A	E	E'	C	D	M
0,2481	2,50	2,31	0,19	0,1440	130
0,2481	2,50	2,32	0,18	0,1364	139.

Berechnet M = 144.

Salzsaures Hydraziglycolid,

scheidet sich beim Verdunsten einer salzsauren Lösung von Hydraziglycolid in grossen, derben Krystallen aus, die bei 40° bis 42° schmelzen und sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen.

Beim Erhitzen im Reagensrohr entweicht Salzsäuregas und Wasserdampf.

0,5830 Grm. gaben, mit Silberlösung in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,4140 Grm. AgCl; entsprechend 0,10241 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$:	Gefunden:
Cl	35,5 17,88	17,56 % Cl.

Kiel, im März 1892.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

VI. Abhandlung.

28. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- und Maleinsäureanhydrid;

von

H. A. Foersterling.¹⁾

Lässt man Hydrazinhydrat auf Phtalsäureanhydrid wirken, so entsteht nach der Gleichung: (Ia.)

¹⁾ Vergl. H. A. Foersterling, „Hydrazinhydrat und Anhydride zweibasischer Säuren“, Dissert. Kiel 1894. Druck von Schmidt und Klaunig.

indem gleiche Moleküle der Verbindungen auf einander reagieren, ein Körper, der Phtalhydrazid genannt werden soll¹⁾, welchem aus nachstehenden Gründen die Formel:

zuzuertheilen ist.

Phtalhydrazid zeigt den Charakter einer starken Säure; es steht in naher Beziehung zum Phtalimid.

Phtalhydrazid ist ein äusserst beständiger Körper, welcher unter Hydrazinbildung nicht mehr gespalten werden kann. Dies ist entscheidend für die Constitution der Verbindung. Dieselbe kann a priori in folgenden vier Formeln ihren Ausdruck finden.

Die Körper von der Constitution 1 oder 2 mussten beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydrazin abspalten und beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung Condensationsprodukte geben. Beides ist aber beim Phtalhydrazid nicht der Fall.

Ein Körper von der Constitution 1 oder 2 ist aber ebenfalls im hiesigen Laboratorium von v. Rothenburg aus Phtalimid und Hydrazinhydrat dargestellt und als n-Amidophtalimid beschrieben worden.²⁾ Er zeigt alle Eigenschaften eines unsymm. secund. Säurehydrazins mit dem Rest (N—NH₂)". (Ia.)

¹⁾ Der Name „Phtalhydrazid“ gehört eigentlich den 3 Hydraziden von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CONHNH}_2 \\ \text{CONHNH}_2 \end{cases}$ an. Die o-Verbindung von dieser

Zusammensetzung existirt aber nicht.

Curtius.

²⁾ Ber. 27, 691.

Im Sinne der 3. Constitutionsformel wäre ein Carbonylsauerstoffatom durch die Hydrazigruppe (NH.NH)'' substituiert.

Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd müsste man aus

einer solchen Hydraziverbindung¹⁾ einen Azokörper C_6H_4

erhalten, wie aus Benzoylphenylhydrazimethylen: C_6H_5C

Benzoylphenylazomethylen C_6H_5C hervorgeht.²⁾

Ferner müsste eine solche Verbindung beim Erhitzen Stickstoff abspalten und nach der Gleichung:

in Phtalid C_6H_4 übergehen, wie aus Hydraziisatin Oxindol³⁾ oder aus Benzoylphenylhydrazimethylen Desoxybenzoin⁴⁾ entstehen.

Somit bleibt für das Phtalhydrazid nur die vierte Constitutionsformel:

Es ist dies ein zweigliedriges Ringsystem;

und man durfte erwarten, dass ein Körper von dieser Constitution einen sehr beständigen Charakter besitze.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 96.

²⁾ Das. S. 171.

³⁾ Das. S. 187.

⁴⁾ Das. S. 171.

Weder in der Kälte, noch durch anhaltendes Kochen mit conc. Schwefelsäure, Eisessig, oder alkoholischem Kali spaltet Phtalhydrazid Diammoniumsalze, resp. Hydrazinhydrat ab. Nur durch Behandeln mit conc. Salzsäure in geschlossenem Rohre, oder durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure erhält man Phtalsäure. Phtalhydrazid lässt sich unzersetzt sublimiren.

Phtalhydrazid verhält sich Basen gegenüber wie eine starke einbasische Säure, während man die Function einer zweibasischen Säure erwarten sollte. Die gut charakterisirten Salze zeigen die allgemeine Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \text{CONH} \\ \diagdown \text{CONR} \end{matrix}$.

Dem Phtalimidkalium, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix} \text{NK}$, entspricht Phtalhydrazidkalium, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \text{CONH} \\ \diagdown \text{CONK} \end{matrix}$.

Phtalhydrazidkali und Chloressigester reagiren wie Phtalimidkalium und Chloressigester unter Bildung von Phtalhydrazidessigester:

Versucht man Phtalhydrazidessigester aber zu spalten, so bilden sich regelmässig Phtalhydrazi und Essigsäure zurück. Es entsteht leider nicht die nach der Gleichung:

zu erwartende Hydrazinessigsäure, $NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Doch sind die Versuche über die Darstellung der Hydrazinessigsäure aus Phtalhydrazid noch nicht ganz abgeschlossen.

Der angegebenen Constitution des Phtalhydrazids entspricht auch sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Es treten zwei Acetylc ein, so dass ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ entsteht.

Man kann Phtalhydrazid mit Bittermandelöl kochen, ohne dass ein Condensationsprodukt entsteht.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleinsäureanhydrid entstehen vornehmlich 2 Acidylhydrazide, das (n)-

welches dem (n)-Amidophtalimid¹⁾ $\begin{array}{c} \text{C:N.NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO} \end{array}$ entspricht,

Letzteres entspricht in seiner Constitution dem Phtalhydrazid.

Maleinhydrazid bildet einen sechsgliedrigen, beständigen Ring; es spaltet beim Kochen mit Säuren kein Hydrazinsalz mehr ab, reducirt nicht mehr und zeigt den Charakter einer Säure.

(n)-Amidomaleinimid stellt dagegen einen ziemlich unbeständigen Körper dar. Da Benzaldehyd beim Schütteln in wässriger Lösung die Hydrazingruppe aus der Verbindung verdrängt, besitzt Amidomaleinimid wahrscheinlich die unsymmetrische Constitution, welche durch die Formel

ausgedrückt wird. Es giebt ein gut krystallisirendes Acetyl-

derivat von der Formel: $\begin{array}{c} \text{C:N.NHCOCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_2 \\ \text{CO} \end{array}$ des Acetylamidomaleinimid.

¹⁾ Ber. 27, 691.

Ausserdem habe ich auch maleinsaures und fumarsaures

Maleinsaures Hydrazin geht, wie schon beschrieben worden ist, beim Kochen mit Aceton glatt in maleinsaures Trimethylpyrazolin über.¹⁾

Die Hydrazinsalze der Fumarsäure und Maleinsäure krystallisiren mit schwankendem Wassergehalt.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat.

Löst man 1 Mol. Phtalsäureanhydrid in Alkohol und fügt dazu 1 Mol. Hydrazinhydrat, so scheidet sich sofort ein farblores, feinkörniges, krystallinisches Pulver aus, das ein Gemenge mehrerer Körper darstellt. Um dieses Gemenge in einen einheitlichen Körper überzuführen, dampft man es mehrmals mit Wasser ein. Es geht dabei alles in das wasserunlösliche Phtalhydrazid über. Man wäscht mit Wasser und Alkohol aus und erhält so ein feinkrystallinisches Pulver.

1. 0,1152 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2501 Grm. CO₂ und 0,0413 Grm. H₂O; entsprechend 0,06979 Grm. C und 0,00459 Grm. H.

0,1123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,22 Ccm. N bei 23° und 752 Mm.; entsprechend 0,01922 Grm. N.

2. 0,1045 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2277 Grm. CO₂ und 0,0367 Grm. H₂O; entsprechend 0,0621 Grm. C und 0,00408 Grm. H.

0,1257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,17 Ccm. N bei 12° und 754 Mm.; entsprechend 0,02139 Grm. N.

3. 0,1045 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2262 Grm. CO₂ und 0,0367 Grm. H₂O; entsprechend 0,06169 Grm. C und 0,00408 Grm. H.

¹⁾ Ber. 27, 770.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \text{CONH} \\ \diagdown \text{CONH} \end{matrix} :$			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C ₆	96	59,27 C	59,21 C	59,42 C	59,21 % C
H ₄	6	3,70 H	3,98 H	3,90 H	3,9 „ H
N ₂	28	17,28 N	17,02 N	17,02 % N	—
O ₂	32	19,75 O	19,79 O	19,66 „ O	—
M	162	100,00	100,00	100,00 %	—

Phtalhydrazid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem sehr schwer. 1 Grm. löst sich etwa in einem Liter kochenden Wassers. Aus letzterem erhält man es in feinen, farblosen Nadeln. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist Phtalhydrazid unlöslich; in siedendem Alkohol ist es etwas löslich; aus letzterem erhält man es als Pulver. Phtalhydrazid schmilzt im Paraffinbad, bis auf 340° erhitzt, noch nicht.

Erhitzt man Phtalhydrazid mehrere Stunden auf 200°, so kann man den grössten Theil durch Sublimation rein erhalten. Höher erhitzt destillirt es unzersetzt. Die Analyse ergab, dass das Destillat aus dem unveränderten Körper besteht.

Phtalhydrazid reagirt in wässriger Lösung lebhaft sauer. Es verhält sich wie eine einbasische Säure, welche mit Alkalien leichtlösliche Salze bildet. Die Lösung der Alkalisalze giebt mit fast allen Schwermetallsalzlösungen Niederschläge. Mit Säuren bildet die Substanz keine Verbindungen mehr.

2 Grm. Phtalhydrazin werden mit einer 0,7 Grm. Kalihydrat enthaltenden wässrigen Lösung versetzt. Die Substanz löst sich leicht. Die Flüssigkeit wird mit Alkohol überschichtet. Phtalhydrazidkali krystallisirt dann in prachtvollen wasserhellen, bis 1,5 Cm. langen, anisotropen Prismen aus, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten, die aber schon beim Aufbewahren im Exsiccator entweichen.

0,1050 Grm. lufttrocknes Salz gaben geglüht 0,0270 Grm. CO₃K₂; entsprechend 0,01526 Grm. K.

0,1050 Grm. gaben, bei 108° getrocknet, 0,0279 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₄ N ₂ O ₆ K:		Gefunden:
K	39	14,33 K
4 H ₂ O	72	26,47 „ H ₂ O

1 Grm. Phtalhydrazid wurde in Alkohol suspendirt und mit 0,142 Grm. metallischem Natrium versetzt. Das Produkt wurde nach beendeter Reaction mit Wasser bis zur Lösung verdünnt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Das Natriumsalz bildet eine schwammige, strahlenförmig krystallisirende Masse. Lässt man die doppelte Menge Natrium, 0,283 Grm. auf 1 Grm. Phtalhydrazid, einwirken, so krystallisirt dasselbe Salz aus. Es existirt ein neutrales Natronsalz des Phtalhydrazids also nicht.

1. 0,1020 Grm. gaben geglüht 0,0273 Grm. Na_2CO_3 ; entsprechend 0,011590 Grm. Na.

2. 0,1005 Grm. gaben geglüht 0,0265 Grm. Na_2CO_3 ; entsprechend 0,01151 Grm. Na.

3. 0,0989 Grm. gaben geglüht 0,0255 Grm. Na_2CO_3 ; entsprechend 0,01108 Grm. Na.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
Na	23	11,27 Na	11,63	11,45	11,20 % Na.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz als gelbe, gequollene Masse aus. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform etc. gänzlich unlöslich.

0,1101 Grm. gaben geglüht 0,0441 Grm. Ag.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$:			Gefunden:	
Ag	108	40,14	40,05 % Ag.	

Versetzt man eine wässrige Lösung von Phtalhydrazid mit wenig Ammoniak und dann mit Silbernitrat, so scheidet sich dasselbe Silbersalz in einer anderen Modification als farbloser Körper aus, der sich am Licht rasch violett färbt.

0,1163 Grm. gaben geglüht 0,0470 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_6H_5N_2O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	108 40,14 Ag	40,31 % Ag.

Das aus dem Kalisalz dargestellte Salz veränderte seine gelbe Farbe auch bei monatelanger Belichtung nicht.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes liefert mit Chlorbaryumlösung versetzt ein schön krystallisirendes Baryumsalz. Es ist im Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus diesem in sternförmig gruppirtten Nadeln.

- 0,2628 Grm. gaben 0,1222 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,07187 Grm. Ba.
0,1465 Grm. gaben, auf 130° erhitzt, 0,0069 Grm. H_2O .
- 0,1572 Grm. gaben 0,0744 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,04376 Grm. Ba.
- 0,1159 Grm. gaben 0,0547 Grm. $BaSO_4$; entspr. 0,03217 Grm. Ba.

Berechnet für			Gefunden:		
C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₈ Ba:			1.	2.	3.
Ba	137	27,68 Ba	27,35	27,83	27,77 % Ba
2H ₂ O	36	3,64 H ₂ O	3,74 %	—	— H ₂ O.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalciumlösung, so erhält man das Calciumsalz als dicken, gequollenen Niederschlag. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,1056 Grm. gaben gegläht 0,0167 Grm. CaO ; entspr. 0,00754 Grm. Ca.

	Berechnet auf $C_{16}H_{10}N_4O_4Ca$:	Gefunden:
Ca	40 10,99 Ca	11,29 % Ca.

Die übrigen Salze des Phtalhydrazids sind nicht näher untersucht worden. Die Lösung des Kalisalzes giebt aber mit den meisten Metallsalzen schwerlösliche Verbindungen. So entsteht mit Kupfersulfat ein grünlicher, mit Sublimat ein gelblich weisser, mit Cadmiumchlorid ein weisser Niederschlag.

Verhalten des Phtalhydrazids gegen Benzaldehyd.

Phtalhydrazid und Benzaldehyd wirken unter keiner Bedingung auf einander ein. 0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden im Oelbad zwei Stunden lang mit überschüssigem Benzaldehyd gekocht. Das Phtalhydrazid ging in Lösung, doch schied es sich beim Erkalten unverändert wieder aus.

0,1243 Grm. des wieder auskrystallisirten Produktes gaben, mit CuO verbrannt, 18,46 Ccm. N bei 11° und 752 Mm.; entsprechend 0,02164 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_6O_2N_2$:		Gefunden:
N ₂	28	17,28 N
		17,41 % N.

Verhalten des Phtalhydrazids gegen Mineralsäuren.

Phtalhydrazid löst sich leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus. Selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird es von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen. Alle Versuche, den Hydrazinrest aus Phtalhydrazid mittelst Säuren oder Alkalien wieder abzuspalten, führten zu keinem Resultate. Sie sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Conc. Schwefelsäure	Eisessig	Alkoholisches Alkali
0,2 Grm. wurden kalt gelöst. Nach 20stündigem Stehen eine Probe mit Benzaldehyd versetzt, giebt kein Benzalazin.	0,2 Grm. Substanz kalt gelöst. Giebt nach 20stündigem Stehen mit Benzaldehyd kein Benzalazin.	0,2 Grm. Substanz in der Kälte gelöst. Giebt nach 20stündigem Stehen kein Benzalazin.
Nach 10stündigem Erwärmen auf 100°: kein Benzalazin.	Nach 10stündigem Erwärmen auf 100°: kein Benzalazin.	Nach 10stündigem Erwärmen auf 100°: kein Benzalazin.
Nach 5stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur: kein Benzalazin.	Nach 5stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur: kein Benzalazin.	Nach 5stündigem Erhitzen auf Siedetemperatur: kein Benzalazin.

Ebenso verhält sich Phtalhydrazid gegen conc. Salzsäure. Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, dagegen zerstört rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 Phtalhydrazid bei Wasserbadtemperatur. Es wird Phtalsäure

gebildet, deren Krystalle sich blättrig beim Erkalten ausscheiden. Sie wurden durch den Schmelzpunkt identificirt.

Versuche, Phtalhydrazid zu nitriren, führten zu keinem Ziele. 0,2 Grm. Phtalhydrazid wurde in conc. Schwefelsäure gelöst und mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 unter Wasserkühlung tropfenweise versetzt. Das Gemisch wurde nach vierstündigem Stehen in Wasser gegossen. Beim Einengen auf dem Wasserbade schied sich Phtalsäure aus. Dasselbe trat ein, als bei einem zweiten Versuche das Gemisch auf -15° abgekühlt war.

Verhalten des Phtalhydrazids gegen Brom.

Brom wirkt auf Phtalhydrazid nicht ein. 0,5 Grm. Substanz wurden mit überschüssigem Brom und Eisessig mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche sich als unverändertes Phtalhydrazid erwiesen.

Eisessig wirkt auf Phtalhydrazid nicht ein. Kocht man dagegen Phtalhydrazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so erhält man ein Diacetylphthalhydrazid. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in harten Krystallen aus, die bei 114° schmelzen. Man kann dieselben aus heissem Alkohol, leichter aus Eisessig umkrystallisiren.

0,1073 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2294 Grm. CO_2 und 0,0391 Grm. H_2O ; entsprechend 0,06256 Grm. C und 0,00434 Grm. H.

0,1126 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,1 Ccm. N bei 15° und 760 Mm.; entsprechend 0,01299 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CONCOCH}_3)_2$:			Gefunden:
C_{12}	144	58,62 C	58,30 % C
H_{10}	10	4,05 H	4,05 „ H
O_4	64	25,95 O	26,04 „ O
N_2	28	11,38 N	11,61 „ N
M	246	100,00	100,00 %.

Um die Verbindung als Acetylderivat zu charakterisiren, wurden 0,4 Grm. in verdünnter Schwefelsäure suspendirt und die abgespaltene Essigsäure mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Das Destillat wurde mit Ammoniak neutralisirt, essigsames Silber durch Silbernitrat gefällt.

0,0257 Grm. gaben 0,0165 Grm. Ag.			Gefunden:
Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$:			
Ag	108	64,6 Ag	64,2 % Ag.

Erhitzt man 1 Mol. Phthalhydrazidsilber mit 1 Mol. Jodmethyl im Rohr 2 Stunden lang auf 150° , so erhält man nach dem Abfiltriren und Eindunsten einen Krystallbrei von feinen Nadeln. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Methylphthalhydrazid schmilzt bei 235° . Leichter erhält man die Substanz durch Einwirkung von Jodmethyl auf das bei 100° getrocknete Kalisalz nach dem Erhitzen im Rohr auf 150° .

0,0995 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2228 Grm. CO_2 und 0,0405 Grm. H_2O ; entsprechend 0,06076 Grm. C und 0,0045 Grm. H.

0,1075 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,9 Ccm. N bei 22° und 766 Mm.; entsprechend 0,01703 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_8N_2O_2$:			Gefunden:
C ₉	108	61,36 C	61,06 % C
H ₈	8	4,55 H	4,52 „ H
N ₂	28	15,91 N	15,84 „ N
O ₂	32	18,18 O	18,58 „ O
M	176	100,00	100,00 %.

Erhitzt man 1 Grm. bei 100° getrocknetes Phthalhydrazidkali mit 0,70 Grm. Chloressigester im Oelbade mehrere Stunden lang auf 160° , so erhält man einen festen Kuchen. Derselbe wird zerdrückt, mit kaltem Alkohol etwaiger überschüssiger Chloressigester ausgezogen und das Chlorkalium und Phthalhydrazidessigester enthaltende Gemenge aus heissem Wasser umkrystallisirt. Phthalhydrazidessigester ist schwer löslich in heissem Alkohol und Wasser und krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln, die meist etwas gelblich gefärbt sind und oberhalb 300° schmelzen.

1. 0,0997 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2120 Grm. CO₂ und 0,0432 Grm. H₂O; entsprechend 0,05781 Grm. C und 0,0048 Grm. H.

0,1245 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,1 Ccm. bei 17° und 764 Mm.; entsprechend 0,01412 Grm. N.

2. 0,1017 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2168 Grm. CO₂ und 0,0463 Grm. H₂O; entsprechend 0,05914 Grm. C und 0,00514 Grm. H.

0,0974 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,2 Ccm. N bei 15° und 749 Mm.; entsprechend 0,01061 Grm. N.

	Berechnet für		Gefunden:	
	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄ :		1.	2.
C ₁₂	144	58,07 C	57,98 C	58,13 % C
H ₁₂	12	4,84 H	4,81 H	5,06 „ H
N ₂	28	11,29 N	11,33 N	10,90 „ N
O ₄	64	25,80 O	25,88 O	25,91 „ O
M	248	100,00	100,00	100,00 %.

Die Säure lässt sich aus dem Ester leicht durch Verseifen mit verdünnten Mineralsäuren darstellen. Noch einfacher erhält man Phthalhydrazidessigsäure, wenn man den Kuchen, den man durch Einwirkung von Chloressigester auf Phthalhydrazidkalium erhält, direct mit verdünnten Säuren kocht und die heisse Lösung erkalten lässt. Die Substanz scheidet sich in feinen Nadeln aus, die bei 300° noch nicht schmelzen. Phthalhydrazidessigsäure ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und, wie der Ester, meist etwas gelblich gefärbt. Im trocknen Zustande stellt sie ein staubiges Pulver dar.

0,1116 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2228 Grm. CO₂ und 0,0372 Grm. H₂O; entsprechend 0,06076 Grm. C und 0,00413 Grm. H.

0,0475 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7 Ccm. N bei 18° und 759 Mm.; entsprechend 0,00600 Grm. N.

	Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₄ :		Gefunden:	
C ₁₀	120	54,55 C	54,45 % C	
H ₈	8	3,63 H	3,70 „ H	
N ₂	28	12,72 N	12,77 „ N	
O ₄	64	29,10 O	29,08 „ O	
M	220	100,00	100,00 %.	

Diese Säure bietet in so fern einiges Interesse, als man sie als ein Derivat der bisher noch nicht bekannten Hydrazin-essigsäure, NH₂.NHCH₂COOH, auffassen kann. Versuche,

aus ihr die Hydrazinessigsäure selbst darzustellen, führten jedoch zu keinem Resultate.

Der Vorgang sollte nach der Gleichung:

verlaufen.

1. 0,5 Grm. Phtalhydrazidessigester wurden mit conc. Salzsäure im Rohre eingeschlossen, 3 Stunden lang auf 300° erhitzt. Das erkaltete Produkt zeigte krystallinisches Aussehen, lieferte aber aus Wasser umkrystallisirt, nur Phtalhydrazid; das Filtrat von ersterem ergab eingengt etwas Phtalsäure, daneben konnte Hydrazin als Benzalazin ausgedehnt werden.

2. 0,5 Grm. Phtalhydrazidessigester wurden mit 3 Ccm. bei -17° gesättigter Salzsäure im Rohre eingeschlossen auf 250° 3 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten zeigten sich lange Krystalle, die sich als Phtalsäure erwiesen; das eingedampfte Filtrat enthielt Chlorammonium.

3. Bei einem dritten Versuche wurden 0,5 Grm. mit 3 Ccm. conc. bei +15° gesättigter Salzsäure 3 Stunden lang im Rohre auf 250° erhitzt. Doch auch hier wurde nur Phtalsäure und Chlorammonium erhalten.

Die wässrige Lösung der Phtalhydrazidessigsäure röthet blaues Lackmuspapier. Sie zeigt keine grosse Beständigkeit. Bei Versuchen ihr Kaliumsalz durch Auflösen der Säure in Kalilauge und nachheriges Abdampfen bis zur Krystallisation darzustellen, spaltete sie sich schon bei Wasserbadtemperatur in Phtalhydrazid und Essigsäure, so dass nur Phtalhydrazidkalium erhalten wurde.

Phtalhydrazidessigsäures Ammonium,

Die Phtalhydrazidessigsäure löst sich leicht in wässrigem Ammoniak. Die im Vacuum eingedampfte Lösung hinterlässt das Ammoniumsalz als gelblich weisses Pulver.

0,1081 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,0 Ccm. N bei 25° und 764 Mm.; entsprechend 0,01907 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$:	Gefunden:
N ₃	42	17,72 N
		18,05 % N.

Löst man Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) in Alkohol und fügt die für 2 Mol. berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzu, so scheidet sich eine schwammige, igelförmig krystallinische Masse aus, die bald das ganze Gefäß erfüllt. Dieser Körper ist das Hydrazinsalz des Phtalhydrazids, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. Das bei 100° getrocknete Salz erscheint als ein farbloses Krystallpulver, welches oberhalb 270° schmilzt.

Die wässrige Lösung reagirt neutral. Phtalhydraziddiammonium spaltet sich partiell schon durch Kochen mit Wasser in das wasserunlösliche Phtalhydrazid und Hydrazinhydrat, welches mit den Wasserdämpfen entweicht. Durch Schütteln der kalten wässrigen Lösung von Phtalhydraziddiammonium mit Benzaldehyd tritt sofort Zerlegung in Phtalhydrazid und Benzalazin ein. Versetzt man die wässrige Lösung des Phtalhydraziddiammoniumsalzes mit Essigsäure im Ueberschuss, so fällt unlösliches Phtalhydrazid aus und in Lösung bleibt essigsaures Hydrazin.

0,1056 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1897 Grm. CO₂ und 0,0490 Grm. H₂O; entsprechend 0,05174 Grm. C und 0,00544 Grm. H.

0,1001 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,7 Ccm. N bei 6° und 758 Mm.; entsprechend 0,02869 Grm. N.

Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ :			Gefunden:
C ₈	96	49,48 C	49,28 % C
H ₁₀	10	5,16 H	5,18 „ H
N ₄	56	28,86 N	28,67 „ N
O ₂	32	16,50 O	16,87 „ O
M	194	100,00	100,00 %.

Phtalhydraziddiammonium kann sich auch mit 4 Mol. Krystallwasser ausscheiden, die aber schon beim Liegen an der Luft und im Exsiccator zum Theil entweichen.

0,1006 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,6 Ccm. N bei 21° und 763 Mm.; entsprechend 0,02126 Grm. N.

Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ , 4H ₂ O:			Gefunden:
N ₄	56	21,21 N	21,14 % N.

Phtalhydrazid und Phenylhydrazin wirken nicht auf einander ein. Ueberschüssiges Phenylhydrazin löst Phtal-

hydrazid in der Siedehitze auf, beim Erkalten scheidet sich unverändertes Phtalhydrazid in kleinen, harten Krystallen aus, welche etwas gelb gefärbt sind.

Neben Phtalhydrazid und dem Hydrazinsalz des Phtalhydrazids entstehen bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat noch mehrere verschiedene Produkte. Es gelang bis jetzt noch nicht dieselben so zu trennen, dass brauchbare Analysenresultate erhalten werden konnten. Diese Körper haben alle die Eigenschaft, schon in kaltem Wasser mehr oder weniger leicht löslich zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind es Phtalylhydrazine anderer Constitution mit einem grösseren oder geringeren Wassergehalt. Sie entstehen hauptsächlich bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydrazinhydrat auf die alkoholische Lösung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid.

0,1098 Grm. eines so erhaltenen Produktes gaben, mit CuO verbrannt, 14,6 Ccm. N bei 17° und 757 Mm.; entsprechend 0,01686 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_3, H_2O$:		Gefunden:
N ₂	28	15,55 N
		15,35 % N.

Andere Analysen ergaben auch annähernde Werthe für Körper, die bis zu 5 Mol. Wasser enthielten.

Versuche, Phtalhydrazid zu reduciren und zu oxydiren.

Phtalhydrazid wird durch Oxydationsmittel wesentlich in Stickstoff und Phtalsäure gespalten, von Reductionsmitteln hingegen nur schwierig angegriffen.

0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden mit Permanganatlösung, welche in der Kälte sofort angreift, bis zur dauernden Rothfärbung versetzt und hierauf 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Das abfiltrirte Mangansuperoxyd wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, und der Auszug mit dem Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand ergab, mit Resorcin erhitzt, Fluoresceinreaction.

0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden mit Chromsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Körper blieb unverändert. Beim Kochen trat Gasentwicklung ein und nach dem Erkalten der Lösung konnte Phtalsäure nachgewiesen werden.

0,5 Grm. Phtalhydrazid wurden in kalter conc. Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumbichromat versetzt und auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Es zeigte sich Gasentwicklung. Phtalsäure wurde nach dem Eindampfen durch die Fluoresceinreaction nachgewiesen.

Gegen Reductionsmittel verhält sich Phtalhydrazid in der Kälte gänzlich indifferent. Zink und Salzsäure, Eisenvitriol und Natronlauge, Zink und Essigsäure greifen es absolut nicht an. Mit Zink und conc. Salzsäure erhitzt, wird es allem Anscheine nach gespalten.

(n)-Amidophtalimid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C:N.NH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$. Das Isomere

des Phtalhydrazids hat von Rothenburg im hiesigen Institut dargestellt und beschrieben.¹⁾ Weisses, schwer lösliches Pulver, aus Phtalimid und Hydrazinhydrat. Schmelzp. 250°—251°.

(n)-Benzalamidophtalimid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C:N.N:CHC}_6H_5 \\ \text{CO} \end{matrix}$,

entsteht schon in wässriger Lösung aus den Componenten. Unlöslich. Schmelzp. über 250°.

(n)-Acetonamidophtalimid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C:N.N:C(CH}_3)_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$,

sehr schwer löslich. Schmelzp. über 260°.

Succinimid wird von Hydrazinhydrat nicht in (n)-Amido-succinimid übergeführt.¹⁾

Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat.

Lässt man gleiche Moleküle Hydrazinhydrat und Maleinsäureanhydrid, welch' letzteres man am besten durch Destillation von völlig trockner Aepfelsäure mit Acetylchlorid gewinnt, auf einander in alkoholischer Lösung in der Wärme einwirken, so erfolgt die Vereinigung explosionsartig und es resultirt eine gelblichbraune Schmiere. Aus stark verdünnter Lösung scheidet sich dagegen ein gelblichweisser Körper aus. Die Farbe der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Substanzen wechselte von Citronengelb bis Weiss. Das Produkt bildet ein Gemenge verschiedener Körper. Nimmt man Eisessig anstatt Alkohol als Verdünnungsmittel bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleinsäureanhydrid, so scheidet sich ein citronengelber Körper ab, der kleine, weisse Körnchen eingelagert enthält. Lässt man Hydrazinhydrat auf Maleinsäureanhydrid in Chloro-

¹⁾ Ber. 27, 691.

form- oder Benzollösung wirken, so erhält man verharzte Produkte. Diese Gemenge sind schon in der Kälte leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform. Die Lösungen reagiren sauer. Das Gemenge zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 120° geht es unter Wasserabspaltung in einen helleren, manchmal völlig weissen Körper über, färbt sich bei 170° rothbraun und schmilzt endlich bei ca. 220° . Es wurde vergeblich versucht, ein einheitliches Produkt durch Erhitzen des erhaltenen Gemenges auf 120° zu erzielen.

1. 0,1272 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,8 Ccm. N bei 2° und 764 Mm.; entsprechend 0,0259 Grm. N.

2. 0,1481 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,0 Ccm. N bei 2° und 760 Mm.; entsprechend 0,02601 Grm. N.

3. 0,1203 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,2 Ccm. N bei 7° und 771 Mm.; entsprechend 0,02362 Grm. N.

4. 0,1076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 Ccm. N bei 6° und 777 Mm.; entsprechend 0,02025 Grm. N.

5. 0,1542 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,4 Ccm. N bei 6° und 767 Mm.; entsprechend 0,02508 Grm. N.

6. 0,1086 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,7 Ccm. N bei 7° und 752 Mm.; entsprechend 0,01884 Grm. N.

7. 0,1101 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,8 Ccm. N bei 8° und 744 Mm.; entsprechend 0,02222 Grm. N.

Gefunden:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
20,36 N	17,56 N	19,6 N	18,75 N	16,26 N	17,35 N	20,17 % N.

0,1267 Grm. des Gemenges verloren, anhaltend auf 120° erhitzt, 0,0177 Grm. H_2O .

0,1065 Grm. dieser getrockneten Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 17,2 Ccm. N bei 5° und 771 Mm.; entsprechend 0,02134 Grm. N.

Gefunden: 20,3 % N.

Diese Resultate stimmen aber auf keine einheitliche Formel.

Neutralisirt man die wässrige Lösung des ursprünglichen Produktes mit Natriumcarbonat, so erhält man ein Salz, das in Alkohol fast unlöslich ist. Die wässrige Lösung des ursprünglich erhaltenen Gemenges scheidet ferner mit Silbernitrat ein gelbes, flockiges Silbersalz aus, das sich am Licht schon in wenigen Tagen dunkel färbt.

Um nun das Gemenge der verschieden Körper zu trennen, erwies sich als zweckmässig, dasselbe zunächst in wenig Wasser

zu lösen und mit Alkohol zu überschichten. Nach Verlaufs einiger Zeit scheiden sich nach einander mehrere Krystallisationen aus. Man erhält meistens nur zwei, manchmal auch vier verschiedene Substanzen; doch konnten von diesen durch Umkrystallisiren nur zwei so scharf getrennt werden, dass sie wirklich als einheitliche Körper angesprochen werden durften. Bei der Elementaranalyse ergab nur die Bestimmung des Stickstoffs ganz scharfe Zahlen. Die beiden Körper, welche also isolirt wurden, sind:

1. wahrscheinlich das (n)-Amidomaleinimid, $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{C:N.NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, weisse Krystalle vom Schmelzp. 111° .

2. Maleinhydrazid, $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CO.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO.NH} \end{array}$, weisse Krystalle, deren Schmelzp. über 250° liegt.

Zwei weitere Substanzen, welche neben diesen beiden Hydraziden der Maleinsäure erhalten werden konnten, entsprechen nach den annähernd in den Analysen gefundenen Zahlen vielleicht den Zusammensetzungen:

3. $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$, N_2H_4 , gelbe Krystalle.

4. $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$, N_2H_4 , gelbes Pulver.

(n)-Amidomaleinimid, $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{C:N.NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$,

bildet ein weisses Pulver, das man zuweilen rein beim Vermengen von Maleinsäureanhydrid mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhält. Es bildet auch das Hauptprodukt, wenn man das durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleinsäureanhydrid erhaltene Gemenge in Wasser löst und mit Alkohol überschichtet. Amidomaleinimid ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Es zeigt einen scharfen Schmelzpunkt von 111° . Aus der wässrigen Lösung lässt es sich nicht umkrystallisiren, da diese beim Eindampfen einen braunen Syrup hinterlässt.

1. 0,1179 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,3 Ccm. N bei 14° und 772 Mm.; entsprechend 0,03023 Grm. N.

390 Foersterling: Ueb. d. Einwirk. v. Hydrazinhydrat etc.

2. 0,1391 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 2° und 752 Mm.; entsprechend 0,03528 Grm. N.

3. 0,1326 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,4 Ccm. N bei 7° und 752 Mm.; entsprechend 0,03288 Grm. N.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_4H_4N_2O_2$:		1.	2.	3.
N ₂	28 25,0 N	25,64 N	25,36 N	24,80 % N.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult im Beckmann'schen Apparat durch Gefrierpunktserniedrigung von 18,53 Grm. Wasser ergab folgende Resultate:

p = Gewicht der angewandten Substanz in Grm,

E = Erstarrungspunkt des Wassers,

E₁ = Erstarrungspunkt der Lösung,

C = beobachtete Depression,

M = Molekulargrösse.

	p	E	E ₁	C
1.	0,1946	3,575°	3,405°	0,170
2.	0,1946	3,575°	3,415°	0,160
3.	0,1946	3,575°	3,410°	0,165.
Berechnet für		Gefunden:		
$C_4H_4O_2N_2$:		1.	2.	3.
M	112	124,71	120,12	120,93.

Amidomaleinimidsilber.

Versetzt man die wässrige Lösung von (n)-Amidomaleinimid mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak, so scheidet sich ein gelbes, flockiges Silbersalz aus, das bei 250° noch nicht schmilzt und unlöslich in Wasser und Alkohol ist. Analysenrein war dieses Salz nicht zu erhalten. Schon am Licht geht die gelbe Farbe rasch in eine dunkle über. Der geringste Ueberschuss von Ammoniak bewirkt Reduction der Lösung unter Spiegelbildung.

Amidomaleinimidkupfer.

Durch Zusatz von Kupfervitriol und einigen Tropfen Ammoniak scheidet die wässrige Lösung von Amidomaleinimid einen dunkelgrünen Niederschlag ab, der in Wasser und Alkohol gänzlich unlöslich ist.

Löst man Amidomaleinimid in kaltem Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Benzaldehyd und schüttelt tüchtig durch, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der durch seinen Schmelzpunkt bei 93° mit Benzalazin identificirt wurde.

Diese leichte Verdrängung der Hydrazingruppe aus dem Moleküle der Verbindung ist allerdings überraschend, da eigentlich ein Condensationsprodukt mit Benzaldehyd erwartet werden musste. Der Beweis für die Constitution des Körpers als Hydrazid wird aber dadurch geliefert, dass durch 6 stündiges Kochen mit Aceton aus ihm noch kein Hydrazin abgespalten wird.

Dampft man Amidomaleiminid mit Eisessig auf dem Wasserbade ein, so krystallisirt die Acetylverbindung in gelblich weissen Krystallnadeln, welche beim Umkrystallisiren farblos werden und bei ca. 280° schmelzen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Eisessig löslich.

1. 0,1391 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,7 Ccm. N bei 13° und 751 Mm.; entsprechend 0,02767 Grm. N.

2. 0,1005 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,2 Ccm. N bei 15° und 760 Mm.; entsprechend 0,02014 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$:			1.	2.
N ₂	28	19,71 N	19,89 N	20,05 % N.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen zeigten keine scharfen Zahlen.

Berechnet für			Gefunden:		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$:			1.	2.	3.
C ₆	72	40,38 C	41,72 C	41,63 C	41,56 % C
H ₅	6	3,89 H	3,52 H	3,60 H	4,02 „ H.

Amidomaleiminid und Jodmethyl

wirken nicht auf einander ein. 0,5 Grm. wurden mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Der Körper blieb unangegriffen, wie eine Stickstoffbestimmung ergab.

Maleinhydrazid erhält man am besten, wenn man das Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf Maleinsäureanhydrid in wenig Wasser löst, mit Alkohol so vorsichtig versetzt, dass das (n)-Amidomaleiminid sich noch nicht ausscheidet, und nun

die Lösung auf dem Wasserbade einengt. Es scheiden sich dann beim Erkalten kleine, weisse Krystalle aus, die bei 250° noch nicht schmelzen.

Maleinhydrazid löst sich schwer in heissem Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser und Eisessig. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer.

1. 0,1321 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,8 Ccm. N bei 9° und 743 Mm.; entsprechend 0,03268 Grm. N.

2. 0,1136 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,8 Ccm. N bei 7° und 751 Mm.; entsprechend 0,02852 Grm. N.

3. 0,1328 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,9 Ccm. N bei 11° und 752 Mm.; entsprechend 0,03292 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:		
$C_4H_4N_2O_2$:			1.	2.	3.
N ₂	28	25,00 N	24,70 N	25,11 N	24,79 % N.

Maleinhydrazid verhält sich dem Phtalhydrazid,

sehr ähnlich. Es spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren und Schütteln mit Benzaldehyd kein Benzalazin ab. Ketone, salpetrige Säure, Diazobenzolsulfat greifen den Körper ebenfalls nicht an. Ebenso zeigt es keine reducirenden Eigenschaften. Versetzt man die wässrige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine röthlich violette Färbung. Maleinhydrazid verhält sich wie eine starke Säure.

Die wässrige Lösung giebt, mit Silbernitrat und wenigen Tropfen Ammoniak versetzt, ein weisses, flockiges Silbersalz, das in Wasser und Alkohol gänzlich unlöslich ist. Es konnte nicht analysenrein erhalten werden. Am Licht verändert es sich nur wenig. — Kupfersulfat erzeugt mit der Lösung des Maleinhydrazids in Ammoniak einen blaugrünen, Cadmiumsulfat einen weissen Niederschlag.

Die Molekulargrösse des Maleinhydrazids konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, Eisessig oder Benzol nicht festgestellt werden.

Die beiden weiteren Hydrazinverbindungen, welche aus Maleinsäureanhydrid und Hydrazinhydrat neben Amidomaleinimid und Maleinhydrazid einmal erhalten wurden, konnten

bisher nur wenig untersucht werden. Die Constitution beider Körper ist noch unaufgeklärt. Sie sind aber nicht als einfache Diammoniumsalze zu betrachten.

Diese Verbindung, von welcher überhaupt nur einmal 0,5 Grm. erhalten wurden, bildet prachtvolle, citronengelbe Krystallnadeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Bei 100° spaltet der Körper Wasser ab, bei 140°—150° wird er weiss, bei ca. 180° roth und schmilzt gegen 250°.

0,1330 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,6 Ccm. N bei 10° und 758 Mm.; entsprechend 0,02460 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
N ₂	28 18,91 N	18,50 % N.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab ca. 1% C zu viel und 0,5 % H zu wenig.

Dieser Körper wurde ebenfalls nur einmal als ein gelbes, feinkörniges Pulver erhalten und zwar in der geringen Menge von 0,3 Grm. Auch er zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 Ccm. N bei 10° und 772 Mm.; entsprechend 0,02603 Grm. N.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2$:	Gefunden:
N ₂	28 21,54 N	21,43 % N.

Diammoniumsalze der Maleinsäure und Fumarsäure.

Versetzt man 1 Mol. Maleinsäure, in Alkohol gelöst, tropfenweise mit 1 Mol. Hydrazinhydrat, so scheidet sich sofort ein weisser Körper aus. Man setzt zur vollständigen Abscheidung einige Tropfen Aether hinzu und lässt kurze Zeit stehen. Die abfiltrirte Substanz wird mit Aether gewaschen und stellt getrocknet ein weisses, lockeres Pulver vom Schmelzp. 127° dar. Es löst sich sehr leicht in Wasser

mit saurer Reaction und ist in kaltem Alkohol schwer-, in Aether unlöslich.

Maleinsaures Hydrazin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Es scheint aber auch ein Salz mit 2 Mol. zu existiren, wie aus einigen Analysen des frisch bereiteten Körpers hervorging.

0,1042 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1143 Grm. CO₂ und 0,0534 Grm. H₂O; entsprechend 0,03717 Grm. C und 0,00593 Grm. H.

0,0985 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,4 Ccm. N bei 10° und 742 Mm.; entsprechend 0,01683 Grm. N.

Berechnet für C ₄ H ₈ N ₂ O ₄ , H ₂ O:				Gefunden:	
C ₄	48	28,90	C	29,91	% C
H ₁₀	10	6,02	H	5,69	„ H
N ₂	28	16,86	N	16,70	„ N
O ₅	80	48,22	O	47,70	„ O
M	166	100,00		100,00	%.

0,1069 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1036 Grm. CO₂ und 0,0635 Grm. H₂O; entsprechend 0,02825 Grm. C und 0,007055 Grm. H.

Berechnet für C ₄ H ₈ N ₂ O ₄ , 2 H ₂ O:				Gefunden:	
C ₄	48	26,1	C	26,43	% C
H ₁₂	12	6,51	H	6,59	„ H

Maleinsaures Hydrazin lässt sich nicht lange unzersetzt aufbewahren. Ammoniakalische Silberlösung und Kupfervitriollösung werden in der Kälte reducirt. Die kalte wässrige Lösung scheidet, mit Benzaldehyd geschüttelt, einen gelben Körper ab, der durch seinen Schmelzpunkt bei 93° mit Benzalazin identificirt wurde.

Maleinsaures (3, 5, 5)-Trimethylpyrazolin,

Die merkwürdige Ueberführung des maleinsauren Hydrazins in maleinsaures Trimethylpyrazolin ist schon ausführlich erklärt und beschrieben worden.¹⁾

Lässt man auf maleinsaures Hydrazin Aceton im Ueberschuss einwirken, so tritt nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung eine lebhaft Reaction ein. Die ganze Masse wird flüssig, wobei ein intensiver pyridinähnlicher Geruch auftritt.

¹⁾ Ber. 27, 770.

Verdampft man das überschüssige Aceton auf dem Wasserbade, so bleibt ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisches erstarrt. Löst man die Masse in wenig warmem Alkohol und versetzt mit Aether, so scheidet sich der Körper in kleinen Krystallnadeln vom Schmelzp. 127° aus.

1. 0,1229 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2344 Grm. CO_2 und 0,0788 Grm. H_2O ; entsprechend 0,06392 Grm. C und 0,00877 Grm. H.

0,1413 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,8 Ccm. N bei 11° und 752 Mm.; entsprechend 0,01750 Grm. N.

2. 0,1058 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2026 Grm. CO_2 und 0,067 Grm. H_2O ; entsprechend 0,05525 Grm. C und 0,00744 Grm. H.

Berechnet für			Gefunden:	
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$:			1.	2.
C_{10}	120	52,63 C	52,01 C	52,22 % C
H_{16}	16	7,01 H	7,14 H	7,04 „ H
N_2	28	12,29 N	12,35 % N	—
O_4	64	28,07 O	28,50 „ O	—
M	228	100,00	100,00 %	—

Maleinsaures (3, 5, 5) - Trimethylpyrazolin, $\text{C}_2\text{H}_2\text{<}\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$,

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2(\text{CH}_3)_3$, ist in kaltem Wasser überaus leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer. Es löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem, nicht in Aether. Man erhält die Verbindung in grossen bis zollangen, stabförmigen Krystallen, wenn man die warme alkoholische Lösung auf dem Wasserbade langsam abkühlen lässt.

Das Salz zeigt lebhaft saure Reaction. Durch Alkalien, oder Carbonate oder Ammoniak wird es schon in der Kälte zersetzt und zwar in Maleinsäure einerseits und Trimethylpyrazolin andererseits. Doch erhält man Maleinsäure nur, wenn man unter Vermeidung jeglicher Wärme und in verdünnter Lösung arbeitet. Im anderen Falle wird die Maleinsäure in Fumarsäure übergeführt.

Löst man das Salz in Methylalkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, verdampft auf dem Wasserbade den überschüssigen Methylalkohol und die Salzsäure und lässt erkalten, so scheiden sich lange Krystalle ab, die bei 103° schmelzen und keinen Stickstoff mehr enthalten. Dieselben stellen Fumarsäuredimethylester dar.

396 Foersterling: Ueb. d. Einwirk. v. Hydrazinhydrat etc.

0,1029 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1867 Grm. CO₂ und 0,0513 Grm. H₂O; entsprechend 0,05022 Grm. C und 0,00570 Grm. H.

Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄ :				Gefunden:
C ₈	72	50,00	C	49,46 % C
H ₈	8	5,55	H	5,54 „ H
O ₄	64	44,45	O	45,00 „ O
M	144	100,00		100,00 %.

Das methylalkoholische Filtrat von Fumarsäuredimethylester wurde mit Soda neutralisirt, mit Wasser wieder aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die über Pottasche getrocknete Lösung hinterliess nach dem Vertreiben des Aethers im Vacuum eine flüchtige, pyrazolinähnlich riechende Flüssigkeit. Diese ist mit dem von Curtius und Wirsing¹⁾ dargestellten 3-Methyl-5-dimethylpyrazolin identisch.

Das Trimethylpyrazolin scheidet man am besten dadurch aus dem maleïnsauren Salze ab, dass man das Additionsprodukt von Ketazin und Maleïnsäure mit Alkali behandelt.

15 Grm. maleïnsaures Trimethylpyrazolin wurden in Wasser gelöst und mit 15 Grm. Kaliumhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich aus der heiss gewordenen Flüssigkeit die Base als ein gelb gefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 20 Mm. ging alles als farbloses Oel vom Siedep. 67°—70° über.

0,0807 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,01896 Grm. CO₂ und 0,00778 Grm. H₂O; entsprechend 0,05171 Grm. C und 0,00864 Grm. H.

0,0982 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,3 Cem. N bei 754 Mm. und 15°; entsprechend 0,02475 Grm. N.

Berechnet für C ₈ H ₁₂ N ₂ :				Gefunden:
C ₈	72	64,28	C	64,08 % C
H ₁₂	12	10,72	H	10,72 „ H
N ₂	28	25,00	N	25,23 „ N
M	112	100,00		100,03 %.

Um die Identität dieses Pyrazolins mit dem Wirsing'schen (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin zu beweisen, wurden folgende Derivate dargestellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 535.

3-5-5-Trimethylpyrazolinchlorid, $C_6H_{12}N_2$, HCl.

Farblose Prismen vom Schmelzp. 170° .

0,1290 Grm. gaben 0,1260 Grm. AgCl; entsprechend 0,03084 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	35,5	23,90 Cl
		23,90 % Cl.

3-5-5-Trimethylpyrazolinpikrat, $C_6H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Gelbe Krystallnadeln vom Schmelzp. 138° .

0,0920 Grm. gaben, mit CuO verbraunt, 16,5 Ccm. N bei 746 Mm. und 16° ; entsprechend 0,01865 Grm. N.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_5O_7$:	Gefunden:
N ₅	70	20,52 N
		20,27 % N.

Diese Thatsachen stimmen mit den von Curtius und Wirsing gegebenen Angaben vollkommen überein. Die Base selbst reducirt ammoniakalische Silberlösung und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die conc. alkalische Lösung, aus welcher das Trimethylpyrazolin mit Aether ausgezogen war, schied beim Ansäuern reichliche Mengen Fumarsäure ab, welche leicht als Dimethylester identificirt werden konnten.

Erhitzt man maleinsaures Trimethylpyrazolin für sich, so destillirt ein kleiner Theil der Base als solche über. 2 Grm. Salz wurden im Vacuum erhitzt. Bei 70 Mm. und 130° — 140° fand eine enorme Gasentwicklung statt, nach deren Beendigung einige Tropfen schwach gelb gefärbtes Trimethylpyrazolin überdestillirten. Der Rückstand zersetzte sich bei weiterem Erhitzen vollkommen.

Maleinsaures Trimethylpyrazolin wurde in Wasser gelöst und mit Pottasche versetzt. Die Lösung wurde einige Zeit stehen gelassen, dann das Trimethylpyrazolin mit Aether ausgeschüttelt und isolirt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich keine Spur von schwer löslicher Fumarsäure ab.

Maleinsaures Trimethylpyrazolin entsteht durch unmittelbare Vereinigung der fertigen Componenten.

Versetzt man 1 Grm. Maleinsäure mit 1 Grm. Trimethylpyrazolin, so tritt nach einiger Zeit, zweckmässig erwärmt man gelinde, Vereinigung unter lebhafter Wärmeentwicklung ein. Die ganze Masse erstarrt zu einem Krystallbrei. Derselbe wird in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt. Es scheiden sich Krystallnadeln aus, welche

bei 127° schmelzen und identisch sind mit dem aus Maleinsäure und Ketazin¹⁾, resp. maleinsaurem Hydrazin und Aceton erhaltenen Körper.

0,1132 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,8 Ccm. N bei 762 Mm. und 15°; entsprechend 0,01385 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_4$:		Gefunden:
N ₂	28	12,29 N
		12,51 % N.

Versetzt man 2,35 Grm. Fumarsäure in alkoholischer Lösung mit 1 Grm. Hydrazinhydrat, so scheidet sich ein weisser, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher bei 162° schmilzt. Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer. Zum Umkrystallisiren löst man es in wenig Wasser und versetzt mit Alkohol und Aether. So gereinigt schmilzt das Salz bei 157°. Versetzt man seine wässrige Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich ein feinkörniger, weisser Niederschlag aus. Die wässrige Lösung von fumarsaurem Hydrazin spaltet, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin ab. Der Körper verhält sich also wie ein echtes Diammoniumsalz. Die folgenden Analysen zeigen, dass der Körper bis zu 3 Mol. Krystallwasser enthalten kann.

1. 0,1325 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 Ccm. N bei 17° und 763 Mm.; entsprechend 0,01887 Grm. N.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_4, 3H_2O$:		Gefunden:
N ₂	28	13,86 N
		14,24 % N.

1. 0,1047 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,7 Ccm. N bei 17° und 748 Mm.; entsprechend 0,01793 Grm. N.

2. 0,1095 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,0 Ccm. N bei 15° und 748 Mm.; entsprechend 0,01844 Grm. N.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_4, H_2O$:		Gefunden:	
		1.	2.
N ₂	28	16,86 N	17,12 N
			16,84 % N.

0,1239 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1460 Grm. CO₂ und 0,0612 Grm. H₂O; entsprechend 0,03981 Grm. C und 0,0068 Grm. H.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$:		Gefunden:
C ₄	48	32,43 C
H ₈	8	5,41 H
		32,13 % C
		5,49 „ H.

Fumarsaures Hydrazin wird durch Kochen mit Aceton nicht in fumarsaures Trimethylpyrazolin übergeführt.²⁾

Kiel, im Februar 1894.

¹⁾ Ber. 27, 770.

²⁾ Das.