

bei 174—176° schmelzen, sich mit Eisenchlorid dunkelgrün und mit Cyankalium allmählich rot färben.

$C_7H_4O_5(CO.CH_3)_2$ . Acetylzahl Ber. 33.89. Gef. 33.41, 33.72.

$C_{11}H_{10}O_7$ . Ber. C 51.96, H 3.93.

Gef. » 52.34, » 4.21.

Welche von den drei Acetylgruppen abgespalten wurde, läßt sich einstweilen nicht feststellen. Da aber Graebe und Martz<sup>1)</sup> bei der Trimethylgallussäure gezeigt haben, daß das in *para*-Stellung befindliche Methyl losgelöst wird, so kann man wenigstens vermuten, daß im vorliegenden Falle das Gleiche stattfindet. Zu einer ähnlichen Ansicht kommt auch Emil Fischer<sup>2)</sup> bei der partiellen Verseifung der Tricarbomethoxy-gallussäure.

Bristol, Chem. Laboratorium der Universität.

## 259. E. Ebler und R. L. Krause: Über Hydrazi-Zink und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden.

(Eingegangen am 24. April 1910.)

Während vom Ammoniak schon seit längerer Zeit Mono-, Di- und Tri-Metallsubstitutionsprodukte, Metall-Amide, -Imide und -Nitrile bekannt sind, und es kürzlich auch dem einen von uns<sup>3)</sup> gelungen ist, reine Metallsubstitutionsprodukte des Hydroxylamins, Metallhydroxylamite, darzustellen, ist von den Metallsubstitutionsprodukten des Diamids bis jetzt noch kein Vertreter beschrieben worden.

Die meisten Metalle wirken bei Luftabschluß auf Diamid oder Hydrazinhydrat gar nicht ein. Die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle reagieren mit dem Hydratwasser des Hydrazinhydrats und bewirken außerdem eine Reduktion des Hydrazins unter Bildung von Ammoniak; ähnlich verhalten sich die Metallhydride.

Durch Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat bei Luftzutritt entsteht zwar unter Wasserstoff-Entwicklung ein kristallisierter Körper, der jedoch, wie der eine von uns nachwies<sup>4)</sup>, nicht ein dem Zinkhydroxylamit analoges Zinkhydrazid, sondern das mit 2 Molekülen Diamidkristallisierende Zinksalz der Hydrazin-monocarbonsäure,  $Zn(O.CO.NH.NH_2)_2, 2N_2H_4$ , ist; diese Substanz bildet sich aus Hydrazinhydrat und Zink unter dem Einfluß der Luft-Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 217 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2886 [1908].

<sup>3)</sup> E. Ebler und E. Schott, Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 289 [1908].

<sup>4)</sup> E. Ebler und E. Schott, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 72 [1909].

Es stehen zwei Wege offen, Zinkhydrazid darzustellen: 1. analog Franklands<sup>1)</sup> Zinkdiamid-Synthese  $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_2]$  aus Zinkäthyl und wasserfreiem Ammoniak] durch Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Zinkäthyl, und 2. durch Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Franklands Zinkdiamid,  $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ , da bekannt ist, daß Hydrazin aus Ammoniakverbindungen das leichter flüchtige Ammoniak austreibt und insbesondere H. Franzen und O. v. Mayer<sup>2)</sup> gezeigt haben, daß auf ähnliche Weise durch Ersatz von 2 Mol.  $\text{NH}_3$  durch 1 Mol.  $\text{N}_2\text{H}_4$  aus Metallammoniakaten die entsprechenden Metallhydrazinate entstehen.

Bei der Reaktionsfähigkeit, sowohl der Metallalkyle als auch der Metallamide gegen Wasser, war es von vornherein unwahrscheinlich, daß sich die beabsichtigte Synthese mit Hydrazinhydrat ausführen ließe, da vom Hydrazinhydrat anzunehmen ist<sup>3)</sup>, und es nach dem Werte der Molekularrefraktion auch sehr wahrscheinlich ist<sup>4)</sup>, daß es sich im Dampfzustande bei  $100^\circ$  schon zum größten Teile wie ein molekulares Gemisch von Diamid und Wasser verhält.

Wir konnten auch tatsächlich feststellen, daß die Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Metallalkyle im wesentlichen zu denselben Produkten führt, wie die Einwirkung des Wassers auf Metallalkyle, und beschreiben deshalb hier<sup>5)</sup> nur die Versuche mit wasserfreiem Diamid.

### 1. Zinkäthyl und wasserfreies Hydrazin.

Wir verwendeten verdünnte, absolut-ätherische Lösungen von Zinkäthyl, die in der Weise hergestellt wurden, daß ein die abgewogene Menge reines Zinkäthyl enthaltendes zugeschmolzenes Röhrchen unter Zuhilfenahme einer geeigneten Zange unter der angegebenen Menge Äther zerdrückt wurde. Die das Zinkäthyl enthaltenden Röhrchen in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. Kohlensäure oder Stickstoff, zu öffnen, erwies sich als unpraktisch, denn durch nicht zu vermeidende Feuchtigkeit erleidet man große Verluste durch teilweise Zersetzung des Zinkäthyls und erhält außerdem keine klaren, sondern durch ausgeschiedenes Zinkhydroxyd getrübe Lösungen. Da auch konzen-

<sup>1)</sup> Frankland, Phil. Mag. [4] 15, 149 [1858].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 3377 [1906] und Ztschr. f. anorg. Chem. 60, 247 [1908].

<sup>3)</sup> Scott, Journ. Chem. Soc. 85, 913 [1904].

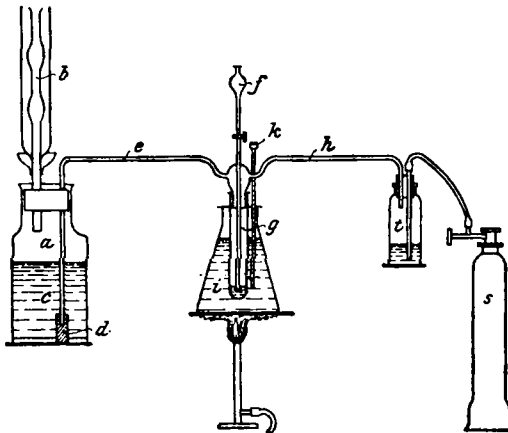
<sup>4)</sup> Bach, Ztschr. f. physik. Chem. 9, 258 [1892].

<sup>5)</sup> Über die Einzelheiten dieser nicht zu einheitlichen Substanzen führenden Versuche siehe bei R. L. Krause: Über die Einwirkung von Hydrazin, Wasserstoffsperoxyd und Hydroxylamin auf Zinkäthyl und Magnesiumhalogenalkyle und über die Pseudoradioaktivität des Zinkperoxyds. Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1910.

trierte ätherische Lösungen den letzterwähnten Übelstand zeigten, arbeiteten wir mit stark verdünnten Lösungen.

Zur Herstellung des wasserfreien Hydrazins wurden 100 g Hydrazinhydrat mit 200 g Bariumoxyd unter Rückfluß 12 Stunden lang gekocht, über Nacht stehen gelassen und sodann die Flüssigkeit aus der Masse im Vakuum abdestilliert. Im Destillat wurde durch Jodlösung ein Gehalt von 93%  $\text{N}_2\text{H}_4$  ermittelt. Nun wurde die Entwässerung durch weiteres 12-stündiges Kochen des Destillates mit Bariumoxyd unter Rückfluß vervollständigt. Aus den nunmehr erhaltenen Destillaten wurde das wasserfreie Hydrazin bei  $0^\circ$  ausgefroren und vom flüssig gebliebenen durch Dekantieren getrennt. Titrations der ausgefrorenen Proben ergaben einen Gehalt von 99.7 %  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

Da das Hydrazin in Äther nur sehr wenig löslich ist, ließen wir es in Dampfform auf das Zinkäthyl einwirken und bedienten uns dazu der folgenden Versuchsanordnung:



Die dickwandige Flasche *a*, die zur Vermeidung von allzuheltem Verdampfen des Äthers und des Zinkäthyls mit einem Rückflußkühler *b* versehen ist, enthält die Zinkäthylösung *c* und das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Präparatenglas *d* als pneumatischen Abschluß zur Vermeidung von Verstopfungen für die aus der Röhre *e* einströmenden Hydrazindämpfe. Die Hydrazin-

dämpfe werden aus einer abgewogenen Menge wasserfreiem Hydrazin in dem Gefäß *g*, dessen Temperatur durch das Paraffinbad *i* etwas über dem Siedepunkt des Hydrazins gehalten wird, kontinuierlich entwickelt, indem man das Hydrazin durch den aufgeschliffenen Tropftrichter *f* in dem Maße, wie es verdampft, eintropfen läßt. Ein der Stahlflasche *s* entnommener Strom von trockenem Stickstoff treibt, von Röhre *h* kommend, die Dämpfe durch das Rohr *e* in die Zinkäthylösung. Vor Beginn des Versuches wird der ganze Apparat mit trockenem Stickstoff gefüllt, sodann erst die frisch bereitete Zinkäthylösung durch das Kühlerrohr in die Flasche *a* gegossen und nun erst mit dem Verdampfen des Hydrazins unter fortwährendem Durchströmen von trockenem Stickstoff begonnen. Bei Nichteinhaltung dieser Arbeitsweise würde durch Luft sowohl das Zinkäthyl, als auch das siedende Hydrazin zersetzt werden. Zur Vermeidung von Feuchtigkeit schaltet man zweckmäßig zwischen die Stahlflasche *s* und das Verdampfungsgefäß *g* noch eine Trockenvorrichtung *t* ein; es ist auch zweckmäßig, die Temperatur des Paraffinbades durch

ein Thermometer  $k$  zu kontrollieren, damit allzugroße Überhitzungen des Hydrazins vermieden werden.

Wir ließen in dieser Weise 1 Mol. Hydrazin auf 1 Mol. Zinkäthyl (2.6 g  $N_2H_4$  auf 10 g  $Zn(C_2H_5)_2$ , gelöst in 250 ccm trockenem Äther) einwirken. Nachdem der Hydrazindampf einige Zeit auf die ätherische Zinkäthyllösung eingewirkt hat, entsteht unter langsamer Abscheidung eines weißen Körpers eine Trübung, die jedoch erst deutlich wird, wenn alles Diamid übergetrieben ist. Unter starker Gasentwicklung (Äthan) schreitet die Bildung des Niederschlages fort. Nach dem Absitzenlassen wird abfiltriert und rasch mit Äther ausgewaschen, bis im Waschäther kein Hydrazin und kein Zinkäthyl mehr nachgewiesen werden kann. Beim Filtrieren raucht die Flüssigkeit stark an der Luft, was wohl nicht vollständig umgesetztem Hydrazin zuzuschreiben ist.

Sowie die entstandene weiße Substanz in anderem als ätherfeuchtem Zustande mit der Luft in Berührung kommt, tritt unter lebhaften Zersetzungerscheinungen und Temperatursteigerung eine spontane, mit Feuererscheinung verbundene Zersetzung ein. Diese Erscheinung beruht nicht etwa auf dem Körper noch anhaftenden oder mit ihm verbundenen Zinkäthyl, denn beim Übergießen mit Wasser findet keine Gasentwicklung statt. Auch zeigt das auf die weiter unten beschriebene Weise aus dem luftbeständigen Zinkamid und wasserfreiem Hydrazin gewonnene Hydrazid dasselbe Verhalten.

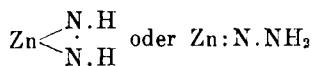
Wegen dieser Zersetzlichkeit wurde der Körper stets unter Äther aufbewahrt, und seine Zusammensetzung konnte nur durch Bestimmung des Verhältnisses Zink : Hydrazin ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde eine beliebige Menge der in Äther aufgeschlämmten Substanz in  $n$ -Schwefelsäure aufgelöst, der Äther vertrieben und nun das Hydrazin nach Zugabe von Alkalibicarbonat durch Titration mit einer  $\frac{1}{10}$ - $n$ . Jodlösung mit Stärke als Indicator nach Stollé<sup>1)</sup> bestimmt. Das in der Titrationsflüssigkeit befindliche Zink wurde sodann als Carbonat gefällt und als Zinkoxyd gewogen. Mehrere derartige Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Verbrauchte Jodlösung	73.6 ccm	26.75 ccm	147.25 ccm	140.45 ccm	341.45 ccm
Gewogenes Zinkoxyd	0.2170 g	0.0757 g	0.4078 g	0.3903 g	0.9142 g
Dies entspricht:					
$Zn:N_2H_4 =$	1:0.73	1:0.76	1:0.79	1:0.79	1:0.80
	Mittel: $Zn:N_2H_4 = 1:0.8$ .				

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 332 [1902].

Titer der Jodlösung bei I u. II: 18.9 ccm der Lösung = 20.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lsg.  
 » » » » III u. IV: 18.6 » » » = 20.0 » » »  
 » » » » V: 19.1 » » » = 20.0 » » »

Es kommt also in dem Hydrazid auf 1 Mol. Zink etwa 1 Mol. Hydrazin, und dieses Zinkhydrazid hätte danach die Zusammensetzung des Hydrazi-Zinks:  $Zn(N_2H_2)$  und für seine Konstitution kämen die beiden Formelbilder



in Betracht. Daß etwas weniger Hydrazin im Verhältnis zu Zink gefunden wurde, als diesen Formeln entspricht, ist bei der Zersetzlichkeit der Substanz nicht erstaunlich; denn jede Spur Feuchtigkeit wirkt durch Ausscheidung von Zinkhydroxyd erhöhend auf die Zinkwerte und erniedrigend auf die Hydrazinwerte.

## 2. Zinkdiamid und wasserfreies Hydrazin.

Zinkdiamid,  $Zn(NH_2)_2$ , wurde nach Frankland<sup>1)</sup> durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Zinkäthyllösung (5 g Zinkäthyl in 250 ccm trockenem Äther gelöst) dargestellt. Es wurden 2.5 g Zinkdiamid als weißes, luftbeständiges Pulver erhalten. 1.12 g wasserfreies Hydrazin, in 35 ccm Äther emulgiert, wurden mit 1.75 g Zinkdiamid in 35 ccm Äther verteilt, zusammengegeben; es entwich sofort Ammoniak in Strömen. Nun wurde unter Rückfluß erwärmt, solange die Ammoniak-Entwicklung andauerte. Sodann wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen, bis im ablaufenden Äther kein Hydrazin mehr nachgewiesen werden konnte, wobei darauf geachtet wurde, daß die Substanz immer ätherfeucht blieb. Eine Probe der Substanz zersetzte sich nach dem Verdampfen des Äthers an der Luft unter denselben Erscheinungen, wie das oben aus Zinkäthyl und Hydrazin dargestellte Zinkhydrazid. Die Substanz wurde deshalb unter Äther aufbewahrt und wie oben das Verhältnis von  $Zn : N_2H_4$  bestimmt:

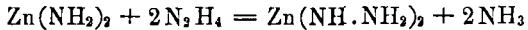
	I.	II.
Verbrauchte Jodlösung . .	108 ccm	56.5 ccm
Gewogenes Zinkoxyd . . .	0.1964 g	0.1048 g
Dies entspricht: $Zn : N_2H_4 =$	1 : 1.18	1 : 1.16

Titer der Jodlösung: 19.0 ccm der Lösung =  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Die Analysen zeigen, daß wiederum ein Zinkhydrazid entstanden ist, das wohl mit dem aus Zinkäthyl dargestellten Hydrazid identisch

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [4] 15, 149 [1858].

sein dürfte. Es ist etwas mehr Hydrazin darin, als einem Hydrazid von der Formel  $Zn(N_2H_2)$  entspricht. Jedoch sind dafür zwei Gründe anzuführen: zunächst die Schwerlöslichkeit des wasserfreien Hydrazins in Äther, die ein vollkommenes Auswaschen des überschüssigen Hydrazins erschwert, und dann die Möglichkeit, daß die Reaktion zum kleinen Teile auch im Sinne der Gleichung:



verlaufen sein kann, also in geringer Menge ein Dihydrazid des Zinks entstanden ist, dessen Beimischung die Hydrazinwerte etwas heraufdrückt.

Ammoniak ist in keinem der beschriebenen Produkte enthalten; denn nach dem Zersetzen des Hydrazins mit kalter, natronalkalischer Quecksilberoxyd-Emulsion konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Da fast von allen Metallen die Amide bekannt und verhältnismäßig leicht zugänglich sind, bietet die zuletzt beschriebene Darstellungsweise des Zinkhydrazids eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden. Wir haben uns bei einer Anzahl von Metallamiden davon überzeugt, daß sie mit wasserfreiem Diamid in analoger Weise reagieren, wie das Zinkdiamid und dabei auch Produkte entstehen, die ähnlich wie das Zinkhydrazid sich an der Luft von selbst entzünden.

Diese Metallhydrazide verdienen ein besonderes Interesse, weil man von ihnen ausgehend durch gelinde Oxydation zu den Diazometallen gelangen könnte, die eine von den Metall-Nitriden und Metall-Aziden verschiedene Gruppen von Stickstoffmetallen darstellen.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

## 260. Charles Marschalk:

### Zur Konstitutionsbestimmung der Cumaranonketone.

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

In der Absicht, auf synthetischem Wege zu Verbindungen zu gelangen, welche ähnlich konstituiert sind wie das Catechin, studierte ich vor 2 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Kostanecki und Hrn. Dr. V. Lampe<sup>1)</sup> die Einwirkung von aromatischen Säurechloriden auf das Cumaranon.

Wir nahmen an, daß der Säurerest in *para*-Stellung zum Brückensauerstoffatom eintreten würde, was auch sehr plausibel er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3660 [1907].