Die Hydrazine und ihre Verbindungen;

von

H. Kolbe.

Herr Emil Fischer hat im vergangenen Jahre in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft drei Abhandlungen¹⁾ interessanten Inhalts über Hydrazine veröffentlicht, von denen die beiden ersten überschrieben sind: „über aromatische Hydrazinverbindungen“ und die letzte den Titel führt: „über die Hydrazinverbindungen der Fettreihe“.

Da diese Arbeit zu den besseren gehört, und ihrem sachlichen Inhalte nach werthvoller ist, als die Mehrzahl der in den letzten Jahren aus den Laboratorien der modernen chemischen Schule hervorgegangenen, meist nach Schablonen ausgeführten Versuche, so habe ich eben jene ausersehen, um zu zeigen, auf welche Abwege die Jünger der modernen Chemie mehr und mehr gerathen.

Herr Fischer hat den neuen Namen: Hydrazinverbindungen in die Chemie eingeführt und hat auch eine Definition davon geben wollen, ohne jedoch dem Leser einen klaren Begriff von dem zu verschaffen, was Hydrazinverbindungen sind. Er definirt dieselben als „Salze einer Klasse von gut charakterisirten Basen,

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 1875, 8, 589, 1005, 1587.

welche Salze sich von denen der Diazokörper durch einen Mehrgehalt von 4H unterscheiden“.

Ich will hier unerörtert lassen, ob das überhaupt eine gute Definition ist, und ob sie über die chemische Constitution und Natur der Hydrazinverbindungen mehr besagt, als etwa die, welche die fetten Säuren als eine Klasse von Verbindungen hinstellt, die sich von den Aldehyden durch den Mehrgehalt von 1O unterscheiden.

Hr. Fischer hat allerdings bei Veröffentlichung der ersten Abhandlung, worin sich gleich zu Eingang jene Definition findet, noch keine Vorstellung von der Constitution seiner Hydrazinverbindungen gehabt, wie aus dem Schlusssatz hervorgeht, dieselbe vielmehr erst später gewonnen; aber obgleich er gegen Ende der zweiten Abhandlung sagt: „mit diesen Betrachtungen kann die Constitutionsfrage der Hydrazinverbindungen im Wesentlichen als abgeschlossen angesehen werden“, so hat er doch an keiner Stelle sich weiter darüber ausgesprochen, was er eigentlich unter Hydrazinen versteht. Das ist indessen weder mit Absicht, noch absichtslos unterlassen, sondern einfach deshalb, weil die Strukturchemiker verlernt haben, chemische Vorstellungen klar und deutlich in Worte zu fassen.

Hr. Fischer weiss seine unklare Vorstellung von der Constitution des Phenylhydrazins, dessen Untersuchung der hauptsächlichste Gegenstand seiner zweiten Abhandlung ist, nicht anders als symbolisch durch Formeln auszudrücken, welche, wenn man sie in Worte kleiden will, nicht das Mindeste von der wirklichen chemischen Constitution aussagen, die viel mehr arithmetischen Formeln gleichen, welche von der Grösse der Sättigungscapazität der Elemente und der Befriedigung derselben symbolisch Bericht geben.

Unklar nenne ich Fischer's Vorstellung von der Constitution des Phenylhydrazins, weil er, obgleich er ausdrücklich die Constitutionsfrage (d. h. die Frage nach der chemischen Constitution) der Hydrazinverbindungen im Wesentlichen als abgeschlossen erachtet, für das Phenyl-

hydrazin wenige Zeilen weiter doch zwei verschiedene sog. Constitutionsformeln statuirt, nämlich die Formeln:

Wer die Frage nach der chemischen Constitution einer chemischen Verbindung in der Hauptsache für abgeschlossen erklärt, muss sich doch ein bestimmtes Urtheil über die Constitution derselben gebildet haben. So lange man aber zwei Anschauungen für zulässig hält, ist die Frage nach der Constitution der betreffenden Verbindung selbstverständlich noch nicht abgeschlossen, sondern eine offene.

Hier zeigt sich wieder, wie wenig Urtheil und wie wenig Logik die moderne Chemie von ihren Jüngern verlangt.

Ich gehe zurück zur Analyse jener beiden Formelschemen, welche Fischer als Constitutionsformeln des Phenylhydrazins ansieht, und will meinerseits sie in Worte zu übersetzen versuchen.

Nach dem ersten Schema ist Phenylhydrazin die chemische Verbindung des einwerthigen Phenyls mit einem Atom des dreiverthigen Stickstoffs, welcher weiter mit einem Atom Wasserstoff und einem zweiten Atom dreiverthigen Stickstoffs verbunden ist, welcher letztere weiterhin 2 Atome Wasserstoff gebunden hat. — Oder:

Phenylhydrazin ist die chemische Verbindung des dreiverthigen Stickstoffs mit 2 Atomen Wasserstoff und mit 1 Atom eines zweiten Atoms dreiverthigen Stickstoffs, welcher letztere weiterhin 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Phenyl gebunden hält. — Oder, wenn man von der Mitte der Formel ausgeht:

Phenylhydrazin ist die chemische Verbindung von 1 Atom dreiverthigen Stickstoffs einmal mit 1 At. Phenyl, sodann mit 1 At. Wasserstoff und mit einem zweiten Atom dreiverthigen Stickstoffs, dessen übrige beiden Affinitäten durch Vereinigung mit 2 At. Wasserstoff abgesättigt sind.

318 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

Nach dem zweiten Schema, welches ebenfalls mehrerlei Interpretationen zulässt, von denen aber hier eine genügen mag, ist das Phenylhydrazin die Verbindung von 1 Atom Phenyl mit 1 Atom des fünfwerthigen Stickstoffs, welcher weiter mit 2 At. Wasserstoff und mit 1 At. des dreiwertigen Stickstoffs, mit letzterem durch doppelte Affinitäten, verbunden ist, der ausserdem dann noch 1 At. Wasserstoff bindet.

Wenn man auf die Frage, was ist Phenylhydrazin? eine dieser Erklärungen als Antwort bekommt, so wird Jeder, dem der Sinn und das Verständniss für wissenschaftliche Behandlung chemischer Aufgaben durch die moderne Chemie noch nicht abhanden gekommen ist, mit Verwunderung fragen, seit wann werden die chemischen Probleme nicht mehr durch die Chemie, sondern von der Arithmetik gelöst?

Herr Fischer und mit ihm die modernen Chemiker, welche sich in gleichem Fahrwasser bewegen, haben das Recht, mir zu sagen, Kritisiren ist leichter als Schaffen, etwas als irrig und ungenügend erklären, ist leichter, als Besseres an die Stelle zu setzen. Ich bin auf solche Entgegnung vorbereitet und will nun meinerseits auf die Frage, was ist Phenylhydrazin und was sind Hydrazine überhaupt, eine chemische Antwort geben, welche, wenn sie vielleicht auch nicht gleich die richtige ist, doch den Vorzug hat, dass sie aus rein chemischen Vorstellungen hervorgegangen und leicht fasslich ist:

Phenylhydrazin ist ein Ammoniak, welches eins seiner drei typischen Wasserstoffatome durch Phenyl und ein zweites durch Amid substituirt enthält. Diese Auffassung erhält durch folgende chemische Formel einen dem Chemiker, dessen Blick durch die moderne Chemie noch nicht ganz verschleiert ist, verständlichen symbolischen Ausdruck:

Wenn man will, kann man das Phenylhydrazin noch

kürzer als Amidoanilin, d. h. als Anilin bezeichnen, worin eins der typischen Wasserstoffatome durch Amid substituiert ist.

Was Fischer Hydrazinverbindungen genannt hat, sind Verbindungen organischer Amine, welche ein typisches Wasserstoffatom durch Amid oder auch durch ein substituiertes Amid vertreten enthalten. Zu den Hydrazinverbindungen der letzteren Art gehört das von Fischer (Ber. Berl. chem. Ges. 8, 590) beschriebene Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin (vergl. S. 1007 obiger Abhandlungen), welches Produkt man als Anilin auffassen kann, dessen eines Wasserstoffatom durch zweifach-benzoylirtes Amid substituiert ist:

Wir können die Bezeichnung „Hydrazine“ recht wohl entbehren, zumal dieselbe über die chemische Constitution und die chemische Natur der so genannten Verbindungen nichts aussagt. Will man sie für die Amine beibehalten, welche an Stelle von einem Wasserstoffatom ein Atom Amid führen, so kann das in demselben Sinne geschehen, wie wir die Amine, welche für ein Atom Wasserstoff das Carbaminsäureradikal enthalten, Harnstoffe nennen.

Die Entstehung des Phenylhydrazins resp. seiner Verbindungen aus dem salpetersauren Diazobenzol ist leicht erklärt, wenn man letzteres als das salpetersaure Salz eines phenylirten Ammoniums betrachtet, dessen drei typische Wasserstoffatome durch ein Atom des dreiwerthigen Stickstoffs vertreten sind, im Sinne folgender Formel:

Dieser Auffassung gemäss ist die Verbindung als salpetersaures Phenyl-Azo-Ammoniumoxyd zu bezeichnen.

Wenn das Salz mit kalter Lösung von saurem schwefligsaurem Kali behandelt wird, so resultirt nach Fischer (S. 590 seiner Abhandlung) die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$.

320 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

Dieselbe kann als hydroschwefelsaures Kali; $\text{H}(\text{SO}_2)\text{OK}$ betrachtet werden, in welchem an Stelle des Wasserstoffs ein Atom Phenyl-Azo-Ammonium eingetreten ist:

Die daraus durch Erhitzen mit Ueberschuss von saurem schwefligsaurem Kali hervorgehende Verbindung, welche um zwei Atome Wasserstoff reicher ist, enthält statt Phenyl-Azo-Ammonium das ebenfalls einwerthige Phenyl-Amido-Amid

Hr. Fischer bezeichnet dieses Salz und die analogen Salze als „hydrazinsulfonsaure Salze“ (S. 592 seiner Abhandlung). Sie sind doch wohl nichts Anderes als sulfanilidsaure Salze:

worin das Wasserstoffatom des Anilids durch Amid substituiert ist.

Die von Fischer beobachtete Zersetzung, welche sein phenylhydrazinsulfonsaures Kali durch Erhitzen mit Salzsäure erleidet, wobei saures schwefelsaures Kali und salzsaures Phenylhydrazin entstehen, wird durch folgende Gleichung interpretirt:

Strecker¹⁾, der zuerst die aus dem salpetersauren Diazobenzol durch Behandlung mit saurem schwefligsaurem Kali entstehende Verbindung dargestellt und beschrieben

¹⁾ Ber Berl., chem. Ges. 1871, 4, 784.

hat, welche Fischer phenylhydrazinsulfonsaures Kali nennt, machte zugleich auf die Isomerie desselben mit dem Kalisalz derjenigen Säure aufmerksam, welche er aus der von Schmitt¹⁾ beschriebenen Diazophenylsulfonsäure (Diazobenzolsulfosäure) durch Behandlung mit saurem schwefligsaurem Kali gewann. Er hebt hervor, dass diese Säure beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht zersetzt und dass dadurch keine Schwefelsäure daraus frei wird, während die isomere aus salpetersaurem Diazobenzol erhaltene Verbindung beim Erhitzen mit Säuren allen Schwefel als Schwefelsäure leicht ausgiebt.

Diese Isomerie ist leicht verständlich. Die Diazophenylsulfonsäure ist Phenylsulfonsäure: $C_6H_5SO_2OH$, worin zwei Wasserstoffatome des Phenyls durch zwei Stickstoffatome substituiert sind $= C_6\left\{\begin{smallmatrix} H_3 \\ N_2 \end{smallmatrix}\right\}SO_2OH$. Die Behandlung derselben mit saurem schwefligsaurem Kali bewirkt Addition von 4 Wasserstoffatomen zu den beiden Stickstoffatomen in der Weise, dass Diamidophenylsulfonsäure: $C_6\left\{\begin{smallmatrix} H_3 \\ H_2N \\ H_2N \end{smallmatrix}\right\}SO_2OH$ resultirt. Diese nun ist isomer, aber nicht, wie Fischer anzunehmen scheint, identisch mit seiner Phenylhydrazinsulfonsäure:

Beide sind etwa eben so verschieden, wie die Amidophenylsulfonsäure und die isomere Sulfanilidsäure. Jene Diamidophenylsulfonsäure, von der Fischer S. 594 seiner Abhandlung meint, sie sei offenbar nichts anderes als eine Sulfosäure des Hydrazins, hat, wie mir scheint, mit der aus salpetersaurem Diazobenzol gewonnenen Phenylhydra-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **120**, 138.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. **13**.

322 Kolbe: Die Hydrazine und ihre Verbindungen.

zinsulfonsäure nichts gemein, als die gleiche empirische Zusammensetzung.

Hr. Fischer sagt S. 593 seiner Abhandlungen, es unterliege kaum einem Zweifel, dass die Reaction (bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali auf die von Schmitt entdeckte Diazophenylsulfonsäure) nicht in so einfacher Weise (nämlich nicht mit directem Uebergang derselben in Diamidophenylsulfonsäure), sondern in zwei oder sogar drei Phasen verlaufe. Ich glaube nicht, dass irgend Etwas für die Annahme spricht, dass bei jenem Prozesse noch andere intermediäre Verbindungen entstehen. Die Verhältnisse liegen hier ganz anders, als beim Uebergange des salpetersauren Diazobenzols in Fischer's hydrazinsulfonsaures Kali.

Die von Fischer durch Behandeln von Nitrosodimethylamin mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnene Verbindung, welche er Dimethylhydrazin nennt, ist Dimethylamin, worin Amid die Stelle des einen typischen

Wasserstoffs einnimmt, also Amido-Dimethylamin: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2\text{N} \end{matrix} \right\} \text{N}.$

Seine Bildungsweise und seine Beziehungen zum Nitrosodimethylamin ergeben sich aus der Gleichung:

Fischer spricht sich über die Constitution dieser Verbindung aus in folgender unverständlichen Weise:

„Ueber die Constitution der Base, welche nach Bildungsweise und Analyse Dimethylhydrazin ist, kann kein Zweifel sein. Aus der Nitrosoverbindung entsteht sie nach dem Schema:

„Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, soweit dies bis jetzt constatirt¹⁾ werden konnte, stehen in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung.“

Mit welcher Auffassung? — Eine Auffassung von einer Sache will ausgesprochen sein. Dieser selbstverständlichen Forderung scheint der moderne Strukturchemiker schon nicht mehr nachkommen zu können. Er kann chemische Vorstellungen und Auffassungen nicht mit Worten ausdrücken, seine Gedanken nicht aussprechen; bittet man ihn um eine leicht verständliche Definition, so bekommt man statt dieser ein langgestrecktes gemaltes Schema oder gleich mehrere zugleich, in welche kein oder jeglicher Sinn hineinzulegen ist.

Wie die Jünger der modernen Chemie in der Vielzahl sich mehr und mehr der exacten chemischen Forschung entwöhnen und einem inhaltlosen Schematismus huldigen, so nimmt mit der Schärfe der Begriffe bei ihnen auch die Klarheit der Sprache ab. Man verlernt oder giebt sich nicht die Mühe, die Gedanken zu ordnen und ihnen einen präcisen klaren Ausdruck zu geben. Der chemische Styl wird immer salopper. Das hängt freilich, wie noch manches Andere, damit zusammen, dass so Viele glauben, es bedürfe, um chemischer Forscher zu werden, dazu der allgemeinen Bildung nicht, welche beim Juristen, Mediciner, Historiker etc. als selbstverständlich vorausgesetzt wird. Dass so manche junge Chemiker nicht correct denken und schreiben können, kommt zumeist daher, dass sie der Schulung des Geistes entbehren, welche die Gymnasien, nicht in gleicher Weise die Realschulen gewähren. — Auch die Abhandlungen des Hrn. Fischer leiden an solchen stylistischen Mängeln, wenschon in geringerem Grade, als die mancher anderer Chemiker (vergl. Bd. 12, 426 ff.).

Jene Arbeit veranlasst mich zum Aussprechen noch eines anderen Vorwurfs. Der verderbliche Einfluss, welchen die Berliner chemische Gesellschaft auf die Fortentwicklung

¹⁾ Constatirt? —

der Chemie in Deutschland übt, ihre Verfassung, welche Jedwem den Eintritt gestattet, jedem Mitglied erlaubt zu veröffentlichen, was es will, und ihre socialdemokratische Tendenz, nicht durch Intelligenz, sondern durch die Masse zu wirken, weniger die Sache, als persönliche und locale Interessen zu fördern, hat u. A. auch die Folge, dass die Mitglieder üble Gewohnheiten annehmen.

Es war früher allgemein Sitte, und galt als selbstverständlich, dass den chemischen Veröffentlichungen die analytischen Belege beigegeben werden; es wurde für unpassend und ungehörig erachtet, wenn Jemand das unterliess. In den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft gehören die Mittheilungen analytischer Daten zu den Seltenheiten.

Es wird mir entgegnet werden, diese Berichte seien dazu bestimmt, nur kurze Relationen über vollendete oder halbfertige Arbeiten zu geben, die analytischen Belege aber gehören nicht in diese kurzen Mittheilungen, sondern seien in den grösseren Abhandlungen zu geben. Aus diesem engen Rahmen sind nun aber jene Berichte längst herausgetreten. Sie bringen nicht mehr, wie zu Anfang, blos vorläufige Mittheilungen, sondern ausführliche Abhandlungen, welche sich von denen der anderen chemischen Zeitschriften dadurch unterscheiden, dass ihnen die analytischen Belege fehlen. Manche, welche die Ergebnisse ihrer Arbeiten durch die Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft dem chemischen Publikum zur Kenntniss bringen, haben vielleicht die Absicht, dieselben späterhin in abgerundeter Form zugleich mit den analytischen Daten zu veröffentlichen, aber gewöhnlich wird das unterlassen. Ich bezweifle, dass Hr. Fischer seine Abhandlungen noch ein zweites Mal wird veröffentlichen wollen, blos zu dem Zwecke, von den bei den Analysen gefundenen Zahlen Kenntniss zu geben.

Wenn ich zum Schluss mein Bedauern darüber ausspreche, dass Fischer's experimentell gut ausgeführte Arbeit an den gerügten Mängeln leidet, und dadurch einen Theil ihres Werthes einbüsst, so wird derselbe darin hof-

fentlich keine persönliche Kränkung erblicken. — Ich habe hier, wie immer, nur die Sache, nicht die Person im Auge. Freilich lässt sich eine Arbeit nicht kritisiren, ohne den Autor angenehm oder unangenehm zu berühren. Der Kritiker, welcher die Schwächen und Mängel einer Leistung bloßlegt, und der damit seiner Wissenschaft einen Dienst leisten will, wird aber deswegen desto mehr angefeindet und schief beurtheilt, je weniger Kritik überhaupt gehandhabt zu werden pflegt. In einer solchen Zeit leben wir eben jetzt.

Seitdem Liebig aufhörte, durch seine oft sehr scharfe, aber niemals unberechtigte und ungerechte Kritik eine Menge sich breit machender Mediocritäten und Schreier zum Schweigen zu bringen, und für das Ansehen der Chemie einzutreten, ist die Kritik in unserer Wissenschaft so gut wie verstummt. Von der Berliner chemischen Gesellschaft ist Kritik natürlich nicht zu erwarten, aber auch in Liebig's Annalen wird solche nicht mehr gehandhabt, seitdem die Redaction nicht von Einem oder Zweien, wie früher von Liebig und Kopp, geführt wird, sondern in den Händen eines Consortiums von vorläufig sechs Personen liegt, von denen Keiner sich berufen noch verpflichtet fühlt, die Autoren auf die Mängel und Unzulänglichkeiten ihrer eingesandten Abhandlungen aufmerksam zu machen, und schlechte Arbeiten zurückzuweisen. Sicherlich würde z. B. die im letzten Bande dieses Journals S. 426 von mir beurtheilte Abhandlung Hübner's und würden andere ähnliche Abhandlungen in Liebig's Annalen keine Aufnahme gefunden haben, zu der Zeit, wo Liebig und Kopp dieselben redigirten.

In der gegenwärtigen kritiklosen Zeit glaubt Hübner, dass ihm von mir grosses Unrecht geschehen sei, und führt Beschwerde darüber, dass ich durch Beurtheilung seines Elaborats ihn, wie er meint, mit persönlichen Schmähungen überschüttet habe (vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 362).

Ich wiederhole, es war mir bei Veröffentlichung meiner Beurtheilung der Hübner'schen Arbeit nur um die Sache,

allein darum zu thun, nach Kräften dahin zu wirken, dass unsere Literatur mit solchem gedankenlos hingeschriebenen chemischen Unsinn künftig verschont bleibe.

Hr. Hübner hat nicht versucht, und nicht vermocht, meine Beurtheilung seiner Leistung zu widerlegen; er hat zu dem in solcher Verlegenheit üblichen Mittel gegriffen, zu erklären, dass sein wissenschaftlicher Standpunkt und seine gesellschaftlichen Gewohnheiten (?) ihn der Aufgabe überheben, auf meine Verunglimpfungen zu antworten.

Hübner wird mit dieser Erklärung Niemandem imponiren, da die chemische Welt an seinen „gesellschaftlichen Gewohnheiten“ kein Interesse nimmt, und da sein „wissenschaftlicher Standpunkt“ um den Nullpunkt herum liegt.

Leipzig, 11. April 1876.

Ueber die Zusammensetzung und den muthmaasslichen Ursprung eines aus einem pyämischen Abscesse aufgefangenen Gases;

von

G. Hüfner.

Durch die Freundlichkeit meines verehrten Collegen, Herrn Professor Dr. Säxinger, Directors der hiesigen geburtshilflichen Klinik, habe ich vor Kurzem Gelegenheit erhalten, ein Gas untersuchen zu können, welches sich, wie es schien, spontan in einem grossen, links oben auf dem Thorax befindlichen Abscesse bei einer Pyämisch-Kranken entwickelt hatte.

Ich sammelte das Gas, noch kurz bevor die Kranke verschied, und bediente mich dazu eines sehr einfachen Apparats, den nachstehende Figur veranschaulicht. Es war ein Trichter von 4,5 Ccm. Oeffnung, der mittelst Kautschukschlauchs mit zwei unter einander gleichfalls durch Kautschuk verbundenen Glasgefässen in Verbindung