

durch das Thermometer beobachtet wird, bewirkt leicht eine Entzündung weit unter dem Entzündungspunkt.

Fünftens, die langdauernde Erwärmung bis zu der weit über dem gewöhnlichen Entzündungspunkt liegenden Temperatur und die hierbei entstehende grössere Menge von dem Verbrennungsproduct, dem Wasser, und ausserdem noch die leichte Verunreinigung des Gases durch die Einrichtung der Compressionspumpe machten die Bestimmungen höchst ungenau.

Aus diesen Gründen waren gute, zuverlässige Bestimmungen unter diesen Verhältnissen eine Unmöglichkeit. Es haben sich auch bei diesen Bestimmungen so wesentliche Abweichungen von den bei verdünnten Gasarten gewonnenen Resultaten gezeigt, dass ich vorläufig darauf verzichte, die Bestimmungen vorzulegen. Aus den angegebenen Versuchen geht jedoch unzweifelhaft hervor, dass die comprimierten Gasarten einen höheren Entzündungspunkt haben wie die nicht comprimierten.

Ich beabsichtige mit anderen Gasarten in anderer Form die Untersuchungen mit comprimierten Gasarten bei niedriger Temperatur wieder aufzunehmen.

Die durch die oben beschriebenen Versuche gewonnenen Resultate widersprechen nun den bisherigen Anschauungen vollständig. Nach den letzteren müsste man annehmen: je stärker der Druck, desto näher rücken die Moleküle der Gasarten aneinander und desto leichtere Verbindung entsteht, also auch desto tiefer liegt der Entzündungspunkt, wenn derselbe überhaupt dadurch verändert wird. Im Gegensatz hierzu geht aber aus den Untersuchungen der Satz hervor:

Der Entzündungspunkt des Knallgases fällt in den oben angegebenen Grenzen proportional mit der Abnahme des auf den Gasgemengen lastenden Druckes.

79. Th. Curtius: Studien über das Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Oktober; mitgetheilt von H. Pinner.)

Mit meinen Schülern habe ich in den letzten $1\frac{1}{2}$ Jahren eine Reihe von Reactionen mit Hydrazinhydrat studirt, welche nach und nach in ausführlichen Abhandlungen beschrieben werden sollen. An dieser Stelle möchte ich nur eine kurze Uebersicht über dieselben geben, um mir das Recht der ungestörten Arbeit auf diesen Gebieten auch weiterhin zu sichern.

Acidylhydrazine und Acidylazoimide.

Die primären Säurehydrazine $R \cdot \text{CONHNH}_2$ entstehen ganz allgemein aus den Säureamiden, Chloriden oder Estern durch Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Ammoniak, Salzsäure oder Alkohol. Die Reactionen verlaufen quantitativ, oft schon in der Kälte. Als Ausgangsmaterial dienen am bequemsten die Säureester.

Analysirt und genauer untersucht sind im hiesigen Laboratorium bisher worden: Benzoylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$ durch Herrn Dr. G. Struve¹⁾, die Mononitrobenzoylhydrazine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CONHNH}_2$ durch Herrn Trachmann, die Monoxybenzoylhydrazine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CONHNH}_2$, und Amidobenzoylhydrazine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CONHNH}_2$ durch Herrn A. Struve, Succinylhydrazin, $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$, Malonylhydrazin $\text{CH}_2 \cdot (\text{CONHNH}_2)_2$, Oxalylhydrazin, $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$ und Formylhydrazin, HCONHNH_2 durch Herrn Dr. Schöfer²⁾; Glycolylhydrazin, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CONH}_2$, als welches sich die früher von mir als Hydrazinessigsäure $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ beschriebene Substanz entpuppt hat, wie die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Glycolsäureester überhaupt durch Herrn Dr. Schwan³⁾.

Ferner ist analysirt worden das Hydrazin der Essigsäure und der Hippursäure⁴⁾: $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHNH}_2$ durch Herrn Dr. Kroeber, dasjenige der Acetursäure $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CONHNH}_2$, der Phtalursäure, der Succinursäure, der Fumarsäure, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CONHNH}_2)_2$, der Anilidoessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CONHNH}_2$ durch Herrn Radenhausen.

Die prim. Säurehydrazine, $R \cdot \text{CONHNH}_2$ sind farblose, feste (Formylhydrazin schmilzt bei $+54^\circ \text{C}$.), nicht flüchtige, gut krystallisirende Substanzen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Mit einem Molekül Salzsäure bilden die meisten beständige Salze; der Imidowasserstoff ist durch Natrium oder Acetyl vertretbar. Gegen Alkalien sind sie empfindlich, weniger gegen Mineralsäuren. Sie reduciren wie Phenylhydrazin und condensiren sich leicht mit Aldehyden und Ketonen zu in Wasser unlöslichen tertiären Hydrazinen. Von letzteren ist eine grosse Reihe dargestellt und analysirt worden. Benzoylhydrazin und die Nitrobenzoylhydrazine haben mit Acetessigäther bisher keine Pyrazolonderivate gegeben.

Secundäre symm. Acidylhydrazine, $R \cdot \text{CONH} \cdot \text{NHCO} \cdot R$.

Durch Erhitzen, oft schon beim Kochen in Lösung, gehen die primären Acidylhydrazine im Gegensatz zu den prim. Alkylhydrazinen nach der Gleichung:

1) Inaug.-Diss. Kiel 1891.

2) Inaug.-Diss. Kiel 1892.

3) Inaug.-Diss. Kiel 1892.

4) Diese Berichte 23, 3025.

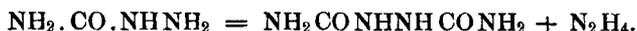


in secundäre symmetrische Hydrazine von der allgemeinen Formel $R \cdot \text{CONHNHCO} \cdot R$ über. Das entweichende Diamid zerfällt dabei hauptsächlich in Stickstoff und Ammoniak.

Diese sec. symm. Hydrazine sind sehr beständige, schwerlösliche, hochschmelzende farblose Körper, welche sich wie eine Säure verhalten.

Ihnen sehr ähnlich in seinen Eigenschaften ist Phtalylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2$, welches aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat dargestellt wurde und eine starke Säure repräsentirt, deren Alkalisalze sich, wie Phtalimidkalium, aus Wasser unzersetzt umkrystallisiren lassen und auch den Derivaten des letzteren analoge Körper mit den verschiedenartigsten Substanzen geben. — Durch starke Oxydationsmittel gehen die farblosen sec. symm. Säurehydrazine in gelbe bis rothe Körper über, welche sehr wahrscheinlich als die ihnen entsprechenden Azokörper aufzufassen sind. Ueber die letzteren sind besondere Untersuchungen eingeleitet.

Zu den sec. symm. Acidylhydrazinen gehört auch das Product, welches durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Amide der Kohlensäure in der Hitze entsteht. Durch Kochen von Harnstoff mit Hydrazinhydrat erhält man aus dem jedenfalls zunächst gebildeten Monohydrazid $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$ spontan unter Hydrazinabspaltung nach der Gleichung:



Das sec. Hydrazin $\text{NH}_2 \text{CO} \text{NHNHCO} \text{NH}_2$, ein »Biuret« des Semicarbazids, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$ in berechneter Menge vom Schmelzpunkt 246° , welches mit dem von Thiele auf anderem Wege gewonnenen Hydrazidcarbonamid,¹⁾ identisch ist. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus demselben unter Stickstoffentwicklung eine in Aether lösliche Säure, welche wahrscheinlich die symm. Dicarbonsäure des Hydrazins repräsentirt. Dieses sec. Hydrazin, welches Herr Dr. Finger in meinem Laboratorium im Winter 1890/91 dargestellt und analysirt hat, wie die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Harnstoff überhaupt hat Herr Dr. Thiele in Halle weiter zu untersuchen übernommen.

Von besonderem Interesse war es natürlich, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säurehydrazine zu verfolgen. Im Allgemeinen entstehen aus den Hydrazinen einbasischer Säuren nach der Gleichung:



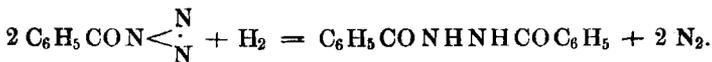
¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 44.

von 2 Molekülen Stickstoff und 2 Molekülen Wasser zweimal Oxäthyl tritt.

Um zu weiteren Repräsentanten solcher Diazoverbindungen zu gelangen, hat Hr. Radenhausen eine gute Methode ermittelt, um die zunächst nöthigen säuresubstituirten Glycocolläther aus dem bequem zugänglichen Glycinätherchlorhydrat unmittelbar darzustellen, und zwar durch Einwirkung von Säureanhydriden und trockener Soda auf letzteren Körper.

Von besonderem Interesse war es, das Verhalten der Azomide $R \cdot \text{CON}_3$ gegen Reductionsmittel zu studiren. Hr. Dr. Pflug hat zu diesem Zwecke vergeblich versucht, Benzoylazimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$ in Benzoylhydrazimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \cdot \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ überzuführen, um zu dem Triimid N_3H_3 zu gelangen.

Alkoholisches Schwefelammonium führte Benzoylazimid nur in Benzamid und Stickstoffammonium über. Reducirt man Stickstoffbenzoyl mit Zinkstaub in verdünnter Natronlauge, so entsteht neben Stickstoff Dibenzoylhydrazin nach der Gleichung:



Die Moleculargewichtsbestimmung des Benzoylazimids nach Raoult bestätigte das einfache Molekül der Verbindung, so dass die Bildung von Dibenzoylhydrazin wirklich im Sinne obigen Schemas vor sich geht.

Diazobenzolimid sollte letzterer Reaction entsprechend in Hydrazobenzol und Stickstoff bei der Reduction zerfallen. Diese Art der Reduction wird in der That erreicht, wenn man Diazobenzolimid mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung vorsichtig reducirt. Man gewinnt Azobenzol neben Hydrazobenzol. In saurer Lösung ¹⁾ oder durch Natrium und Alkohol wird Diazobenzolimid in Anilin und Ammoniak übergeführt.

Auch Diazobenzolimid zeigte, nach Raoult's Methode untersucht, das einfache Molekül.

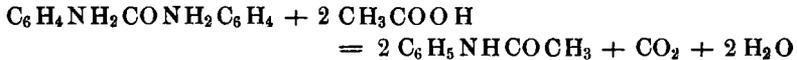
Sehr eigenthümlich verhalten sich die Azimide $R \cdot \text{CON}_3$ und $R \cdot \text{N}_3$ beim Kochen mit Wasser. Diazobenzolimid selbst verharzt dadurch unter langsamer Gasentwicklung zum grössten Theil. Aus der harzigen Masse lassen sich aber kleine Mengen von Azobenzol mit Wasserdampf übertreiben.

Kocht man Benzoylazimid anhaltend mit Wasser, so vollzieht sich folgende merkwürdige Reaction, welche durch Hrn. A. Struve an den Oxybenzoylhydrazinen zur Zeit genauer untersucht wird. Es

¹⁾ Ann. d. Chem. 190.

entweichen Stickstoff und Kohlensäure, und es entsteht nach der Gleichung:

$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CO}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$
 eine prächtig krystallisirende Base von der Zusammensetzung eines Diamidobenzophenons, in welche sich beim Auflösen in kalter Salpetersäure leicht zwei Nitrogruppen einführen lassen, die aber durch Erhitzen mit Eisessig glatt in 2 Moleküle Acetanilid und Kohlensäure nach der Gleichung:



zerfällt. Die Oxybenzoylhydrazine liefern die um 2 Hydroxyle reicheren analogen Verbindungen schon bei schwachem Erwärmen in wässriger Lösung unter stürmischer Reaction. Ueber diese bisher unaufgeklärten Reactionen wird später ausführlich berichtet werden.

Synthesen von Pyrazol- und Pyridazolderivaten mittels Hydrazinhydrat.

Es sind die Einwirkungsproducte von Acetessigäther, Benzoylessigäther, Acetobernsteinester und Diacetbernsteinester auf Hydrazinhydrat, und zwar die beiden ersten sehr ausführlich, untersucht worden. Diese Pyrazolabkömmlinge bieten mannigfaches Interesse dar, da sie keinen Benzolrest an Stickstoff gebunden enthalten. Manche ihrer weiteren Derivate deuten darauf hin, dass ihnen der Isopyrazolonkern zu Grunde liegt.

In physiologischer Hinsicht ergab sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass ein Pyrazolonderivat auch dann noch stark fieberwidrig wirken kann, wenn es überhaupt keinen aromatischen Substituenten enthält.

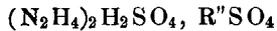
Herr Dr. v. Rothenburg hat das (3)-Phenylpyrazolon eingehend mit dem (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon Knorr's verglichen und eine Reihe bemerkenswerther Derivate dieses Körpers dargestellt¹⁾. Von nicht substituirten Pyrazolderivaten ist es Hr. Wirsing gelungen, das Pyrazolin $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$ selbst durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acrolein darzustellen. Dasselbe bildet eine in Wasser lösliche, flüchtige Base, welche ein prächtig krystallisirendes Chlorhydrat liefert. Der Körper ist gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. Ebenso wurde das (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolon aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat als im Vacuum unzersetzt siedende, flüchtige Base gewonnen. Aus beiden Basen wird durch Einwirkung von Säuren kein Hydrazin mehr abgespalten.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf γ -Ketosäureester habe ich schon vor zwei Jahren studirt. Die Körper sollen Pyridazolonderivate genannt werden. (3)-Methylpyridazon, Schmelz-

¹⁾ Inaug.-Diss. Kiel 1892.

suche eingeleitet, um aus Doppelsalzen von Hydrazinchlorid mit Zinkchlorid durch Verdrängen mittels Ammoniak das Diamid in Freiheit zu setzen.

Durch Hrn. Schrader sind ferner eine grössere Reihe Doppelsalze von Metallsulfaten und Metallchloriden mit Hydrazinsulfat resp. Hydrazinchlorid dargestellt und analysirt worden. Die Hydrazindoppelsulfate sind nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt. Sie zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus und enthalten kein Krystallwasser. Dargestellt und analysirt wurden Kupfer-, Nickel-, Cobalt-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Cadmiumhydrazinsulfat.

Das blauschwarze Kupfersalz z. B. ist erst in 1150 Theilen Wasser von 10^0 löslich. In Ammoniak löst es sich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Kupferoxydulammoniak.

Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Aluminium-, Magnesiumsulfat scheinen mit Hydrazinsulfat keine Doppelsalze zu liefern.

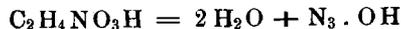
Die Doppelchloride des Hydrazins sind nach der allgemeinen Formel $N_2H_4 \cdot HCl, RCl$ zusammengesetzt. Sie sind in Wasser leicht löslich und lassen sich zum Theil aus Alkohol umkrystallisiren. Einige zeigen Krystallwassergehalt, die meisten scharfe Schmelzpunkte.

Dargestellt und analysirt wurden: das Quecksilber-, Cadmium-, Zink-, Eisen- und Zinndoppelsalz.

Phosphorsaure Hydrazinmagnesia ist der phosphorsauren Ammonmagnesia sehr ähnlich.

Je mehr Derivate des Hydrazins dargestellt werden, um so deutlicher zeigt sich, dass sich die Muttersubstanz vorwiegend wie eine einsäurige Basis verhält, eine Thatsache, welche durch die physikalischen Untersuchungen des Hydrazins von Bach¹⁾ neuerdings bestätigt worden ist.

Gegen Salpetersäure ist Hydrazin sehr beständig. Hr. Dr. Schwan hat das aus Alkohol prächtig krystallisirende Nitrat, $N_2H_4NO_3H$, Schmp. 70^0 , dargestellt. Das saure Salz, $N_2H_4(NO_3H)_2$, verliert schon durch Eindampfen in Lösung Salpetersäure. Hydrazinnitrat durch Erhitzen nach der Gleichung:



in Wasser und die gewiss interessante Verbindung $N_3 \cdot OH$ zu zerlegen, wurde bis jetzt vergeblich versucht. Durch schnelles Erhitzen explodirt salpetersaures Hydrazin.

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 1892, IX, 3.