

ausgespült, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand erschöpfend mit XyloL ausgekocht. Der gebildete Ester löst sich in XyloL mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz und scheidet sich beim Erkalten der mit Tierkohle gekochten und eingeengten Filtrate in Form ziegelroter Blättchen aus. Schmp. 247—248°.

5.957 mg Sbst.: 17.12 mg CO₂, 2.79 mg H₂O.

C₂₆H₃₀O₄ (396.0). Ber. C 78.75, H 5.09.

Gef. » 78.38, » 5.24.

Das von Willgerodt und Schlösser¹⁾ bereits durch Kochen einer Lösung von α-Jodoso-naphthalin in Eisessig oder Chloroform erhaltenen

4.4'-Dijod-1.1'-binaphthyl

haben wir nach folgender Vorschrift aus Naphthidin²⁾ dargestellt.

1.85 g Naphthidin wurden in 55 ccm verdünnter Salzsäure (1 Tl. konzentrierte Salzsäure auf 10 Tl. Wasser) aufgeschlämmt, mit 0.9 g Natriumnitrit diazotiert und die Diazoniumlösung in eine wäßrige Lösung von 5 g Kaliumjodid einfiltriert. Das nach einigen Stunden verkochte und mit Natriumbisulfit von überschüssigem Jod befreite 4.4'-Dijod-1.1'-binaphthyl wurde zunächst unter Verwendung von Tierkohle aus Eisessig, dann durch Zusatz von Alkohol zur chloroformischen Lösung und endlich nochmals aus Eisessig umkristallisiert und so in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 232—233° (unkorr.) erhalten. (Willgerodt und Schlösser fanden 238.6° korr.).

0.1144 g Sbst.: 0.1049 g AgJ.

C₂₀H₁₂J₂ (506.0). Ber. J 50.18. Gef. J 49.56.

Beim Verbacken des Körpers mit Aluminiumchlorid entsteht neben freiem Jod ein teeriges Produkt, aus dem keine reine Verbindung herausarbeiten war.

256. Otto Diels und Max Paquin: Über neue Verbindungen und Spaltungen der Azodicarbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 11. Juni 1913.)

Die zuerst von J. Thiele³⁾ sowie Curtius und Heidenreich⁴⁾ dargestellten Azoverbindungen vom Typus des Azodicarbonamids, Azodicarbon-amidins und Azodicarbon-säureesters sind schon mehrfach studiert worden, vor allem in Hinblick auf die Möglichkeit, von ihnen aus zum Diimid, NH:NH, zu gelangen. Wenn auch dieses

¹⁾ B. 33, 697 [1900]. ²⁾ Nietzki und Goll, B. 18, 3252 [1885].

³⁾ A. 270, 41; 271, 127 [1892].

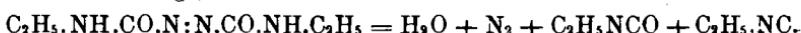
⁴⁾ J. pr. [2] 52, 476 [1894]; B. 27, 774 [1894].

Ziel bis jetzt nicht erreicht werden konnte, so führte doch die Beschäftigung mit den erwähnten Stoffen zur Entdeckung einer Reihe eigenartiger Spaltungs- und Zerfallsreaktionen. Auch zu Beginn der vorliegenden Untersuchung, die sich in der Hauptsache mit einer anderen merkwürdigen Reaktion der Azokörper beschäftigt, wurden einige derartige Zerfallsorgänge beobachtet, die sich zum Teil an bekanntes anschließen, zum Teil aber auch neu sind und über die zunächst berichtet werden soll.

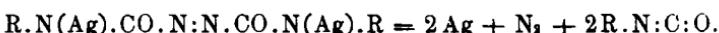
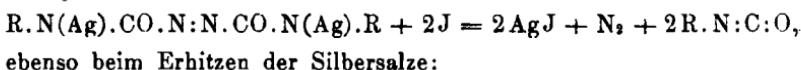
Bei der Behandlung von Azodicarbonamid mit Phosphorpentoxyd in der Hitze tritt ein Zerfall ein in Stickstoff, Wasser, Cyansäure und Blausäure:



und ganz analog beobachtet man die Entstehung von Isocyanaten und Isonitrilen, wenn man die gleiche Reaktion auf substituierte Azoamide überträgt; z. B.



Verwendet man statt der Azoamide ihre sehr leicht zugänglichen Silbersalze und läßt Jod auf sie einwirken, so wird gleichfalls Stickstoff frei, und es kommt auch in diesem Falle zur Bildung von Isocyanaten:



Auch konzentrierte Schwefelsäure verändert Azodicarbonamid in eigenartiger Weise. In der Wärme reagieren die beiden Stoffe sehr lebhaft mit einander und außer Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Stickstoff erhält man keine nennenswerten Mengen von charakterisierbaren Reaktionsprodukten.

Arbeitet man dagegen bei tiefer Temperatur, so entsteht außer den eben erwähnten, gasförmigen Verbindungen auch noch Hydratinsulfat und wenig Stickstoffwasserstoffsaure.

Es ist sehr merkwürdig, daß die Menge der letzteren — ohne Bildung auch nur einer Spur von Schwefeldioxyd — erheblich zunimmt, wenn man die Zersetzung des Azodicarbonamids mit heißer, verdünnter Schwefelsäure vornimmt. Als Gase entweichen unter diesen Bedingungen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff, und aus dem Rückstand lassen sich Hydrazin- und Ammoniumsulfat in beträchtlicher Quantität isolieren.

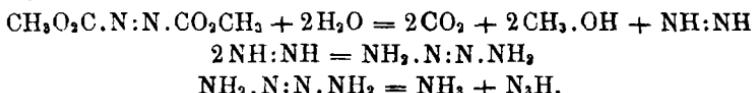
Die Schwierigkeiten bei der Erklärung dieser verschiedenen Spaltprodukte lassen sich vielleicht überbrücken, wenn man eine

Theorie berücksichtigt, die Angelis¹⁾ aufgestellt hat. Er hat gleichfalls die Beobachtung gemacht, daß bei der Zersetzung der Azodicarbonsäure, HOOC.N:N.COOH, durch verdünnte Schwefelsäure neben Kohlensäure auch Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazinsulfat und Ammoniumsulfat auftreten.

Er erklärt die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure durch die Annahme, daß zunächst Diimid, NH:NH, auftritt, das aber nicht beständig ist und sich sofort zu dem hypothetischen Tetrazen, H₂N.N:N.NH₂, von dem E. Fischer²⁾ die ersten Derivate hergestellt hat, polymerisiere. Dieses seinerseits könnte einmal in Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak, andererseits in Stickstoff und Hydrazin zerfallen:

- 1) NH₂.N:N.NH₂ → NH₃ + N₂H.
- 2) NH₂.N:N.NH₂ → N₂ + N₂H₄.

Im besten Einklang mit dieser Theorie steht die Beobachtung, daß auch der Azodicarbonsäure-methylester schon beim Erhitzen mit reinem Wasser unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd Stickstoffwasserstoffsäure bildet:



Nach Angelis Theorie lässt sich die Bildung des intermediären Tetrazens bei der Zersetzung des Azodicarbonamids sowohl unter Entstehung von Kohlensäure, als auch von Kohlenoxyd verstehen.

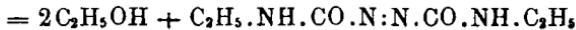
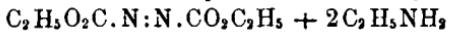
Es könnte nämlich einerseits Azodicarbon-amid einem hydrolytischen Zerfall anheimfallen unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Diimid:

$\text{NH}_2.\text{CO.N:N.CO.NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{NH:NH}$,
oder es könnte eine Art von Koblenoxyd-Spaltung erleiden, wobei sich das Tetrazen direkt bilden müßte:



Auch das Verhalten der Azoamide und Azoester gegen Amine ist sehr eigenartig und erscheint uns nach verschiedenen Richtungen bemerkenswert:

Primäre Amine verwandeln die Azoester meist in normaler Reaktion in die entsprechenden Amide; z. B.:

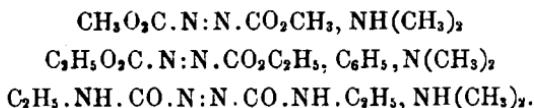


und auch die sekundären können unter Umständen analog einwirken.

¹⁾ R. A. L. [5], 19, 29—36.

²⁾ A. 190, 167 [1878].

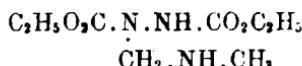
Häufiger indessen — und in dieser Beziehung entsprechen ihnen die tertiären Amine — kommt es bei ihnen zu einer mehr oder minder glatten Addition an das Molekül des Azosteres oder -amids, wobei gut charakterisierte Verbindungen von überraschenden Eigenschaften entstehen. Von diesen Additionsprodukten seien z. B. die folgenden genannt:



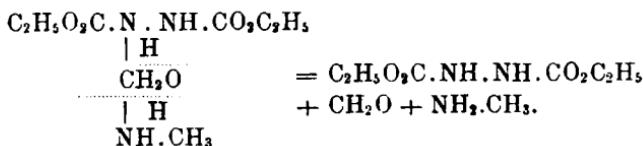
Sie zerfallen sämtlich bei der Behandlung mit heißen, verdünnten Säuren in die entsprechende Hydrazo-Verbindung, einen Aldehyd und ein Amin, und zwar spalten diese Stoffe, bei denen ein methyliertes Amin, wie Dimethylamin, Dimethylanilin, die eine Komponente bei der Addition bildet, Formaldehyd ab. In analoger Weise liefern die entsprechenden äthylierten Amine Acetaldehyd.

Mit dieser Tatsache steht in unmittelbarem Zusammenhange, daß das, wie eben erwähnt, bei der Spaltung allemal auftretende Amin um eine Methyl- resp. Äthylgruppe ärmer ist, als das ursprünglich in die Reaktion eingeführte.

Wir glauben diese Erscheinungen durch folgende Strukturformel des am eingehendsten studierten Additionsproduktes aus Azoester und Dimethylamin (die mutatis mutandis wohl auch für die anderen Additionsverbindungen gelten dürfte):



erklären zu können und würden dann die Ursachen der eben geschilderten Spaltung in folgender Hydrolyse zu erblicken haben:

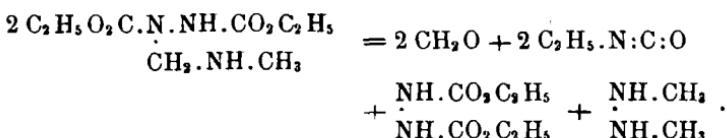


Der Gedanke liegt nahe, diese neue Reaktion der Azoverbindungen zu einem Abbau resp. einer Aufspaltung komplizierterer Verbindungen oder Naturprodukte von Amincharakter nach Art der bekannten Abbaureaktion zu verwerten, und wir behalten uns vor, dieses Problem eingehend zu studieren.

Zum Schluß möchten wir noch in Kürze auf die beim Zerfall der Additionsverbindung:

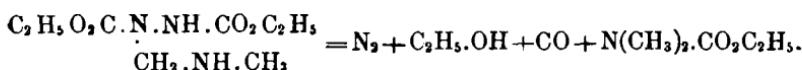


in der Wärme beobachteten Erscheinungen eingehen. Wird sie nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, so setzt eine sehr heftige Reaktion ein, die sich rasch steigert, so daß sie innerhalb weniger Sekunden beendet ist. Die wesentlichen Zersetzungprodukte sind: Formaldehyd, Hydrazomethan, Äthylisocyanat und Hydrazo-dicarbonsäureester:



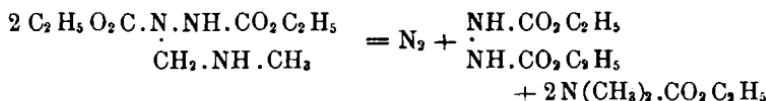
Das Hydrazomethan entsteht hierbei in so guter Ausbeute, daß dieser Zerfall zu einer brauchbaren Darstellungsmethode der bisher nur auf großen Umwegen erhaltlichen Verbindung verwertet werden könnte.

Ist diese Spaltung auch eigenartig genug, so bietet sie doch nichts überraschendes. Eine andere Zersetzung jedoch, die die Substanz gleichfalls in der Wärme, nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln erleidet, ist sehr seltsam und bereitet der theoretischen Deutung gewisse Schwierigkeiten. Sie findet statt, wenn man die vorsichtig geschmolzene Verbindung sich langsam im Vakuum zersetzen läßt. Bei sorgfältiger Arbeit entsteht hierbei kein Formaldehyd, sondern man erhält Alkohol, Stickstoff, Kohlenoxyd und Dimethylurethan¹⁾:



Das letztere wurde nach verschiedenen Methoden, unter anderem nach Franchimont und Klobbie²⁾ durch Überführung in Methylnitramin identifiziert.

Neben dieser Spaltung dürfte nach unseren Beobachtungen auch noch folgender Zerfall:



stattfinden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ R. 3, 218 [1884].

²⁾ R. 7, 343 [1889].

Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Zersetzung von Azodicarbon-amid.

Zu einem Brei aus 10 g Azodicarbonamid und wenig Wasser wird ein abgekühltes Gemisch von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 8 ccm Wasser gegeben. Beim vorsichtigen Erwärmen löst sich das gelbe Amid unter lebhafter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Man erhält den Inhalt des Kolbens im Sieden und sorgt durch tropfenweise Zugabe von Wasser dafür, daß die Konzentration der Schwefelsäure annähernd gleich bleibt. Die Destillation liefert zuerst eine ziemlich starke Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung, bei weiterem Destillieren nimmt die Konzentration alsbald ab. Die Gase werden in eine Mercuronitrat-Lösung eingeleitet, mit welcher sie alsbald einen weißen Niederschlag von Quecksilberazid liefern. Das gut gewaschene, noch feuchte Quecksilbersalz wird mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) erhitzt und unter allmählicher Zugabe von Wasser destilliert. Die entweichende Säure wird in wenig Eiswasser aufgefangen. Das endgültige Destillat wird schließlich mit Kalilauge genau neutralisiert, zur Trockne verdampft und das farblose Kaliumsalz aus Wasser umkristallisiert.

Bei richtig geleiteter Zersetzung erhält man ca. 0.4 g reines Kaliumazid. Es schmilzt bei 363° und zeigt mit Kupfer- und Eisenchloridlösung¹⁾ die typischen Reaktionen, und ebenso läßt sich aus ihm das äußerst explosive Silbersalz gewinnen. Es verpufft bei starkem Erhitzen im Capillarröhrchen unter Hinterlassen von metallischem Kalium. Daneben scheidet sich aber noch ein schwarzer Körper ab, der selbst beim Glühen auf dem Platinblech schwer verschwindet.

0.0990 g Sbst. (über P₂O₅ im Vak. getr.): 0.1038 g K₂SO₄.

N₃K. Ber. K₂SO₄ 0.1066 g. Gef. K₂SO₄ 0.1038 g.

Aus der bei der Zersetzung des Azodicarbonamids zurückbleibenden Lösung krystallisiert beim Erkalten massenhaft Hydrazinsulfat, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man Ammoniumsulfat.

In den bei der Reaktion zunächst entweichenden Gasen war Kohlensäure durch Barytwasser und Kohlenoxyd durch Palladiumchlorür nachzuweisen. Die entwickelten Gase wurden durch Kalilauge und Kupferchlorür von diesen Gasen befreit und lieferten alsdann ein Gas, das weder selbst brannte, noch die Verbrennung unterhielt und somit als Stickstoff zu betrachten ist.

Zersetzung von Azodicarbon-amid zu Cyansäure.

Ein einseitig geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas wird etwa zu $\frac{1}{3}$ mit einem Gemisch von 1 Tl. Azodicarbonamid mit ungefähr der

¹⁾ Dennis und Browne, Z. a. Ch. 40, 68 [1904].

zehnfachen Menge Phosphorpentoxid gefüllt. Nun wird, von hinten nach vorn langsam fortschreitend, das Rohr kräftig erhitzt. Unter starkem Aufblähen findet Reaktion statt, und in der Kältemischung kondensiert sich ein Gemisch von Cyansäure und Blausäure. Über 0° findet in dieser Flüssigkeit eine heftige Reaktion statt, und unter starker Erwärmung polymerisiert sich die Cyansäure zu Cyamelid. Hierbei destilliert die Blausäure über und kann durch die Berlinerblau-Reaktion erkannt werden.

Das Cyamelid wurde nachgewiesen durch Überführung desselben in krystallisierte Cyanursäure mittels konzentrierter Schwefelsäure. Bei starker Erwärmung findet Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak statt.

Die Cyansäure konnte außerdem durch direktes Einleiten der Reaktionsgase in Methylalkohol als Allophansäure-methylester (Schmp. 208.5°) identifiziert werden.

Zersetzung des Azodicarbon-diäthylamids unter Bildung von Äthyl-isocyanat.

Azodicarbon-diäthylamid wird im einseitig geschlossenen Glasrohr mit der zehnfachen Menge Phosphorpentoxid wie bei dem vorhergehenden Versuch erhitzt. Unter geringem Aufblähen schwärzt sich die Masse und in der gut gekühlten Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit an, die im wesentlichen aus Äthylisocyanat besteht. Dasselbe wurde mittels Anilin als Äthyl-phenyl-harnstoff (Schmp. 100°) identifiziert.

Azodicarbon-diäthylamid-silber, C₉H₁₀N₄AgOCN:NCONAgC₂H₅.

Zu einer alkoholischen Lösung von Azodicarbon-diäthylamid, die auf 80° erwärmt ist, wird unter Umrühren eine ammoniakalische Silbernitrat-Lösung hinzugegeben, wobei ein rotgelber Niederschlag ausfällt. Durch Kühlung bringt man die Lösung auf Zimmertemperatur und neutralisiert sie mit verdünnter Salpetersäure. Es fällt dann der Rest des Silbersalzes als ziegelrotes Pulver aus. Die Lösung wird filtriert, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

0.1940 g Sbst.: 0.1422 g AgCl.

C₉H₁₀O₂N₄Ag₂. Ber. AgCl 0.1442 g. Gef. AgCl 0.1422 g.

Die Verbindung verpufft bei 144° unter Bildung von Äthyl-isocyanat, wobei gleichzeitig noch ein eigentlich basischer Geruch auftritt. In Lösungsmitteln ist das Salz unlöslich, ausgenommen Ammoniak und Salpetersäure, von denen es leicht aufgenommen wird. Mit ätherischer Jodlösung bildet es Jodsilber und Äthylisocyanat.

Zersetzung des Azodicarbon-diäthylamid-silbers
zu Äthyl-isocyanat.

In einer Stöpselflasche wird das Silbersalz in absolutem Äther aufgeschwemmt, und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln bis zur Entfärbung die berechnete Menge Jod in absolutem Äther hinzugefügt. Es scheidet sich Jodsilber aus, die Lösung nimmt den heftigen Geruch nach Isocyanat an, und der frei werdende Stickstoff läßt sich an dem im Innern der Flasche sich bildenden Druck erkennen.

Das ätherische Filtrat wird durch Silberschwamm von den letzten Spuren Jod befreit und mit Phenylhydrazin versetzt.

Es fällt alsdann nach Bildung einer gallertartigen Trübung beim Stehen in Eis eine reichliche Menge von Äthyl-phenyl-semicarbazid in glänzenden Schuppen aus, das nach der Umkristallisation aus absolutem Alkohol einen Schmelzpunkt von 153° besitzt.

0.1827 g Sbst. (im Vak. über H_2SO_4 getr.): 0.4034 g CO_2 , 0.1199 g H_2O . — 0.1713 g Sbst.: 0.3797 g CO_2 , 0.1123 g H_2O . — 0.1579 g Sbst.: 31.7 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1450 g Sbst.: 29.2 ccm N (19°, 768 mm).

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. C 60.33, H 7.26, N 23.46.
Gef. » 60.22, 60.45, » 7.84, 7.33, • 23.39, 23.28.

Darstellung von Hydrazo-dicarbonsäure-dimethylester.

15 g Hydrazinhydrat werden mit 50 ccm Alkohol vermischt und diese Lösung unter Schütteln zu 200 ccm Äther gegeben, so daß eine trübe Suspension entsteht. Die Flüssigkeit wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, und dann unter beständigem Schütteln ein Gemisch von 19.6 g Chlor-kohlensäure-methylester mit 30 ccm Äther tropfenweise hinzugefügt. Nachdem alles eingetragen ist, wird noch 15 Minuten im Sieden erhalten und dann vom ausgeschiedenen Hydrazinchlorhydrat abfiltriert.

Aus dem Filtrat scheidet sich beim langsamen Eindampfen der Hydrazoester in schönen, zu sternförmigen Büscheln vereinigten, breiten Nadeln ab. Durch Umkristallisieren aus alkoholhaltigem Äther kann man die Verbindung rein und in einer Ausbeute von 14.5 g (98% der Theorie) erhalten.

Sie schmilzt bei 132°.

Darstellung von Azodicarbonsäure-dimethylester.

15 g Hydrazodicarbonsäure-dimethylester werden in 20 ccm konzentrierter Salpetersäure (1.4) gelöst und zu dieser Lösung 50 ccm Chloroform hinzugefügt. Unter guter Eiskühlung läßt man alsdann unter Schütteln zu diesem Gemisch 30 ccm rauchende Salpetersäure schnell zutropfen und das Gemisch 1½—2 Stunden unter öfterem Umschütteln in Eis stehen. Hierauf wird die rotgelbe Chloroformlösung von dem hellgelben Salpetersäuregemisch getrennt, dreimal gut mit Wasser gewaschen, die Lösung filtriert, mit 20 ccm Äther verdünnt, mit Chlorcalcium getrocknet, auf dem Wasserbad die Hauptmenge

Äther und Chloroform abgedampft und der Ester schließlich im Glycerinbade fraktioniert.

Er siedet unter 7 mm Druck bei 85°. Er ist nicht brennbar, verpufft jedoch in porösen Substanzen aufgesaugt ähnlich wie Schießbaumwolle. Im Capillarrohr schnell erhitzt, explodiert er mit großer Heftigkeit. In Wasser löst er sich schwer, zersetzt sich aber damit langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Hydrazoester, Kohlensäure und Spuren von Stickstoffwasserstoffsäure. Diese wurde vor allem an ihrem heftigen Geruch, dann aber auch an einer geringen Menge von daraus darstellbarem Silberazid erkannt.

Ausbeute 11 g (75% der Theorie).

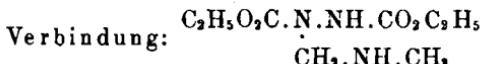
Zersetzung von Azodicarbonsäure-dimethylester zu Oxalsäure.

1. Methode: 5 g Azodimethylester werden mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und hierzu unter Eiskühlung 5 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Wenn sich die Flüssigkeiten vermischt haben, gießt man die Lösung in 40 ccm Wasser von 30°. Unter lebhafter Gasentwicklung und Erwärmung findet die Zersetzung statt, und nach einer Viertelstunde ist die Flüssigkeit farblos geworden. Wird diese auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so hinterbleibt ca. 1 g reine wasserfreie Oxalsäure, die sich zwischen 152—158° zersetzt.

Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt sie bei 101°, dem Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Oxalsäure.

2. Methode: 0.5 g des Esters werden in einer Kältemischung vorsichtig mit 2 ccm gekühlter rauchender Salpetersäure versetzt, die Flüssigkeiten durch Schütteln vermischt und die rotgelbe Lösung im Eisschrank sich selbst überlassen. Es findet dabei eine langsame Gasentwicklung statt und nach 12 Stunden hat sich die Lösung fast ganz entfärbt.

Im Vakuum verdampft, bleiben lange Prismen zurück, die sich als reine Oxalsäure erweisen.



(Aus Azodicarbonsäure-diäthylester und Dimethylamin.)

20 g Azodicarbonsäure-diäthylester werden mit 40 ccm Äther verdünnt, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und langsam mit 15.3 g einer 33-prozentigen Lösung von Dimethylamin in Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit bleibt durch die Reaktionswärme im Sieden. Daon wird sie im Vakuum vollständig zur Trockne verdampft, der Rückstand dreimal mit wenig kaltem absolutem Äther gewaschen und endlich aus viel siedendem Äther umkristallisiert. Die Verbindung

krystallisiert daraus wie auch aus wenig Alkohol in schön ausgebildeten Prismen oder rhombischen Platten.

0.1634 g Sbst. (im Vak. über P_2O_5 getr.): 0.2621 g CO_2 , 0.1154 g H_2O . — 0.1448 g Sbst.: 0.2336 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — 0.2302 g Sbst.: 37.7 ccm N (18°, 772 mm). — 0.1214 g Sbst.: 19.9 ccm N (17.5°, 767 mm).

$C_8H_{17}O_4N_3$. Ber. C 43.84, H 7.76, N 19.18.

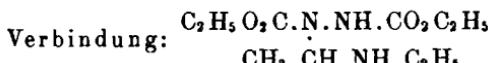
Gef. • 43.75, 44.00, • 7.90, 7.88, • 19.28, 19.14.

Die Substanz schmilzt bei 95° unter beginnender Zersetzung. Sie löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Aceton, Chloroform, schwer in Methylalkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther und Petroläther.

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt unter lebhafter Kohlensäure- und Stickstoff-Entwicklung Zerfall ein. Es entweicht ein Amin, welches an der Löslichkeit seines Chlorhydrats in Chloroform als Dimethylamin erkannt wurde. Aus dem Rückstand krystallisiert Hydrazoester.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich die Verbindung unzersetzt auf. In der Wärme findet aber in dem ersten Falle Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung, in dem zweiten Oxydation zum Azoester statt.

Mit verdünnten Säuren reagiert der Ester in der Wärme unter lebhafter Formaldehyd-Entwicklung. Im Rückstande befindet sich Hydrazoester und Monomethylamin. Um letzteres zu identifizieren, wurde die alkalisch gemachte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, die aminhaltigen Dämpfe in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die salzaure Lösung zur Trockne verdampft. Die sich abscheidenden Krystallblättchen hatten den Schmp. 110°, waren unlöslich in Chloroform und wurden schließlich als primäres Aminsalz durch die Bildung von Isonitril charakterisiert.



(Aus Azodicarbonäure-diäthylester und Diäthylamin.)

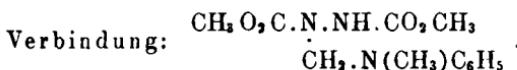
Dieses Additionsprodukt entsteht viel leichter als die analoge Methylverbindung. Bei der Darstellung macht es hierbei keinen wesentlichen Unterschied, ob man die Reaktion bei +40° oder bei -20° vornimmt, oder wie man die Konzentration der Reaktionsflüssigkeit wählt. Die Verbindung wird aus wenig Äther umkrystallisiert, woraus sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln erscheint.

0.1310 g Sbst. (im Vak. üb. P_2O_5 getr.): 0.2326 g CO_2 , 0.1008 g H_2O . — 0.1798 g Sbst.: 26.9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_{21}O_4N_3$. Ber. C 48.58, H 8.50, N 17.00.

Gef. • 48.43, • 8.61, • 17.16.

Die Substanz schmilzt bei 68°, sie löst sich in kaltem Wasser schwer, bei 50° leicht, bei 80—90° jedoch wieder schwer, so daß sich eine trübe Suspension von Öltropfen bildet. Den anderen Lösungsmitteln gegenüber verhält sie sich ähnlich wie die Methylverbindung, nur ist sie in allen sehr viel leichter löslich. Mit verdünnten Säuren erhitzt, entsteht Acetaldehyd, welcher nach Simon¹⁾ durch die Blaufärbung eines Trimethylamin-Nitroprussidnatrium-Gemisches erkannt wurde.



(Aus Azodicarbonsäure-dimethylester und Dimethylanilin.)

8 g Azomethylester, der mit 10 ccm absolutem Äther verdünnt ist, wird mit 6.7 g (1 Mol.) Dimethylanilin vermischt. Die anfangs tief rotgelbe Farbe des Gemisches ist nach 5 Stunden hellgelb geworden. Wird die Flüssigkeit nunmehr langsam eingedunstet, so scheiden sich gut ausgebildete klare Krysalte (50% der Theorie) ab, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther analysenrein sind. Aus der dickflüssigen schmierigen Mutterlauge lassen sich noch 30% desselben Produktes gewinnen, wenn sie mit 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure bis zur vollständigen Lösung durchgeknetet und diese dann in 100 ccm Wasser gegossen wird. Hierbei scheidet sich die neue Substanz ab und ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther ebenfalls rein.

0.1819 g Sbst. (im Vak. über H_2SO_4 getr): 0.3595 g CO_2 , 0.0997 g H_2O .
— 0.2994 g Sbst.: 41.4 ccm N (22°, 760 mm).

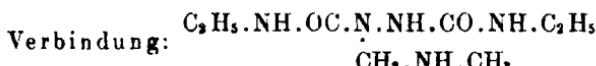
$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 53.93, H 6.37, N 15.73.
Gef. • 53.90, • 6.13, • 15.74.

Die Verbindung sintert bei 85° und schmilzt bei 95—96°. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich jedoch in der Wärme reichlich auf und scheidet sich beim Erkalten als milchige Suspension in Öltropfen wieder aus. In 50-prozentiger Essigsäure ist sie schwer löslich und wird daraus wieder amorph erhalten. Von siedendem Äther wird sie gleichfalls schwierig aufgenommen, krystallisiert aber in der Kälte in schönen prismatischen Säulen und rhombischen Platten wieder aus. Leicht löslich ist der Körper endlich in Alkohol, Methylalkohol (rhombische Platten) und Benzol (sechseckige Tafeln).

Mit sehr verdünnten Säuren entwickelt er Formaldehyd, in der Kälte langsam, in der Wärme stürmisch. Nach der Reaktion ist in der Lösung Hydrazoester und Monomethyl-anilin vorhanden. Letzteres wurde zur Identifizierung von der alkalisch gemachten Lösung abgehoben, mit Salzsäure und Natriumnitrit behandelt, das gebildete Methyl-phenyl-nitrosamin ausgeäthert, redu-

¹⁾ C. r. 125, 1105 [1897].

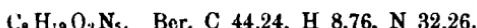
ziert und das erhaltene reine Methylanilin durch den Sdp. 193° charakterisiert.



(Aus Azodicarbonsäure-diäthylamid und Dimethylamin.)

In ein durch Eis gekühltes einseitig geschlossenes Glasrohr von 25 cm Länge wird bis zu einer Höhe von etwa 1 cm Azodicarbonsäure-äthylamid und dann eine Säule von 6 cm absolutem Äther eingefüllt und endlich noch $2\frac{1}{2}$ cm reines Dimethylamin hinzugegeben. Unter guter Kühlung wird das Rohr abgeschmolzen und dann lebhaft geschüttelt. Es bildet sich eine rot-gelbe Lösung, die unter abwechselndem Schütteln und Kühlen in Eis nach 3 Stunden vollständig entfärbt und zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Der Inhalt des Rohres wird alsdann schnell im Vakuum zur Trockne verdampft, wobei das Additionsprodukt in vollständig farblosen, schönen Nadeln zurückbleibt. Die Verbindung wird sofort aus absolutem Äther umkristallisiert — die Abscheidung desselben in der Kältemischung dauert längere Zeit —, unter möglichstem Abschluß von Luft filtriert, 10 Minuten im hohen Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und sofort analysiert.

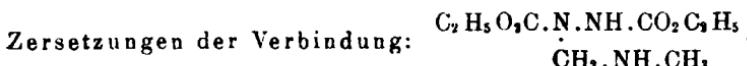
0.1316 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.0983 g Sbst.: 27.7 ccm N (19°, 751 mm).



Gef. » 44.04, » 8.69, » 32.15.

Die Verbindung zersetzt sich bei 109—111°. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, leicht in Wasser, schwer in Äther, woraus sie in rhombischen Platten krystallisiert.

Beim Erhitzen für sich allein entsteht eine gelbrote Schmelze, die unangenehm nach Schierling riecht; beim Erwärmen mit Wasser spaltet sich Amin ab, und es bildet sich ein Gemenge von Azoamid und Hydrazoamid. Mit verdünnter Schwefelsäure bildet der Körper beim Erwärmen Formaldehyd.



1. Zu Hydrazo-methan.

Ein Fraktionierkolben wird zu etwa $\frac{1}{5}$ seines Volumens mit der Additionsverbindung beschickt. Die Vorlage, die mit dem Kolben verbunden ist, steht noch mit einem zweiten Gefäß in Verbindung. Beide befinden sich in einer guten Kältemischung. Wird nunmehr der Kolben mit freier Flamme erhitzt, so schmilzt der Inhalt und es beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich ohne weitere Erwärmung durch die freiwerdende Reaktionswärme rasch zu einer äußerst heftigen Reaktion steigert. Nach wenigen Sekunden, innerhalb welcher Ströme von Formaldehyd entweichen, ist die Zersetzung zu Ende. Die Flüssigkeit wird alsdann direkt destilliert, bis die Dämpfe eine

Temperatur von 150° erreichen. Das gelbrote Destillat besteht aus einem Gemisch von Hydrazomethan, Dimethylurethan, Äthylisocyanat und Formaldehyd.

Die Hauptmenge besteht aus Hydrazomethan¹⁾. Man gewinnt dieses am besten in Gestalt seines Oxalats, indem man eine ätherische Oxalsäurelösung mit dem Destillat tropfenweise vermischt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Salz bei 119° . Es reduziert alkalische Fehlingsche Lösung beim Kochen unter Aminentwicklung.

Aus der wäßrigen Lösung des Destillats läßt sich ferner leicht das Bleisalz abscheiden, welches ebenfalls in der Wärme Fehlingsche Lösung reduziert. Aus der alkoholischen Lösung wurde auch noch das Pikrat gewonnen, das einen Schmelzpunkt von $147-150^{\circ}$ besitzt.

Die Ausbeute an Hydrazomethan ist recht beträchtlich, sie ist um so besser, je schneller die Zersetzung vor sich geht.

2. Zu Dimethyl-urethan.

20 g der Additionsverbindung werden in einen Fraktionierkolben gebracht, der nur zu $\frac{1}{3}$ damit gefüllt sein darf. Der Kolben befindet sich in einem Glycerinbad und wird langsam erhitzt. Sobald die Substanz geschmolzen ist, wird ein Vakuum von etwa 30 mm Druck hergestellt, worauf alsbald eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt, welche man durch sehr vorsichtige allmähliche Temperatursteigerung möglichst konstant erhält. Nachdem auf diese Weise bei ruhiger Zersetzung die Temperatur des Bades innerhalb 1-2 Stdn. auf 140° gesteigert worden ist, wird der Rest des Dimethylurethans mit freier Flamme übergetrieben.

Man erhält in der durch eine gut wirkende Kältemischung gekühlten Vorlage eine klare farblose Flüssigkeit, welche fraktioniert wird. Man bekommt 2 Hauptfraktionen, zunächst eine, die bei $65-90^{\circ}$ übergeht und fast aus reinem Alkohol besteht (4.3 g) (Theorie für 1 Mol. abgespaltenen Alkohol: 4.2 g) und dann eine Fraktion von $130-160^{\circ}$, die das Dimethyl-urethan enthält (6.1 g) (Theorie für 1 Mol. Urethan: 10.4 g). Sie liefert 5.2 g einer bei $143-149^{\circ}$ siedenden Fraktion, welche reines Dimethylurethan darstellt.

Zur Analyse wurde der bei $145-147^{\circ}$ destillierende Anteil verwendet.

0.2387 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.2013 g H₂O. — 0.2874 g Sbst.: 30.2 ccm N (17°, 768 mm).

C₅H₁₁O₂N. Ber. C 51.29, H 9.40, N 11.96.
Gef. » 50.90, » 9.47, » 12.27.

Die Identität dieser Verbindung mit Dimethylurethan wurde durch folgende Versuche sichergestellt:

¹⁾ B. 28, 504 [1895]; 31, 64 [1898].

a) Spaltung der Verbindung in Kohlensäure und Dimethylamin.

Mit warmer konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich die Substanz unter Kohlensäureentwicklung. Beim Behandeln der sauren Lösung mit Alkali tritt der charakteristische Geruch eines Amins auf, welches an der Löslichkeit seines Chlorhydrats in Chloroform als Dimethylamin erkannt wurde.

b) Nachweis der Äthylgruppe.

Die Substanz wurde mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäurelösung im Einschlußrohr gemischt und 4 Stunden auf 60° erwärmt. Beim Öffnen der Röbre zeigte sich starker Druck, und es hatte sich auf der sauren Flüssigkeit eine ölige Schicht von Äthylbromid gebildet, das durch den Geruch und den bei 39° liegenden Siedepunkt identifiziert wurde.

c) Bildung von Methyl-nitramin, CH_3NHNO_2 .

Erst nach mehreren Versuchen gelang es, diesen von Franchimont und Klobbie¹⁾ aus Dimethylurethan hergestellten Körper zu gewinnen. Unter Eiskühlung wird Dimethylurethan mit der 5-fachen Menge rauchender Salpetersäure übergossen und durch Schütteln vermischt. Nach wenigen Minuten setzt dann unter lebhafter Entwicklung von roten Dämpfen eine heftige Reaktion ein und auf Zusatz von Wasser findet die Abscheidung eines Öles statt, welches nach erfolgter Neutralisation mittels Soda mit wenig Äther ausgezogen wird. Die ätherische Lösung wird mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat (aus Bicarbonat) auf das sorgfältigste getrocknet, die trockne Lösung des Nitro-methylurethans in Eis gekühlt und nun ein langsamer Strom von durch Kalk getrocknetem Ammoniak eingeleitet. Sobald sich nach wenigen Minuten die Lösung trübt, unterbricht man das Einleiten des Ammoniaks und überläßt das Reaktionsgemisch noch ca. 1½ Stunde bei 0° sich selbst. Im Verlauf dieser Zeit erstarrt die ganze Lösung zu einem seidenglänzenden voluminösen Krabbelpulpa, welcher aus kleinen Prismen besteht. Derselbe wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol so lange gekocht, als noch Ammoniak durch den Geruch wahrzunehmen ist. Dann wird im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Äther umkristallisiert.

Das entstandene Methylnitramin schmilzt bei 38° und explodiert, in winziger Menge im Capillarrohr erhitzt, auf das heftigste.

Aus dem ätherischen Filtrat erhält man nach dem Verdampfen des Äthers Urethan, das an seinem Schmelzpunkt (53°) erkannt wurde.

¹⁾ loc. cit.