

Durch Lösen des Anhydrids in warmem Phenylhydrazin entsteht Brenzschleimsäurephenylhydrazid.

Dasselbe wurde durch Waschen mit Essigsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Es bildet farblose, dreieckige Prismen vom Schmp. 142°¹⁾.

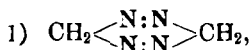
I. Berliner Universitäts-Laboratorium.

391. A. Hantzsch und Martin Lehmann: Ueber Derivate des Isodiazomethans.

(Eingegangen am 19. Juli 1901.)

Als Isodiazomethanderivate sollen die Abkömmlinge der dem echten Diazomethan $\text{CH}_2\text{<}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}\text{>}$ isomeren Verbindung $\text{CH}\text{<}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}\text{>}$ bezeichnet werden. Eine Verwechslung mit den anders constituirten Isodiazobenzolderivaten ist wohl trotz des gleich gebildeten Namens ausgeschlossen; sie würde zudem völlig vermieden werden können, sobald die empirische Bezeichnung »Isodiazobenzolderivate« allgemein durch den rationellen Namen »Antidiazobenzolderivate« ersetzt werden würde.

Die Aufnahme dieser Versuche wurde durch folgende Erwägungen veranlasst: Die Polymerisationsproducte des Diazoessigesters, die als dimolekulare Diazokörper $[\text{COOH}.\text{CHN}_2]_2$ erkannt²⁾ worden sind, existiren bekanntlich in zwei Structurisomeren, die sich von den ebenfalls isolirten dimolekularen Diazomethanen von der Formel $[\text{CH}_2\text{N}_2]_2$ ableiten.

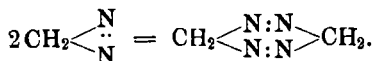


Bis-Diazomethan
= C-Dihydrotetrazin



Bis-Isodiazomethan
= N-Dihydrotetrazin.

Das Erstere ist also ein Polymeres des echten Diazomethans und wird demgemäss auch, wie wir sicher nachweisen konnten, aus Diazomethan im Sonnenlicht erzeugt.



¹⁾ Zenoni giebt für das Hydrazid den Schmp. 142 — 143° an. Gazz. chim. 20, 520.

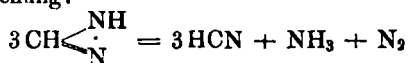
²⁾ Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 59 [1900].

Das zweite Isomere, das Bis-Isodiazomethan, erscheint als Polymeres des Isodiazomethans $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, welches bisher weder an sich noch in Form von Derivaten bekannt ist.

Die Existenz der beiden Polymeren, von denen gerade das Bis-Isodiazomethan das stabilere ist, liess nun auch die Existenz der beiden monomolekularen Diazomethane, also neben der des echten Diazomethans auch die des Isodiazomethans möglich erscheinen.

Wir haben deshalb nach Repräsentanten dieses Typus gesucht und hierbei zwar nicht das Isodiazomethan selbst, wohl aber Verbindungen aus Diazoessigester erhalten, die, mangels der echten Diazo-reactionen, nur als Abkömmlinge des Isodiazooessigesters aufzufassen sein können.

Auf die Existenz des Isodiazomethans schienen einige Beobachtungen von Curtius hinzudeuten. Derselbe hatte bekanntlich lange vor der Entdeckung des Diazomethans durch v. Pechmann drei Verbindungen von der empirischen Formel CH_2N_2 beschrieben, die von ihm allerdings als trimolekular ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) betrachtet wurden. Da nun aber bereits von Hantzsch und Silberrad zwei derselben (das Bisdiazomethan und das Isobisdiazomethan) als dimolekular erkannt wurden, schien die dritte Verbindung durch ihre sehr abweichenden Eigenschaften, z. B. durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf, auf monomolekulare Beschaffenheit, also wegen ihrer Verschiedenheit von dem inzwischen entdeckten echten Diazomethan, auf ihre Auffassung als Isodiazomethan hinzudeuten. Diese Vermuthung hat sich nun freilich nicht bestätigt, und zwar, weil wir die Existenz dieser Verbindung nicht bestätigen konnten, weshalb wir die Arbeit vorher auch an Curtius zur Einsicht gesandt haben; wir haben vielmehr nachweisen können, dass diese von Curtius nur in wässriger Lösung und in sehr kleiner Menge erhaltene, flüchtige Substanz, deren Formel CN_2H_2 nur indirect aus der Analyse eines (übrigens auch nicht existirenden Silbersalzes) abgeleitet wurde, kein chemisches Individuum, sondern wesentlich ein Gemisch von Blausäure und Ammoniak nebst etwas Ameisensäure darstellt; wir haben ferner in Uebereinstimmung mit diesen Beobachtungen auch beweisen können, dass das freie Iso-diazomethan, wo es zu erwarten ist, sehr leicht, vielleicht spontan, gemäss der Gleichung:



in Blausäure, Ammoniak und Stickstoff zerfällt, wobei wohl anzunehmen ist, dass letztere beiden Producte aus dem zuerst nach der Gleichung:



erzeugten Imid hervorgehen.

Dagegen sind gewisse Isodiazomethanderivate etwas beständiger, nämlich die Metallsalze.

Die Ueberlegung, die zur Entdeckung von fetten Isodiazokörpern geführt und sich somit als richtig erwiesen hat, war einfach die folgende: dass, wenn es gelänge, aus einem fetten Diazokörper von der

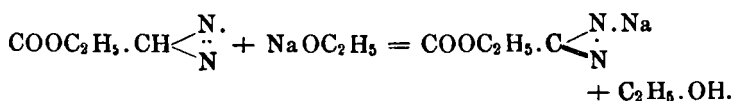
Formel $R \cdot CH \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}$ Alkaliderivate zu isoliren, dieselben wohl nicht

der Formel $R \cdot CMe \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}$, sondern der Formel $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NMe \\ \searrow N \end{smallmatrix}$ entsprechen,

also mit anderen Worten Isodiazomethanderivate sein würden, weil das Alkalimetall (wie sich in der Chemie der Diazokörper bei den Antidiazotaten und auch sonst stets bestätigt hat) an die negativste Stelle im Molekül geht, die, wenn sie nicht vorhanden ist, durch Atomverschiebung hergestellt werden kann. Diesen Bedingungen genügt der Diazoessigester; so ist es auch gelungen, ihn überzuführen in

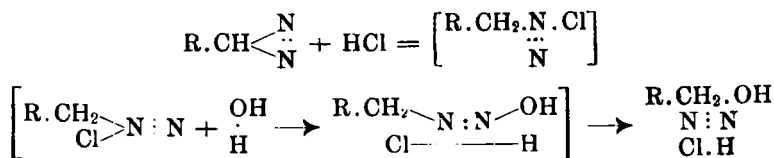
Salze des Isodiazooessigesters, $COOC_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot Na(K) \\ \searrow N \end{smallmatrix}$

Dieselben entstehen unter gewissen, allerdings subtilen Bedingungen quantitativ aus echtem Diazoessigester durch Natrium- oder Kalium-Aethylat:



Diese fetten Isodiazosalze unterscheiden sich von den echten Diazofettkörpern sehr scharf durch ihre Säurestabilität.

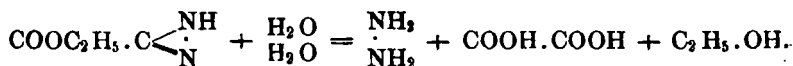
Diazoessigester zerfällt bekanntlich schon durch verdünnte Säuren in Stickstoff und Glykolsäure, eine Reaction, die nach den Versuchen über die Spaltung der Diazoniumsalze¹⁾ wohl unter activer Betheiligung der Säure, also unter primärer Bildung eines spontan zersetzlichen Diazoniumsalzes und secundärer Bildung eines Syndiazohydrates verläuft und folgendermaassen zu formuliren ist:



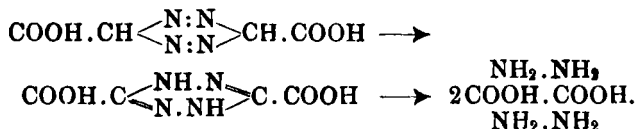
Aus Isodiazooessigestersalzen wird durch Säuren dagegen keine Spur von Stickstoff entwickelt, sondern es entsteht der freie Isodiazooessigester, der auch mit überschüssiger Säure niemals Stickstoff ent-

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 33, 2519 [1900].

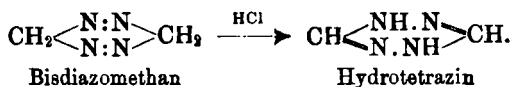
wickelt, sondern dadurch nur langsam, aber fast quantitativ in Hydrazin und Oxalsäure zerfällt:



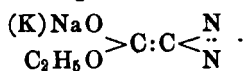
Damit ist natürlich auch bewiesen, dass diese längst bekannte Reaction, die Curtius zur Entdeckung des Hydrazins führte, nicht der Diazoreihe, sondern der Isodiazoreihe eigen ist, wie auch schon A. Michael¹⁾ vermuthete. Denn obgleich Hydrazin auch aus der Curtius'schen sogen. Triazoessigsäure, d. i. aus Bisdiazooessigsäure, durch Schwefelsäure entsteht (was wir auch für die völlig reine Säure bestätigen konnten), so ist doch wohl anzunehmen, dass sich Erstere hierbei zuerst in die isomere Bis-Isodiazooessigsäure, d. i. die von Hantzsch und Silberrad isolirte Hydrotetrazindicarbonsäure, verwandelt, die nachgewiesenermaassen durch Säuren erst in Dihydrotetrazin und dann in Hydrazin gespalten wird:



Auch ist diese Isomerisation für das Bisdiazomethan selbst schon von den genannten Autoren nachgewiesen, da sie es durch Salzsäure langsam in Hydrotetrazin isomerisiren konnten:



Da das Verhalten des Stickstoffs in diesen aus Natriumäthylat und Diazoessigester erhaltenen Verbindungen ein ganz anderes ist, als im Diazoessigester selbst, ist auch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass diese Verbindungen durch Salzbildung an der Carbäthoxylgruppe gebildet sein könnten, also folgende Constitution besäßen:



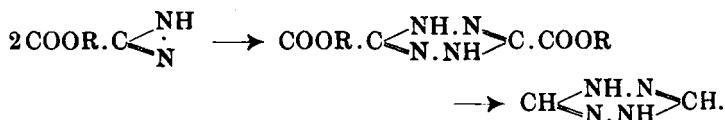
Denn derartige Verbindungen würden natürlich ebenfalls echte Diazofettkörper sein und müssten sich demgemäss mit Säuren auch unter Stickstoffentwicklung zersetzen.

Freier Isodiazooessigester

ist höchst unbeständig und deshalb leider nicht analysirbar. Er polymerisirt sich sehr leicht zu einem sehr stickstoffreichen, aber nicht

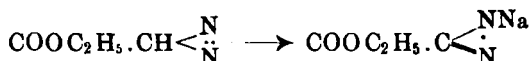
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 60, 312.

zu reinigenden Product; da aus diesem Hydrotetrazin, d. i. dimolekulares Isodiazomethan, zu gewinnen ist, dürfte dieses Zersetzungsproduct zum Theil aus Bis-Isodiazoessigester bestehen:



Durch Verseifen des Isodiazoessigesters konnte weder die freie Isodiazoessigsäure noch das Isodiazomethan selbst erhalten werden.

Durch Kalilauge wird neben anderen, schwer fassbaren Stoffen hauptsächlich Bisdiazoessigsäure und etwas Bisazoxyessigsäure gebildet, nicht aber, wie man erwarten könnte, Hydrotetrazindicarbonsäure, d. i. Bis-Isodiazoessigsäure. Diese etwas auffallende Thatsache ist wohl folgendermaassen zu erklären. Die Isodiazogruppe ist an sich unbeständiger als die Diazogruppe, wie denn Isodiazoessigester sich viel leichter zersetzt als Diazoessigester; die Isodiazogruppe wird überhaupt aus der Diazogruppe nur erzeugt durch Alkalimetalle, also durch deren Bestreben, bei der Salzbildung aus Diazoessigester sich nicht an den Kohlenstoff, sondern an den negativeren Stickstoff zu binden.



Dieses Isodiazo-Salz wird in wässriger Lösung autokatalytisch verseift werden und zuerst isodiazoessigsäures Natrium, $\text{COONa} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$

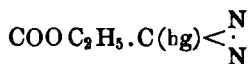
bilden; wenn aber damit das Metall vom Stickstoff an den Sauerstoff geht, so ist die Ursache der Isomerisation von Diazo in Isodiazo aufgehoben; dadurch wird sich die Isodiazoform, partiell wenigstens, in die Diazoform zurückverwandeln, also diazoessigsäures Salz

$\text{COONa} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$ erzeugen, das zum Theil zersetzt, zum Theil zu bisdiazoessigsäurem Salz polymerisirt wird. Dass dieser Vorgang wirklich eintritt, werden wir unten zeigen.

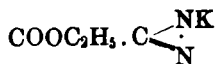
Andere Metallsalze des Isodiazoessigesters als das Kalium- und Natrium-Salz sind nicht rein darzustellen; hervorzuheben ist aber, dass das einzige, schon vorher bekannte Metallderivat des Diazoessigesters, der von Buchner¹⁾ direct aus Quecksilberoxyd und Diazoessigester dargestellte Quecksilberdiazoessigester ein wirkliches Diazo-derivat ist, dass also das Quecksilber hier auch, wie z. B. nach H. Ley²⁾ im Quecksilber-Nitroform, die an Kohlenstoff gebundenen

¹⁾ Diese Berichte 28, 216 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1357 [1899].

Wasserstoffatome vertritt. Diese Quecksilberverbindung ist also gar kein echtes Salz, sondern nach H. Ley eigentlich als ψ -Salz zu bezeichnen.



Echter Hg-Diazoessigester
(Pseudo-Salz.)



K-Isodiazoessigester
(Echtes Salz.)

Dies wird dadurch bewiesen, dass Quecksilberdiazoessigester mit Säuren genau wie freier Diazoessigester sofort Stickstoff entwickelt, während die der Iso-Reihe zugehörigen Alkalisalze durch Säuren ohne Stickstoffentwicklung freien Isodiazoessigester abscheiden. Ferner auch dadurch, dass die Alkalisalze mit Quecksilber-Chlorid oder -Nitrat nicht eine Fällung der schwer löslichen Quecksilber-Verbindung erzeugen, was sie bei gleichartiger Constitution beider Salze unbedingt thun müssten, sondern nur reducirt werden.

Durch Kochen des Isodiazoessigesters mit Wasser, aber auch durch Erhitzen desselben für sich, entsteht, ausser Ammoniumcarbonat, ein Product, das alle wesentlichen Eigenschaften des Curtius'schen dritten »Isomeren CH_2N_2 «¹⁾ besitzt, sich aber doch nur als ein Gemisch von Ammoniak und Blausäure erwies, genau wie das nach der speciellen Vorschrift von Curtius dargestellte Präparat, was im experimentellen Theil ausführlich dargethan werden wird. Wie also schon freier Isodiazoessigester höchst unbeständig ist, so zerfällt das freie Isodiazomethan, anscheinend spontan, gemäss der oben angegebenen Gleichung. Obgleich demnach echte Diazofettkörper gegenüber chemischen Stoffen reactionsfähiger sind (da sie durch Säuren zersetzt, durch Alkalien theils zu Isodiazofettkörpern isomerisirt, theils zu Bisdiazoverbindungen polymerisirt werden), so sind doch im freien Zustande die echten Diazofettkörper, die unzersetzt destilliren, entschieden beständiger als die freien Isodiazofettkörper, da sich Letztere eigentlich stets im Stadium der rascheren oder langsameren Selbstersetzung befinden.

Experimenteller Theil.

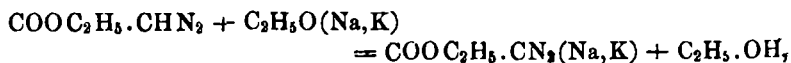
Ueber die Einwirkung von Natrium, bezw. von Natriumäthylat auf Diazoessigester liegen bereits einige Notizen von Curtius²⁾ vor. Für die von ihm erhaltenen Verbindungen giebt jener Autor keine Formeln an; nach den Angaben im Handbuch von Beilstein sollen dieselben von wechselnder Zusammensetzung sein und den Formeln $\text{N}_2\text{CNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ bezw. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ entsprechen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 556.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 409.

Diese Salze sind wohl wegen der Schwierigkeit, sie zu reinigen, oder in einheitliche Producte zu verwandeln, nicht näher untersucht worden.

Wir haben die Einwirkung von Kalium- und Natrium-Alkoholat auf Diazoessigester genauer studirt und gefunden, dass sich hierbei glatt und quantitativ Monometallderivate des Esters bilden nach der Formel:



deren Reindarstellung freilich nur unter möglichstem Ausschluss von Wasser und überschüssigem Alkohol gelingt. Diese Metallsalze sind Abkömmlinge des Isodiazoessigesters.



ist wegen der Löslichkeit von krystallalkoholhaltigem Kaliumäthylat in absolutem Aether bequemer darzustellen als die Natriumverbindung, allerdings auch viel zersetzlicher. Lässt man zu der berechneten Menge von reinem Diazoessigester in ätherischer Verdünnung bei 0° absolut ätherische Kaliumäthylatlösung, die man sehr bequem durch Lösen von 1 Atom-Gew. Kalium in 2 Mol.-Gew. Alkohol enthaltendem absolutem Aether herstellen kann, langsam und unter stetem Umrühren zufließen, so scheidet sich das Salz sofort als citronengelber, schwerer Niederschlag ab; nachdem man, um ja alles Kaliumäthylat umzuwandeln, noch einige Tropfen Diazoessigester zugesetzt hat, lässt man unter einer Glasglocke etwa $\frac{1}{4}$ Std. lang absitzen, saugt rasch ab, wäscht mit absolutem Aether 2—3 Mal nach und trocknet auf dem Thonteller. Verfährt man möglichst rasch und verhindert so weit als möglich den Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit und Kohlensäure, so erhält man das Salz als staubfeines, feinkrystallinisches, gelbes, höchst hygroskopisches Pulver, das nur kurze Zeit haltbar ist. Diese Kaliumverbindung zersetzt sich, namentlich, wenn sie keinen Aether mehr zurückhält, sehr leicht; sie erwärmt sich von selbst, und zwar manchmal so stark, dass sie sich schliesslich ohne jede nachweisbare Ursache unter Verbreitung einer mächtigen, stinkenden Rauchwolke zu einer den Pharaoschlangen ähnlichen, lockeren Masse aufbläht, eine Reaction, die auch durch Berührung des Salzes mit etwas concentrirter Schwefelsäure herbeigeführt werden kann. Für gewöhnlich lässt sich die Zersetzung jedoch nur daran erkennen, dass das Salz auch im Exsiccator an der Oberfläche rothbraun und feucht wird und schliesslich zu einer schlüpfrigen, unansehnlichen Masse zusammensintert, aus der kein einheitliches Product mehr zu gewinnen ist. Diese Zersetzlichkeit des Salzes schliesst also

jede Reinigung durch Umkrystallisiren aus; sie erklärt wohl auch, weshalb Curtius, der die Alkaliverbindungen wahrscheinlich nicht unter Ausschluss von Feuchtigkeit darstellte, kein reines Präparat erhielt.

Die Analyse des frischbereiteten, trocknen Salzes giebt die Zahlen für die einfache Formel $C_4H_5N_2O_2K$.

$C_4H_5N_2O_2K$. Ber. K 25.0, N 18.42.

Gef. » 25.8, » 18.01.

Natriumisodiazoessigester, $COOC_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NNa \\ \nwarrow N \end{smallmatrix} + \frac{1}{2}H_2O$,

konnte stets nur mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erhalten werden und ist vielleicht deswegen etwas beständiger als das Kaliumsalz. Zur Darstellung verreibt man das bei 200° im Oelbade getrocknete Natriumäthylat mit absolutem Aether und lässt diese Suspension in dünnem Strahle unter stetem Turbiniren zu der in einer Kältemischung befindlichen ätherischen Lösung der berechneten Menge Diazoessigester zufließen. Die Umsetzung geht auch in diesem Falle sofort vor sich; man erhält die Natriumverbindung nach dem Absaugen und Trocknen als gelbes, zartes Pulver, das, im Vacuum-exsiccator aufbewahrt, einige Tage fast unverändert haltbar ist, sich jedoch allmählich, obgleich nicht so explosionsartig wie das Kaliumsalz, ebenfalls unter starker Selbsterwärmung zersetzt. Gleich dem Kaliumsalz ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in absolutem Alkohol, unlöslich; von Wasser und verdünntem Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen, lässt sich jedoch aus diesen Lösungen durch Zusatz von Alkohol und Aether nicht wieder unverändert abscheiden. Die Analyse verschiedener Präparate führte zu der empirischen Formel $C_5H_{12}N_4O_5Na_2$.

$C_4H_5N_2O_2Na + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 33.1, H 4.1, Na 15.8, N 19.3,

Gef. » 32.74, » 3.76, » 15.3, 15.9, » 18.94, 19.4.

Auch die übrigen Salze des Isodiazoessigesters sind leicht löslich, da die Alkalisalzlösung weder mit den Salzen der alkalischen Erden, noch mit Schwermetallsalzen eine Fällung giebt, sondern nur beim Stehen langsam Carbonate erzeugt. Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat werden fast augenblicklich zu Metall reducirt, Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag von Chlorür.

Freier Isodiazoessigester, $COOC_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \nwarrow N \end{smallmatrix}$,

scheidet sich beim Uebergiessen der Alkalisalze mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure als ein anfangs fast farbloses, aber sehr zersetzliches Oel ab, ohne jede Stickstoffentwicklung. Dieses Oel löst sich etwas in Wasser, leicht in den üblichen organischen Flüssig-

keiten, bräunt sich aber ziemlich rasch und verharzt schliesslich zu einer glasigen braunen Masse, die an der Luft zerfliesst. Selbst im Kältegemisch war es nicht zum Erstarren zu bringen. Wenn die Salze in ätherischer Suspension mit wässrigen Säuren, oder auch in benzolischer Suspension mit trockenem Salzsäuregas behandelt werden, so erhält man schwach gelbliche Lösungen des Esters in den betreffenden Flüssigkeiten, die etwas haltbarer sind. Sie geben mit Kalium- oder Natrium-Alkoholat sofort Fällungen der ursprünglichen Isodiazosalze mit all' ihren charakteristischen Eigenschaften, als Beweis, dass in den Lösungen wirklich freier Isodiaoessigester enthalten ist. Leitet man trocknes Ammoniakgas ein, so scheidet sich im ersten Augenblick ein fester Körper ab, der aber sogleich braun und zähflüssig wird, und nicht zu weiterer Untersuchung einlädt. Aus einer zunächst mit Wasser gewaschenen, dann mittels Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung des Esters lässt sich das Lösungsmittel abdestilliren, ohne dass hierbei, wie aus den Lösungen des echten Diazoessigesters, etwas von der Diazoverbindung mit übergeht. Versucht man den rückständigen öligen Isodiaoessigester vorsichtig im Vacuum zu destilliren, so zersetzt er sich unter Bildung von kohlensaurem Ammonium, Blausäure und Alkohol, sowie Ameisensäure. In diesem Falle konnte auch die Entwicklung von Stickstoff deutlich nachgewiesen werden.

Isodiaoessigester ist demnach nicht nur viel weniger flüchtig als Diazoessigester, sondern überhaupt weder als solcher, noch mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Das oben erwähnte, braune, amorphe Product, in das er sich durch Selbstzersetzung im Exsiccator verwandelt, giebt anfangs an Aether noch etwas unveränderten Isodiaoessigester ab, wird aber schliesslich in Aether völlig unlöslich, dafür sehr leicht löslich in Wasser, und zwar mit deutlich saurer Reaction. Alle Reinigungsversuche dieser Substanz waren erfolglos, auch die directe Analyse der gewichtsconstant gewordenen Masse (gef. C 31.64, H 4.5, N 26.8) zeigte nur, dass sie bei ihrer Bildung aus Isodiaoessigester nicht etwa stickstoffärmer, sondern im Gegentheil stickstoffreicher geworden war. Hieraus, sowie aus der Wasserlöslichkeit und der sauren Reaction geht hervor, dass der Isodiaoessigester zum Theil wohl durch das nicht völlig auszuschliessende Wasser verseift worden ist, im übrigen aber sich polymerisirt hat. Dass in diesem braunen, wasserlöslichen Körper wirklich ein polymeres Product und zwar ein *N*-Dihydrotetrazin-Abkömmling, also ein dimolekulares Isodiazomethan-Derivat, enthalten ist, geht aus folgendem Versuch hervor. Kocht man das aus Isodiaoessigester erhaltene Harz anhaltend mit viel Wasser, dampft schliesslich auf ein kleines Volumen ein und fällt mit absolutem Alkohol die braunen Verunreinigungen aus, so erhält man auf Zusatz von verdünnter Salzsäure nach dem Einengen

auf dem Wasserbade gut ausgebildete Krystalle von Hydrotetrazin-Chlorhydrat, $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH.N} \\ \text{N.NH} \end{smallmatrix} \text{CH.HCl}$, allerdings in bescheidener, aber doch genügender Menge, um es durch den Schmp. 150° und die übrigen, von Curtius¹⁾, sowie Hantzsch und Silberrad²⁾ angegebenen Reactionen als solches zu charakterisiren.

Die Spaltung des Isodiazooessigesters in Hydrazin und Oxalsäure durch verdünnte Säuren ist, wie oben erwähnt, für Isodiazokörper ebenso charakteristisch, wie die Spaltung der echten Diazoverbindungen in Stickstoff und Hydroxylkörper, geht aber viel weniger leicht vor sich. Denn im Gegensatz zu der stürmischen Zersetzung des Diazooessigesters durch verdünnte Salzsäure, wird Isodiazooessigester durch verdünnte Säure in der Kälte nur sehr langsam angegriffen. Die Spaltung erfolgt am bequemsten durch Eindampfen der Alkalisalze mit wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade. Man erhält alsdann ohne jede Stickstoffentwicklung reichliche Mengen von Hydrazindichlorhydrat, das durch den Schmp. 195° und alle übrigen Reactionen als solches identificirt wurde, während sich ebenso leicht und unzweideutig Oxalsäure nachweisen lässt. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Esters in gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aether scheidet sich langsam Hydrazinchlorhydrat ab. In essigsaurer Lösung erfolgt die Spaltung ebenfalls, aber viel langsamer. Wird die mit Essigsäure angesäuerte Natriumsalz-Lösung mit Benzaldehyd versetzt, so ist die anfangs klare, später milchige, dunkelbraune Flüssigkeit nach etwa 30 Stunden von einem dichten Krystallbrei von Benzalazin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, erfüllt. Die haarförmigen, zarten Nadeln zeigen den Schmp. 92° und werden in alkoholischer Lösung durch verdünnte Säuren in Benzaldehyd und Hydrazin gespalten. Eine Analyse ergab die für das Benzalazin berechneten Zahlen:

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 80.8, H 5.82, N 13.4.

Gef. • 80.4, • 5.94, • 13.7.

Kalium- bzw. Natrium-Isodiazooessigester und Wasser.

Die Alkalisalze des Isodiazooessigesters lösen sich in Wasser äusserst leicht mit tiefrother Farbe zu einer klaren, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Diese Lösungen sind sehr unbeständig und werden unter fortschreitender Zersetzung bald missfarbig. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich aus der frisch bereiteten Lösung ein schön rothgefärbtes Salz aus, das jedoch, wie die Reactionen zeigten und Analysen bestätigten, aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat und

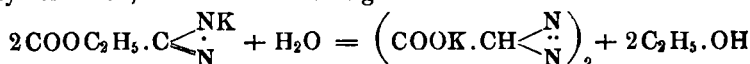
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 548. ²⁾ Diese Berichte 33, 82 [1900]

bisdiazoessigsäurem Salz besteht, aus welchem letzterem durch secundäre Oxydation leicht Spuren von bisazoxyessigsäurem Salz¹⁾ hervorgehen.

Durch vorsichtiges Ansäuern kann aus dieser rothen Salz-fällung fast reine Bisdiazoessigsäure isolirt werden. Der zur Fällung benutzte Alkohol färbt sich infolge unbekannter Zersetzungsproducte grasgrün, enthält aber auch noch Bisdiazoessigsäure, da die beim Abdunsten der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit zurückbleibende, fluorescirende Lauge nach der Neutralisation mit Salpetersäure ein gelbes Silbersalz giebt, das sich mit rauchender Salpetersäure erst grün, dann roth färbt, wie dies für bisdiazoessigsäures Silber charakteristisch²⁾ ist. Eine ganz ähnliche, ebenfalls unaufgeklärte Farbenerscheinung tritt ein, wenn man das Estersalz in kalter Lauge löst; die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen an der Luft von oben her dunkelgrün, beim Erwärmen verschwindet diese Farbe, und auf Zusatz von Alkohol wird etwas reines, gelbgefärbtes, bisdiazoessigsäures Salz gefällt. Die mit der Verseifung verbundene Polymerisation führt also nicht zu der Bis-Isodiazoessigsäure, ein Vorgang, der bereits oben erklärt worden ist.

Echter Diazoessigester addirt sich bekanntlich nach v. Pechmann mit Sulfiten zu Salzen des Sulfohydrazimethylencarbonesters³⁾. Isodiazoessigester giebt dagegen keine analogen Producte, denn der freie Ester reagirt nicht mit primären oder secundären Sulfiten, und seine Alkaliverbindungen werden dadurch in demselben Sinne wie durch Wasser allein zersetzt.

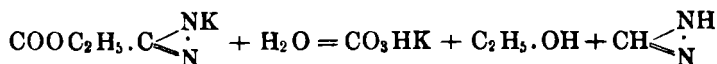
Das Verhalten der Alkalisalze des Isodiazoessigesters gegen Wasser gab den Schlüssel zur Erklärung der im allgemeinen Theil mitgetheilten auffallenden Erscheinungen, die zur Annahme einer Verbindung CN_2H_2 geführt hatten. Abgesehen von der Verseifung und Polymerisation, die zu Bisdiazoessigsäure führt:



¹⁾ Anmerkung: Die Vermuthung Piloty's (diese Berichte 34, 1886 [1901]), dass die »Bisazoxyessigsäure« und damit auch das »Bisazoxymethan« keine wirklichen Azoverbindungen, sondern Körper vom Typus des Stickstoffdioxids sein könnten, theilen wir vollständig. Diese Möglichkeit wurde in unserer Arbeit (diese Berichte 33, 3668 [1900]) nur deshalb nicht discutirt, weil es uns vor allem auf den Nachweis ankam, dass diese Oxydationsproducte der Bisdiazoessigsäure ebenfalls bimolekular, also keine »Tris-Diazoderivate« sind, und weil die Azoxyformeln die einfachsten und auch vorläufig noch bequemsten Formeln sind. Wir haben auch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Structur des Ringes $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2$ in den Formeln für Bisazoxyessigsäure und Bisazoxymethan nicht definitiv bestimmt sei, dass die empirischen Formeln sich vielmehr auch structurell anders auflösen lassen.

²⁾ Diese Berichte 33, 73 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 28, 1848 [1895].

tritt auch, wie schon oben erwähnt, eine Zersetzung ein, die sehr genau verfolgt wurde, weil sie entsprechend der Gleichung



zu verlaufen und damit zu dem gesuchten Isodiazomethan zu führen schien.

Die angebliche Verbindung CN_2H_2

erwies sich jedoch, obgleich wir natürlich anfangs an deren Existenz ebenso wie Curtius glaubten, und zu den Versuchen, sie zu isoliren mehr als 1 Kilo Diazoessigester verwendet haben, doch als ein Gemisch verschiedener, flüchtiger Stoffe einfacher Art, namentlich von Blausäure und Ammoniak.

Erwärmt man eine wässrige Lösung von Natriumisodiazoessigester, so tritt ein scharfer Geruch auf; beim Destilliren mit Wasserdampf geht ein stark alkalisch reagirendes Destillat vom gleichen Geruch über, in dem wir die mit Wasserdampf flüchtige basische Verbindung von der Formel CN_2H_2 vermutheten, die Curtius ¹⁾ bei der Destillation einer verdünnten, alkalischen Lösung von Triazoessigsäure, d. i. von Bisdiazoessigsäure, erhalten hat. Das Destillat besitzt genau die daselbst aufgeführten Eigenschaften; es fällt Silbernitrat und Quecksilberchlorid, zeigt alkalische Reaction und liefert mit Salzsäure zwar nicht Cyan, wie daselbst angegeben, wohl aber Blausäure und Chlorammonium. Da Curtius die Formel CN_2H_2 aus der Analyse eines Silbersalzes CN_2Ag_2 (in Beilstein's Handbuch ist irrthümlich die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ angegeben) ableitet, haben wir die mit Silbernitrat erhaltene Fällung genau untersucht. Setzt man zu dem Destillat tropfenweise Silberlösung hinzu, so löst sich der an der Einfallstelle zunächst entstehende Niederschlag nach dem Umrühren anfangs wieder auf; erst nach reichlichem Zusatz bleibt ein weisser, am Licht leicht grau werdender Niederschlag bestehen, während die Flüssigkeit immer noch alkalische Reaction zeigt und viel Ammoniak enthält. Der Niederschlag ist leicht löslich in Ammoniak, sehr schwer in Salpetersäure, zeigt aber, je nachdem man ihn aus früheren oder späteren Destillat-Antheilen herstellt, verschiedene Zusammensetzung. Der Silbergehalt schwankte zwischen 79—84 pCt., der Stickstoffgehalt zwischen 6—11 pCt. Dass dieses Destillat, wie hiernach wahrscheinlich, keine einheitliche Verbindung CN_2H_2 enthält, zeigt sich auch aus Folgendem: Da wir anfangs annehmen mussten, dass sich das Salz von einer einheitlichen Muttersubstanz CN_2H_2 ableite, suchten

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 532.

wir Letztere in der Weise zu isoliren, dass wir das Silbersalz mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure bei 0° zerlegten. Wir bestimmten zunächst in dem Filtrat nach der Beckmann'schen Gefrierpunkts-Methode das Molekulargewicht, fanden aber ein viel kleineres Mol.-Gewicht, und zwar fast genau das der Blausäure.

19.2705 g H ₂ O	sollten enthalten	0.09734 g CN ₂ H ₂ .	Depression	0.3910.
23.100 g »	»	0.1388 g CN ₂ H ₂ .	»	0.4730.

Mol.-Gewicht berechnet: für CN₂H₂ 42, für CNH 27.

» » gefunden: 24, 23.6.

Damit war der Verdacht, dass die angebliche Verbindung CN₂Ag₂ im Wesentlichen aus Cyansilber bestanden haben könnte, rege geworden; er wurde dadurch bestätigt, dass wir aus dieser Flüssigkeit reines Cyansilber

Ber. Ag 80.6. Gef. Ag 80.35

ausfällen konnten. Schliesslich ergab sich durch eingehende Untersuchung des Destillates, dass die fragliche Substanz CN₂H₂, das gesuchte Isodiazomethan, bei der Destillation überhaupt nicht übergeht, sondern nur dessen Zersetzungsproducte, d. i. Blausäure und Ammoniak, neben Stickstoff. Das Destillat giebt nämlich beim Erwärmen mit Salzsäure nicht Hydrazin und Ameisensäure, was es als Analogon des Isodiazoessigesters thun sollte, sondern einfach Blausäure und im Rückstand Chlorammonium, wie bereits Curtius fand; beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Ammoniak, Cyankalium und etwas ameisen-saures Kalium. Diese Producte treten jedoch nicht erst infolge einer secundären Spaltung des Isodiazomethans durch die Säure, bezw. durch die Lauge auf, vielmehr sind Ammoniak und Blausäure, Ameisensäure und auch Kohlensäure bereits vorgebildet in dem Destillat enthalten. Denn Nessler's Reagens zeigt in dem Destillat sofort, nicht erst infolge langsamer Spaltung nach einiger Zeit, Ammoniak an; ebenso tritt die Berlinerblau-Reaction ohne vorherigen Zusatz von Kalilauge sofort ein. Das Destillat enthält also Cyanammonium. Demzufolge wird auch das Destillat durch Schütteln mit Quecksilberoxyd zum grösseren Theile in weisse, unlösliche complicirte Ammoniakverbindungen von der Natur der sogenannten Praecipitate verwandelt, während ein geringerer Theil als Cyanquecksilber in Lösung geht. Silbernitrat giebt, wie schon oben erwähnt, einen weissen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Cyansilber, untergeordnet aus Silberformiat und wohl auch aus Silbercarbonat besteht, und sich deshalb nach einiger Zeit bräunt. Bleiacetat fällt, neben kohlen-saurem Blei, ebenfalls ameisen-saures Blei aus. Wir constatirten ferner, dass bei wiederholter Destillation die später übergehenden Antheile weniger stark alkalisch reagirten und nur noch schwache Reductionserschei-

nungen hervorriefen, wenn wir Silbernitrat oder Quecksilberoxydnitrat zufügten. Endlich suchten wir den Körper CN_2H_2 aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kalium, bezw. Chlorcalcium oder Ammoniumsulfat abzuscheiden und durch Destillation zu isoliren, erhielten aber aus der auf der concentrirten Salzlösung schwimmenden Schicht beim Fractioniren im Wesentlichen nur etwas Blausäure und viel Alkohol, während eine Verbindung CN_2H_2 nie nachgewiesen werden konnte. Wenn vorher angesäuert und dann fractionirt wurde, ging zwischen $24-30^\circ$ fast reine Blausäure, später Alkohol sowie etwas Ameisensäure über; der Rückstand enthielt in diesem Falle nur Ammoniumchlorid.

Es entsteht also aus den Alkalisalzen des Isodiazooessigesters kein Isodiazomethan; wenn schon der freie Isodiazooessigester nur vorübergehend besteht und sich sehr leicht zersetzt, so sind diese Eigenschaften dem Isodiazomethan sicher in so hohem Maasse eigen, dass seine Existenz bezweifelt werden muss.

Nun hat allerdings Curtius die »Base« von der empirischen Formel CN_2H_2 , die, wie schon erwähnt, alle wesentlichen Eigenschaften des soeben beschriebenen Destillates zeigte, auf andere Weise, nämlich beim Stehen der mit verdünnter Natronlauge versetzten wässrigen Lösung von sogen. triazoessigsäurem, d. h. bisdiazooessigsäurem Natrium und auch durch Erhitzen des zugehörigen Esters mit concentrirtem Ammoniak erhalten, wobei die Base im letzteren Falle durch Alkohol als amorphes, weisses Pulver gefällt wurde, das in Wasser äusserst leicht löslich war. Wir haben deshalb beide Versuche wiederholt und sind zu folgendem Resultat gekommen.

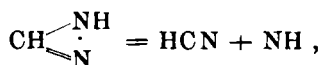
Nach Curtius Angaben »über das Verhalten von Triazoessigsäure gegen verdünnte Alkalien« soll sich das Alkalisalz hierbei langsam zersetzen und ein wässriges Destillat liefern, das die Verbindung CN_2H_2 enthalte. Wir constatirten, dass zwar das rohe Salz hierbei ein solches Destillat in geringer Menge erzeugt, dass aber ganz reines bisdiazooessigsäures Natrium in wässriger Lösung mit verdünnter Natronlauge monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen kann, ohne beim Destilliren ein flüchtiges Product und beim nachherigen Ansäuern etwas anderes als freie Bisdiazooessigsäure zu liefern. Dies hat Curtius übrigens im Texte derselben Arbeit selbst ausdrücklich hervorgehoben.

Das aus unreinem, namentlich direct gefälltem, nicht ausgewaschenem, bezw. nicht umkrystallisirtem, bisdiazooessigsäurem Natrium erzeugte wässrige Destillat verhielt sich in jeder Weise wie das aus Natriumisodiazooessigester erhaltene: Aus der gerade schwach sauer gemachten Flüssigkeit gingen die ersten Antheile von saurer Reaction

über; sie bestanden meist aus Ameisensäure und Blausäure (als Blei- und Silber-Salz nachgewiesen); die nächsten Fractionen zeigten dagegen alkalische Reaction und enthielten Kohlensäure und Ammoniak, während der Rückstand aus Ammonium- und Hydrazin-Salzen und Oxalsäure bestand.

Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von concentrirter wässriger Natronlauge auf Diazoessigester nicht nur das Polymerisationsproduct, bisdiazoessigsäures Natrium, sondern auch das Isomerisationsproduct, d. i. das Natriumsalz des Isodiazoessigesters, entsteht; dieses wird dem nur oberflächlich gereinigten Salze leicht noch anhaften und die obigen Zersetzungsproducte bilden. Damit erklärt sich auch die Beobachtung von Silberrad¹⁾, dass bei der Darstellung von Bisdiazoessigsäure nach der Vorschrift von Curtius und Lang²⁾ aus nicht gereinigtem Salz ziemlich viel Ameisensäure und Hydrazin, also die Spaltstücke der Isodiazoreihe, auftreten.

Die Angabe von Curtius, dass aus derartigen Destillaten ein Silbersalz von der Zusammensetzung CN_2Ag_2 erhalten werden könne, glauben wir daher, trotz ihrer Stütze durch eine Analyse, nur auf einen Zufall oder ein Versehen zurückführen zu sollen; denn aus unseren sehr eingehenden Versuchen geht hervor, dass sich Isodiazomethan, wenn dasselbe überhaupt primär gebildet worden ist, jedenfalls spontan zersetzt hat, und zwar wohl entsprechend der Formel:



wobei das Imid in Ammoniak und Stickstoff zerfällt und die Blausäure zum Theil zu Ameisensäure verseift wird.

Bei der Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf den Ester der Bisdiazoessigsäure erhielten wir auch auf Zusatz von Alkohol das von Curtius³⁾ beschriebene Pulver; dasselbe erwies sich aber als ein Gemisch von Ammoniumcarbonat und Cyanammonium und gab daher auch mit Wasserdampf ein entsprechendes Destillat mit den oben beschriebenen Reactionen.

Im Anschluss an diese Versuche wurde auch das Verhalten von echtem, reinem Diazoessigester gegen alkalische Flüssigkeiten nochmals studirt. Kocht man Diazoessigester mit der berechneten Menge

¹⁾ Diese Berichte 33, 71 [1900]. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 532.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 556.

20-procentiger Kaliumcarbonatlösung bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler und destillirt dann ab, so erhält man ein gleiches Destillat, wie oben angegeben, wodurch also indirect die Bildung von etwas Isodiazoverbindung angezeigt ist. Der Rückstand besteht aus reinem bisdiazooessigsäurem Kalium, das sich nicht in obigem Sinne zersetzt. Der Versuch beweist also, dass Diazooessigester durch alkalische Flüssigkeiten in der Hitze nicht nur zu Bisdiazooessigsäure polymerisirt und verseift, sondern auch zum Theil isomerisirt wird.

Der gebildete Isodiazooessigester zersetzt sich unter diesen Bedingungen vorzugsweise in die oben nachgewiesenen Spaltstücke; zum geringeren Theile wird er aber auch unter den Versuchsbedingungen, d. i. durch Alkalien in der Hitze polymerisirt und verseift werden; denn durch diese, freilich direct nicht bewiesene Annahme, erklärt sich am einfachsten, dass unter diesen Bedingungen nicht nur die Curtius'sche Bisdiazooessigsäure, sondern auch in kleiner Menge die von Hantzsch und Silberrad¹⁾ aufgefundene Hydrotetrazindicarbonsäure entsteht, die ja Bis-Isodiazooessigsäure ist.

Zum Schluss noch eine kurze Bemerkung über

Diazooessigsäure Salze.

Diazooessigsäures Kalium (Natrium), das zuerst von Curtius²⁾ durch Verseifen von Diazooessigester mit Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur in Lösung, später in fester Form von W. Traube³⁾ aus Isonitraminessigsäure erhalten wurde, lässt sich aus Diazooessigester in fester Form bequem folgendermaassen isoliren. Man schüttelt äquimolekulare Mengen Diazooessigester und Kalihydrat in etwa 15-procentiger, wässriger Lösung auf der Schüttelmaschine 24–30 Stunden lang, bis eine klare Lösung entstanden ist, und fällt mit Alkohol und Aether zunächst eine schwere, gelbe Lauge, aus der dann nach längerem Stehen gut ausgebildete, gelbe Krystallnadeln von diazooessigsäurem Kalium auskrystallisiren, die trotz mehrmaligen Abspülens mit Alkohol und Aether, wohl in Folge eingeschlossener Mutterlauge, ihre alkalische Reaction beibehalten.

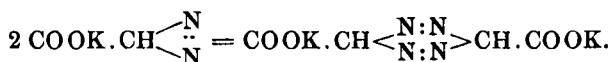
Dieses Salz zeigt alle von Traube angegebenen Reactionen, erweist sich also im Besonderen durch die Zersetzlichkeit durch Säuren unter Stickstoffentwicklung als Salz der echten Diazooessigsäure und nicht etwa als Salz der Isodiazooessigsäure; es behält da-

¹⁾ Diese Berichte 33, 75 [1900].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 408.

³⁾ Diese Berichte 29, 669 [1896].

her die bisherige echte Diazo-Formel $\text{COOK} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. In concentrirter Kalilauge löst es sich in der Kälte auf, scheidet sich jedoch nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen, schleimig als bisdiaoessigsäures Kalium wieder aus, das durch mehrmaliges Waschen mit absolutem Alkohol körniges Gefüge annimmt. Diese Polymerisation von diazoessigsäurem Salz zu bisdiaoessigsäurem Salz durch concentrirte Alkalilaugen war bisher direct noch nicht nachgewiesen worden:



Wenn sich also diazoessigsäures Salz in concentrirt-alkalischer Lösung beim Erwärmen in bisdiaoessigsäures Salz verwandelt, so wird dasselbe auch für die Salze der Isodiazoreihe möglich sein, und die aus Diazoessigester in geringer Menge gebildete Bis-Isodiaoessigsäure (Hydrotetrazindicarbonsäure) wird also wohl, wie oben erwähnt, durch vorherige Isomerisation des Diazoesters zu Iso-diaoessigester und gleichzeitige Polymerisation des Letzteren gebildet worden sein.

Ganz analog der Polymerisation von Diazo- zu Bisdiazo-Essigsäure lässt sich das Diazomethan zu Bisdiazomethan polymerisiren. Diese letztere Reaction erfolgt sogar viel leichter. Wie schon v. Pechmann beobachtete, entfärben sich ätherische Lösungen von Diazomethan langsam; lässt man dieselben im directen Sonnenlicht stehen, so ist der gelbe Rohrinhalt schon nach etwa einer halben Stunde farblos, während sich zugleich etwas Stickstoff entwickelt. Beim Oeffnen ist merklicher Druck vorhanden, ein kleiner Theil des Diazomethans wird also wohl in Aethylen und Stickstoff zerfallen sein. Der Aether hinterlässt beim Abdampfen im Exsiccator weisse Krystalle vom Schmp. 135—136° (Bisdiazomethan schmilzt unsublimirt bei 139°), die auch die für das Bisdiazomethan charakteristischen Fällungen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid geben.

Die Beziehungen zwischen Diazo- und Isodiazo-Essigester, ihre Polymerisationen und Zersetzungen sind in der folgenden tabellarischen Uebersicht dargestellt. Zu derselben ist nur zu bemerken, dass die gegen Säuren sehr empfindliche Iso-Bisdiaoessigsäure bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bisdiaoessigsäure nicht isolirt werden kann, wohl weil sie unter diesen Bedingungen spontan zum Theil in Iso-Bisdiazomethan, zum Theil in Oxalsäure und Hydrazin gespalten wird, dass ferner statt des Isodiazomethans natürlich die Spaltstücke Blausäure, Ammoniak und Stickstoff auftreten.

