

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

IV. Abhandlung.

26. Ueber einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe;

von

G. Schöfer¹⁾ und N. Schwan.²⁾

Die Bildungsweisen und die Eigenschaften der primären Hydrazide der Fettsäuren sind denjenigen des Benzhydrazids ganz analog, nur zeigen die Verbindungen, namentlich diejenigen der einfachen einbasischen Säuren grössere Löslichkeit in Wasser.

In allen Fällen geht man bei der Darstellungsweise auch hier am besten von den Säureestern aus.

Die Ester zweibasischer Fettsäuren vereinigen sich im Allgemeinen nur mit 2 Mol. Hydrazinhydrat, so dass auch hier den prim. Hydraziden einbasischer Fettsäuren ganz analoge Körper entstehen, welche die Gruppe $(\text{NHNH}_2)'$ zweimal enthalten.

Formhydrazid, HCO.NHNH_2 .

Gleiche Moleküle Ameisensäureester und Hydrazinhydrat vereinigen sich unter Erwärmung. (III.) Das Produkt erstarrt im Vacuum nach mehrtägigem Stehen zu grossen, durchsichtigen Tafeln. Man saugt dieselben ab und lässt die Mutterlauge von Neuem krystallisiren. In Folge der bedeutenden Löslichkeit der Substanz ist es schwer, eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Zur Reinigung krystallisirt man aus wenig warmem, absolutem Alkohol um.

0,1054 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0769 Grm. CO_2 und 0,0658 Grm. H_2O ; entsprechend 0,020972 Grm. C und 0,007311 Grm. H.

0,1139 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 776 Mm. 43,4 Ccm. N; entsprechend 0,0530825 Grm. N.

¹⁾ Vergl. G. Schöfer, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Ester der Fettsäurereihe. Dissert., Kiel 1892, Druck von H. Fiencke.

²⁾ N. Schwan, Hydrazinhydrat und substituirte Glycolsäureester, Dissert., Kiel 1892, Druck von H. Fiencke.

Berechnet für $H.CO.NH.NH_2$:		Gefunden:
C_1	12 20,00	19,90 %
H_4	4 6,67	6,94 „
N_2	28 46,67	46,60 „
O_1	16 26,66	26,56 „
M	60 100,00	100,00 %.

Grosse, durchsichtige, hygroskopische Tafeln. Sehr löslich in Alkohol, Aether, Chloroform oder Benzol. Krystallisirt aus Alkohol auch in langen Nadeln. Schmelzp. 54° . Wird durch alle verdünnten Säuren schon in der Kälte zerlegt. (IV.) Selbst in ätherischer Lösung konnte kein salzsaures Salz erhalten werden. Reducirt Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberlösung leicht in der Kälte.

Benzalformylhydrazin, $H.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. (XVL)

Bringt man die berechneten Mengen Formhydrazid und Benzaldehyd zusammen, so löst sich das erstere unter ziemlich starkem Erwärmen auf, und die Flüssigkeit erstarrt rasch zu einer festen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzp. 134° bildet.

0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2397 Grm. CO_2 und 0,0514 Grm. H_2O ; entsprechend 0,065373 Grm. C und 0,005711 Grm. H.

0,0953 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 757 Mm. 15,2 Ccm. N; entsprechend 0,018053 Grm. N.

Berechnet für $HCO.NH.N:CHC_6H_5$:		Gefunden:
C_8	96 64,86	64,73 %
H_8	8 5,41	5,65 „
N_2	28 18,92	18,88 „
O	16 10,81	10,74 „
M	148 100,00	100,00 %.

**Paraoxybenzalformylhydrazin,
 $HCO.NH.N:CH.C_6H_4[OH]$.**

Dieses Condensationsprodukt entsteht, wenn man die äquivalenten Mengen Formhydrazid und p-Oxybenzaldehyd in wässriger Lösung zusammenschüttelt.

Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Blättchen, die bei 243° schmelzen.

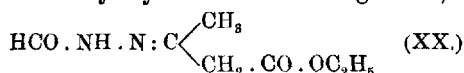
0,1020 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2181 Grm. CO_2 und 0,0463 Grm. H_2O ; entsprechend 0,059482 Grm. C und 0,005144 Grm. H.

182 Schöfer u. Schwan: Ueber einige Hydrazide etc.

0,1136 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 754 Mm. 16,3 Ccm. N; entsprechend 0,019281 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:
HCO.NH.N:CH.C ₆ H ₅ (OH):			
C ₆	96	58,54	58,32 %
H ₈	8	4,88	5,04 „
N ₂	28	17,07	16,97 „
O ₂	32	19,51	19,67 „
M	164	100,00	100,00 %

Formylhydrazinacetessigester,



Beim Zusammenmischen der berechneten Mengen Acetessigester und Formhydrazid löst sich letzteres in dem Acetessigester unter Erwärmung auf. Die Ausscheidung eines festen Körpers erfolgt nicht.

Lässt man jedoch das Gemisch im Exsiccator verdunsten, so erstarrt es und man erhält eine weisse, krystallinische Masse, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, seidenglänzende Blättchen bildet. Im Exsiccator über conc. Schwefelsäure und Kali getrocknet schmelzen dieselben bei 91°.

0,1061 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1890 Grm. CO₂ und 0,0649 Grm. H₂O; entsprechend 0,051556 Grm. C und 0,007211 Grm. H.

0,1002 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 9° und 779 Mm. 13,4 Ccm. N; entsprechend 0,016525 Grm. N.

Berechnet für C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₃ :			Gefunden:
C ₇	84	48,84	48,59 %
H ₁₂	12	6,97	6,80 „
N ₂	28	16,28	16,49 „
O ₃	48	27,91	28,12 „
M	172	100,00	100,00 %

Diformylhydrazin, HCO.NH.NH.CO.H.

Lässt man überschüssigen Ameisenäthylester im geschlossenen Rohr bei 100°—130° auf Hydrazinhydrat einige Stunden einwirken, so ist der Röhreninhalt nach dem Erkalten von glänzenden, farblosen, zolllangen, derben Krystallprismen von Diformylhydrazin durchsetzt.

Die Röhren müssen unter Abkühlung gefüllt werden, da die Componenten äusserst heftig auf einander einwirken.

Die Ausbeute ist sehr mässig. 15 Grm. Ester und 5 Grm. Hydrat gaben 4 Grm. umkrystallisirtes Diformylhydrazin.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von conc. alkoholischer Jodlösung auf Formylhydrazin (XI.), welches ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst ist. Solange die Lösung sich beim Eintragen des Jods entfärbt, ist die Reaction noch nicht beendet; bleibt die Lösung gelb, so ist alles Formylhydrazin in Diformylhydrazin übergeführt. Letzteres scheidet sich alsbald krystallinisch ab und kann durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden.

1. 0,1490 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1494 Grm. CO₂ und 0,0683 Grm. H₂O; entsprechend 0,0407 Grm. C und 0,00758 Grm. H.

0,1137 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 758 Mm. 31,6 Cem. N; entsprechend 0,03623 Grm. N.

2. 0,1202 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 763 Mm. 33,3 Cem. N; entsprechend 0,038065 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:	
C ₉ H ₄ O ₂ N ₂ :			1.	2.
C ₂	24	27,27	27,20 %	—
H ₄	4	4,54	5,09 „	—
O ₂	32	36,38	35,84 „	—
N ₂	28	31,81	31,87 „	31,66 %
M	88	100,00	100,00 %	—

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 17,876 Grm. Wasser durch aufgelöstes Diformylhydrazin.

A = angewandte Substanz,

E = Gefrierpunkt des Wassers,

E' = Gefrierpunkt der Lösung,

C = beobachtete Depression,

D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm.

Wasser berechnete Depression,

M = Molekulargewicht.

	A	E	E'	C	D	M
I.	0,2331	3,925	3,620	0,305	0,2339	80,8
	0,2331	3,925	3,620	0,305	0,2339	80,8
II.	0,5277	3,925	3,265	0,660	0,22357	84,58
	0,5277	3,925	3,260	0,665	0,22527	83,89.

Berechnet M = 88.

Diformylhydrazin löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Heisses Anilin und Essigsäureanhydrid lösen es ebenfalls und scheiden es beim Erkalten

wieder unverändert aus. (XV.) Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Schmelzp. 159° — 160° .

Diformylhydrazin wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es in Ameisensäure und Hydrazinsulfat.

Wir haben untersucht, ob dieser Körper, welcher den doppelten Aldehyd des Diamids darstellt, noch irgend welchen Aldehydcharakter zeigt.

Es regenerirt weder die Farbe einer durch Schweflige-säure entfärbten Fuchsinlösung, noch verbindet es sich mit prim. Natriumsulfid.

In Phenylhydrazin (2 Mol.) löst sich Diformylhydrazin (1 Mol.) beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten das zuerst von Just¹⁾ aus Formamid und Phenylhydrazin dargestellte symm. Formylphenylhydrazin $C_6H_5NHNH.HCO$ in gelblichen Blättchen abscheidet.

0,0914 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 755 Mm. 16,6 Ccm. N; entsprechend 0,1877 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_9N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	20,29 N	20,54 % N.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers in Phenol als Lösungsmittel wurde ausgeführt.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 35,1216 Grm. Phenol durch aufgelöstes symmetrisches Formylphenylhydrazin.

A = angewandte Substanz,
 E = Gefrierpunkt des Phenols,
 E' = Gefrierpunkt der Lösung,
 C = beobachtete Depression,
 D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Phenol berechnete Depression,
 M = Molekulargewicht.

A	E	E'	C	D	M
0,4966	5,32	4,33	0,99	0,677	108
1,1539	5,32	3,05	2,27	0,690	110.

Berechnet M = 136.

¹⁾ Ber. 19, 1201.

Lässt man die Reaction dagegen weiter gehen, indem man das Produkt aus Phenylhydrazin und Diformylhydrazin auf 160° — 170° erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt Benzol, welches über Natrium destillirt in Anilin übergeführt wurde. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen von Ammoniak und Stickstoff. Die Hauptmenge der Substanz bleibt als braune Schmiere zurück.

Acethydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} : \text{NH}_2$.

Aequimolekulare Mengen von Essigester und Hydrazinhydrat werden im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Das Produkt erstarrt alsbald im Exsiccator zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0,1775 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2094 Grm. CO_2 und 0,1319 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0571 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

0,3309 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 752 Mm. 106,2 Ccm. N; entspr. 0,1258 Grm. N.

Berechnet für $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$:			Gefunden:
C_2	24	32,43	32,17 %
H_6	6	8,10	8,26 „
N_2	28	37,83	37,83 „
O	16	—	—
M	74	100,00	100,00 %.

Acethydrazid bildet zu Blättern vereinigte farblose Nadelchen vom Schmelzp. 62° . Es ist hygroskopisch, zerfliesst mit Wasser (im Gegensatz zu Glycolhydrazid $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CONHNH}_2$ ¹⁾), ist auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich, etwas schwieriger in Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Durch Alkalien oder Säuren wird die Verbindung leicht in die Componenten gespalten. Die Substanz ist nicht unzersezt destillirbar. Wahrscheinlich entsteht bei letzterem Process, analog dem Zerfall des Benzhydrazids²⁾, durch Erhitzen Diacetylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$. Acethydrazid reducirt Fehling'sche Lösung lebhaft in der Wärme.

Acetylbenzalhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CONHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, entsteht durch Schütteln von Acetylhydrazin mit einem Molekül Benzaldehyd in wässriger Lösung. Die abgesaugte Masse wird

¹⁾ Siehe die V. Abhandlung über Azide und Hydrazide organischer Säuren.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 299.

mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkry-
stallisirt.

0,2118 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5153 Grm. CO₂ und
0,1200 Grm. H₂O; entsprechend 0,1405 Grm. C und 0,0133 Grm. H.

0,1115 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 752 Mm.
16,4 Cem. N; entsprechend 0,01943 Grm. N.

		Berechnet für	Gefunden:
		CH ₃ CONHN : CHC ₆ H ₅ :	
C ₉	108	66,67	66,35 %
H ₁₀	10	6,17	6,29 „
N ₂	28	17,28	17,34 „
O	16	9,88	10,02 „
M	162	100,00	100,00 %.

Acetylbenzaldehydhydrazin bildet farblose Nadeln vom Schmelzp.
134°, welche im Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht
löslich sind.

Cyanacethydrasid, N : C . CH₂CON . NH₂
wurde von von Rothenburg¹⁾ aus Hydrazinhydrat und Cyan-
essigester im hiesigen Institut neuerdings dargestellt und be-
schrieben. Das Hydrazin wirkt nicht auf die Cyangruppe ein.²⁾
Von Rothenburg¹⁾ stellte folgende Verbindungen des Cyan-
acethydrasins dar:

Cyanacethydrasid, NC . CH₂ . CONHNH₂. Prismen.
Schmelzp. 114,5°—115°. Wird durch Alkalien zu Malonsäure,
Ammoniak und Hydrazin verseift.

Cyanacetylacetylhydrazin, NC . CH₂CONH . NH . COCH₃.
Aus Essigäthydrat und Cyanacethydrasid. Krystallwarzen.
Schmelzp. 172°.

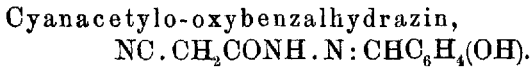
Cyanacetylbenzolsulfonylhydrazin,
NC . CH₂ . CONHNH . SO₂C₆H₅.
Aus Cyanacethydrasid und Benzolsulfochlorid. Krystalle.
Schmelzp. 176°.

Verbindungen des Cyanhydrazids mit Aldehyden und
Ketokörpern.¹⁾

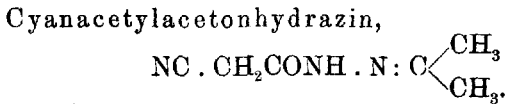
Cyanacetylbenzaldehydhydrazin,
NC . CH₂CONHN : CHC₆H₅.
Krystalle. Schmelzp. 174,5°.

¹⁾ Ber. 27, 687.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 245.

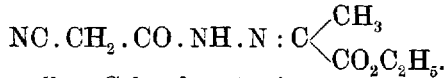


Gelbliche Nadelchen. Schmelzpt. 169°.



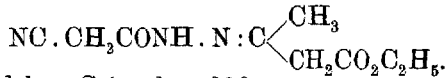
Nadeln. Schmelzpt. 152°.

Cyanacetylhydrazinbrenztraubensäureester,



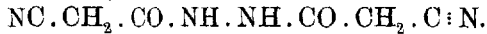
Körnige Krystalle. Schmelzpt. 144°.

Cyanacetylhydrazinacetessigester,

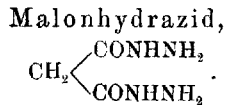


Verfilzte Nadeln. Schmelzpt. 98°.

Symm. Di-Cyanacetylhydrazin,



Am besten aus Cyanacethydrazid und Jod. (XIa.) Körnigkrystallines Pulver. Schmelzpt. 162°.



Gleiche Moleküle von Malonsäureester und Hydrazinhydrat wirken energisch in der Kälte auf einander ein. Das Gemisch erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse. In der Mutterlauge befindet sich noch viel unangegriffener Ester. Gute Ausbeute erhält man, wenn man den betreffenden Ester und das Hydrat im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 120° erhitzt. Das abgesaugte Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Hydrazinhydrat und Malonester lieferte in jedem Verhältniss immer nur das doppelte Hydrazid der Malonsäure. Die analoge Methode gilt für die Darstellung des Succinhydrazids.

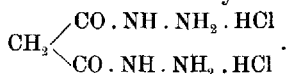
0,1432 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1432 Grm. CO₂ und 0,0807 Grm. H₂O; entsprechend 0,039045 Grm. C und 0,008966 Grm. H.

0,0904 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 763 Mm. 33,8 Ccm. N; entsprechend 0,038239 Grm. N.

Berechnet $C_3H_5N_4O_2$:			Gefunden:
C ₃	36	27,27	27,27 %
H ₅	8	6,06	6,26 „
N ₄	46	42,42	42,31 „
O ₂	32	24,25	24,16 „
M	122	100,00	100,00 %.

Nädelchen oder Blättchen aus verdünntem Alkohol, welche bei 152° schmelzen. Unlöslich in Aether. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol, reducirt Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Platinchlorid in der Kälte. Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung verhältnissmässig sehr beständig. Conc. Salzsäure oder Schwefelsäure bewirken nur langsame Zersetzung. Aus verdünnter heisser Schwefelsäure kann die Verbindung unzersetzt umkrystallisirt werden.

Salzsaures Malonhydrazid,



Löst man Malonhydrazid in wenig Wasser und fügt tropfenweise conc. Salzsäure hinzu, so fällt das salzsaure Salz krystallinisch aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet.

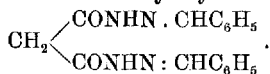
Weisse, filzige Nädelchen, welche bei 197° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.

0,2191 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ ausgefällt 0,3074 Grm. $AgCl$; entsprechend 0,076 Grm. Cl .

Berechnet für $C_3H_{10}N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl ₂	71	34,63
		34,69 %.

Reines Natriummalonhydrazid herzustellen, gelang nicht wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in Alkohol.

Benzal-Malonylhydrazin,



Ein Molekül Malonhydrazid ergab, mit einem oder zwei Molekülen Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt, bei mehreren Versuchen stets dasselbe Produkt von obiger Formel. Die Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem

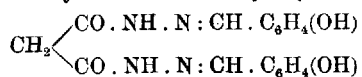
Alkohol gereinigt. Schwer lösliche winzige Nadelchen vom Schmelzp. 226°.

0,1324 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3207 Grm. CO₂ und 0,00651 Grm. H₂O; entsprechend 0,087463 Grm. C und 0,007233 Grm. H.

0,0863 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 749 Mm. 13,5 Ccm. N; entsprechend 0,015791 Grm. N.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ :			Gefunden:
C ₁₇	204	66,23	66,06 %
H ₁₆	16	5,19	5,46 „
N ₄	56	18,18	18,30 „
O ₂	32	10,40	10,18 „
M	308	100,00	100,00 %

Paraoxybenzalmalonylhydrazin,



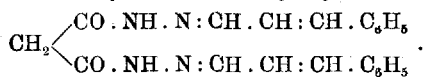
Wird durch Zusammenschütteln der Componenten in wässriger Lösung hergestellt. Weisses krystallines Pulver vom Schmelzp. 163°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in absolutem Alkohol.

0,1169 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2559 Grm. CO₂ und 0,054 Grm. H₂O; entsprechend 0,0698 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,0873 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 772 Mm. 11,8 Ccm. N; entsprechend 0,01429 Grm. N.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₄ :			Gefunden:
C ₁₇	204	60,00	59,71 %
H ₁₆	16	4,71	5,22 „
N ₄	56	16,47	16,37 „
O ₄	64	18,82	18,70 „
M	340	100,00	100,00 %

Cinnamylidenmalonylhydrazin,



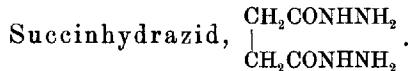
Wird analog dargestellt. Unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol; wenig löslich in heissem absolutem Alkohol. Feines, weisses Pulver aus Alkohol. Schmelzp. 217°.

0,1029 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2634 Grm. CO₂ und 0,0549 Grm. H₂O; entsprechend 0,071836 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,0820 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 761 Mm. 11,2 Ccm. N; entsprechend 0,012637 Grm. N.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4O_2$:			Gefunden:
C_{21}	252	70,00	69,81 %
H_{20}	20	5,55	5,93 „
N_4	56	15,56	15,41 „
O_2	32	8,89	8,85 „
M	360	100,00	100,00 %.

Durch Einwirkung von Acetessigester auf Malonhydrazid konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden.



Succinhydrazid ist in absolutem Alkohol schwer, leichter in verdünntem löslich, dagegen in Aether unlöslich. Wasser löst es in jedem Verhältniss. Die aus verdünntem, absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz bildet weisse, silberglänzende Blätter, deren Schmelzpunkt bei 167° liegt.

Im Uebrigen verhält sich der Körper ganz wie Malonhydrazid.

1. 0,1622 Grm gaben, mit CuO verbrannt, 0,1935 Grm. CO_2 und 0,1018 Grm. H_2O ; entsprechend 0,05277 Grm. C und 0,01131 Grm. H.

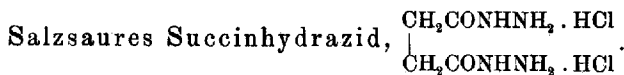
0,1081 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 762 Mm. 36,8 Ccm N; entsprechend 0,04159 Grm. N.

2. 0,1454 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1752 Grm. CO_2 und 0,0918 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0477 Grm. C und 0,0102 Grm. H.

3. 0,2244 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2680 Grm. CO_2 und 0,1409 Grm. H_2O ; entsprechend 0,07309 Grm. C und 0,01565 Grm. H.

0,0820 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 25° 28,16 Ccm. N; entsprechend 0,031412 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:		
$C_4H_{10}N_4O_2$:			1.	2.	3.
C_4	48	32,88	32,54	32,86	32,57 %
H_{10}	10	6,85	6,97	7,00	6,97 „
N_4	56	38,36	38,45	—	22,16 „
O_2	32	21,91	22,04	—	38,30 „
M	146	100,00	100,00	—	100,00 %.



Wird wie salzsaures Malonhydrazid dargestellt, bildet kleine weisse Krystalle, welche bei 203° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen.

0,1976 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ ausgefällt, 0,2569 Grm. $AgCl$; entsprechend 0,0636 Grm. Cl.

Berechnet für $C_4H_{12}N_4O_2Cl_2$:			Gefunden:
Cl_2	71	32,42	32,19 %.

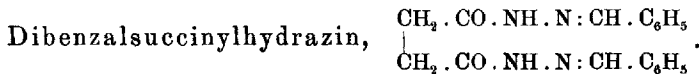
Natriumsuccinhydrazid konnte ebenfalls wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrazids in Alkohol nicht rein dargestellt werden.

Verhalten von Succinhydrazid beim Erhitzen für sich.
(XIa.) (XIc.)

Erhitzt man Succinhydrazid in einem trockenen Fractionierkölbchen im Oelbade, so beginnt etwas über dem Schmelzpunkte eine verhältnissmässig geringe Gasentwicklung.

Als Vorlauf sammelt sich Wasser, welches stark alkalisch reagirt und, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin liefert. (Schmelzp. 93°).

Es erfolgt also eine Hydrazin- und Wasserabspaltung. Ammoniakgas und Stickstoff entwickeln sich nur in geringerer Menge. Bei 215° wird die Schmelze nach und nach fest. Das noch stickstoffhaltige Produkt ist gummiartig und quillt beim Kochen mit Wasser und Alkohol auf, ohne sich zu lösen. Es gelang nicht, durch Analysen für den so erhaltenen Körper eine bestimmte Formel aufzustellen.



Wird analog der Malonylverbindung dargestellt. Perlmutterglänzende Blätter, welche leichter löslich in Alkohol als die entsprechende Malonylverbindung sind.

1. 0,1547 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3765 Grm. CO_2 und 0,0805 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1026 Grm. C und 0,0089 Grm. H.

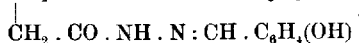
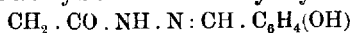
0,1228 Grm. gaben bei 8,5° und 751 Mm. 17,9 Ccm. N.

2. 0,1242 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3068 Grm. CO_2 und 0,0716 Grm. H_2O ; entsprechend 0,083679 Grm. C und 0,007955 Grm. H.

0,1136 Grm. gaben bei 11,5° und 770 Mm. 16,6 Ccm. N; entsprechend 0,0200 Grm.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{18}H_{18}O_2N_4$:		1.	2.
C_{18}	216	67,08 C	67,36 C	66,38 % C
H_{18}	18	5,59 H	6,40 H	5,79 „ H
O_2	32	9,94 O	8,63 O	10,47 „ O
N_4	56	17,39 N	17,61 N	17,36 „ N
M	322	100,00	100,00	100,00 %.

Paraoxybenzalsuccinylhydrazin,



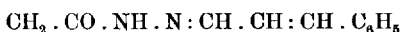
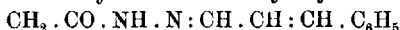
Wird wie die Malonylverbindung hergestellt. Weisses krystallines Pulver vom Schmelzpt. 216°. Leicht löslich in absolutem Alkohol.

0,1032 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2299 Grm. CO₂ und 0,0498 Grm. H₂O; entsprechend 0,0627 Grm. C und 0,00533 Grm. H.

0,1004 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 10° und 743 Mm. 13,6 Ccm. N; entsprechend 0,01592 Grm. N.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ N ₄ O ₄ :			Gefunden:
C ₁₃	216	61,02	60,76 %
H ₁₃	18	5,08	5,36 „
N ₄	56	15,82	15,86 „
O ₄	64	18,08	18,02 „
M	354	100,00	100,00 %

Cinnamylidensuccinylhydrazin,



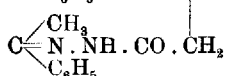
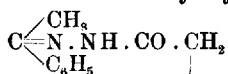
Wird wie die Malonylverbindung erhalten. Feines weisses Pulver aus heissem absolutem Alkohol, worin der Körper fast unlöslich ist, vom Schmelzpt. 239°. Ebenfalls unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol.

0,0987 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2545 Grm. CO₂ und 0,0522 Grm. H₂O; entsprechend 0,0694 Grm. C und 0,0058 Grm. H.

0,0949 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 756 Mm. 12,5 Ccm. N; entsprechend 0,01414 Grm. N.

Berechnet für C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂ :			Gefunden:
C ₂₂	264	70,59	70,33 %
H ₂₂	22	5,88	6,02 „
N ₄	56	14,97	14,90 „
O ₂	32	8,56	8,75 „
M	384	100,00	100,00 %

Acetophenonsuccinylhydrazin,



Dieser Körper bildet sich, wenn man die äquivalenten Mengen Succinhydrazid und Acetophenon in Wasser suspen-

dirt und bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken lässt. Das Produkt scheidet sich nach einiger Zeit in weissen Flocken aus; es ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Weisses Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 238° liegt.

0,1084 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 761 Mm. 14,8 Cem. N; entsprechend 0,017514 Grm N.

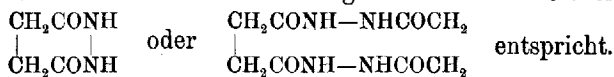
	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$:	Gefunden:
N ₄	56	16,16 %.
	16,00	

Acetessigester gab beim Erhitzen mit Succinhydrazid kein einheitliches Produkt.

Verhalten von Succinhydrazid gegen salpetrige Säure.

Die Hydrazide zweibasischer Säuren geben bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure nur selten Azide.¹⁾ Es entwickelt sich Stickstoff und es entstehen anhydridartige Körper, welche als symm. secund. Hydrazine aufgefasst werden können.

So entsteht aus Succinhydrazid und salpetriger Säure ein Körper, dessen einfachster Zusammensetzung entweder die Formel

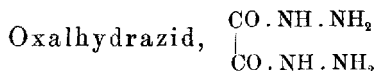


1 Mol. Succinhydrazid wird in wenig Wasser gelöst und mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt. Bringt man hierzu die berechnete Menge Eisessig, so tritt eine äusserst stürmische Stickstoffentwicklung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus. Derselbe ist leicht löslich in Natronlauge, etwas schwerer in Ammoniak, löslich in verdünnter Schwefelsäure, unlöslich in Eisessig. Alkalien spalten nur schwierig Hydrazin ab, während beim Kochen mit Säuren letzteres entsteht.

Da sich der Körper durch Umkrystallisiren nicht reinigen lässt, so gab die Analyse keine genau übereinstimmenden Resultate. Die erhaltenen Zahlen stimmen aber annähernd auf die Formel: $C_4H_6N_2O_2$.

Löst man die Substanz in Natronlauge, giebt Essigsäure zu bis zur sauren Reaction und fällt dann mit Silberlösung, so erhält man ein weisses Silbersalz, das sich an der Luft leicht zersetzt.

¹⁾ Ich habe neuerdings fast alle fetten Säureazide isoliren können. Es wird darüber besonders berichtet werden. Curtius.



Oxalhydrazid entsteht bei der Einwirkung von zwei Molekülen Hydrazinhydrat auf ein Molekül Oxalsäureester. Es findet sofort eine stürmische Reaction statt, welche man am besten durch Zusatz von etwas Alkohol mässigt. Die Oxalverbindung scheidet sich als feste, weisse, krystallinische Masse aus, welche in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich ist, als Succin- und Malonhydrazid, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist, ebenso auch in Aether, Chloroform und Benzol. Aus heissem Wasser krystallisirt Oxalhydrazid je nach der Menge des Lösungsmittels in zolllangen, dicken Nadeln, welche bei 235° unter Braunfärbung sich zersetzen.

Oxalhydrazid reducirt Fehling's Lösung oder ammoniakalische Silberlösung weniger lebhaft wie Succin- oder Malonhydrazid. Gegen Alkalien und Säuren verhält es sich wie jene.

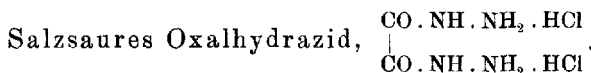
1. 0,1714 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1256 Grm. CO₂ und 0,0819 Grm. H₂O; entsprechend 0,0343 Grm. C und 0,0091 Grm. H.

0,1086 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 762 Mm. 45,8 Ccm. N; entsprechend 0,051758 Grm. N.

2. 0,1913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1425 Grm. CO₂ und 0,0874 Grm. H₂O; entsprechend 0,03886 Grm. C und 0,0097 Grm. H.

0,1600 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 66,0 Ccm. N bei 16° und 775 Mm. N; entsprechend 0,07643 Grm. N.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₂ H ₆ N ₄ O ₂ :		1.	2.
C ₂	24	20,01	20,31 %
H ₆	6	5,31	5,07 "
N ₄	56	47,66	47,77 "
O ₂	32	27,12	26,85 "
M	118	100,00	100,00 %



Giebt man zu fein zerriebenem, mit Wasser angerührtem Oxalhydrazid tropfenweise conc. Salzsäure bis zu geringem Ueberschusse, so erhält man das Salz als weisses, krystallinisches Pulver.

Man filtrirt, wäscht mit absolutem Alkohol und Aether aus und trocknet im Exsiccator über Kali.

0,2056 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit AgNO₃ gefällt, 0,3121 Grm. AgCl; entsprechend 0,0772 Grm. Cl.

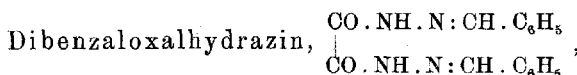
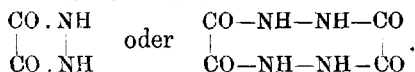
	Berechnet für $C_2H_3N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl ₂	71	37,17	37,55 % .

Verhalten von Oxalhydrazid gegen salpetrige Säure und Quecksilberoxyd. (XLII.)

Mischt man zwei Moleküle Natriumnitrit mit einem Molekül Oxalhydrazid in wässriger Lösung und fügt zwei Moleküle Eisessig hinzu, so findet spontan eine heftige Gasentwicklung statt.¹⁾ Es scheidet sich ein weisses Pulver aus, das in Alkohol unlöslich, dagegen löslich in heissem Wasser ist.

Denselben Körper erhält man, wenn man Quecksilberoxyd auf in Wasser suspendirtes Oxalhydrazid so lange reagiren lässt, bis nach längerem Stehen sich keine Gasblasen mehr entwickeln. In der Reactionsmasse befindet sich ein organisches Quecksilbersalz. Zerlegt man dieses mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich ein weisser Körper aus, welcher mit dem aus salpetriger Säure und Oxalhydrazid erhaltenen identisch zu sein scheint.

Leider war es nicht möglich, vollkommen reine Substanz zu erhalten. Die Analyse der nach beiden Methoden erhaltenen Körper stimmte annähernd auf die Formel:



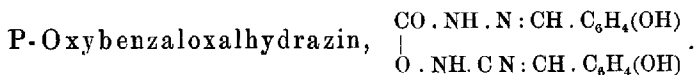
entsteht beim Schütteln von Oxalhydrazid (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) in wässriger Lösung. Er bildet weisse Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen, ist unlöslich in Wasser und ausserordentlich schwer löslich in Alkohol.

0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2810 Grm. CO₂ und 0,0572 Grm. H₂O; entsprechend 0,07663 Grm. C und 0,006355 Grm. H.

0,1422 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 Mm. und 22° 24,4 Ccm. N; entsprechend 0,02749 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
C ₁₆	192	65,30	65,05 %
H ₁₄	14	4,76	5,39 „
N ₄	56	19,05	19,33 „
O ₂	32	10,89	10,23 „
M	294	100,00	100,00 %.

¹⁾ Siehe die Anmerkung S. 193.



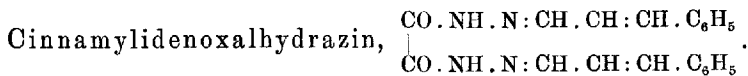
Dieser Körper entsteht in derselben Weise wie der vorige. Bemerkenswerth ist auch hier die geringe Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkt der conc. Schwefelsäure.

0,1160 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2505 Grm. CO₂ und 0,0480 Grm. H₂O; entsprechend 0,068318 Grm. C und 0,00533 Grm. H.

0,1046 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 747 Mm. 15,6 Ccm. N; entsprechend 0,0183 Grm. N.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₄ :			Gefunden:
C ₁₆	192	58,90	58,89 %
H ₁₄	14	4,29	4,60 „
N ₄	56	17,18	17,50 „
O ₄	64	19,63	19,01 „
M	326	100,00	100,00 %



Entsteht den betreffenden Verbindungen des Succin- und Malonhydrazids ganz analog; es verhält sich gegen Lösungsmittel noch indifferenter als jene. Nach achttägigem Extrahiren mit absolutem Alkohol hatten sich nur verschwindend kleine Mengen gelöst. Auch siedender Eisessig löst nur Spuren dieses Körpers, welcher noch nicht bei der Siedetemperatur der conc. Schwefelsäure schmilzt.

0,1069 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2711 Grm. CO₂ und 0,0549 Grm. H₂O; entsprechend 0,073936 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

0,1006 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 756 Mm. 13,7 Ccm. N; entsprechend 0,016249 Grm. N.

Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂ :			Gefunden:
C ₂₀	240	69,36	69,16 %
H ₁₈	18	5,20	5,71 „
N ₄	56	16,19	16,15 „
O ₂	32	9,25	8,98 „
M	346	100,00	100,00 %

Kiel, im März 1892.