

20. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

I. A b h a n d l u n g.

Seit mehr als vier Jahren habe ich mit einer Reihe meiner Schüler Hydrazide und Azide organischer Säuren dargestellt und ausführlich untersucht. Der Name „Säurehydrazid“ ist für Körper von der Formel $R \cdot CONHNH_2$ im Anschluss an das sehr eingebürgerte Wort „Säureamid“ gewählt worden. Die „Säureazide“, anfangs Azoimide benannt, von der Formel $R \cdot CO \cdot N_3$, entsprechen den „Säurehalogeniden“. Ausser solchen fast selbstverständlichen Vereinfachungen ist die Nomenclatur für die Derivate des Diamids zu Grunde gelegt worden, welche ich seiner Zeit in diesem Journal [2] 44, 96 angegeben habe.

Die vorliegende erste Abhandlung fasst in kurzen Zügen die wichtigsten Resultate der nachfolgenden zehn experimentellen Arbeiten zusammen.¹⁾ Auch bei den letzteren, deren acht Doctordissertationen meiner Schüler zu Grunde liegen, wird man auf knappen Raum zusammengedrängt alles Zweifelhafte möglichst beseitigt finden. In vier Jahren haben sich bei fortgesetzten experimentellen Studien nach den verschiedensten Richtungen die Anschauungen über die Natur des Diamids langsam ausreifen können. Daher hat vieles, was in jenen ersten Arbeiten, resp. Dissertationen sich findet, eine veränderte Deutung erfahren müssen und wird auf Grund des augenblicklichen Standpunktes meiner Erfahrungen hier behandelt werden. Wenn trotzdem noch manches undeutlich, vieles zu wenig ausgearbeitet geblieben ist, so darf ich doch nicht länger mit der Veröffentlichung zögern; denn das Diamid ist längst begehrtes Gemeingut der Chemiker geworden.

Die römischen Zahlen in vorliegender Abhandlung entsprechen ebensolchen in den folgenden zehn experimentellen Arbeiten.

¹⁾ Diese Abhandlungen sind grösstentheils schon jetzt bei der Redaction eingegangen, können aber erst allmählich zum Druck gelangen.

E. v. M.

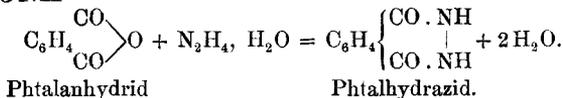
Hydrazinhydrat wirkt auf Säureester ganz allgemein in der Weise ein, dass die Oxalkylgruppe durch den Hydrazinrest NHNH_2 ersetzt wird. Es entstehen die primären Säurehydrazide $\text{R} \cdot \text{CONHNH}_2$.

Diese Regel ist für die einbasischen, wie für die zweibasischen Säuren der fetten und der aromatischen Reihe in gleicher Weise gültig.

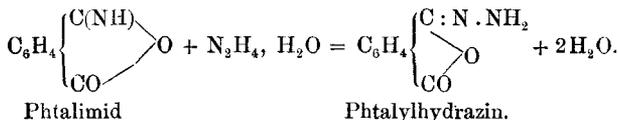
In zweibasischen Säureestern werden durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat stets zwei Hydrazinreste (I) an Stelle der Oxäthylgruppen eingeführt.

Die Anhydride, oder Imide zweibasischer Säuren verhalten sich dagegen Hydrazinhydrat gegenüber anders. Es wirken gleiche Moleküle der Substanzen aufeinander ein. So entsteht z. B. aus Phtalsäureanhydrid das stark saure Phtalhydrazid

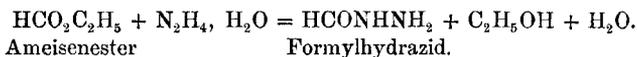
C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CONH} \\ | \\ \text{CONH} \end{matrix}$ im Sinne der Gleichung (Ia):



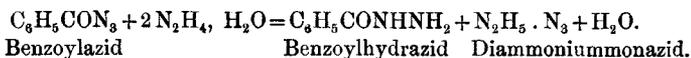
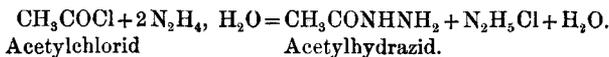
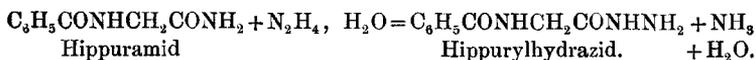
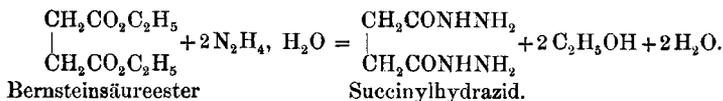
Aus Phtalimid und Hydrazinhydrat dagegen ein mit Phtalhydrazid isomeres Phtalyldiazin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$ oder n-Amidophtalimid nach der Gleichung:



Statt der Säureester kann man auch Säureamide (II), Säurechloride und Säureazide, bei mehrbasischen Säuren auch Säureanhydride mit Hydrazinhydrat in Reaction setzen. In allen Fällen vollzieht sich die Einwirkung unter Bildung derselben Acyldiazide. Einige Gleichungen mögen diese Regeln erläutern:

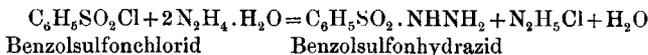


¹⁾ Ber 27, 691.



Dieselben Regeln gelten im Allgemeinen auch für die Bildung der Sulfohydrazide $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{NHNH}_2$ und $\text{R} \cdot \text{SONHNH}_2$.

So entsteht z. B. aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung:



unter richtig geleiteten Bedingungen glatt Benzolsulfonylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2$, (IIa) ein Körper, der sich dem Benzhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$, sehr ähnlich verhält.

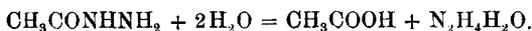
Die angegebenen Reactionen vollziehen sich sämmtlich sehr glatt, zum Theil mit explosionsartiger Heftigkeit, oder wenigstens schon in der Kälte. Letzteres ist z. B. bei der Bildung des Formhydrazids aus Ameisenester der Fall. (III.) Vollständiger Umsatz eines Säureesters, resp. Amids in das betreffende Hydrazid wird allerdings erst in den weitaus meisten Fällen durch anhaltendes Erwärmen bei 100° erzielt. Es wird, wie man sieht, sowohl der Alkoholrest der Säureester, wie der Ammoniakrest der Säureamide — und dasselbe gilt für das Chloratom, resp. den dreifachen Stickstoffring der Säurechloride, resp. Azide — ausserordentlich leicht durch den Hydrazinrest verdrängt.

Im weiteren wird nur die Bildung der Hydrazide aus den Estern der Säuren besprochen werden, da letztere selbstverständlich in den meisten Fällen den bequemsten Ausgangspunkt darbieten.

Die Bildung aus den Säurechloriden und Aziden kommt in der Regel um so weniger praktisch in Betracht, als, wie man aus obenstehenden Gleichungen ersieht, stets zwei Mole-

man aus verdünnter, heisser Schwefelsäure 1:10 unzersetzt umkrystallisiren. (V.)

Durch Einwirkung von Alkalien werden die prim. Hydrazide, namentlich diejenigen der Fettsäuren, in der Wärme ziemlich leicht angegriffen. Im Allgemeinen sind sie aber gegen alkalische Zersetzungsmittel fast noch beständiger, als gegen saure. Solche Spaltungen vollziehen sich ganz allgemein im Sinne der Gleichung, z. B.:



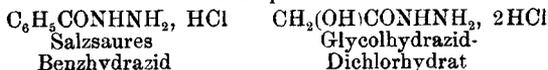
Die Abspaltung der geringsten Menge von Hydrazin wird nachgewiesen, wenn man die auf ihre Zersetzlichkeit zu prüfende, saure oder alkalische Lösung der Säurehydrazide mit Benzaldehyd schüttelt, und die Bildung von gelbem Benzalazin beobachtet; denn die Condensationsprodukte von prim. Säurehydraziden mit Aldehyden sind ungefärbt. Man krystallisirt das abgesaugte Condensationsprodukt einmal aus verdünntem Alkohol um und beobachtet den Schmelzpunkt. (93^o).

Die Säurehydrazide sind deutlich ausgesprochene Basen. Durch den Eintritt des Säureradicals wird die basische Natur des Diamids weniger abgeschwächt, als diejenige des Ammoniaks. Sie verbinden sich daher mit Mineralsäuren zu gut krystallisirenden, meist ganz beständigen Salzen. Gewöhnlich wird nur ein Molekül einbasischer Säure, oft aber werden auch zwei Moleküle zur Salzbildung (VI) verbraucht.

Man stellt die salzsauren Salze allgemein dar, indem man das betreffende Hydrazid, fein vertheilt durch Anreiben, mit conc. Salzsäure in Lösung bringt. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald von selbst, oder durch Stehenlassen im Exsiccator über Kali, zu einem Brei des gewünschten salzsauren Salzes.

Sie vereinigen sich ferner mit Halogenverbindungen der Edelmetalle zu Doppelsalzen; jedoch tritt stets infolge der reducirenden Kraft des Hydrazins eine niedere Oxydationsstufe des Metalls in die Verbindung ein. (VII.)

Beispiele:



Ein Wasserstoffatom kann in dem Hydrazinrest der prim. Säurehydrazide durch Alkalimetalle (VIII) oder Silber, wahrscheinlich auch durch andere Schwermetalle vertreten werden. Vermuthlich ist es der Wasserstoff der Imidogruppe, welcher diese Fähigkeit besitzt.

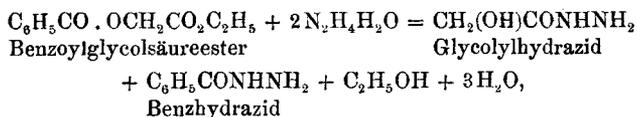
Man gewinnt die Natriumsalze z. B. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die in heissem Xylol gelösten Hydrazide, oder von Natriumalkoholat auf ihre alkoholische Lösung. Inwiefern das Metallatom in diesen Salzen durch andere Radicale ausgetauscht werden kann, müssen noch neuere Untersuchungen lehren. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse von Tautomerie vor, wie solche für die Metallsalze der Säureamide nachgewiesen sind.

Die Alkalimetallsalze der Säurehydrazide sind mehr oder weniger hygroskopische, krystallinische, farblose oder gelblich gefärbte Substanzen.

In den prim. Säurehydraziden wird durch Einwirkung von Acetylchlorid, oder Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom der prim. Hydrazingruppe durch Acetyl leicht substituirt. (VIIIa) Welches der drei Wasserstoffatome hier ersetzt wird, bleibt ebenfalls noch weiteren Untersuchungen zur Entscheidung vorbehalten. Da durch die Einwirkung von Säureestern, wie vorhin beschrieben wurde, ein Wasserstoffatom der Amidgruppe der prim. Säurehydrazide eliminirt wird, so entstehen vielleicht durch den Eintritt von Acetyl in die letzteren ebenfalls sec. symm. Säurehydrazine.

Die prim. Säurehydrazide entstehen auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf durch Säureradiale substituirte Glycolsäureester. Bei dieser Reaction ist bekanntlich das erste Säurehydrazid, das Benzhydrazid entdeckt worden.

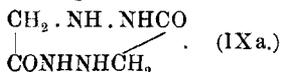
Der substituirte Glycolsäureester zerfällt unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat im Sinne der Gleichung, z. B.:



in Glycolylhydrazid und das Hydrazid des betreffenden Säureradicals.

Ich hatte früher hierbei angenommen, dass Hydrazinessigsäure $\text{NH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$, nicht Glycolylhydrazid sich bilde. Diese Annahme ist durch neuere Untersuchungen (IX) wiederlegt worden.

Aus Glycolylhydrazid entsteht beim Erhitzen unter Wasser- und Ammoniakentwicklung das interessante Hydraziglycolid



Alkylsubstituirte Glycolsäureester verhalten sich gegen Hydrazinhydrat wie gewöhnliche Säureester. Es tritt keine Spaltung ein. So entsteht aus Benzylglycolsäureester



unter Alkoholabspaltung Benzoylglycolylhydrazid



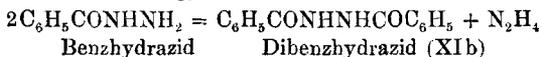
Die symm. sec. Hydrazide können ausser durch die beschriebene Synthese aus Säureestern und prim. Säurehydraziden aus den letzteren noch durch verschiedene andere Reactionen gewonnen werden. So bei der Einwirkung von Jod auf prim. Säurehydrazide im Sinne der Gleichung, z. B.:



Es ist dies das beste Verfahren zur Darstellung der symm. sec. Hydrazine. (XIa.)

Man versetzt die alkoholische Lösung der prim. Hydrazide solange mit Jodtinctur, bis die Stickstoffentwicklung aufhört und die Färbung bestehen bleibt.

Eine dritte Bildungsweise besteht darin, dass die prim. Säurehydrazide, von denen nur einige durch schnelles Sieden partiell unzersetzt destillirt werden können, durch anhaltendes Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Hydrazinabspaltung im Sinne der Gleichung, z. B.:

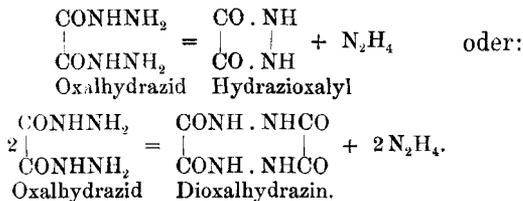


in sec. unsymm. Hydrazine übergehen.

Der Mechanismus dieser letzteren Reaction bleibt verschleiert. Das Diamidmolekül wird leider nicht als solches abgespalten — obwohl man bei Gegenwart von Wasser stets etwas Hydrazinhydrat in der Vorlage nachweisen kann — sondern zerfällt grösstentheils in Stickstoff und Ammoniak.

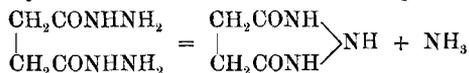
Ob hierbei auch Wasserstoff als solcher auftritt, oder ob Wasserstoff auf einen Theil der Verbindung reducirend einwirkt, ist noch nicht genauer untersucht worden. Die Ausbeute an sec. Hydrazin ist eine befriedigende.

Auch die prim. Hydrazide zweibasischer Säuren erleiden unter Hydrazinabspaltung bei verschiedenen Reactionen Umwandlung in sec. Verbindungen. Hierbei sind aber zwei Fälle denkbar, indem diese Hydrazinabspaltung innerhalb eines Moleküls oder zwischen zwei Molekülen vor sich gehen kann. Beim Oxalhydrazid z. B. könnten die beiden folgenden Reactionen eintreten:



Wahrscheinlich besitzen die entstehenden Körper das doppelte Molekül; es lässt sich dies nur schwierig mit Sicherheit feststellen, da die Substanzen ausserordentlich schwer löslich sind und nicht unzersetzt destillirt werden können.

Eine Abspaltung von Ammoniak bei einem zweibasischen prim. Säurehydrazid im Sinne der Gleichung:



ist bisher niemals beobachtet worden. (XIc.)

Von den Hydraziden zweibasischer Säuren sind jüngst die der Kohlensäure (XII) am genauesten studirt worden. Diese haben eine Fülle interessanter Thatsachen geliefert.

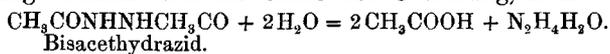
Die zweibasischen prim. Säurehydrazide zeichnen sich vor den einbasischen dadurch aus, dass auch durch Einwirkung von salpetriger Säure aus ihnen, wahrscheinlich durch Oxydation sec. unsymm. Hydrazine hervorgehen. Vielleicht sind aber die hierbei entstehenden Körper Umlagerungsprodukte der sich zunächst in normaler Weise bildenden Azide (siehe weiter unten).

Nur Fumarhydrazid (XIII), $\text{C}_2\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CONHNH}_2 \\ \text{CONHNH}_2 \end{array} \right.$ und Carbo-

hydrazid (XIV), $\begin{matrix} & \text{NHNH}_2 \\ & \diagup \\ \text{CO} & \\ & \diagdown \\ & \text{NHNH}_2 \end{matrix}$ machen in dieser Beziehung Aussagen und verhalten sich wie die einbasischen Säurehydrazide, wie dies weiter unten näher ausgeführt werden wird.

Die sec. symm. Hydrazine sind farblose, unansehnlich krystallisirende, sehr hoch schmelzende Körper von schwach basischen Eigenschaften. Sie bilden keine beständigen Salze mit Mineralsäuren mehr. Ein Wasserstoffatom kann ziemlich schwierig durch Alkalimetalle vertreten werden. Essigsäureanhydrid scheint nicht substituierend einwirken zu können. (XV.) Die Verbindungen sind in kaltem Wasser kaum, in heissem nur schwierig löslich. Alkohol nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze reichlichere Mengen auf. In Aether, Chloroform, Benzol etc. sind die Körper so gut wie unlöslich. Man krystallisirt sie am besten aus heissem Eisessig um.

Die sec. symm. Säurehydrazine sind gegen Mineralsäuren und Alkalien noch beständiger als die prim. Verbindungen. Sie lösen sich sogar in conc. Schwefelsäure unzersetzt auf, und können durch Wasser aus allen conc. sauren Lösungsmitteln überhaupt wieder unverändert ausgefällt werden. Die Spaltung vollzieht sich im Sinne der Gleichung, z. B.:



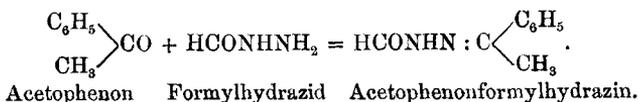
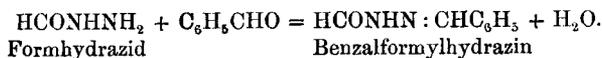
Alle prim. Säurehydrazide vereinigen sich mit Aldehyden und Ketokörpern zu gut krystallisirenden, in Wasser meist unlöslichen Verbindungen.

Man kann sie daher oft mit Vortheil verwenden, um kleine Mengen von Aldehyden aus grossen Mengen von Lösungsmitteln auszuziehen, z. B. bei den in Blättern der Bäume vorkommenden aldehydartigen Körpern.¹⁾ Ganz besonders geeignet sind zu solchem Zwecke die Nitrobenzhydrazide (XVa), welche auch da immer krystallinische Verbindungen geben, wo mit Phenylhydrazin nur schmierige Condensationsprodukte erhalten werden. Auch Zuckerarten können, wenn auch nur unter bestimmten Bedingungen, mit den Säurehydraziden condensirt werden.²⁾

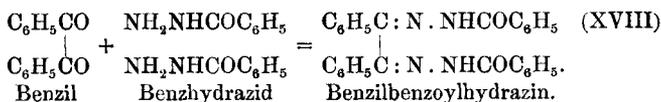
¹⁾ und ²⁾ Ueber diese Condensationen sind im hiesigen Institut Untersuchungen im Gange.

Für sämtliche Aldehyde und die Monoketone der Fettreihe (XVI) gilt die Regel, dass sie sich mit prim. Säurehydraziden in wässriger Lösung schon in der Kälte zu farblosen Condensationsprodukten vereinigen.

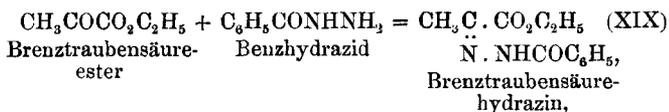
Die aromatischen Monoketone müssen mit den prim. Säurehydraziden häufig erst erwärmt werden (XVII), ehe sie zur Reaction gelangen. Die Prozesse vollziehen sich im Sinne der Gleichung, z. B.:



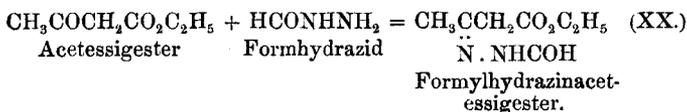
Die Diketone reagiren in der Weise, dass beide Ketsauerstoffatome in der Hitze ziemlich schwierig mit 2 Mol. Säurehydrazid in Reaction treten, z. B.:



α -, β - und γ -Ketosäureester vereinigen sich ebenfalls äquimolekular mit prim. Säurehydraziden beim Erwärmen mehr oder weniger leicht, z. B.:



oder:

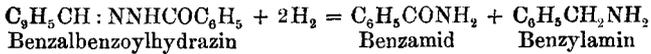


Die Condensationsprodukte von β -Ketosäureestern mit prim. Säurehydraziden konnten auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden. Erhitzt man die Verbindungen über ihren Schmelzpunkt, so zersetzen sie sich unter Bildung von sec. symm. Säurehydrazinen. (XXI.)

Sämmtliche Condensationsprodukte von prim. Säurehydraziden mit Aldehyden oder Ketokörpern spalten sich bei der

Einwirkung von verdünnten Säuren oder Alkalien in der Wärme leicht unter Wasseraufnahme in ihre Componenten.

Bei der Reduction der Condensationsprodukte von prim. Säurehydraziden mit Aldehyden zerfallen die Verbindungen im Sinne der Gleichung, z. B.:



in das betreffende Säureamid und das Amin des Aldehydradicals.

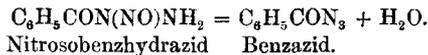
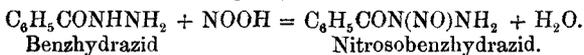
Diese Reduction gelingt nur in saurer Lösung. Durch alkalische Reductionsmittel werden die betreffenden Condensationsprodukte nicht angegriffen. (XXII.)

Ueber die Vertretbarkeit des letzten Wasserstoffatoms in diesen Condensationsprodukten, welche man als tertiäre Hydrazinderivate bezeichnen kann, durch Metalle oder Radicale sind noch keine Untersuchungen angestellt.

Die sec. symm. Säurehydrazine vereinigen sich nicht mehr mit Aldehyden oder Ketokörpern, wenigstens sind bis jetzt durch directes Erhitzen der Componenten keine Derivate erhalten worden.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Säurehydrazide.

Im Allgemeinen verwandelt salpetrige Säure die prim. Säurehydrazide, RCONH_2 , spontan in Säureazide, RCON_3 . Dieser Vorgang ist so zu deuten, dass das zunächst entstehende Nitrosamin, welches ja bei den Alkylhydrazinen zuweilen als solches isolirt werden kann, unter Wasserabspaltung in den Ester der Stickwasserstoffsäure übergeht, z. B.:



Die Säureazide entstehen ferner ganz allgemein durch Einwirkung von kalter, concentrirter Salpetersäure auf die Säurehydrazide. Benzhydrazid löst sich in der berechneten Menge stark abgekühlter Salpeterschwefelsäure unverändert auf, wie man sich durch Eingiessen in Eiswasser überzeugen kann. Sobald dagegen die Temperatur steigt, entsteht unter Entwicklung rother Dämpfe Benzazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$, und Meta-

nitrobenzoësäure. Ganz so verhält sich Semicarbazid $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHNH}_2 \end{matrix}$,

oder Carbohydrazid $\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHNH}_2 \end{matrix}$. Beide werden in der Kälte

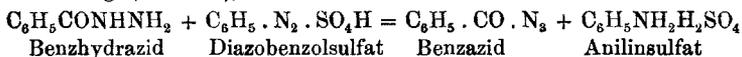
nicht angegriffen, wenig über 0° aber in die Azide $\begin{matrix} \text{N}_3 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ und CON_3 , in letzterem Falle unter heftiger Explosion, übergeführt. Auch Diammoniumnitrat, $\text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$, scheint, in sehr kalte, conc. Schwefelsäure eingetragen, bei steigender Temperatur nur Stickstoffwasserstoff geben zu können. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Säurehydrazide ist übrigens noch nicht abgeschlossen. (XXIIa.)

Für die Darstellung der Benzazide, um deren Untersuchung es sich zunächst handelte, kommen zwei Methoden in Betracht.

1. Man löst das Hydrazid in Eiswasser, setzt 1 Mol. Nitrit zu und dann Essigsäure, worauf sich die unlösliche Verbindung ausscheidet. (XXIIb.)



2. Man lässt auf das betreffende Hydrazid Diazobenzolsulfat in wässriger Lösung einwirken. Es entsteht nach der Gleichung (XXIII), z. B.:

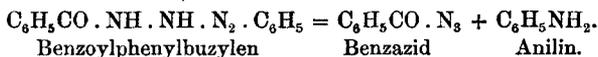


fast glatt das betreffende Azid und Anilinsulfat. Ich habe früher schon gezeigt, dass die intermediäre Bildung eines sog. Buzylderivates¹⁾ anzunehmen ist. Dasselbe kann in einzelnen Fällen isolirt werden und entsteht nach der Gleichung, z. B.:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}.$$

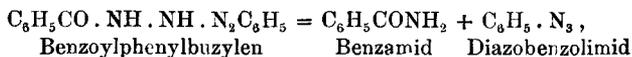
Benzhydrazid Diazobenzol Benzoylphenylbuzylen.

Dieses zerfällt dann mit wenigen Ausnahmen spontan in das Säureazid und Anilin, z. B.:



¹⁾ Ber. 26, 1263.

Unter gewissen Bedingungen läuft nebenher der Zerfall des Buzylderivates in Säureamid und in Diazobenzolimid¹⁾, z. B.:

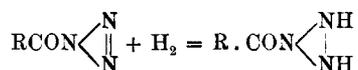


welcher indessen vermieden wird, wenn man auf die angesäuerte Lösung des Säurehydrazids das Diazobenzolsulfat einwirken lässt. Scheidet sich das Azid nicht alsbald aus, so wird in vielen Fällen die Abscheidung auf Zusatz von essigsaurem Natron (XXIV) erleichtert. Man reinigt die ausgeschiedene Verbindung durch Lösen in Alkohol und wiederholtes Ausfällen mit Wasser.

Das Benzazid und die Azide der substituirten Benzoësäuren sind in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösliche, niedrig schmelzende Verbindungen, von dem stechenden, zum Theil zu Thränen reizendem Geruch der Halogenbenzole. Sie sind giftig. Beim Erhitzen verpuffen sie mehr oder weniger heftig, jedoch bei Temperaturen, welche beträchtlich über ihrem Schmelzpunkte liegen.

Die Verbindungen zeigen keine ausgeprägte basische oder saure Natur. In verdünnten Säuren oder Alkalien lösen sie sich in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen damit zerfallen sie in Stickstoffwasserstoff, resp. Stickstoffalkali und die betreffende Säure.

Reducirt man die Säureester des Azoimids, so gelingt es auf keine Weise nach der Gleichung:



zu einer Verbindung des noch hypothetischen Triimids, N_3H_3 , zu gelangen.

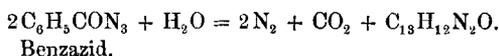
Das Azid wird entweder gar nicht angegriffen, oder wird höchstens unter dem Einfluss der Säure oder des Alkalis in dem oben angegebenen Sinne gespalten, wobei gleichzeitig bei Gegenwart von Alkohol Esterificirung, bei Gegenwart von Ammoniak Amidirung des abgetrennten organischen Säureradicals eintritt. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn man Benz-

¹⁾ Ber. 26, 1263.

Im Interesse des merkwürdigen Verlaufes dieser letztern Reactionen wurde übrigens festgestellt, dass sowohl dem Diazobenzolimid wie dem Benzazid die durch die bekannte Formel ausgedrückte Molekulargrösse zukommt. (XXX.)

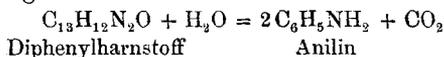
Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Azide gegen Wasser. Namentlich diejenigen der substituirten Benzoë Säuren werden oft schon bei gelindem Erwärmen von Wasser angegriffen, sobald der Körper sich zu lösen beginnt. Das Benzazid selbst ist mit Wasserdämpfen allerdings partiell unzersetzt flüchtig, durch anhaltendes Kochen mit Wasser am Rückflusskühler wird es dagegen ebenfalls vollständig verändert.

Die hierbei sich vollziehende Reaction, welche in einer ganzen Reihe von Fällen untersucht wurde, verläuft sehr glatt und entspricht für das Benzazid z. B. der Gleichung:



Es findet also Wasseraufnahme und Abgabe von Stickstoff und Kohlensäure statt. Der Formel des Körpers entspricht die angegebene Molekulargrösse.

Der Körper ist Diphenylharnstoff (XXXI) $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{matrix} \rangle \text{CO}$, isomer mit den Diamidodiphenylketonen $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \end{matrix} \rangle \text{CO}$, für deren eines er anfangs gehalten wurde. Durch Erhitzen mit Säuren im Rohr auf 120° zerfällt Diphenylharnstoff glatt nach der Gleichung:

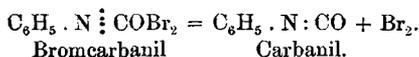


in Kohlensäure und 2 Mol. Anilinsalz, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Kohlensäure und 2 Mol. Acetanilid.

Die aus Aziden dargestellten Harnstoffe sind sämmtlich in Wasser schwer lösliche, gut krystallisirende, farblose Substanzen.

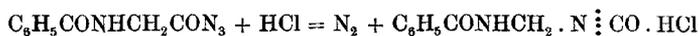
Wie man sieht, findet hier eine sehr interessante Umlagerung der Säureazide statt, eine Umlagerung, welche diese Körper stets erleiden, wenn der Stickstoffrest N₃ unter Stickstoffentwicklung sich spaltet.

in Carbanildibromid und Stickstoff um. Das Carbanildibromid zerfällt beim Erwärmen in bekannter Weise in Brom und Carbanil:



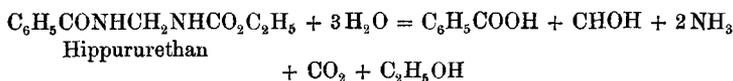
Auch durch ätherische Salzsäure können einige Säureazide unter Stickstoffentwicklung in carbanilartige Körper umgewandelt werden.

So entsteht aus Hippurazid (XXXII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3$ mit ätherischer Salzsäure nach der Gleichung:



ein sehr beständiges Hippurcarbanilchlorhydrat. (XXXIIa.)

Jod wirkt auf Benzazid nicht ein, greift aber Hippurazid ebenfalls unter Umlagerung an. (XXXIII.) Gerade beim Hippurazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3$, welches ich früher als Diazohippuramid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHN}_2\text{OH}$, beschrieben habe, welches nach neuesten Untersuchungen das betreffende Wassermolekül aber nicht enthält, sind solche Umlagerungen ausführlich studirt worden, obgleich sie anfangs als solche nicht erkannt wurden. Dass hier dieselbe Umlagerung der Hippur-säurekette vorliegt, wie solche vorhin für die der Benzoësäure gezeigt wurde, ergibt sich klar aus der Zersetzung der betreffenden Produkte, welche aus Hippurazid mit Wasser, Alkohol oder Halogenen erhalten wurden, mittelst starker Salzsäure. So z. B. zerfallen die Hippurylurethane (XXXIV), welche durch Einwirkung von Alkohol auf Hippurazid glatt sich bilden, im Sinne der Gleichung:



in Benzoësäure, Formaldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol. Ganz analog zerlegt sich das dem Diphenylharn-

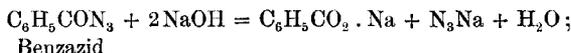
stoff entsprechende Hippurcarbamid $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{NH} \end{array} \right\} \text{CO}$,

welches durch Kochen von Hippurazid mit Wasser entsteht (XXXV), bei der Einwirkung von Mineralsäuren.

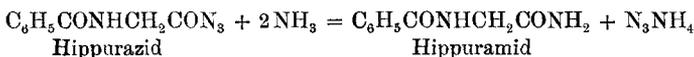
Starke, wässrige Säuren zerlegen die Säureazide wesentlich in normaler Weise. Aus Benzazid entsteht Benzoësäure und

Stickstoffwasserstoff. Zuweilen macht sich aber die Nebenwirkung des Wassers in dem eben angegebenen Sinne mehr oder weniger geltend.

Wässrige Alkalien oder Ammoniak, auch ätherisches oder alkoholisches Ammoniak verseifen die Säureazide stets in normaler Weise. Aus Benzoylazid entsteht benzoösaures Natron und Stickstoffnatrium:

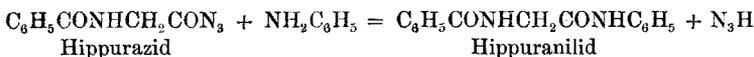


analog bildet sich aus Hippurazid und alkoholischem Ammoniak im Sinne der Gleichung:

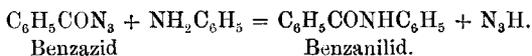


glatt Hippuramid und Stickstoffammonium, eine Reaction, welche die beste Methode¹⁾ zur Darstellung der stickwasserstoffsäuren Salze bildet, indem man die Gewinnung der freien Stickwasserstoffsäure dabei umgeht.

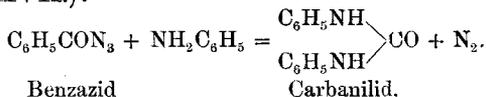
Auch Anilin kann auf Säureazide in normaler Weise verseifend einwirken. So entsteht aus Hippurazid und Anilin nach der Gleichung:



Hippuranilid und Stickwasserstoff (XXXVI). Dasselbe ist der Fall, wenn eine ätherische Anilinlösung Benzazid zersetzt, es entsteht Benzanilid und Stickwasserstoff:

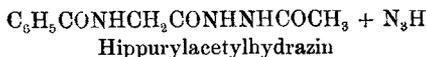
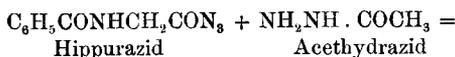


Erwärmt man aber Benzazid direct mit überschüssigem Anilin, so entsteht durch Umlagerung Diphenylharnstoff neben Stickstoff (XXXVII):

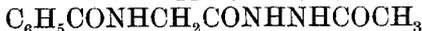


Aehnlich wie Anilin wirken auch Hydrazine auf Azide ein. So entsteht aus Acetylhydrazid und Hippurazid in ätherischer Lösung nach der Gleichung:

¹⁾ Ber. 24, 3342.



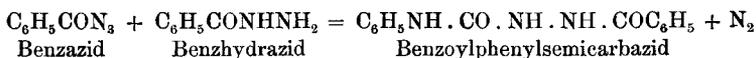
Stickstoffwasserstoff und Hippurylacetylhydrazin



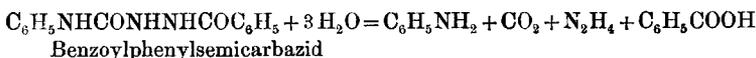
(XXXVIII). So wurde aus Hippurazid mit ätherischem Phenylhydrazin ganz entsprechend Hippurylphenylhydrazin (XXXIX) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$ dargestellt.

Säurehydrazide wirken aber, wenn sie in Acetonlösung mit Säureaziden gekocht werden, stets unter Umlagerung und Stickstoffentwicklung ein. Durch das Aceton wird zunächst die freie Amidogruppe des Hydrazids geschützt, indem Benzhydrazid z. B. das Condensationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bildet. Man kann daher auch die fertigen Condensationsprodukte von Säurehydrazid und Aceton mit dem Säureazid in ätherischer Lösung kochen.

Unter solchen Bedingungen entsteht z. B. aus Benzazid und Benzhydrazid im Sinne der Gleichung:



Benzoylphenylsemicarbazid und Stickstoff (XL). Dass das Produkt die angegebene Constitution besitzt, geht aus seiner Spaltung mit Säuren hervor. Benzoylphenylsemicarbazid zerfällt dabei nach der Gleichung:



in Anilin, Kohlensäure, Hydrazin und Benzoësäure. Ich habe früher geglaubt, dass die Condensationsprodukte, welche sich aus Säureaziden und Hydraziden unter Stickstoffentwicklung bilden, die normale Kette enthielten, aus Benzhydrazid und Benzazid also z. B. ein Körper von der Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNHNHCOC}_6\text{H}_5$ entstünde, aus welchem sich mittelst Säuren das Propan der Stickstoffwasserstoffe $\text{NH}_2\text{NH.NH}_2$ abspalten lassen müsse. Dem ist leider nicht so.

Noch sehr viele andere Körper wirken auf Säureazide, wenigstens auf Hippurazid (XLI) unter Stickstoffentwicklung ein, so Aldehyde, Säureamide, Säureester, Säureanhydride.

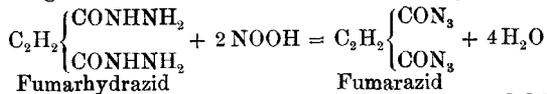
Wahrscheinlich tritt in allen diesen Fällen ebenfalls Umlagerung ein. Diese letzteren Reactionen sind noch nicht genauer studirt worden.

Die prim. Hydrazide der gesättigten zweibasischen Säuren scheinen mit salpetriger Säure in der Regel keine oder nur vorübergehend Azide bilden zu können.

Die salpetrige Säure greift sofort unter energischer Stickstoffentwicklung an und es entstehen wahrscheinlich sec. symm. Hydrazine.

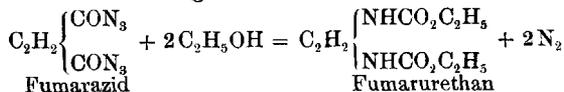
So entsteht aus Oxalhydrazid $\begin{matrix} \text{CONHNH}_2 \\ | \\ \text{CONHNH}_2 \end{matrix}$ ein Körper von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} \text{CONH} \\ | \\ \text{CONH} \end{matrix}$ (XLII) oder $\begin{matrix} \text{CONH.NHCO} \\ | \\ \text{CONH.NHCO} \end{matrix}$.

Die Reaction ist im übrigen noch wenig aufgeklärt, festgestellt ist nur, dass Oxalhydrazid, Succynhydrazid, Malonhydrazid durch Einwirkung von Nitrit und Essigsäure keine greifbaren Azide liefern. Eine Ausnahme macht Fumarhydrazid, welches mit salpetriger Säure im Sinne der Gleichung:



das furchtbar explosive Fumarazid (XLIII) $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{matrix} \left\{ \text{CON}_3 \\ \text{CON}_3 \right\}$ bildet.

Dasselbe liefert beim Kochen mit Alkohol durch Umlagerung im Sinne der Gleichung:



unter Stickstoffentwicklung das Fumarurethan von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{matrix} \left\{ \text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \right\}$.

Ebenso liefert Carbohydrazid $\begin{matrix} \text{NHNH}_2 \\ / \text{CO} \\ \backslash \text{NHNH}_2 \end{matrix}$ das schon spon-

tan explodirende; schön krystallisirende Carbazid $\begin{matrix} \text{N}_3 \\ / \text{CO} \\ \backslash \text{N}_3 \end{matrix}$, das

Stickstoffkohlenoxyd. (XLIV.)

Kiel, im Juli 1894.