

m-Chlorbenzal-Benzylidenhydrazin, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.N:CH.C}_6\text{H}_5$. Wurde aus *m*-Chlorbenzalhydrazin und Benzaldehyd bereitet. Gelbe Nadeln aus Alkohol.

0.1839 g Sbst.: 18.7 ccm N (18°, 764 mm).

Ber. N 11.55. Gef. N 11.81.

Die Untersuchungen über die Hydrazine R.CH:N.NH_2 werden im hiesigen Institute fortgesetzt.

542. Th. Curtius und H. Franzen: Darstellung von Säurehydraziden aus Diammoniumsalzen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Wie man durch Erhitzen der Ammoniumsalze organischer Säuren zu den Säureamiden gelangt, erhält man durch Erhitzen der Diammoniumsalze organischer Säuren die entsprechenden Säurehydrazide:



Diammoniumsalz Säurehydrazid

Diese einfache Bildung der Säurehydrazide bietet den grossen Vortheil, dass man die Darstellung der Ester, Chloride, Amide, Anhydride umgeht.

Die Diammoniumsalze organischer Säuren sind meist auffallend niedrig schmelzende Verbindungen, namentlich die der Fettreihe. Manche, wie die Salze der Propion und Milch-Säure, konnten nicht in festem Zustande erhalten werden. Aus den niedrig schmelzenden Diammoniumsalzen entstehen ausschliesslich die Hydrazide R.CO.NH.NH_2 in sehr guter Ausbeute, während beim Erhitzen der höher schmelzenden Salze auch noch secundär Diacidylhydrazine, R.CO.NH.NH.CO.R , entstehen.



Diammoniumsalz Diacidylhydrazin

Die Bildung von Diacidylhydrazinen aus Hydraziden hat der Eine von uns schon früher beobachtet¹⁾.

Zur Darstellung der Diammoniumsalze der organischen Säuren werden äquimolekulare Mengen Hydrazinhydrat und Säure in absolut-alkoholischer Lösung gemischt und die Lösung im Vacuum verdunstet. Die trocknen Salze werden am Rückflusskühler einfach einige Zeit zum Sieden erhitzt, worauf die Wasserabspaltung beendet ist.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 281.

Acethydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2^1$), aus essigsauerm Hydrazin.

Das zunächst ölig erhaltene essigsauere Hydrazin erstarrt bei mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator zu einem Brei langer, farbloser Nadeln, die wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit nicht umkrystallisirt werden konnten. Das Diammoniumsalz aus 5 g Eisessig wurde 2 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, die Masse hierauf in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Ausbeute 12.5 g Benzalacethydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5^2$), (95 pCt. der Theorie) von den bekannten Eigenschaften.

0.1772 g Sbst.: 26.6 ccm N (16° , 756 mm).

$\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{O}$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.41.

Propionylhydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2^3$), aus propionsauerm Hydrazin.

Das Diammoniumsalz erstarrte selbst bei mehrwöchentlichem Stehen im Vacuumexsiccator nicht. Das dickflüssige Oel wurde wie beim essigsaueren Hydrazin angegeben behandelt. Aus 5 g Propionsäure wurden 11 g Benzalpropionylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$, (92 pCt. der Theorie) von den bekannten Eigenschaften gewonnen.

0.1805 g Sbst.: 25.4 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}$. Ber. N 15.91. Gef. N 16.10.

α -Milchsäurehydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2^4$), aus α -milchsauerm Hydrazin.

Das gekochte Diammoniumsalz gab beim Behandeln mit Benzaldehyd, neben Benzal- α -Milchsäurehydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$, noch Benzaldazin; Letzteres wurde mit Aether entfernt. Benzal- α -Milchsäurehydrazid zeigte die von Aufhäuser angegebenen Eigenschaften. Schmp. 185° .

0.1777 g Sbst.: 22.6 ccm N (19° , 756 mm).

$\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{N}_2 \text{O}_2$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.72.

Benzhydrazid, $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2^5$), aus benzoësaurem Hydrazin.

Benzoësaures Hydrazin, $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, $\text{N}_2 \text{H}_4$, bildet ^{*)}kleine, farblose Blättchen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, über 114° erweichen und gegen 123° schmelzen.

0.1716 g Sbst.: 28.3 ccm N (18° , 737 mm).

$\text{C}_7 \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{O}_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.46.

¹⁾ Curtius u. Hofmann, Journ. für prakt. Chem. [2], 53, 524.

²⁾ Curtius u. Schöfer, Journ. für prakt. Chem. [2], 51, 186.

³⁾ Curtius u. Hille, Journ. für prakt. Chem. [2], 64, 405.

⁴⁾ D. Aufhäuser: Ueber die Hydrazide der beiden Oxypropionsäuren. Inaug.-Dissert., Heidelberg 1902.

⁵⁾ Curtius, diese Berichte 23, 3029 [1890].

10 g benzoësaures Hydrazin wurden am Rückflusskühler 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte die bekannten Eigenschaften des Benzhydrazids.

0.1755 g Sbst.: 31.4 ccm N (18°, 768 mm).

$C_7H_8N_2O$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.89.

Benzalbenzhydrazid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, welches aus der aus benzoësaurem Hydrazin erhaltenen Masse dargestellt wurde, zeigte ebenfalls die bekannten Eigenschaften. Ferner konnten aus der Reaktionsmasse sehr geringe Mengen Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ¹⁾, isolirt werden.

p-Brombenzoësaures Hydrazin, Br. $C_6H_4 \cdot COOH$, N_2H_4 .

Dieses Diammoniumsalz bildet aus Alkohol farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 165° erweichen und bei 170° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Wasser leicht löslich.

0.1733 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 768 mm).

$C_7H_9N_3O_2Br$. Ber. N 12.02. Gef. N 12.14.

p-Bromdibenzoylhydrazin, Br. $C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br$, aus *p*-brombenzoësaurem Hydrazin.

p-Brombenzoësaures Hydrazin wurde kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte Masse löste sich unerwarteter Weise nur schwer in heissem Alkohol und krystallisirte daraus in feinen, farblosen Nadeln, welche über 280° schmolzen.

Der Körper ist *p*-Bromdibenzoylhydrazin, entstanden aus dem zunächst sich bildenden primären Hydrazid ²⁾.

0.1760 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{14}H_{10}N_3O_2Br_2$. Ber. N 7.04. Gef. N 7.31.

p-Toluylsaures Hydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, N_2H_4 .

Das Diammoniumsalz bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

0.1793 g Sbst.: 25 ccm N (11°, 776 mm).

$C_8H_{12}N_2O_2$. Ber. N 16.67. Gef. N 16.67.

Durch längeres Erhitzen dieses Salzes am Rückflusskühler auf höhere Temperatur entstand, wie aus einer Stickstoffbestimmung hervorging, ein Gemisch von *p*-Toluyhydrazid und *p*-Ditoluyhydrazin.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 281.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 281.