Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

V. Abhandlung.

Ueber die Constitution der fetten Diazo- und Azokörper und über die Bildung des Diamids und seiner Derivate;

von

Th. Curtius.

1. Die Constitution der Diazofettsäuren.

Seit Piria (1848)¹⁾ aus Asparagin Aepfelsäure und Strecker²⁾ aus Glycocoll Glycolsäure, aus Hippursäure Benzoylglycolsäure³⁾ dargestellt haben, sind Amidverbindungen der Fettreihe, namentlich nach der Entdeckung der aromatischen Diazoverbindungen durch Griess⁴⁾ (1860) häufig genug der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen worden. Hatte man doch lange bevor letzterer Forscher die uns heute so geläufig gewordenen Diazoverbindungen der aromatischen Reihe darzustellen gelehrt hat, schon wiederholt die Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidkörper studirt, ohne zu stickstoffreicheren Verbindungen zu gelangen. So hatte Hunt⁵⁾ 1848 schon gefunden, dass Anilin durch den Einfluss dieser Säure unter Stickstoffentwicklung Phenol bildet, und Gerland⁶⁾ 1853 aus Amidbenzoësäure in entsprechender Weise Oxybenzoësäure dargestellt etc. Man hatte hier eben immer unter Bedingungen gearbeitet welche nur das eigentliche Endprodukt des Processes — in den gegebenen Fällen Phenol und Oxybenzoësäure — zu gewinnen gestatteten und übersah die vorhergehende Bildung von Diazoverbindungen.

¹⁾ Piria: Ann. Chem. 68, 318.

²⁾ Strecker: das. 80, 34.

³⁾ Strecker: das. 68, 54.

⁴⁾ Griess: das. 113, 205.

⁵⁾ Hunt: das. 76, 285; JB. 1849, 390.

⁶⁾ Gerland: das. 88. 147.

Aber so sehr man sich auch in der Folge bemühte, den Weg, welchen Griess bei der Diazotirung aromatischer Verbindungen eingeschlagen hatte, auf Körper der Fettreihe zu übertragen, gelang es nicht, die stickstoffreichen Zwischenprodukte zu fixiren, indem die Reaction stets weiter bis zur völligen Eliminirung des Stickstoffs verlief.

Auf anderem Wege gelang es allerdings Körper darzustellen, welchen eine ähnliche Constitution zugeschrieben werden musste, wie dem Diazo-, resp. Azobenzol.

Es sind dies das Diazoäthoxan $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{ON} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{ON} \end{matrix}$, welches Zorn¹⁾

durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber erhielt, und das Kaliumsalz der Diazoäthansulfonsäure $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \\ \text{KSO}_3\text{N} \end{matrix}$, welches

E. Fischer²⁾ durch Oxydation der Aethylhydrazosulfonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHNHSO}_3\text{H}$ mit gelbem Quecksilberoxyd darstellte. Erwähnung finden mag hier ferner noch die Entdeckung der sogenannten gemischten Azoverbindungen durch V. Meyer³⁾, welche eine Annäherung an eigentliche fette Azoverbindungen insofern zeigen, als in ihnen die Gruppe $(\text{N} = \text{N})''$ einerseits allerdings mit einem Benzolkern, andererseits aber mit dem Kohlenstoffatom eines fetten Kohlenwasserstoffrestes verbunden ist.

Seit dem Frühjahr 1883 habe ich durch eine Reihe von Untersuchungen⁴⁾ über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Aether der fetten Amidosäuren den Nachweis geliefert, dass in den Fettsäuren zwei Wasserstoffatome durch zwei Stickstoffatome vertreten werden können und eine Klasse von Verbindungen erhalten, welche sich an die Diazoverbindungen der aromatischen Reihe anschliessen. Der Grund, weshalb diese Eigenschaft der fetten Säuren früher nicht beobachtet

¹⁾ Zorn: Ber. 11, 1630.

²⁾ E. Fischer: Ann. Chem. 199, 300.

³⁾ V. Meyer: Ber. 9, 385.

⁴⁾ Curtius: das. 16, 754. Ann.; 16, 2230; 17, 953; 17, 959; 18, 1283; Curtius u. Koch: 18, 1294; Curtius: Diazoverbindungen der Fettreihe, Habilitationsschrift, München 1886; Curtius, dies. Journ. [2] 38, 394 u. f.; Curtius u. Koch: das. S. 472 u. f.

wurde, liegt wohl hauptsächlich darin, dass fette Diazoverbindungen in Form der freien Säuren selbst nicht existenzfähig sind, früher aber zum Studium dieser Reaction die freien Amidosäuren ausschliesslich herangezogen worden zu sein scheinen.

Das Resultat der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren lässt sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Durch die Einwirkung eines Nitrits auf das Chlorhydrat eines Amidofettsäureäthers bildet sich zunächst das salpetrigsaure Salz des betreffenden Aethers.¹⁾ Dieses geht spontan oder auf Zusatz eines wasserentziehenden Mittels unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser²⁾ in die Diazoverbindung des betreffenden Fettsäureäthers über:

Letztere sind sämmtlich durch ein mit einem und demselben Kohlenstoffatom verkettetes und unter sich doppelt gebundenes Stickstoffdoppelatom, also durch das zweiwerthige

Radical $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right)''$ charakterisirt und als ätherisirte Fettsäuren

zu definiren, in welchen zwei Wasserstoffatome eines Methyls oder eines Methylens durch zwei Atome unter sich doppelt gebundenen Stickstoffs vertreten sind.

Succinaminsäureäther

Diazosuccinaminsäureäther

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht über die Constitution der diazotirten Fettsäureäther ist durch die beschriebenen Untersuchungen der Umsetzungsprodukte dargelegt, welche diese Körper ergeben haben.³⁾ Entscheidend ist einmal der quantitative Ersatz des Stickstoffs in diesen Verbin-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 398. ²⁾ Das. S. 400.

³⁾ Das. S. 413—440; 477—487.

dungen durch Jod, dann aber vor allem ihre Zurückführung mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und die Amidosäure, aus welcher die betreffende Diazoverbindung hervorgegangen ist.

In Bezug auf die Constitution der Diazoessigsäure

konnte schon aus der Entstehung dieser Verbindung aus dem schön krystallisirten Nitrit des Amidoessigäthers¹⁾, welche durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser, wie die Ermittlung der empirischen Zusammensetzung und der Molekulargrösse²⁾ der Diazoverbindung ergeben hat, erfolgt, mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass der erhaltene Körper Essigäther ist, in welchem 2 Atome Wasserstoff des Methyls durch 2 Atome Stickstoff vertreten sind, dass die Verbindung demnach die

Gruppe $\left(\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \right)''$ enthält. Endgültig bewiesen wurde diese An-

schauung einmal dadurch, dass die beiden Stickstoffatome ausserordentlich leicht durch 2 Atome Jod ersetzt werden konnten, eine Reaction, durch welche die bekannten Dijodsubstitutionsprodukte der Essigsäure erhalten werden³⁾, und weiter durch die Reduction von Diazoessigäther in Ammoniak und Glycocoll.⁴⁾

Die Constitution der Diazobernsteinsäure konnte hingegen nicht a priori aus ihrer Bildung aus Asparaginsäure-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 399.

²⁾ Das. S. 406.

³⁾ Das. 422, 433—436.

⁴⁾ Das. S. 440.

äther und salpetriger Säure gefolgt werden. Dass auch diese Diazoverbindung aus dem Nitrit durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser hervorgeht, ergibt die analytisch festgestellte

Zusammensetzung¹⁾ der Diazosuccinaminsäureäther CN_2CONH_2
 $\text{CH}_2\text{CO}_2 \cdot \text{R}'$

jener prächtig krystallisirenden Substanzen, welche durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther entstehen.²⁾ Diese Wasserabspaltung konnte aber auf zwei verschiedenen Wegen im Sinne der nachstehenden Gleichungen erfolgt sein

Entweder:

Oder:

Die auf beide Arten gebildeten Körper haben die Zusammensetzung der Diazobernsteinsäure und sind beide durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser, aber unter Heranziehung verschiedener Wasserstoffatome des Bernsteinsäurerestes aus dem Nitrit der Asparaginsäure hervorgegangen. In dem ersten Falle sind die beiden Stickstoffatome ($\text{N} = \text{N}$) an zwei verschiedene Kohlenstoffatome nach Art der aromatischen Azokörper gebunden, im zweiten Falle dagegen wie in der Diazoessigsäure mit demselben Kohlenstoffatom verkettet. Auch im Diazosuccinaminsäureäther konnten die beiden Stickstoffatome glatt durch Brom und Jod ersetzt werden³⁾, aber mit den entsprechenden noch unbekannten, auf anderen Wegen zu erhaltenden Verbindungen bis jetzt nicht mit Sicherheit identificirt werden.

Dass der Diazobernsteinsäure aber in der That die unsymmetrische Constitution zukommt, wird durch die Reduction dieser Verbindung mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammo-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 476 u. 477.

²⁾ Das. S. 475.

³⁾ Das. S. 484 u. 485.

mak und Asparaginsäure¹⁾ vollkommen sicher gestellt, da eine Diazobernsteinsäure von der zuerst angeführten, symmetrischen Constitution, in welcher die beiden Stickstoffatome an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, bei der Reduction entweder Diamidobernsteinsäure, oder höchstens, nach Sprengung der Bernsteinsäuremoleküle, 2 Mol. Glycin, aber kein Ammoniak hätte liefern müssen.

Einer Diazobernsteinsäure, welche bei der Reduction aber glatt in Ammoniak und Asparaginsäure übergeführt wird,

kommt zweifellos die unsymmetrische Constitution zu. Diazobernsteinsäure enthält demnach wie Diazoessigsäure die Stickstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden und ist also ebenfalls durch das Radical $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \parallel \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix} \right)''$ charakterisirt.

Da alle Amidosäureäther mit der grössten Leichtigkeit in Diazoverbindungen übergehen²⁾, so dürfen wir die an der Diazoessigsäure und Diazobernsteinsäure nachgewiesene Constitution mit der grössten Wahrscheinlichkeit auch auf diese Diazoverbindungen ganz allgemein übertragen und als Regel aufstellen, dass die Diazofettsäureäther sämmtlich die Gruppe $\left(\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \parallel \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix} \right)''$ enthalten.

Diazotirte Fettsäuren sind im freien Zustande nicht existenzfähig, indem dieselben, wenn man sie aus den Lösungen ihrer Salze abzuscheiden versucht, sich sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzen.³⁾ Eine freie Amidosäure lässt sich daher auch nicht in eine Diazosäure überführen, eine Thatsache, auf Grund welcher man bisher als allgemeine Regel aufgestellt hat,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 485–487.

²⁾ Das. S. 396 u. 397. ³⁾ Das. S. 409.

dass Verbindungen der Fettreihe mittelst salpetriger Säure sich überhaupt nicht in Diazoverbindungen überführen lassen. Beständig sind die Diazofettsäuren in Form ihrer Salze¹⁾, ihrer Aether²⁾ und ihres Amids³⁾, das heisst also nur dann, wenn die Wirkung des Hydroxylwasserstoffs der Säure abgestumpft worden ist. Bei zweibasischen Säuren ist der Austausch eines Hydroxyls gegen Aethoxyl noch nicht genügend, um der Diazoverbindung Beständigkeit zu verleihen. Der Asparaginsäuremonäthyläther liefert z. B. keine Diazoverbindung, wohl aber der Diäthyläther. Ist eines der beiden Aethoxyle des Aethers einer zweibasischen Säure durch Amid ersetzt, wie dies z. B. im Succinaminsäureäther der Fall ist, so wird die Beständigkeit der Diazoverbindung dadurch noch erhöht. Die Diazosuccinaminsäureäther sind die einzigen, bis jetzt dargestellten freien Diazoverbindungen, welche durch Kochen mit Wasser keine Veränderung erleiden.⁴⁾ Es lässt sich demnach als Regel aufstellen, dass Diazoverbindungen von Fettsäuren nur dann beständig sind, wenn sie kein freies Carboxyl mehr enthalten. Bei den Tri-Azoverbindungen sind dagegen auch die freien Säuren beständiger Natur.

Allerdings scheinen nicht alle aus fetten Amidosäureäthern mittelst salpetriger Säure entstehenden Diazoverbindungen die gleiche Beständigkeit zu besitzen, wie die genau untersuchten Aether der Diazoessigsäure oder Diazosuccinaminsäure. α -Diazopropionsäureäther erleidet jedenfalls sehr schnell eine eigenthümliche Umwandlung, welche auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen ist.⁵⁾ Die übrigen diazotirten Fettsäuren sind noch kaum untersucht. Die Diazoverbindungen, welche aus Leucin oder Tyrosin entstehen, scheinen sich bezüglich ihrer Beständigkeit wieder der Diazoessigsäure ähnlich zu verhalten.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind von den Diazoverbindungen der Fettsäuren dadurch in ihrer Constitution gänzlich verschieden, dass sie niemals zwei mit demselben Kohlenstoffatom verbundene Stickstoffatome enthalten können. Die letzteren Verbindungen sind daher als Repräsentanten einer neuen Klasse von organischen Verbindungen zu be-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 408—411. ²⁾ Das. S. 405.

³⁾ Das. S. 411 u. 475. ⁴⁾ Das. S. 476. ⁵⁾ Das. S. 487.

trachten. Die Bezeichnung als Diazoverbindungen ist aber trotzdem auf diese Körper übertragen worden, da sie mit jenen die charakteristische Eigenschaft theilen, durch Abspaltung ihres Stickstoffs in Gasform zahlreiche Umsetzungsprodukte zu liefern. In Bezug auf das chemische Verhalten bestehen, wie sich aus den beschriebenen Untersuchungen ergibt, zwischen diesen Körpern und den aromatischen Diazoverbindungen in mancher Hinsicht analoge Beziehungen, andererseits aber viele sehr charakteristische Unterschiede, wie solches bei der constitutionellen Verschiedenheit der beiden Körperklassen nicht anders zu erwarten ist. Streng genommen müsste man die diazotirten Fettsäuren als „innere Azoverbindungen“ bezeichnen.

Als wesentliche Unterschiede, welche zwischen aromatischen Diazoverbindungen und diesen „inneren Azoverbindungen“ bestehen, sind zu nennen: die Unfähigkeit, Diazoamidokörper zu bilden und namentlich das consequent zu beobachtende Bestreben, wenn irgend möglich, an Stelle der beiden austretenden Stickstoffatome zwei einwerthige Atome oder Radicale zu substituiren¹⁾, ein Bestreben, welches in der Möglichkeit, den Stickstoff der fetten Diazoverbindungen mit Jod in kalter ätherischer oder alkoholischer Lösung zu titriren²⁾, seinen vollkommensten Ausdruck findet. Letztere Eigenthümlichkeit namentlich findet nur dann genügende Erklärung, wenn man annimmt, dass die beiden Atome der Gruppe (N=N)“ in völlig gleichwerthiger Beziehung zu einem Kohlenstoffatom stehen, oder, was dasselbe heisst, zwei Affinitäten desselben Kohlenstoffatoms befriedigen.

Drückt man dagegen die Constitution des Diazoessigäthers durch eine zweite mögliche Formel:

aus³⁾, in welcher das Stickstoffdoppelatom nur einseitig an Kohlenstoff gebunden erscheint, so findet gerade die ausserordentliche Reactionsfähigkeit des Körpers in dem oben angegebenen Sinne keine ungezwungene Erklärung mehr, während

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 413. ²⁾ Das. S. 422.

³⁾ Herr Dr. W. Roser in Marburg hat diese Formel aufgestellt (gütige Privatmittheilung).

in dieser Formel eine Analogie zwischen fetten und aromatischen Diazoverbindungen schärfer zum Ausdruck kommt.

Eine erst in der letzten Zeit entdeckte Eigenschaft ist den fetten Diazoverbindungen ganz besonders eigenthümlich, die Fähigkeit sich mit Körpern direct zu vereinigen, welche mehrfache Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen besitzen.¹⁾ Acetylendicarbonsäureäther und Diazoessigäther, in der Kälte zusammengebracht, vereinigen sich nach wenig Augenblicken unter Entzündung und Explosion.²⁾

In den fetten Diazoverbindungen ist die Vereinigung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eine viel innigere, als in den aromatischen Diazokörpern. Man kann wohl mit Recht annehmen, dass die Diazoverbindungen der Fettsäuren diesem Umstande ihre relativ grosse Beständigkeit verdanken.

Wir kennen das Azobenzol, welches die Gruppe $(N_2)''$ in Vereinigung mit zwei verschiedenen Benzolkernen enthält, als ausserordentlich beständigen Körper. Sind zwei Stickstoffatome wie im Diazoessigäther mit ein und demselben Kohlenstoffatom verbunden, so zeigt sich, dass diese Verbindung ebenfalls recht grosse Beständigkeit besitzt; sie lässt sich wie Azobenzol unzersetzt destilliren.³⁾

Diejenigen Diazoverbindungen der Fettreihe, in welchen die zweiwerthige Gruppe $(N=N)''$ gar nicht, oder nur einseitig mit Kohlenstoff verbunden ist, zeigen daher auch ganz andere Beständigkeitsverhältnisse beim Erhitzen. Hierher gehört das diazoäthansulfonsaure Kalium E. Fischer's und das Diazoäthoxan von Zorn⁴⁾, jene beiden schon seit einiger Zeit bekannten Verbindungen der Fettreihe, welche zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome enthalten. Diese Diazoverbindungen besitzen eine ganz andere Constitution wie die mittelst salpetriger Säure aus fetten Amidokörpern hergestellten Substanzen. Das diazoäthansulfonsaure Kalium $C_2H_5N=NSO_3K$ entspricht in seiner Zusammensetzung dem schwefelsauren Diazobenzol; in ihm ist die Gruppe $(N=N)''$ nur einseitig mit Kohlenstoff verbunden. Das Salz zersetzt

¹⁾ Ber. 21, 2637 ff.

²⁾ E. Buchner (Privatmittheilung).

³⁾ Dies. Journ. [2] 38, 406. ⁴⁾ A. a. O.

sich beim Erhitzen unter lebhafter Verpuffung. In dem Diazoäthoxan $C_2H_5O-N=N-OC_2H_5$ sind beide Stickstoffatome nicht mehr mit Kohlenstoff, sondern mit Sauerstoff vereinigt, und in der That explodirt dieser Körper durch Erwärmen, Schlag oder Erschütterung mit äusserster Heftigkeit.

2. Die Constitution der Tri-Azoverbindungen und die Entstehung des Hydrazins aus denselben.

Durch die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Alkali oder Ammoniak bei 100° auf Diazoessigäther entsteht das Kalisalz¹⁾, resp. das Amid²⁾ einer Säure, welche die dreifache Molekulargrösse³⁾ der in freiem Zustande nicht existenzfähigen⁴⁾ Diazoessigsäure CHN_2COOH besitzt. Diese Verbindung ist Tri-Azoessigsäure genannt worden. Die gänzliche Verschiedenheit beider Säuren, der Diazoessigsäure und der Tri-Azoessigsäure, wird am besten an ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren illustriert. Diazoessigsäure zerfällt nach der Gleichung:

in Stickstoff und Glykolsäure.⁵⁾

Tri-Azoessigsäure dagegen nach der Gleichung:

in Ameisensäure, Kohlensäure und Hydrazin.⁶⁾

Durch die Einwirkung von concentrirtem Aetzkali auf Diazoessigäther werden dem Molekül der Diazoessigsäure keine neuen Elemente zugeführt. Nachdem sich nämlich herausgestellt hatte, dass durch Einwirkung von Säuren auf die neue Verbindung Hydrazin entstand, hätte man erwarten dürfen, dass das Aetzkali einen Theil des Diazoessigäthers unter Wasserstoffbildung zerstörte, und dass dieser Wasserstoff sich an den Stickstoff der Diazogruppe (N_2) anlagere, dadurch der Bildung des Hydrazins etwa im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 531. ²⁾ Das. S. 543. ³⁾ Das. S. 541.

⁴⁾ Das. S. 409. ⁵⁾ Das. S. 423. ⁶⁾ Das. 39, 27.

entgegenkommend; dies ist aber nicht der Fall. Analysirt man die Salze der neuen Säure (die Säure selbst enthält Krystallwasser), so ergibt sich, dass die Zusammensetzung des Kali-, Natron- oder Silbersalzes¹⁾ genau der einfachsten Formel CHN_2COOR entspricht. Es ist also kein Wasserstoff angelagert worden. Ebenso ergibt die Analyse der Säure entweder die einfachste Zusammensetzung $\text{CHN}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}^2)$ oder $3\text{CHN}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}^3)$, je nachdem man sie aus einer kaltesättigten, concentrirten Natronsalzlösung in kleinen orangerothen, harten Krystallen ausfällt, oder aus kochendem Wasser in goldgelben Blättern umkrystallisirt. Das Krystallwasser kann man nicht gesondert bestimmen⁴⁾, da die Substanz schon beim Erwärmen auf 60° allmählich neben Wasser Kohlensäure verliert.⁵⁾ Krystallisirt man die Säure aus Alkohol um, so zeigt die Analyse der nun in feinen Nadelchen ausgeschiedenen Substanz, dass dieselbe ihr Molekül Krystallwasser noch enthält.⁶⁾ Man würde annehmen, dass dieses Molekül Wasser Constitutionswasser und nicht Krystallwasser sei, wenn nicht die Analysen der sämtlichen Salze, der Aether und des Amids der Tri-Azoessigsäure ergeben hätten, dass diese Derivate das Molekül Wasser nicht besitzen.

Das wichtigste Moment, um einen Einblick in die Constitution dieser Säure, welche sich also zunächst als mit Diazoessigsäure isomer erwiesen hatte, zu gewinnen, bildete die Bestimmung ihrer Molekulargrösse. Im Schmelzröhrchen sublimiren ihre Aether unzersetzt von einer Stelle zur andern.⁷⁾ Aber zahlreiche Versuche, im Diphenylamin- oder Schwefelbade einen dieser Aether nach V. Meyer's Methode zu vergasen, endigten jedesmal unter völliger Zersetzung der Substanz. Die Körper im Vacuum nach Hofmann's Methode zu verflüchtigen, erschien bei ihrem erst gegen 300° liegenden Siedepunkte unthunlich. Aber nach Raoult's schönem Verfahren, dessen vielfach bezweifelte allgemeine Anwendbarkeit in der allerletzten Zeit durch zahlreiches Erproben von den verschiedensten Chemikern bestätigt worden ist, gelang es, durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung zu

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 537—539.

²⁾ Das. S. 535.

³⁾ Das. S. 536.

⁴⁾ Das. S. 535.

⁵⁾ Das. S. 549.

⁶⁾ Das. 536.

⁷⁾ Das. S. 539.

finden, dass dem neuen Diazoessigäther, und somit auch der zugehörigen Säure, das dreifache Molekül zukommt.¹⁾ Hierdurch war die Zusammensetzung dieser Säure, der Formel $(\text{CHN}_2\text{COOH})_3$ entsprechend, als Tricarbonsäure

welche mit 3 und 2 Molekülen Wasser krystallisirt, festgestellt.

In welcher Weise können sich die 3 Moleküle Diazoessigsäure zu dieser Tricarbonsäure vereinigen? Eine derartige Vereinigung kann ohne Austritt oder Eintritt von Wasserstoff, welch letzteres beides die Analyse verneint, einzig und allein unter Annahme einer Verschiebung des Stickstoffs der Diazogruppen gedeutet werden. Die Diazogruppe $(\text{N}_2)''$ löst sich mit einer der beiden Affinitäten, mit welchen sie an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet ist, von letzterem los und verbindet sich mit dem Methankohlenstoffatom eines zweiten Moleküls Diazoessigsäure, an welchem der Stickstoff dieselbe Lockerung einer Affinität bereits erfahren hat. Da die neue Verbindung aus drei Molekülen der ursprünglichen Substanz besteht, so findet diese Verschiebung mit dem dritten Molekül Diazoessigsäure ihren Abschluss dadurch, dass sich die Stickstoffgruppe des dritten Moleküls mit ihrer frei gewordenen Affinität mit dem Kohlenstoffatome des ersten Moleküls Diazoessigsäure vereinigt. Diesen Vorgang veranschaulicht folgendes Schema:

Die Tri-Azoessigsäure bildet also unter Zugrundelegung dieser Hypothese die Tricarbonsäure eines neungliedrigen Ringes, gebildet aus drei Methylengruppen und drei Stickstoffdoppelatomen, welchen man als Triazotrimethylen bezeichnen kann.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 541.

Man kann sich auch vorstellen, dass sich 3 Moleküle Diazoessigsäure unter Bildung der Tricarbonsäure einer offenen neungliedrigen Kette von derselben empirischen Zusammensetzung vereinigen, wenn man gleichzeitig die Verschiebung zweier Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff annimmt.

Das Amid dieser Säure, welche man als Tri-Azimidoessigsäure bezeichnen kann, entsteht in der That, wenn man conc. wässriger Ammoniak auf Diazoessigsäther bei strenger Winterkälte einwirken lässt.¹⁾

Tri-Azimidoacetamid (Pseudo-Diazoacetamid)

hat die dreifache Molekulargrösse des normalen Diazoacetamids $\text{CHN}_3\text{CONH}_2$.

Dasselbe besitzt den Charakter einer starken Säure, indem es 2 Wasserstoffatome enthält, welche durch Schwermetalle, wie auch durch Ammonium unter Bildung von wohl charakterisirten Salzen vertreten werden können. Da der Körper aber keine freien Carboxyle mehr enthält, so sind es höchst wahrscheinlich die Wasserstoffatome zweier Amidogruppen, welche durch Metalle substituiert werden. Indessen musste es immerhin denkbar erscheinen, dass eine derartige Substitution auch in Amidogruppen erfolgen könne, obwohl dies höchst unwahr-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 544.

scheinlich blieb, da trotz der Anwesenheit von drei Amidogruppen immer gerade zwei Atome Metall aufgenommen wurden. Wenn dies aber dennoch der Fall war, konnte Tri-Azimidoacetamid immerhin mit dem Amid der Tri-Azoessigsäure selbst identisch sein. Die Untersuchung ergab, dass letzteres nicht der Fall ist.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Tri-Azoessigäther und durch directes Erhitzen von gewöhnlichem Diazoessigäther mit Ammoniak wurde das Amid der Tri-Azoessigsäure dargestellt.¹⁾ Die nach beiden Methoden erhaltenen Körper waren identisch, sie gaben durch Verseifen mit Alkali und Ansäuern Tri-Azoessigsäure, aber die Substanz war total verschieden von Tri-Azimidoacetamid. Tri-Azimidoacetamid bildet ein mikrokrySTALLINISCHES, HOCHGELBES Pulver, welches sich in wässrigem Ammoniak unter Bildung des schön krystallisirenden Ammonsalzes $C_3HN_6(CONH_2)_3 \cdot 2NH_4$ leicht auflöst.²⁾ Tri-Azoacetamid ist dagegen ebenso wenig im Stande, Ammonium oder Silber aufzunehmen, wie die zugehörige Säure selbst oder deren Salze. Selbst wenn man tri-azoessigsäures Ammon im zugeschmolzenen Rohr mit Ammoniak auf 100° erhitzt, krystallisirt das unveränderte Salz wieder aus.

Es deriviren also von der Diazoessigsäure drei iso-, resp. polymere Amide.

1. Diazoacetamid³⁾ CHN_2CONH_2 , grosse, gelbe Prismen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzpunkt 112° . Giebt mit verdünnten Säuren Glycolamid, mit Jod Dijodacetamid und Stickstoff.⁴⁾

2. Tri-Azimidoacetamid (Pseudo-Diazoacetamid)⁵⁾

$C_3HN_4(NH_2)_2 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$ hochgelbes, schwer lösliches Krystallpulver, verpufft bei 132° , enthält zwei Wasserstoffatome, welche durch Metall vertreten werden können und besitzt dadurch den Charakter einer starken Säure. Der Stickstoff kann nicht durch Jod ersetzt werden. Bildet mit verdünnten Säuren Hydrazin.⁶⁾ Giebt mit salpetriger Säure Carminfärbung.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 543. ²⁾ Das. S. 547. ³⁾ Das. S. 411.

⁴⁾ Das. S. 433. ⁵⁾ Das. S. 544. ⁶⁾ Das. S. 546.

mattgelbe Krystalle, welche bei 300° noch unverändert sind. Enthält keine Wasserstoffatome, welche durch Metall vertreten werden können. Reagirt neutral. Der Stickstoff kann nicht durch Jod vertreten werden. Bildet mit verdünnten Säuren Hydrazin, giebt mit salpetriger Säure Carminfärbung. Tri-Azoacetamid und Tri-Azimidoacetamid sind also isomer, beide sind polymer mit Diazoacetamid.

Tri-Azoacetamid und Tri-Azimidoacetamid besitzen, trotzdem, dass das eine ein neutraler, indifferenter Körper, das andere eine starke Säure ist, doch einen gewissen einheitlichen Charakter. Beide können Hydrazin bilden, beide färben sich mit salpetriger Säure unter Aufnahme von Sauerstoff roth²⁾ und reduciren langsam Fehling'sche Lösung, welche sie zunächst smaragdgrün färben. Der Stickstoff kann in beiden nicht mehr durch Jod ersetzt werden.

Nach der für die Tri-Azoessigsäure postulirten Constitutionsformel:

befinden sich innerhalb des Moleküls dieser Säure 3 Gruppen (N₂)“ nicht mehr mit je einem, sondern mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden. Dass in der That noch doppelt gebundener Stickstoff vorliegt, geht aus den stark färbenden Eigenschaften dieser Säure und ihrer Derivate hervor. Dieselben besitzen tief goldgelbe³⁾ bis morgenrothe⁴⁾ Farbe; die aus Tri-Azoessigsäure mittelst salpetriger Säure erhaltene Tri-Azoxyessigsäure⁵⁾ ist sogar herrlich carminroth mit einem Stich ins Blaue gefärbt. Wir haben also in einem Körper obiger Constitution eine fette Azoverbindung im Sinne der aromatischen Azokörper vor uns. Das Stickstoffdoppelatom ist mit

¹⁾ Dies. Journ. [2¹ 38, 542.

²⁾ Das. S. 557.

³⁾ Das. S. 535.

⁴⁾ Das. S. 540.

⁵⁾ Das. S. 557.

verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet. Und wirklich vermag der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure ebenso wenig wie die doppelt gebundene Stickstoffgruppe des Azobenzols mehr in Gasform auszutreten, während Diazoessigsäure ihren Stickstoff unter dem Einfluss der verschiedensten Reagentien als solchen ausgiebt. Entweder tritt derselbe quantitativ als Hydrazin aus¹⁾

oder das Molekül der Säure wird unter Bildung eines Körpers CN_2H_2 , eines iso- oder polymeren des Cyanamids in der Weise verändert, dass Stickstoff mit Kohlenstoff verbunden bleibt.²⁾ (Einwirkung von Alkalien)

Mit der Formel:

steht der Zerfall der Tri-Azoessigsäure durch Kochen mit Säuren oder Wasser in Hydrazin, Ameisensäure und Kohlensäure im vollsten Einklang. Dieser Process vollzieht sich unter Wasseraufnahme nach der Gleichung;

Dem Zerfall in Ameisensäure und Kohlensäure geht die Bildung von Oxalsäure voraus.⁴⁾ Je nach der Concentration der angewandten Mineralsäuren, erhält man mehr oder weniger von dieser letzteren Substanz, jedoch immerhin nur wenig im Verhältniss zu den auftretenden Spaltungsprodukten. Substituiert man jedoch das Carboxylwasserstoffatom der Tri-Azoessigsäure durch ein Alkyl, so zerfällt der so gewonnene Tri-Azoessigäther vollständig, nach der Gleichung:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 27.

²⁾ Das. 38, 552 ff.

³⁾ Das. 39, 33.

⁴⁾ Das. S. 35.

in Oxalsäureäther und Hydrazin.¹⁾ Schematisch dargestellt würde sich der Vorgang der Hydrazinbildung, unter Zugrundelegung obiger Constitutionsformel für die TriAzoessigsäure, in folgender, übersichtlicher Weise vollziehen.

und für Tri-Azoessigäther:

Der Stickstoff der Tri-Azoessigsäure wird bei diesen Reactionen quantitativ in Form von Hydrazin ausgeschieden. Es tritt kein gasförmiger Stickstoff mehr aus.²⁾

In der für die Tri-Azoessigsäure aufgestellten Constitutionsformel ist ein neungliedriger Ring, gebildet aus 3 Methin-gruppen und 3 Stickstoffdoppelatomen, enthalten.

¹⁾ Dies. Journ. 39, 35.

²⁾ Das. S. 33.

Man kann sagen, dass es wenig der Natur eines Ringes entspricht, dass derselbe schon durch die Einwirkung von heissem Wasser vollständig zersetzt werden kann. Wir kennen aber bis jetzt wohl kein ähnliches geschlossenes Gebilde, welches unmittelbar mit diesem Kerne der Tri-Azoessigsäure verglichen werden könnte. Wenn wir die Gruppen $(N_2)''$ gewissermassen als einfache, nicht als doppelte Glieder dieses Ringes betrachten, wird das dem Auge bequemere Bild eines scheinbar sechsgliedrigen Ringes hergestellt.

Durch die Einwirkung von Alkalien wird der Kern der Tri-Azoessigsäure, nachdem die Carboxyle als Kohlensäure abgespalten worden sind, wahrscheinlich, wenn auch schwieriger als durch Säuren, ebenfalls zersprengt und zwar in 3 Theile.

Es resultirt eine Base von der Zusammensetzung CN_2H_2 , welche ein farbloses Silbersalz CN_2Ag_2 ¹⁾ liefert und mit Cyanamid isomer ist. Da diese Base aber ein Quecksilberchloriddoppelsalz von der Zusammensetzung $3CN_2H_2 + HgCl_2$ liefert²⁾, so kommt derselben vielleicht die dreifache Molekulargrösse $= C_3N_6H_6$ zu, welche direct noch nicht ermittelt werden konnte. In diesem Falle würde die Natur eines ringförmig gebundenen Kernes deutlich hervortreten.

Dass wir aber wirklich eine Art von Kern in der Tri-Azoessigsäure anzunehmen berechtigt sind, beweist der Umstand, dass wir die Carboxylgruppen dieser Tricarbonsäure partiell und vollständig durch Erhitzen der Säure für sich als Kohlensäure abspalten können, ohne dass der übrige Atomcomplex aufgelöst wird. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 355. ²⁾ Das. S. 356.

dasjenige der Polymethylencarbonsäuren. Schon bei 60° verliert Tri-Azoessigsäure neben ihrem Krystallwasser Kohlensäure.¹⁾ Bei 100° wird diese Abspaltung nach etwa 100 stündigem Erhitzen vollständig und der zurückbleibende Körper, eine prächtig krystallisirende Substanz, besitzt die Zusammensetzung²⁾ und die Molekulargrösse³⁾ der Tri-Azoessigsäure minus 3 Kohlensäure:

Es ist auch gelungen, eine Dicarbonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_6 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ durch gemässigte Einwirkung von Alkalien auf Tri-Azoessigsäure zu erhalten⁴⁾, eine Säure, welche auf ihren Schmelzpunkt bei 170° erhitzt unter weiterem Kohlensäureverlust ebenfalls in eine sauerstofffreie Verbindung $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_x$ übergeht, welche allerdings mit der durch unmittelbares Erhitzen von Tri-Azoessigsäure erhaltenen nicht identisch ist⁵⁾, aber wie jene ein Silbernitratdoppelsalz von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 2\text{AgNO}_3$ liefert.⁶⁾

Der Körper $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ — seine Molekulargrösse wurde nach Raoult's Methode ermittelt — welcher durch Erhitzen von Tri-Azoessigsäure unter Kohlensäureabspaltung entsteht, ist aber farblos und besitzt noch schwach saure Eigenschaften.⁷⁾ Er verbindet sich mit 2 Mol. Silbernitrat und mit 3 Mol. Quecksilberchlorid⁸⁾ zu farblosen, schwer löslichen Doppelsalzen, nicht aber kann in ihm unmittelbar Wasserstoff durch Silber ersetzt werden, wie in der ebenso einfach zusammengesetzten aus Tri-Azoessigsäure und Alkalien entstehenden Verbindung CN_2H_2 oder $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, in welcher letzterer aller Wasserstoff durch Silber vertreten werden kann.⁹⁾

Wenn Tri-Azoessigsäure Kohlensäure abspaltet, müsste eine Verbindung von der Constitution

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 549. ²⁾ Das. S. 550. ³⁾ Das. S. 551.

⁴⁾ Das. S. 553. ⁵⁾ Das. S. 554. ⁶⁾ Das. S. 555. ⁷⁾ Das. S. 551.

⁸⁾ Das. S. 552. ⁹⁾ Das. S. 555.

ein Triazotrimethylen zurückbleiben. Diese Verbindung enthielte noch $3(\text{N}_3)''$ -Gruppen, sollte demnach wohl ebenso gut ein gefärbter Körper sein, wie ihre Tricarbonsäure. Ausserdem, dass der Körper $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ aber vollkommen farblos ist, hat er auch noch Eigenschaften, welche die Vereinigung mit Metallsalzen zu Doppelsalzen zulassen. Sehr wahrscheinlich wandert daher das Wasserstoffatom des Carboxyls bei der Kohlensäureabspaltung nicht an das benachbarte Kohlenstoffatom, sondern geht zum Stickstoffdoppelatom weiter, indem es dessen doppelte Bindung auflöst und zur Vereinigung mit Schwermetallsalzen fähig macht. Man kann diese Substanz daher als Trimethintriazimid bezeichnen.

In dieser II. Form, als Trimethintriazimid scheint also der Kern der Tri-Azoessigsäure allein für sich beständig zu sein. Diese Eigenschaft, dass dem Derivat eines organischen Körpers eine anders constituirte Verbindung zu Grunde liegt, als die für die Natur der aus dem Derivat abgeschiedenen Muttersubstanz postulierte Constitution ergibt, ist schon oft beobachtet worden. Ebenso wie z. B. Pseudo-Isatin und Pseudo-Indoxyl, sobald man diese Substanzen aus ihren Derivaten zu isoliren versucht, in die stabilen Formen des Isatins und Indoxyls durch Wanderung von Wasserstoff übergehen, liefert Tri-Azoessigsäure unter Kohlensäureabspaltung nicht Tri-Azotrimethylen, sondern, und zwar hier durch Wanderung des Wasserstoffs von Kohlenstoff zum Stickstoff, dessen stabiles, farbloses Isomeres, das Trimethintriazimid.

3. Ueber das Diamid und seine Derivate.

Obwohl man die Existenz des Diamids, des Körpers $\text{NH}_2\text{—NH}_2$, schon lange als durchaus wahrscheinlich vermuthet hat, namentlich, seitdem man dessen vollkommenes Analogon

im flüssigen Phosphorwasserstoff $\text{PH}_2\text{—PH}_2$ aufgefunden hatte, ist es bis vor kurzem nicht gelungen, diese Substanz selbst darzustellen.

Körper, welche man als Derivate des Diamids betrachten muss, indem in letzterem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch organische Radicale vertreten wurden, kennt man schon seit 25 Jahren.

Der älteste dieser Diamid- oder Hydrazinabkömmlinge ist das von Hofmann¹⁾ 1863 dargestellte Hydrazobenzol, das symmetrische Diphenylhydrazin $\begin{array}{c} \text{NH—C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{NH—C}_6\text{H}_5 \end{array}$, welches als Diamid aufgefasst werden muss, in welchem je ein Atom Wasserstoff jeder Amidogruppe durch Phenyl substituirt ist. 1877 gelang es E. Fischer, dem doppelt gebundenen Stickstoffatom ($\text{N}=\text{N}$)", welches als zweiwerthiges Radical die grosse Klasse der Diazo- und Azokörper charakterisirt, soviel Wasserstoff zuzuführen, dass das Diamid entstand, aber diese Gruppe löste sich nicht vollständig aus der ursprünglichen, kohlenstoffreichen Verbindung aus, sondern blieb stets mit wenigstens einem Radical, einem Phenyl oder Aethyl, verbunden. Diese substituierenden Radicale konnte man nicht weiter abspalten, ohne das Diamid selbst auseinander zu sprengen.

Bei meinen Versuchen, Hydrazin darzustellen, ging ich ebenfalls von Verbindungen aus, welche die doppelt gebundene Stickstoffgruppe ($\text{N}=\text{N}$)" enthalten, und zwar von den Diazoverbindungen der Fettsäuren, welche diese Gruppe in Gestalt des Radicals $\left(\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array}\right)''$ mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten.

Weiter oben ist beschrieben worden, in welcher Weise der erste Repräsentant dieser neuen Klasse von Körpern, die Diazoessigsäure, sich unter dem Einflusse von concentrirten, wässrigen Alkalien zu Tri-Azoessigsäure polymerisirt, und wie letztere Verbindung beim Kochen mit Säuren oder Wasser nach der Gleichung:

¹⁾ Hofmann, JB. 1863, S. 424.

unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser ihre 3 Stickstoffdoppelatome als Hydrazin ausscheidet.

Die Auslösung der Diazogruppe (N=N)'' in Form des Diamids geschieht auch partiell bei der Reduction des Diazoessigäthers mit Zinkstaub und Eisessig. Hier bildet sich nach der Gleichung:

zunächst jedenfalls Hydrazinessigäther; denn bei fortschreitender Reduction erhält man ja nach der Gleichung:

schliesslich Glycín und Ammoniak.¹⁾ In kleinen Mengen werden aber auch bei diesem Process Diammoniumsalze, wie durch die Bildung von Benzalazin nachgewiesen werden konnte²⁾, ausgeschieden.

Kocht man Diazoessigäther mit verdünnten, wässrigen Alkalien, so entsteht einfach, unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser, Glycolsäure und Stickstoff. Setzt man aber Zink- oder Aluminiumfeile hinzu, so werden ausserdem beträchtliche Mengen Hydrazin gebildet.³⁾ Der Verbrauch an Metall ist aber ausserordentlich gering, und wahrscheinlicher ist es auch hier wesentlich das verdünnte Alkali, welches wie beim Erhitzen des Diazoessigäthers mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zunächst partielle Umwandlung in polymere Tri-Azoverbindungen veranlasst, welch' letztere dann beim Ansäuern der Lösung Hydrazinsalze ausscheiden.

Hydrazin kann aus Diazoessigäther auch noch durch eine sehr interessante Reaction auf einem Umwege erhalten werden, eine Reaction, welche Hr. Dr. E. Buchner in diesem Sommer auf meine Veranlassung näher studirt hat.⁴⁾

¹⁾ Dics. Journ. [2] 38, 440.

²⁾ Das. 39, S. 32.

³⁾ Das. S. 32.

⁴⁾ Ber. 21, 2637 ff.

Diazoessigäther verbindet sich unmittelbar mit den Aethern ungesättigter Säuren in äquimolekularem Verhältniss zu gut charakterisirten, farblosen Additionsprodukten, z. B.:

Die Constitution dieser Produkte ist noch nicht sicher gestellt. Vielleicht entstehen diese neuen Körper durch Aufhebung der doppelten Bindungen, einerseits zwischen Stickstoff-, andererseits zwischen Kohlenstoffatomen im Sinne obiger Schemata. Dieselben geben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Kohlensäureentwicklung ebenfalls ihren Stickstoff in Form von Hydrazin aus; und zwar zerfällt das Additionsprodukt von Fumarsäure und Diazoessigsäure hierbei nach der Gleichung:

in Hydrazin, Bernsteinsäure und Kohlensäure.

Das freie Diamid $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ist noch nicht analysirt worden.

Es bildet ein Gas oder eine niedrig siedende Flüssigkeit, welche ausserordentliche Verwandtschaft zum Wasser besitzt. Durch Einwirkung der Oxyde oder Oxydhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden auf Diammoniumsalze tritt es, da bei dieser Reaction Wasser gebildet wird, stets in Gestalt seines Hydrates aus. Dieses Hydrat besitzt die Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es kann demselben daher die Constitutionsformel:

zukommen. Der Umstand, dass die Diammoniumsalze dieses Molekül Wasser nicht mehr enthalten, scheint sehr zu Gunsten

der ersteren Formel zu sprechen.¹⁾ Der Körper siedet vollkommen unzersetzt bei 119° und bildet ein lichtbrechendes, an der Luft deutlich rauchendes Liquidum von schwachem, an Ammoniak oder Aminbasen kaum erinnerndem Geruch.²⁾ Hydrazinhydrat verflüchtigt sich im Vacuum über wasserfreiem Aetzkali schliesslich vollständig. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt er zu einer festen krystallinischen Masse, welche unterhalb -40° schmilzt.

Dass der nur in ihren Salzen und Derivaten³⁾ analysirten Verbindung NH_2 wirklich die Molekulargrösse $(\text{NH}_2)_2$ zukommt, dass dieselbe also Diamid ist, folgt aus der Bildung eines prächtig krystallisirenden Monochlorhydrates von der Zusammensetzung:

welches aus dem Bichlorhydrat durch längeres Erwärmen auf 170° entsteht.⁴⁾ Ferner ist die Molekulargrösse des Benzalazins⁵⁾ und Cinnamylidenazins⁶⁾, zweier Körper von der Zusammensetzung:

welche aus Benzaldehyd, resp. Zimmtaldehyd und Hydrazin unter Austritt von Wasser entstehen, nach Raoult's Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von Benzol und von Eisessig festgestellt worden. Diese Versuche bestätigen ebenfalls, dass Hydrazin die Molekulargrösse $(\text{NH}_2)_2$ zweimal besitzt.

Hydrazin ist das stärkste Reductionsmittel, welches wir kennen⁷⁾; es reducirt beim einfachen Erhitzen seines Sulfates zum Schmelzen die Schwefelsäure nicht allein zu Schwefel,

¹⁾ Vergl. E. J. Maumené (Bull. chim. 49, 850—853): Ueber das Hydrazoin oder Protoxyd des Ammoniaks, welches dieselbe Zusammensetzung wie Hydrazinhydrat besitzt, aber ein sauerstoffhaltiges Bichlorid und ein Platinsalz liefert.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 41.

³⁾ Auch das Hydrat ist neuerdings von Hrn. Schulz im hiessigen Laboratorium analysirt worden.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 39, 38.

⁵⁾ Das. S. 46.

⁶⁾ Das. S. 50.

⁷⁾ Das. S. 42 u. 43.

sondern sogar zu Schwefelwasserstoff.¹⁾ Hydrazinhydrat verpufft mit vielen Körpern kalt zusammengebracht; z. B. mit Aceton, Chinon, Quecksilberoxyd. Bei allen Reductionsprocessen auf nassem Wege geht es wieder in die Gruppe (N₂)" über, aus welcher es entstanden ist; es giebt seinen ganzen Stickstoffgehalt gasförmig ab, z. B.:

Man kann daher mit Hydrazin Reductionerscheinungen herbeiführen, ohne, mit Ausnahme von Wasser, irgend einen fremden Körper in die Reaction einzuführen, ein Umstand, der für die analytische Chemie von derselben Bedeutung werden dürfte, wie die Anwendung des Ammoniaks als Neutralisations- und Fällungsmittel.

Hydrazin verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt, und zwar mit ersteren ausserordentlich leicht schon in saurer Lösung in der Kälte und bei der allergrössten Verdünnung. Da in der Verbindung $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ die beiden Amide Aldehyd- oder Ketogruppen gegenüber vollkommen gleichwerthig sind, so treten stets zwei Moleküle eines einwerthigen Aldehyds oder Ketons mit einem Molekül Hydrazin zusammen, z. B.:

Die Diketone mit zwei Ketogruppen reagiren dem entsprechend nur mit einem Molekül Hydrazin:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 39.

²⁾ Das. S. 38.

³⁾ Das. S. 44.

⁴⁾ ⁵⁾ Diese Körper hat Hr. Thun jüngst im hiesigen Laboratorium untersucht.

Für alle diese Reactionen ist es gleichgültig, in welchem Verhältniss man die beiden Componenten aufeinander einwirken lässt.

Die β -Ketonsäureäther machen von dieser Regel, dass die beiden Amide des Hydrazins auf Aldehyd- oder Ketogruppen gleichwerthig wirken, eine Ausnahme. Aus Hydrazin und Acetessigäther müsste im Sinne folgender Gleichung:

eine Azinverbindung des Acetessigäthers selbst entstehen. Statt dessen vereinigt sich nur ein Molekül Acetessigäther mit einem Molekül Hydrazin, und zwar in derselben Weise, wie sich Phenylhydrazin mit Acetessigäther condensirt. Ausser einem Molekül Wasser, tritt noch ein Molekül Alkohol aus; es entsteht ein Methylpyrazolon.¹⁾

Ganz analog reagiren Benzoylessigäther und Hydrazinhydrat schon in der Kälte.²⁾

Diamid und Aldehyde oder Ketone konnten sich aber auch in der Weise mit einander vereinigen, dass aus einem Molekül Hydrazin je ein Wasserstoffatom von beiden Amidogruppen mit dem Sauerstoff einer Aldehyd- oder Ketogruppe austräte, z. B.:

Die Entstehung eines derartigen Körpers ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Die Verbindungen des Hydrazins mit Aldehyden und Ketokörpern beanspruchen mannigfaches Interesse. Es sind

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 51.

²⁾ S. Anmerkung ⁴⁾ ⁵⁾ auf vor. Seite.

Derivate des Hydrazins, in welchem aller Wasserstoff substituiert ist. Ich habe bereits früher zwei Säuren beschrieben, welche sich in ganz analoger Weise vom Hydrazin ableiten lassen, wie die oben beschriebenen aus Hydrazin synthetisch erhaltenen Produkte, die symmetrische und die unsymmetrische Azinbernsteinsäure.¹⁾

Wenn sich Diazoessigsäure oder Diazobernsteinsäure mit irgend einem Körper unter Stickstoffentwicklung verbindet, so verläuft gleichzeitig, wenn auch oft nur in verschwindend geringem Masse, eine secundäre Reaction, welche darauf beruht, dass mehrere Moleküle der Diazoverbindung sich unter Eliminierung nur eines Theiles ihres Stickstoffes zu eigenthümlichen, complicirt zusammengesetzten Körpern verbinden.

In demselben Sinne zersetzen sich die Diazoverbindungen ausschliesslich, wenn sie bis in die Nähe ihres Siedepunktes anhaltend erwärmt werden. Der unreine Diazobernsteinsäureäther erleidet diese Umwandlung sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die einfachste Zusammensetzung des aus Diazobernsteinsäuremethyläther $\begin{array}{c} \text{CN}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$ erhaltenen farblosen²⁾ Körpers ist $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_4$.³⁾ Dieselbe ist also gleich der des Diazobernsteinsäuremethyläthers minus 1 Atom Stickstoff. Da aber der Stickstoff als Gas austritt, sind an der Bildung des Körpers wenigstens zwei Moleküle Diazoverbindung betheiligt, und zwar müssen die beiden Moleküle sich mit einander vereinigen, da ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_4$ nicht denkbar ist. Es folgt daraus, dass die gefundene Formel wenigstens verdoppelt werden muss. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

Durch Einwirkung von Barytwasser entsteht aus dieser Verbindung unter Abspaltung von Methylalkohol das Baryt-

¹⁾ Curtius: Ber. 18, 1302; Curtius u. Koch: Das. S. 1299; Dies. Journ. [2] 39, 53; „Diazoverbindungen der Fettreihe“ München 1886, S. 92.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 54.

³⁾ Das. S. 54.

134 Curtius: Ueber die Constitution der fetten Diazo- u.

salz $C_8H_4N_2O_8B_{12}^{1)}$, die ursprüngliche Verbindung repräsentirt also den Methyläther einer vierbasischen Säure.²⁾

Da der Diazobernsteinsäure aber zweifellos die unsym-

metrische Constitution $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{N} \diagdown \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ zukommt, so kann die

Bildung eines Körpers aus zwei Molekülen Diazobernsteinsäuremethyläther von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2O_8$, welcher noch vier methylierte Carboxylgruppen enthält, im Sinne der Gleichung:

2 Mol. Diazobernsteinsäureäther unsymm. Äzinbernsteinsäureäther

gedacht werden. Denn die Wasserstoffbestimmungen beweisen³⁾, ganz abgesehen davon, dass der Körper unmöglich während seiner Entstehung Wasserstoff aufgenommen oder verloren haben kann, dass in der Verbindung noch vier Wasserstoffatome ausser den zwölf, vier Methylgruppen angehörigen, vorhanden sind. Die Annahme, dass die beiden Stickstoffatome der Verbindung mit Wasserstoff in irgend einer Weise zu Imid- oder Amidgruppen zusammengetreten sind, bleibt daher ausgeschlossen.

Ein Körper von der angegebenen Constitution kann als Hydrazin $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ aufgefasst werden, in welchem je zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen, in Folge seiner

Entstehung aus der Diazobernsteinsäure $\begin{array}{c} \text{CN}_2\text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ unsymmetrisch zu denkenden Bernsteinsäurerest $\left(\begin{array}{c} \text{CCO}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)''$ vertreten sind.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 55.

²⁾ Das. S. 54 u. 55.

³⁾ Das. S. 54.

Um an diese Beziehung zu erinnern, habe ich der zu Grunde liegenden Säure den Namen „Azinbernsteinsäure“ gegeben.

Diazoessigsäther liefert, wie direct nachgewiesen werden konnte¹⁾, durch Erhitzen nach der Gleichung:

unter Stickstoffentwicklung Derivate von derselben empirischen Zusammensetzung, wie diejenigen der as. Azinbernsteinsäure

Die aus Diazoessigsäure und die aus Diazobernsteinsäure gewonnenen Azinbernsteinsäuren sind aber nicht identisch, sondern isomer.²⁾ Eine einfache Deutung ihrer constitutionellen Verschiedenheit kann durch die Annahme gegeben werden, dass in der aus Diazobernsteinsäure dargestellten Verbindung die Stickstoffatome an Kohlenstoffatome derselben ursprünglichen Methylengruppen, in der aus Diazoessigsäure erhaltenen Säure dagegen an Kohlenstoffatome verschiedener Methylengruppen gebunden sind, eine Hypothese, welche bei der unsymmetrischen, resp. symmetrischen Vertheilung der Wasserstoffatome in einem durch Vereinigung von zwei Molekülen Diazobernsteinsäure, resp. von vier Molekülen Diazoessigsäure unter partiellem Stickstoffaustritt zu Stande kommenden Atomcomplex durchaus wahrscheinlich ist. Die aus Diazoessigsäure hervorgehende Azinverbindung soll daher als *symmetrische Azinbernsteinsäure*, der ihr isomere Körper als *unsymmetrische Azinbernsteinsäure* bezeichnet werden.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Auffassung interpretiren:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 56.

²⁾ Das. S. 58.

4 Mol. Diazoessigsäure = symm. Azinbernsteinsäure + 3 N₂.

Den Namen „Azinverbindungen“, mit welchem ich zuerst die zuletzt beschriebenen Derivate des Hydrazins, die Azinbernsteinsäuren, bezeichnet habe¹⁾, habe ich auch nach der Entdeckung des Hydrazins selbst für diejenigen Abkömmlinge dieses Körpers beibehalten, in welchen ebenfalls die vier Wasserstoffatome des Diamids substituirt sind, obwohl man heute die Bezeichnung „Azin“ in den Namen einer ganzen Reihe sehr verschiedener Körper vorfindet. Der Name „Azi“ oder „Azin“ bezeichnet in den beschriebenen Verbindungen zwei unter sich einfach gebundene, tertiäre Stickstoffatome, welche die vierwerthige Gruppe (N₂)^{'''} bilden, wie der Ausdruck „Azo“ derselben Gruppe beigelegt worden ist, in welcher die beiden Stickstoffatome unter einander doppelt gebunden sind = (N₂)^{''}. Nur diejenigen Derivate des Diamids, in welchen ein Theil des Wasserstoffs substituirt ist, werden dementsprechend als Hydrazine bezeichnet. Die Durchführung dieser Bezeichnungsweise bringt, namentlich für die zahllosen vom Diamid ableitbaren, vollständig substituirten Derivate, manche Vereinfachung mit sich.

Der Ausdruck Benzalazin²⁾ kann z. B. nur den Körper $\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, das Condensationsprodukt von Bittermandelöl und $\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ Hydrazin bezeichnen, ebenso wie das Wort „Methylphenylketazin“ dem Produkt der Einwirkung von Acetophenon auf Hydrazin

¹⁾ Ber. 18, 1202 u. 1299.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 44.

zukommt, während der Name Benzalhydrazin

nur einer Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$

beigelegt werden kann. Sind zwei Wasserstoffatome des Diamids durch einwerthige Radicale, z. B. „Benzyl“, substituirt, so müssen diese Körper natürlich als symmetrische und asymmetrische Hydrazinderivate unterschieden werden. Aus dem Benzalazin resultirt z. B. durch Reduction das symm. Benzylhydrazin¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—NH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—NH}$, ein Vorsetzen der Silbe Di- oder Bi- ist hier, wie man sieht, überflüssig u. s. f.

Das bisher am besten studirte derartige Azinderivat, das Benzalazin, besitzt die Constitution:

Für die erstere der beiden Formeln, welche in der früheren Abhandlung über das Hydrazin ihrem Princip nach für alle Azinverbindungen durchgeführt worden ist, spricht die Aufnahme von 4, resp. 6 Atomen Wasserstoff bei der Reduction

des Benzalazins zu symm. Benzylhydrazin²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}$, resp.

2 Molekülen Benzylamin³⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$. Besäße das Benzalazin dagegen die durch die Formel II gegebene Constitution, so könnte aus demselben unter Aufnahme von nur 2 At. H auch ein Körper von der Zusammensetzung:

entstehen. Möglicherweise könnte das Benzalazin aber trotzdem die durch die letztere Formel ausgedrückte Constitution besitzen.

In diesem Falle würde der Körper ein vollkommenes, fettes Analogon des Phenazins:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 48.

²⁾ Das. S. 48.

³⁾ Das. S. 47.

repräsentiren, nur dass die Stickstoffatome im Benzalazin nicht mit Benzolkernen, sondern mit Methingruppen verbunden sind. Eine ganz ähnliche Verbindung von Stickstoff mit Methinen besteht in den von Buchner dargestellten Additionsprodukten von Diazoessigäther an ungesättigte Säuren, z. B. in dem Additionsprodukt von Fumarsäure und Diazoessigsäure:

Und in der That zeigen beide Körper ganz analoges Verhalten. Durch Kochen mit Säuren scheiden dieselben ihren Stickstoff als Hydrazin aus¹⁾, durch Erhitzen verlieren dieselben ihren Stickstoff in Gasform unter Vereinigung des übrigen Atomcomplexes. Benzalazin zerfällt beim Destilliren glatt in Stickstoff und Stilben²⁾, Fumarazinessigsäure ebenso behandelt in Stickstoff und Trimethylen-tricarbonsäure³⁾:

Die durch Erhitzen von Diazoessigäther und Diazobernsteinsäureäther entstehenden beiden Azinbernsteinsäuren verhalten sich beim Destilliren ganz analog dem Benzalazin und der Fumarazinessigsäure. Die symm. Azinbernsteinsäure, resp. deren Tetramethyläther zerfällt dabei nach der Gleichung:

in Fumarsäuredimethyläther und Stickstoff.⁴⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 44; Ber. 21, 2638.

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 45. ³⁾ Ber. 21, 2640.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 39, 58.

Der Tetramethyläther der asymm. Säure bildet durch Erhitzen ebenfalls unter Stickstoffentwicklung den Aether einer Säure, welcher noch nicht mit einer bekannten Substanz identificirt werden konnte, vielleicht aber Maleinsäuredimethyläther ist.¹⁾

Andererseits bilden die beiden Azinbernsteinsäuren aber durch Kochen mit Säuren kein Hydrazin²⁾, wahrscheinlich deshalb, weil die mit dem Stickstoff verbundenen Methin- gruppen der Bernsteinsäurereste nicht so leicht einer Oxyda- tion zu einer Dioxyfumarsäure fähig sind, als der Essigsäurerest (CHCOOH)", oder die Benzalgruppe (CHC_6H_5)". Auch die Azincondensationsprodukte von Ketonen und Hydrazin zersetzen sich unter Stickstoffentwicklung durch Erhitzen. Das Diphenyl- diketazin (aus Benzil und Hydrazin) entwickelt schon beim Schmelzen Stickstoff. Dagegen destillirt das Methylphenyl- ketazin (aus Acetophenon und Hydrazin) unzersetzt. Durch Kochen mit Säuren zerfallen diese Körper ebenfalls leicht wieder unter Wasseraufnahme in ihre Componenten.³⁾

Wenn zwei doppelt oder einfach unter sich gebundene tertiäre Stickstoffatome unter dem Einfluss von Wasser derart mit Wasserstoff beladen werden sollen, dass Hydrazin entsteht, so müssen dieselben offenbar mit zwei Kohlenstoffresten ver- bunden sein, welche leicht zwei Atome Sauerstoff aufnehmen können. Der Benzolkern selbst scheint zu einer derartigen Oxydation ganz unfähig zu sein. Durch Kochen mittelst Säuren, mit oder ohne Zusatz von reducirenden Mitteln, ge- lingt es, so viel sich bis jetzt ergeben hat, niemals den Stick- stoff aromatischer Azo-, Hydrazo- oder Azinverbindungen in Gestalt von freiem Hydrazin auszuscheiden. In der Tri- Azoessigsäure befindet sich das doppelt gebundene Stickstoff- doppelatom zwischen solchen leicht zu Oxalsäure, resp. Ameisen- säure und Kohlensäure oxydirbaren Gruppen (CHCOOH)", in der Fumarazinessigsäure das einfach gebundene Stickstoff- doppelatom ebenfalls. Im Benzalazin können die beiden Benzale ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$)" natürlich ausserordentlich leicht in Benzaldehyd übergehen und dadurch den tertiären Stickstoffatomen den zur Hydrazinbildung nöthigen Wasserstoff zuführen.

Erlangen, chem. Laborat. d. Universität, im August 1888.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 39, 55. ²⁾ Das. S. 54 u. 58.

³⁾ Von Hrn. Thun im hiesigen Laborat. in letzter Zeit untersucht.