

Werk

Titel: Ueber einige stickstoffreiche Verbindungen

Autor: Foerster, F.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1893

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0008 | LOG_0173

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

herausgegeben von

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

VIII. Jahrg.

Braunschweig, 4. März 1893.

No. 9.

Inhalt.

Chemie. F. Foerster: Ueber einige stickstoffreiche Verbindungen. S. 105.
Kosmologie. C. Friedel: Ueber das Vorkommen von Diamanten im Meteoreisen von Cañon Diablo. S. 109.
Physik. Philipp Lenard: Ueber Kathodenstrahlen in Gasen von atmosphärischem Druck und im äussersten Vacuum. S. 110.
Anatomie. F. Purcell: Ueber den Bau und die Entwicklung der Phalangiden-Augen. S. 112.
Kleinere Mittheilungen. George H. Hale: Einige Resultate und Schlüsse aus einer photographischen Untersuchung der Sonne. S. 113. — H. Abels: Messungen der Dichtigkeit des Schnees im Winter 1890/91 in Katharinenburg. S. 113. — P. Chappuis: Ueber Thermometer zur Messung niedriger Temperaturen. S. 114. — K. Auwers und H. Kaufmann: Ueber stereoisomere Derivate der symmetrischen Dimethylglutarsäuren. S. 114. — E. v. Mojsisovics: Die Hallstätter Entwicklung der Trias. S. 125. — N. Cholodkowsky: Beiträge zur Theorie des Mesoderms und der Metamerie. S. 115. — Louis Graffenberger:

Versuche über die Veränderungen, welche der Abschluss des Lichtes in der chemischen Zusammensetzung des thierischen Organismus und dessen N-Umsatz hervorruft. S. 116. — E. Crato: Beitrag zur Kenntniss der Protoplasmastructur. S. 116. — Th. Schloesing firs: Ueber den Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre. S. 117. — B. Frank: Die Ernährung der Kiefer durch ihre Mycorhiza-Pilze. S. 118.
Literarisches. Eberhard Fraas: Scenerie der Alpen. S. 118. — Moritz Willkomm: Das Herbar. Anleitung zum Einsammeln, Zubereiten und Trocknen der Herbarpflanzen und zur Einrichtung und Erhaltung wissenschaftlicher Pflanzensammlungen. S. 119.
Vermischtes. Einfluss der Magnetisirung auf chemische Reactionen. — Antimon antiker Kunstproducte. — Diastase-Wirkung befördernde Substanzen. — Personalien. S. 119.
Bei der Redaction eingegangene Schriften. S. 120.
Astronomische Mittheilungen. S. 120.
Berichtigung. S. 120.

Ueber einige stickstoffreiche Verbindungen.

Von Dr. F. Foerster in Charlottenburg.

Die Definition, dass die organische Chemie die Chemie der Kohlenstoffverbindungen ist, kann auf Grund der Thatsache, dass es allmählig gelungen ist, immer mehr Stickstoffatome bzw. Ammoniakreste als Ersatz für Kohlenwasserstoffreste in Kohlenstoffverbindungen anzuhäufen, heute mit Recht dahin erweitert werden, dass man unter organischer Chemie die Chemie der Kohlenstoff- und der Stickstoffverbindungen begreift. Ueber mehrere der in neuerer Zeit dargestellten stickstoffreichen Verbindungen soll im Folgenden Bericht erstattet werden, da ein Hinweis sowohl auf die Existenz wie auf die Eigenschaften solcher Verbindungen nicht ohne allgemeines Interesse sein dürfte.

Eine schon lange bekannte, sehr stickstoffreiche Verbindung ist das Guanidin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C} = \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, welches sich vom Harnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, durch Ersatz des Sauerstoffatoms durch die Imidogruppe NH ableitet und nicht weniger als 71 Proc. N enthält. Diese Verbindung hat Herrn J. Thiele¹⁾ als Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe höchst interessanter Verbindungen gedient. Wird Guanidin

mit starker Salpetersäure behandelt, so geht es, wie gleichzeitig auch Herr Pellizzari gefunden hat, in ein Nitroguanidin über, und dieses lässt sich in bekannter Weise zu einem Amidoguanidin reduciren, welchem, soweit man Harnstoffderivaten mit Rücksicht auf die bei diesen allgemein beobachteten Erscheinungen der Tautomerie überhaupt eine ein- für allemal feste und unabänderliche Constitution zuschreiben darf, die Formel

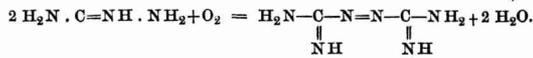


zukommt. Diese starke Base, welche im freien Zustande höchst zersetzlich ist, bildet gut krystallisirende Salze. Wird eines derselben dem Einfluss verseifender Mittel, wie kochender Säuren oder Alkalien, ausgesetzt, so findet eine Spaltung statt und es entstehen Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin, die vor einigen Jahren von Herrn Curtius dargestellte interessante Diamidoverbindung $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. Das genannte Verfahren eignet sich trefflich zur technischen Darstellung des Hydrazins und wird nach dieser Richtung bereits von der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgebeutet.

Sehr interessant sind die Oxydationsproducte des Amidoguanidins. Lässt man unter Kühlung zur salpetersauren Lösung der Base starke Kaliumper-

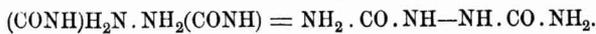
¹⁾ Lieb. Ann. 270, 1 und 271, 127.

manganatlösung hinzufliessen, so wird dieselbe als bald entfärbt, und es scheidet sich ein gelbes Oxydationsproduct aus. Dasselbe entsteht, indem zunächst Guanidin zurückgebildet wird; dies wird aber als bald im Sinne folgender Gleichung oxydirt:

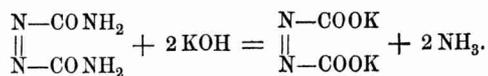


Die hierbei auftretende Verbindung enthält also die Gruppe $-\text{N}=\text{N}-$, gehört somit zur Klasse der Azoverbindungen und ist als das Azodicarbonamidin anzusprechen. Die Substanz hat die Eigenschaften zumal basischer Azokörper, indem sie nicht nur gefärbt, sondern auch gleichzeitig ein Farbstoff ist, und ferner, indem sie durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in eine Hydrazoverbindung, $\text{H}_2\text{NC}(\text{NH})\text{NH} \cdot \text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$, übergeht. Wird das salpetersaure Salz der letzteren mit Wasser gekocht, so wird Ammoniak abgespalten und man erhält einen orangeröthen, krystallinischen Körper, das Azodicarbonamid, $\text{H}_2\text{NCON}=\text{NCONH}_2$, welches wiederum durch Schwefelwasserstoff in die zugehörige Hydrazoverbindung, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, übergeht.

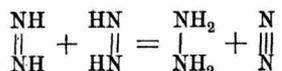
Ein Blick auf letztere Formel zeigt, dass in diesem Körper der Harnstoff des Hydrazins vorliegt, und es lag nahe, zu versuchen, ihn auch nach der bekannten klassischen Methode der Harnstoffdarstellung nach Wöhler zu gewinnen. Dieser fand ja, dass cyansaures Ammoniak sich zum gewöhnlichen Harnstoff umlagert. Ganz analog verhält sich cyansaures Hydrazin und geht in das genannte Hydrazodicarbonamid über nach der Gleichung:



Das Azodicarbonamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, erscheint als das Amid der Azodicarbonsäure, $\text{HOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOH}$, einer Säure also, in welcher zwei Carboxyle durch die Azogruppe mit einander verknüpft sind. Es gelingt auch, ganz so, wie man sonst Amide in die zugehörigen Säuren verwandelt, durch Verseifen mit Kali das Azodicarbonamid in das Kalisalz der Azodicarbonsäure überzuführen:

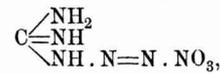


Man erhält so ein gelbes, schon durch Wasser zersetzliches Salz, welches bei Temperaturen über 100° verpufft, indem Stickstoff und Kohlenoxyd entweichen und reines kohlen-saures Kali zurückbleibt. Die dem Kalisalz entsprechende freie Säure sollte, wie zu vermuthen war, sehr unbeständig sein und leicht Kohlensäure abspalten; alsdann musste nach der Gleichung $\text{COOH} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{COOH} = 2 \text{CO}_2 + \text{NH}=\text{NH}$ das lange schon vergeblich von den Chemikern gesuchte Diimid N_2H_2 entstehen. Wie aber auch die Versuchsbedingungen gewählt wurden, es entstanden stets statt des Diimids gleiche moleculare Mengen von Stickstoff und Hydrazin, indem das offenbar zunächst gebildete Diimid im Sinne der Gleichung:



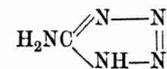
zerfiel. Es dürfte damit als sehr wahrscheinlich gelten, dass das freie Diimid, die Muttersubstanz der Azokörper, überhaupt nicht existenzfähig ist.

Als Amidoverbindung lässt sich das Amidoguanidin diazotiren, das heisst, die NH_2 -Gruppe geht, beispielsweise in salpetersaurer Lösung, unter dem Einflusse der salpetrigen Säure in die Gruppe $-\text{N}=\text{NNO}_3$ über; es entsteht also aus dem salpetersauren Salz des Amidoguanidins das Diazoguanidinnitrat,



eine schön krystallisirte, durchaus stabile Verbindung. Wird dieselbe mit irgend einem Basisoxyde, z. B. mit Silber- oder Kupferoxyd in ammoniakalischer Lösung oder auch mit Natronlauge versetzt, so tritt alsbald schon in der Kälte eine vollkommene Spaltung ein, und zwar im Sinne folgender Gleichung: $\text{CH}_4\text{N}_5 \cdot \text{NO}_3 = \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{N}_3\text{H} + \text{HNO}_3$. Es entsteht also neben Salpetersäure einerseits Cyanamid, $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$, und andererseits Stickstoffwasserstoffsäure. Für letztere merkwürdige Substanz wurden, wie schon vor einiger Zeit mitgetheilt ist, neuerdings verschiedene Darstellungsmethoden vorgeschlagen, und wir haben in der eben erwähnten eine neue, und zwar ebenso einfache als ergiebige und darum auch technisch interessante Gewinnungsmethode von Stickstoffwasserstoff.

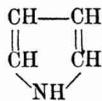
Behandelt man das Diazoguanidinnitrat in der Hitze mit Säuren, so entsteht ebenfalls Stickstoffwasserstoff, daneben aber bildet sich als Hauptproduct eine Substanz von der Zusammensetzung CN_3H_3 , welche gleichzeitig saure und basische Eigenschaften besitzt, indem sie sowohl das in grossen Krystallen erhältliche Natronsalz, $\text{CH}_2\text{N}_3\text{Na} + 3 \text{H}_2\text{O}$, und das entsprechende Baryumsalz als auch ein schön krystallisirtes Chlorhydrat, $\text{CH}_3\text{N}_3\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$, zu bilden vermag. Die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindung ist durch die Formel:



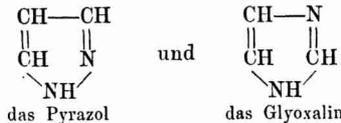
auszudrücken. Wir haben also hier das Amidoderivat eines fünfgliederigen Ringes vor uns, in welchem nicht weniger als vier Stickstoffatome unter einander verbunden sind, und in welchem das Wasserstoffatom der NH -Gruppe saure Eigenschaften besitzt; wir bezeichnen diesen Körper als Amidotetrazotsäure. Trotz ihres ausserordentlich hohen Stickstoffgehaltes ist die Säure ebenso wie ihre Salze recht beständig und schmilzt ohne Zersetzung bei 203° . Führt man aber wieder die vorliegende Amidoverbindung, ähnlich wie oben angegeben, in die entsprechende Diazoverbindung über, so entsteht, indem ohnehin die Diazoverbindungen schon sehr explosiv sind, ein Körper, welcher wegen der Anhäufung von Stickstoffatomen in seinem Molecül eine ganz beispiellose Explosivität besitzt. Bei 0° schon explodirt die einigermaassen concentrirte wässrige Lösung der Substanz mit grosser Heftigkeit; es werden dabei Tropfen herumgeschleudert, welche noch den unzersetzten Körper enthalten und nach einiger Zeit, ohne etwa feste oder ölige Sub-

stanz vorher abzuscheiden, ihrerseits mit der Heftigkeit von Jodstickstoff explodiren. Wir haben also hier den merkwürdigen, bisher noch niemals beobachteten Fall, dass in wässriger Lösung Explosion eintritt.

Anknüpfend an die eben erwähnten Derivate eines stickstoffreichen fünfgliedrigen Ringes, des Tetrazolringes, erscheint es nicht unzweckmässig, bei dieser Gelegenheit auf die durch Einführung von Stickstoff in fünfgliedrige Ringe entstehenden Körperklassen im Zusammenhange hinzuweisen, da die Kenntniss dieser Verbindungen in den letzten Jahren, zumal aber in jüngster Zeit, wesentliche Erweiterungen erfahren hat. Der einfachste stickstoffhaltige, fünfgliedrige Ring liegt im Pyrrol, C₄H₅N, vor:



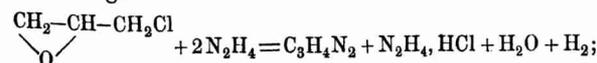
Wie wir vom Benzol aus durch Ersatz von einer und mehreren CH-Gruppen durch N zum Pyridin und stickstoffreicheren Kernen gelangen, so können wir auch entsprechende Derivate vom Pyrrol ableiten. Führen wir zunächst für ein CH ein Stickstoffatom ein, so erhalten wir, je nach dem Orte, an welchem die Substitution Platz greift, zwei isomere Körper:



Das Glyoxalin entsteht durch Einwirkung starken Ammoniaks auf den bekannten Dialdehyd, das Glyoxal HOC.COH, und für seine Constitution ist, soweit bislang noch Zweifel existirten, durch die Versuche von Wohl und Marckwald ¹⁾ die angegebene Formel sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Schwieriger gelingt die Darstellung des Pyrazols. Um zwei mit einander verbundene Stickstoffatome mit anderen Atomen zu verknüpfen, bedient man sich des Hydrazins oder seiner Derivate. Lässt man dieses auf das vom Glycerin sich ableitende Epichlorhydrin, CH₂-CH-CH₂Cl, einwirken, so wird, wenn die Reac-

tion bei Gegenwart von Zinkchlorid erfolgt, Wasser abgespalten und die dreigliedrige Kohlenstoffkette des Epichlorhydrins vereinigt sich mit der Stickstoffkette des Hydrazins zu Pyrazol, etwa nach der Gleichung:

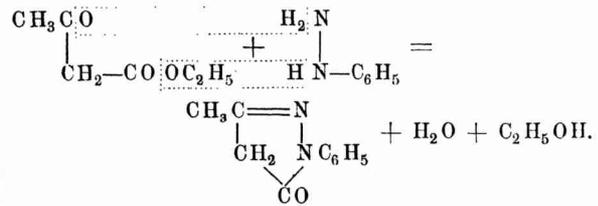


der dabei frei werdende Wasserstoff führt einen Theil des Hydrazins in Ammoniak über. Auf diese Weise konnte Balbiano ²⁾ das freie Pyrazol darstellen, welches, im Gegensatz zu dem stark basischen Glyoxalin, nur eine schwache Base ist, und von dem schon vorher zahlreiche Derivate bekannt waren.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 1360.

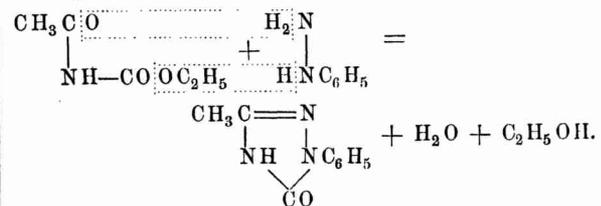
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 1103.

Dieselben werden ausser nach anderen Methoden auch erhalten, indem man das sehr leicht zugängliche Phenylhydrazin, welches überhaupt, wie wir im Verlauf der folgenden Darlegungen sehen werden, für Synthesen von Stickstoffverbindungen von grosser und allgemeiner Bedeutung geworden ist, mit geeigneten Kohlenstoffketten condensirt. Eine solche Verbindung, deren vielseitige Reactionsfähigkeit hinreichend bekannt sein dürfte, ist der Acetessigester; derselbe reagirt mit Phenylhydrazin nach der Gleichung:

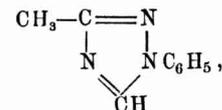


Das so entstehende, sauerstoffhaltige Pyrazol-derivat, das Methylphenylpyrazolon, welches übrigens unschwer in die entsprechende eigentliche Pyrazol-Verbindung übergeführt werden kann, besitzt dadurch besonderes Interesse, dass durch Einführung einer weiteren Methylgruppe daraus das als Heilmittel rühmlich bekannte Antipyrin dargestellt werden kann. Aehnlich wie der Acetessigäther reagirt eine ganze Reihe von Verbindungen, welche in derselben Weise bei der Einwirkung von Phenylhydrazin eine Abspaltung der Elemente des Wassers gestatten. Auf diese Weise sind zahlreiche Pyrazol-Verbindungen dargestellt worden.

Eine der obigen ähnliche Reaction tritt ein, wenn die CH₂-Gruppe in der Formel des Acetessigesters durch die Imidogruppe NH ersetzt wird. Die so zu formulirende Verbindung ist das Acetylderivat des aus Cyansäure und Alkohol entstehenden Urethans, NH₂COOC₂H₅. Das Acetylurethan reagirt dann mit Phenylhydrazin ganz analog der vorigen Gleichung in folgender Weise:



Wird die so erhaltene ringförmige Verbindung mit Phosphorpentasulfid behandelt, so geht sie über in eine solche von der Formel:

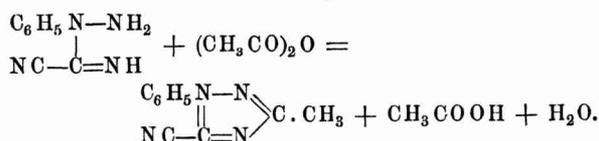


also in ein Derivat eines Ringes, welcher vom Pyrrol sich durch Ersatz zweier CH-Gruppen durch Stickstoffatome ableitet und den Namen Triazol führt. In dieser Verbindung wird, wie Herr Andreocci ¹⁾ gezeigt hat, durch Oxydation mit Kaliumperman-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 225.

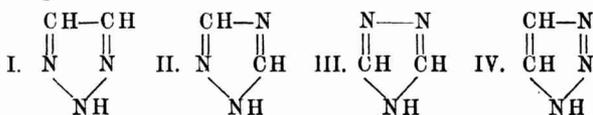
ganat in saurer Lösung höchst merkwürdiger Weise die Phenylgruppe einfach abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. Oxydirt man das erhaltene Methyltriazol in alkalischer Lösung weiter, so geht die CH_3 -Gruppe in die Carboxylgruppe über, und beim Erhitzen zerfällt dann die so erhaltene Säure in Kohlensäure und das freie Triazol $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$; dasselbe ist ein fester, unzersetztes destillirbarer Körper, welcher einerseits schwach basische, andererseits aber auch schwach saure Eigenschaften besitzt, indem er mit Quecksilber, Kupfer und Silber Verbindungen bildet.

Gleichzeitig mit Herrn Andreocci ist Herr Bladin¹⁾ zum Triazol gelangt, wenn auch auf wesentlich anderem Wege. Bei der Synthese von Triazolderivaten ging er von einem stickstoffreichen Derivate des Phenylhydrazins aus, dem von Herrn Emil Fischer zuerst durch Einwirkung von gasförmigem Cyan auf Phenylhydrazin erhaltenen Dicyanphenylhydrazin. Dasselbe reagirt mit Essigsäureanhydrid nach der Gleichung:



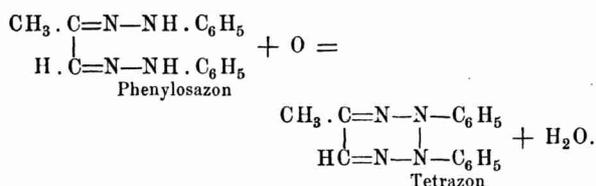
In dem entstandenen Phenylmethylcyantriazol wird zunächst in bekannter Weise durch Alkali die Cyangruppe zur Carboxylgruppe verseift; alsdann gelangt man durch Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe zu einer Phenyltriazoldicarbonensäure, welche sehr leicht Kohlensäure abspaltet und in eine Monocarbonsäure übergeht. Aus dieser die Phenylgruppe zu entfernen, gelingt nicht direct, wohl aber kann dies nach dem Vorgange von Herrn v. Pechmann geschehen, nachdem man in die Phenylgruppe eine Amidogruppe eingeführt hat; alsdann erhält man durch Oxydation wieder eine Triazolcarbonensäure, welche nur über ihren Schmelzpunkt erhitzt zu werden braucht, um glatt in Triazol überzugehen. Zahlreiche Derivate dieses Körpers sind bei den Arbeiten der genannten Forscher dargestellt worden.

Erinnern wir uns der Formel des Pyrrols, so zeigt sich, dass durch Ersatz von zwei CH-Gruppen durch Stickstoffatome theoretisch vier isomere Körper möglich sind:

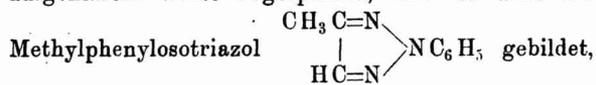


Von diesen gehört Formel II dem eben beschriebenen Triazol an; von den den anderen drei Formeln entsprechenden Verbindungen ist nur das Osotriazol, dessen Constitution durch die Formel I ausgedrückt wird, durch die Untersuchungen des Herrn v. Pechmann und seiner Schüler²⁾ bekannt ge-

worden. Wieder ist es das Phenylhydrazin, welches in Verbindung mit Körpern, welche die geeigneten Kohlenstoffketten enthalten, in verschiedener Weise zur Synthese der Osotriazole benutzt wird. So kann man im einfachsten Dialdehyd, dem Glyoxal, $\text{HOC}-\text{COH}$ ein oder beide Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt denken und gelangt z. B. zur Verbindung CH_3COCOCH , dem Aldehyd der Brenztraubensäure, welcher wie alle ähnlichen Körper sich mit Phenylhydrazin zu einem Osazon verbindet; das letztere wird durch Oxydation im Sinne folgender Gleichung verändert:

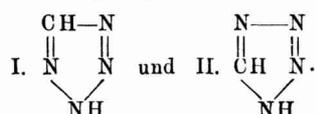


Durch Salzsäure wird aus dem entstandenen Tetrazon eine Gruppe $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ in noch nicht ganz aufgeklärter Weise abgespalten, und es wird ein



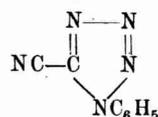
aus welchem ähnlich, wie es oben schon für andere Verbindungen dargelegt ist, schliesslich das freie Osotriazol dargestellt werden kann. Dasselbe ist fest, lässt sich unzersetzt destilliren; wird jedoch der Dampf der Verbindung überhitzt, so findet Explosion statt. Der Körper ist gleich dem Triazol eine schwache Säure und giebt als solche eine in der Hitze verpuffende Silberverbindung; andererseits ist das Osotriazol aber auch eine schwache Base, indem ein Chlorhydrat dargestellt werden kann, welches jedoch durch Wasser schon zersetzt wird.

Durch Ersatz dreier CH-Gruppen des Pyrrols durch N kann man theoretisch zu folgenden beiden isomeren Verbindungen gelangen:



Derivate des mit II bezeichneten Tetrazolringes haben Herr Lossen und seine Schüler hergestellt; da jedoch das freie Tetrazol auf diese Weise nicht erhalten wurde, müssen wir uns hier mit einem Hinweis auf diese interessanten Arbeiten¹⁾ begnügen.

Die Darstellung eines freien Tetrazols ist Herrn Bladin²⁾ auf ähnliche Weise gelungen, wie die Gewinnung des Triazols. Wie dort ging er auch hier wieder vom Dicyanphenylhydrazin aus. Unter der Einwirkung von salpetriger Säure geht dieses in eine Verbindung über, welcher die Formel



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 1544; XXII, 1810, 3785; XXV, 741.

²⁾ Lieb. Ann. 262, 265.

¹⁾ Lieb. Ann. 263, 81; 265, 129.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 1411.