande erzeugt es Schwindel und Kopfschmerz unter gleichzeitigem Auftreten einer heftigen Entzündung der Nasenschleimhaut. Die wässrige Lösung ätzt schmerzhaft die Epidermis. Azoimid ist eine starke einbasische Säure, welche sich in allen ihren Eigenschaften unmittelbar mit der Chlorwasserstoffsäure vergleichen lässt, und daher »Stickstoffwasserstoffsäure« genannt werden kann. Das Gas wird von Wasser lebhaft absorbiert. Destillirt man die wässrige Flüssigkeit, so entweicht zunächst ein Theil in Gasform, dann destillirt zwischen 90 und 100° eine sehr concentrirte, wässrige Säure über. Die ersten Antheile der letzteren enthielten gegen 27 pCt. Stickstoffwasserstoff. Bei weiterem Destilliren tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein; es destillirt eine sehr verdünnte Stickstoffwasserstoffsäure bis zum letzten Tropfen über. Die wässrige Lösung besitzt, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist, den stechenden Geruch des Gases. Ein über die Flüssigkeit gehaltenes blaues Lackmuspapier wird intensiv hellroth

gefärbt. Ammoniakgas erzeugt dicke Nebel von Stickstoffammonium. Eine 7 procentige, wässrige Stickstoffwasserstoffsäure löst Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium, Magnesium unter heftiger Wasserstoffentwicklung auf. Die concentrirte Säure scheint auch Gold und Silber anzugreifen, da sie sich in Berührung mit beiden Metallen roth färbt.

Durch Auflösen von Metall in der Säure, oder durch Neutralisiren derselben mit Basen, entstehen die Stickstoffmetalle, den Chlormetallen in jeder Beziehung vergleichbar. Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat fallen auch in verdünnter, salpetersaurer Lösung Stickstoffwasserstoffsäure quantitativ als Stickstoffsilber,  $N_3Ag$ , resp. Stickstoffcalomel,  $(N_3)_2Hg_2$ ; diese Reactionen werden zur Abscheidung und Reinigung der Stickstoffwasserstoffsäure benutzt.

Mit den Salzen aller weiter untersuchten Elemente werden keine Fällungen von Stickstoffmetallen erzielt. Da die Säure indessen schwachreducirende Eigenschaften besitzt, so scheiden sich beim Erwärmen der Salzlösungen oftmals neben dem betreffenden Metall schwerlösliche Oxydulverbindungen aus. Dieses tritt z. B. ein, wenn man die rothen Lösungen von Stickstoffeisen, Stickstoffkupfer oder Stickstoffgold einzuengen versucht.

Stickstoffsilber, welches genauer untersucht wurde, unterscheidet sich vom Chlorsilber im Aeussern nur durch seine Beständigkeit gegen den Einfluss des Lichtes.

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt die Lösungen sämtlicher Stickstoffmetalle unter Abscheidung der freien Säure. Concentrirte Schwefelsäure zerstört die in Freiheit gesetzte Substanz in der Wärme unter langsamer Gasentwicklung vollständig. Man kann Azoimid in Folge dessen auf diesem Wege nicht, wie Salzsäure, wasserfrei darstellen.

Von den Halogenwasserstoffsäuren unterscheidet sich die Stickstoffwasserstoffsäure nur durch ihre höchst explosiven Eigenschaften, welche ganz ausserordentliche Vorsicht in der Behandlung dieser Substanz erheischen, und ein Operiren mit dem wasserfreien Körper wahrscheinlich unmöglich machen werden. Nur einem glücklichen Zufalle ist es zu danken, dass der Schreiber dieser Zeilen vor Unheil bewahrt blieb. Etwa 2 ccm einer 27 procentigen, wässrigen Lösung von Azoimid explodirte beim Zuschmelzen des Capillarfadens des Glasrohres, in welchem das Präparat aufbewahrt werden sollte, unter furchtbarer Detonation und Auflösung des dickwandigen Glasgefässes in Staub. Die Detonation, welche wenige Milligramme Stickstoffsilber oder Stickstoffquecksilberoxydul durch Erhitzen oder Schlag erzeugen, ist eine beispiellose. Die Kürze des Schlages bei der Entzündung eines Stäubchens Stickstoffsilber lässt sich nur mit der Entladung einer Leidener Flasche vergleichen. Die Auflösung kleiner Partikelchen des Quecksilbersalzes in die Elemente, welche mit glänzend

blauem, wie die des Silbers mit grünem Lichte erfolgt, bietet im Dunkeln ein prächtiges Schauspiel dar.

Die Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden explodiren weniger energisch. Stickstoffbaryum, welches mit grünem Lichte lebhaft verpufft, konnte ohne Schwierigkeiten durch Verbrennen mit Kupferoxyd analysirt werden. Es besitzt die Zusammensetzung  $N_6Ba$  und krystallisirt wie das Silbersalz wasserfrei. Die Bestimmung des Silbergehaltes des Letzteren auf nassem Wege bewies mit Schärfe, dass in der zugehörigen Säure nur ein Wasserstoffatom vorhanden ist. Es wäre nämlich die Existenz einer einbasischen Säure von der Zusammensetzung  $N_3H_3$  und der Constitution  $NH_2 \cdot N : NH$  denkbar. Abgesehen indessen davon, dass eine derartige Substanz in Folge der Anwesenheit einer Amidogruppe nicht wohl so ausgeprägt saure Eigenschaften besitzen könnte, und dass die Analyse des Silbersalzes ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen verneint, ist die Entstehung eines also constituirten Körpers, welcher das »Propylen« der Stickstoffwasserstoffverbindungen repräsentiren würde, aus den beschriebenen organischen Ausgangsproducten vollständig unmöglich.

### Experimentelles.

Benzoylhydrazin,  $C_6H_5CONHNH_2$ , krystallisirt beim Vermischen von 1 Molekül Benzoylglycolsäureester und 1 Molekül Hydrazinhydrat zuerst aus<sup>1)</sup>. Grosse glänzende Blätter aus Alkohol. Schmp.  $112^\circ$ . Reducirt Fehling's Lösung in der Kälte. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol; sehr leicht in heissem. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Schwer löslich in heissem Aether. Reagirt neutral. Zerfällt durch Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in die Componenten.

	Berechnet auf $C_7H_8N_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.7	61.6	61.6 pCt.
H	5.9	6.0	6.7 »
N	20.6	20.7	20.8 »

Benzoylbenzalhydrazin,  $C_6H_5CONHN:CHC_6H_5$ , entsteht durch Schütteln gleicher Moleküle Benzoylhydrazin und Benzaldehyd in berechneter Menge. Farblose lauge Spiesse aus heissem Alkohol. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Aether, Schmp.  $203^\circ$ .

<sup>1)</sup> Dieser Körper bildet sich auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoëster.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden
C 75.0	74.8 pCt.
H 5.3	5.7 »
N 12.5	12.9 »

Symm. Dibenzoylhydrazin,  $C_6H_5CONHNHCO C_6H_5$ , entsteht durch Kochen von Benzoylhydrazin, indem Diamid entweicht:



Feine, seidartige Nadeln aus heissem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Schmp. 233°.

Zerfällt durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Hydrazin.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C 70.0	69.2 pCt.
H 5.0	5.6 »
N 11.7	11.9 »

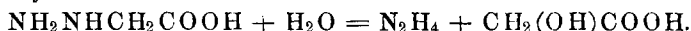
Benzoylazimid (Stickstoffbenzoyl),  $C_6H_5CO \cdot N \begin{array}{l} \nearrow N \\ \parallel \\ \searrow N \end{array}$ .

Benzoylhydrazin wird in wässriger Lösung mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt und die abgekühlte Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert. Die Substanz scheidet sich zunächst ölig aus, wird aber durch Schütteln mit Eiswasser sehr leicht fest. Farblose Prismen. Schmp. 29—30°. Riecht intensiv nach Chlorbenzoyl. Greift die Schleimhaut stark an. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Explodirt beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagirt neutral. Wird durch Kochen mit Säuren nicht zerlegt, durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in Stickstoffalkali und Benzoësäuresalz. Verändert Fehling's Lösung nicht. Reducirt beim Kochen ammoniakalische Silberlösung.

Berechnet auf $C_7H_5N_3O$	Gefunden
C 57.1	57.3 pCt.
H 3.4	3.7 »
N 28.6	28.6 »

Hydrazinessigsäure (Amidoglycocoll),  $NH_2NHCH_2COOH$ , krystallisirt aus der Mutterlauge, wenn man Benzoylglycolsäureäther mit 2 Molekülen Hydrazinhydrat versetzt und das zunächst ausgeschiedene Benzoylhydrazin abfiltrirt. Wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Grosse, spröde, glasglänzende Tafeln. Schmp. 93°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt deutlich süß und kühlend. Reagirt vollkommen neutral. Löst sich in alkalischer Kupferlösung mit tief violetter Farbe, färbt neutrale Eisenchloridlösung roth. Reducirt Fehling's Lösung beim Erwärmen,

ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Spiegelbildung. Zerfällt durch Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in Glycolsäure und Hydrazin:



Das Hydrazin wurde als Benzalazin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_2\text{N}_2$ , Schmp.  $93^\circ$ , die Glycolsäure in Gestalt von wasserfreiem glycolsäurem Kupfer analysirt.

	Berechnet auf $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	26.7	26.7	— pCt.
H	6.7	6.6	— »
N	31.1	31.0	31.0 »

Benzalhydrazinessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NNHCH}_2\text{OOH}$ , entsteht durch Schütteln gleicher Moleküle Benzaldehyd und Amidoglycocol in schwach alkalischer Lösung. Seidenglänzende Nadeln aus heissem Alkohol. Schmp.  $156.5^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in heissem Aether.

	Berechnet auf $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
C	60.7	60.8	pCt.
H	5.6	6.0	»
N	15.7	15.7	»

Hippurylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHNH}_2$ . Man löst Hippursäureäther in möglichst wenig siedendem Alkohol, giebt ein Molekül Hydrazinhydrat zu und lässt erkalten. Die Substanz wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 90 pCt. Farblose, zu glänzenden Büscheln vereinigte Nadeln, reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Schmp.  $162.5^\circ$ . Färbt Fehling's Lösung smaragdgrün. Durch schwaches Erwärmen oder längeres Stehenlassen erfolgt lebhaftere Reduction. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer löslich in heissem Aether. Zerfällt durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme in die Componenten.

	Berechnet auf $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden	
C	56.3	56.0	pCt.
H	5.7	6.0	»
N	21.7	21.5	»

Hippurylbenzalhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$  entsteht durch Schütteln gleicher Moleküle Hippurylhydrazin und Benzaldehyd in wässriger Lösung. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt  $182^\circ$ .

Nitrosohippurylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CO}\cdot\text{N}\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  ?  
 oder Nitrosohydrazinhippursäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{matrix} \text{NHCH}_2\text{COOH} \\ \text{N}\cdot\text{NH}(\text{NO}) \end{matrix}$  ?



Hippurylhydrazin wird in viel warmem Wasser unter Zugabe von etwas mehr als einem Molekül Natriumnitrit gelöst, auf 0° abgekühlt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Die Ausscheidung ist nach wenigen Augenblicken beendet. Die Substanz wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute bis zu 90 pCt. Farblose, anisotrope Nadeln. Schmelzpunkt 98°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Aether; giebt die Liebermann'sche Reaction. Hinterlässt auf der Zunge brennendes Gefühl. Reizt heftig zum Niesen. Verzichtet auf dem Platinblech erhitzt. Zerfällt durch Kochen mit Säuren, noch leichter mit Alkalien, in Hippursäure und Azoimid; durch Kochen mit Wasser in ein indifferentes Gas und eine sehr schwer lösliche Substanz, welche noch nicht weiter untersucht wurde. Löst sich leicht in Alkalien oder Ammoniak. Die alkalische Lösung fluorescirt vorübergehend prachtvoll blau. Reagirt sauer. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses explosives Silbersalz.

Die Analysen ergaben bis jetzt keine scharfen Zahlen.

#### Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.

Man geht am besten nicht von den Spaltungsproducten der Benzoylglycolsäure durch Hydrazin, dem Benzoylhydrazin oder der Hydrazinessigsäure, sondern von dem leicht darstellbaren Hippurylhydrazin,  $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$ , zur Gewinnung der Stickstoffwasserstoffsäure aus. Man verwandelt das rohe Hippurylhydrazin in der oben angegebenen Weise in das Nitrosamin, saugt Letzteres ab, löst das gut ausgewaschene Product in sehr verdünnter Natronlauge und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die alkalische Lösung bringt man in einen Kolben, welcher mit einem Tropftrichter versehen und mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Unter langsamem Zutropfelnlassen von verdünnter Schwefelsäure zu der im Sieden gehaltenen Flüssigkeit destillirt das Azoimid mit den Wasserdämpfen über. Man lässt das Destillat unmittelbar in neutrale Silberlösung einfließen. Die Operation wird unterbrochen, sobald in Letzterer keine Fällung von Stickstoffsilber mehr eintritt. Das Silbersalz wird abgesaugt, und mit Wasser gut ausgewaschen. Man kann es bei 60—70° ohne Gefahr trocknen. Das so erhaltene Rohproduct zeigte bereits genau den theoretisch erforderlichen Gehalt des Silbers.

Aus dem erkalteten Destillationsrückstand krystallisirt Hippursäure in langen Nadeln aus. Schmelzpunkt 187°.

Berechnet auf $C_6H_5CONHCH_2COOH$	Gefunden
N 7.8	8.1 pCt.

Falls man zu starke Natronlauge zur Zerlegung des Nitrosamins angewandt hat, erhält man neben Hippursäure auch mehr oder weniger Benzoësäure. Ferner enthielt der Destillationsrückstand etwas Ammoniak (nach dem Kochen mit Alkalilauge als Platinsalmiak bestimmt) und Spuren von Hydrazin (als Benzalazin aus der angesäuerten Lösung durch Benzaldehyd ausgeschüttelt).

Die Stickstoffwasserstoffsäure wird aus dem Silbersalz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) abgeschieden. Dieselbe wurde nochmals in das Silbersalz übergeführt und letzteres, welches auch zur Analyse benutzt wurde, wiederum mit Schwefelsäure zerlegt. Das nunmehr erhaltene, wässrige Gesamtdestillat wurde fractionirt, wobei in dem ersten Antheil eine 27 procentige Säure gewonnen wurde, wie durch Titriren mit Barytwasser festgestellt werden konnte. Diese Säure durch weiteres Fractioniren noch mehr zu concentriren wurde infolge der Explosionsgefahr aufgegeben.

Die 27 procentige Flüssigkeit sinkt in Wasser getropfelt in dicken Schlieren zu Boden; sie besitzt einen unerträglichen Geruch und erzeugt mit Ammoniakgas dichte Nebel.

Stickstoffbaryum,  $N_6Ba$ , glänzende, harte, anisotrope Krystalle, erhalten durch Neutralisiren von Stickstoffwasserstoffsäure mit Barythydrat. Krystallisirt wasserfrei. Leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. Verpufft ohne heftige Detonation mit grünem Licht.

Berechnet auf $N_6Ba$			Gefunden	
			I.	II.
$N_6$	84	38.0	37.6	37.6 pCt.
Ba	137	62.0	61.6	61.8 »
M	221	100.0	99.2	99.4 »

Stickstoffsilber,  $N_3Ag$ . Winzige, anisotrope Krystallprismen, welche gegen  $250^{\circ}$  schmelzen und mit grünem Lichte äusserst heftig explodiren. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirten Mineralsäuren. Wird durch siedendes Wasser nicht verändert, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Unempfindlich gegen Luft. Löst sich in wässrigem Ammoniak und wird durch Kochen dieser Lösung nicht reducirt.

Berechnet auf $N_3Ag$		Gefunden	
		I.	II.
Ag	71.8	71.8	71.9 pCt.

Stickstoffquecksilberoxydul,  $(N_3)_2Hg_2$ , weiss, krystallinisch, in Wasser unlöslich. Sehr explosiv. Färbt sich mit Ammoniak beupft, wie Calomel, intensiv schwarz.

Stickstoffkupferoxydul und Stickstoffeisenoxydul bilden unlösliche, rothe, krystallinische Niederschläge. Sehr explosiv.

Stickstoffnatrium bildet ebenso wie Stickstoffammonium ein leicht lösliches, gut krystallisirendes Salz. Beide sind jedoch nicht regulär, wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Das Ammonsalz  $N_7H_4$  dissociirt und verflüchtigt sich schon gegen  $100^\circ$ .

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten des oben beschriebenen aus Hippursäure gewonnenen Nitrosamins gegen reducirende Mittel zu untersuchen. Falls es gelingen sollte, entgegen den bisher an Nitrosoverbindungen gemachten Beobachtungen den Sauerstoff der Nitrosogruppe zu reduciren, wird man durch Kochen mit Säuren die erhaltene Amidohydrazinverbindung in Hippursäure und Triamid,  $NH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ , das »Propan« der Stickstoffwasserstoffverbindungen, spalten können. Dieser Körper liesse sich von Neuem mit geeigneten Substanzen zu stickstoffreichen Körpern condensiren, die wiederum die Einführung von Nitrosogruppen gestatten würden, welche aufs Neue zu Amidgruppen reducirt werden könnten. Es ist nicht unmöglich, dass wir in diesem Sinne Reactionen uns zugänglich machen können, welche dazu führen, Stickstoffwasserstoffreste wie Alkoholradicale in beliebiger Anzahl aneinander zu reihen, eine Thatsache, deren Ausführung eine neue Chemie von Stickstoffverbindungen zu Tage fördern würde.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Kroeber für die ausgezeichnete Unterstützung, welche derselbe mir bei obigen Arbeiten hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszusprechen.

Kiel, den 16. August 1890.

#### 493. Th. Curtius: Chemische Notizen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### I. Ueber die Einwirkung von Alkali auf die Säuresalze des Diazobenzols und Diazobenzoëssäureesters.

Ich habe mich schon seit Jahren wiederholt bemüht, der Frage nach der Zusammensetzung des freien Diazobenzols experimentell näher zu treten und zu diesem Zwecke Basen der Alkalien und alkalischen Erden namentlich auf Diazobenzolsulfat einwirken zu lassen.

Man kann aus reinem schwefelsauren Diazobenzol<sup>1)</sup> unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln durch Alkali, namentlich durch Baryt-

<sup>1)</sup> Curtius: »Diazoverbindungen der Fettreihe«. Habilitationsschrift, München 1886.