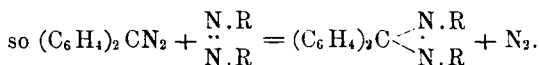
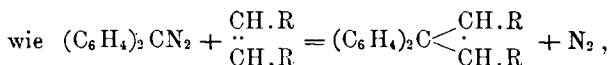


203. H. Staudinger und Alice Gaule: Versuche zur Herstellung isomerer Diazoverbindungen bezw. Hydrazone¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Mit Äthylenverbindungen bildet Diphenylendiazomethan — wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde — unter Stickstoffabspaltung Kohlenstoffdreiringe. Es stand zu erwarten, daß analog mit Stickstoffdoppelbindungen, wie sie in Azoverbindungen vorkommen, Dreiringe mit einem Kohlenstoffatom und zwei Stickstoffatomen entstehen:



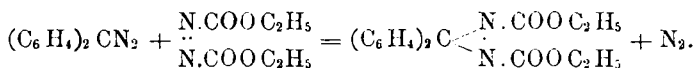
Durch passende Wahl der an Stickstoff gebundenen Radikale sollte es dann möglich sein, dieselben durch Wasserstoff zu ersetzen

und so zu einem Hydrazikörper, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{NH} \end{array}$ zu gelangen, welcher

mit dem Fluorenonhydrazon, das die Konstitution $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{N}.\text{NH}_2$ besitzt, isomer wäre und sich zu einer neuen Diazoverbindung

$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$ oxydieren lassen sollte, falls das bekannte Diphenylendiazomethan offenkettig zu formulieren ist.

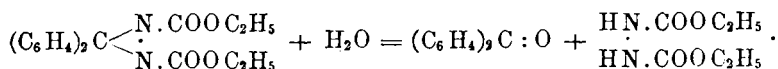
Als Azokörper wurde Azodicarbonester gewählt. Nachdem die Untersuchungen damit schon im Gange waren, wurden wir mit der Arbeit von E. Müller²⁾ bekannt. Dieser hatte, von etwas anderen Gesichtspunkten ausgehend, Diazoessigester mit Azodicarbonester reagieren lassen. Wir setzten unsere Arbeiten fort, da wir neue Beobachtungen gemacht hatten. Diphenylendiazomethan reagiert wie Diazoessigester mit Azodicarbonester unter Stickstoffabspaltung. Es bildet sich dabei ein weißer Körper vom Schmp. 139°, welcher der erwartete Hydrazifluoren-dicarbonester ist:



¹⁾ Aliphatische Diazoverbindungen. 10. Mitteilung.

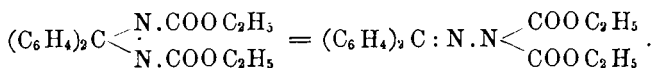
²⁾ B. 47, 3001 [1914].

Er konnte mit Säure leicht gespalten werden. Es entstanden Fluorenon und Hydrazindicarbonester, wodurch die Konstitution bewiesen ist:

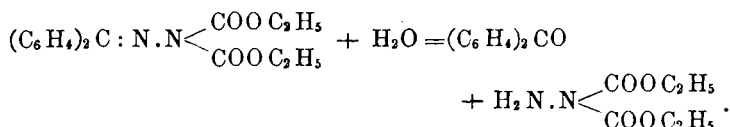


Der Versuch, durch vorsichtiges Verseifen zum Hydrazifluoren zu gelangen, führte nicht zum Ziel. Läßt man in der Kälte Natriumalkoholat auf den Ester wirken, dann tritt eine gelbe Farbe auf; es scheidet sich nach einigem Stehen Soda ab und nach Absaugen des Lösungsmittels bleibt eine Schmiere, welche in der Hauptsache aus einem Salz des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters besteht; eine Umwandlung, die durch folgende Beobachtung erklärt wird:

Beim Erwärmen des reinen weißen Esters über seinen Schmelzpunkt 139° färbt er sich gelb und beim Erkalten krystallisiert eine gelb gefärbte Verbindung vom Schmp. 117° aus, welche in Zusammensetzung und Molekulargewicht mit ihm übereinstimmt. Der Hydrazifluoren-dicarbonester hat sich in Fluorenonhydrazon-dicarbonester umgelagert:

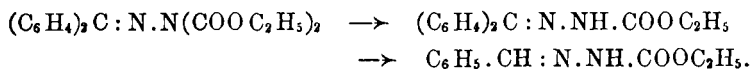


Auch dieser Ester wird durch Säure leicht zerlegt, und zwar sollten Fluorenon und asymmetrischer Hydrazindicarbonester resultieren:



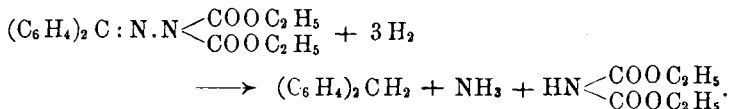
Das Fluorenon konnte leicht nachgewiesen werden. Der asymmetrische Hydrazindicarbonester sollte als Benzaldehyd-Kondensationsprodukt, als Benzoylderivat oder Pikrat charakterisiert werden.

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche wurde mit Benzaldehyd, der von Thiele¹⁾ auf anderem Wege dargestellte Benzaldehydhydrazon-monocarbonester erhalten. Auch aus anderen Versuchen geht hervor, daß der Ester leicht eine $\text{COO C}_2\text{H}_5$ -Gruppe verliert:



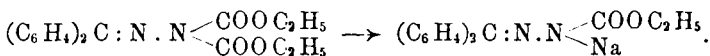
¹⁾ A. 288, 293.

Definitiv bewiesen wird die Konstitution des Fluorenonhydrazondicarbonesters durch die Reduktion. Fluorenonhydrazon läßt sich mit Aluminiumamalgam zu Ammoniak und Fluoren reduzieren. Hier sollte bei der Reduktion noch Iminodicarbonester entstehen:



Derselbe ließ sich auch leicht identifizieren. Dagegen entstand kein Fluoren, sondern eine Aluminiumverbindung, die sich als gegen Säuren und Alkalien sehr beständig erwies, und auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Es fragte sich nun, ob sich wenigstens aus dem Fluorenonhydrazondicarbonester das einfache Hydrazon gewinnen ließ. Beim Stehen des Esters mit Natriumäthylat scheidet sich Soda aus, und aus der Lösung krystallisiert das gleiche gelbe Salz aus, welches wir bei Verseifung des Hydrazifluorendicarbonesters angetroffen hatten. Dort beruht also die Bildung des Salzes auf Verseifung und Umlagerung¹⁾:

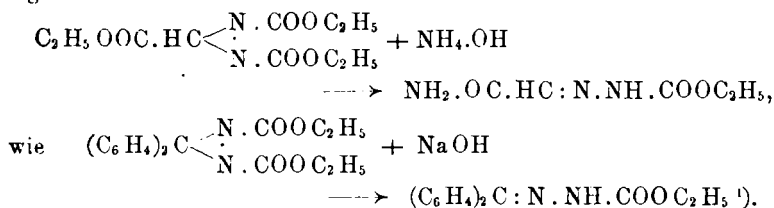


Mit verdünnter Säure entsteht daraus der fast farblose Fluorenonhydrazon-monocarbonester. Läßt man auf diesen wieder Alkali einwirken, so bildet sich sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme das gelbe Natriumsalz zurück. Bei stärkerer Einwirkung von Natron unter Luftausschluß ging ein kleiner Teil allerdings in Hydrazon über, welches zur Hauptsache aber in Fluoren weiter verwandelt wurde, dessen Bildung unter den hier angegebenen Bedingungen in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde.

Eine Umlagerung des Hydrazikörpers, wie sie hier bei verhältnismäßig tiefer Temperatur verläuft, hatte Müller am Hydrazimethantricarbonester nicht beobachtet; konnte er ihn doch im Vakuum bei 190° destillieren. Eine solche scheint dagegen stattgefunden zu haben, als er Diazoessigester und Azodicarbonester unverdünnt reagieren ließ. Er fand dabei ein gelbes Öl, das mit Ammoniak in Glyoxylsäureamid-hydrazon-monocarbonester übergeht. Es liegt in dem Öl ein Gemisch vor, in welchem sich neben verunreinigendem Hydrazindicarbonester die beiden Isomeren befanden.

¹⁾ Umlagerung allein ohne Verseifung unter dem Einfluß von Alkali wurde nicht beobachtet.

Unter dem Einfluß von Ammoniak werden beide unter Kohlensäure-Abspaltung verseift und der Hydrazikörper zugleich umgelagert:



Beim Hydraziessigester-dicarbonamid hat Müller die Umlagerung in die offenkettige Form auch nachgewiesen.

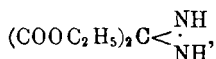
Sie findet hier beim Kochen mit Wasser statt. Eine Umlagerung des analogen Diphenylenderivates konnte nicht beobachtet werden, da Diphenyldiazomethan und Azodicarbonamid nicht mit einander reagieren.

Wir haben in den einleitenden Arbeiten gesehen, daß die Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen sich zwar sehr gut mit der Thieleschen Formulierung erklären lassen. Die hier beobachtete Umwandlung von Hydrazikörpern in Hydrazone läßt es möglich erscheinen, daß dennoch die Curtiussche Formel beibehalten werden kann, wenn man annimmt, daß der Ring $\begin{array}{c} >\text{C} < \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \end{array}$ sich sehr leicht aufspaltet. Bedenkt man weiter, daß Cyclopropandicarbonester beständiger sind als Cyclopropane²⁾ und ferner, daß der mit zwei Carboäthoxylgruppen substituierte Dreiring $\begin{array}{c} >\text{C} < \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \end{array}$ sich schon leicht in die Kette $>\text{C}:\text{N}\cdot\text{N}<$ umlagert, während der Hydrazimethantricarbonester viel beständiger ist, dann wird wahrscheinlich, daß einfache Hydrazikörper $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH} \end{array}$ erst recht keinen Bestand haben³⁾.

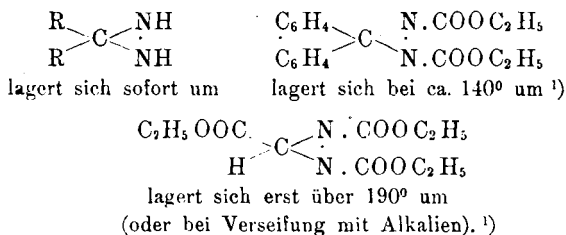
¹⁾ Der freie Ester entsteht hier bei der Verseifung neben dem Natriumsalz in kleinen Mengen.

²⁾ Buchner, A. 284, 197 u. ff.

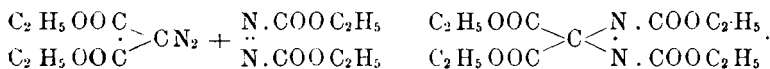
³⁾ Die größte Aussicht hätte die Gewinnung eines Hydrazidcarbonesters folgender Formel:



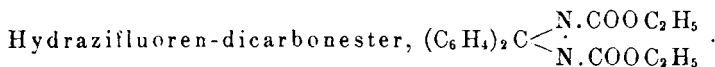
der bei der Reduktion von Diazomalonestern gewonnen werden müßte. Vergl. darüber A. Gaule, Dissert., Zürich 1916.



Am beständigsten müßte der 3-Ring durch Einführung einer vierten Estergruppe werden. Diazomalonester und Azodicarbonester konnten indessen weder in der Kälte noch bei 100° zur Reaktion gebracht werden. Es müßte dabei der sehr beständige Hydrazimethan-tetracarbonester entstehen:



Experimenteller Teil.



16 g Azodicarbonester in absolut-ätherischer Lösung wurden mit der Lösung von 20 g Diphenyleudiazomethan in möglichst wenig Benzol tropfenweise versetzt, wobei sofort Reaktion unter Stickstoffentwicklung eintrat. Über Nacht schied sich ein gelblicher Krystallbrei aus. Dieser wurde aus Benzol, worin er leicht löslich ist, und Äther, worin er fast nicht löslich ist, umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. $138-139^\circ$; Rohprodukt 29.5 g.

0.1680 g Sbst.: 0.4162 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.3083 g Sbst.: 22.9 ccm N (22° , 723.5 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 67.45, H 5.37, N 8.28.

Gef. » 67.56, » 5.43, » 8.16.

0.1713 g Sbst. in 16.18 g Benzol: T_1-T_2 0.185° .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Mol.-Gew. Ber. 338. Gef. 296.

Aufspalten mit Säure.

$\frac{1}{4}$ g Hydrazifluoren-dicarbonester wurde mit $\frac{1}{4}$ ccm starker Salzsäure im Reagensglas kurz gekocht, dann mit Wasser verdünnt und weiter erhitzt. Die Substanz schmilzt und wird intensiv gelb. Beim Erkalten schied sich als kompakte Masse Fluorenon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 81° schmilzt. Aus der wäßrigen

¹⁾ Hydrazimonocarbonester sind ebenfalls nicht erhalten worden, sondern lagern sich in Hydrazone um.

Lösung fallen beim Erkalten weiße Nadeln vom Schmp. 133° aus. Die Mischprobe mit Hydrazin-dicarbonester schmilzt ebenfalls bei 133° .

Verseifen mit Natriumäthylat.

4 g Hydrazifluoren-dicarbonester in 100 ccm Äther wurden mit 0.5 g Natrium in 100 ccm Alkohol stehen gelassen¹⁾. Es tritt sofort eine gelbe Färbung auf, welche sich mit der Zeit etwas vertieft. Nach 9 Stunden wurde das Lösungsmittel abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert, wobei Soda ungelöst bleibt und so 1.2 g des gelben Natriumsalzes des Fluorenhydrazonmonocarbonesters rein gewonnen. Die Mutterlaugen ergeben beim Eindunsten Schmier, aus welchen durch Aufarbeiten nach einigem Stehen kleine Mengen des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters gewonnen werden können. Das Natriumsalz wird mit verdünnter Essigsäure fein verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbe Farbe verschwindet. Nach dem Abfiltrieren wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der grünlich-weißen atlasglänzenden Nadeln 128° , identisch mit dem des Fluorenonhydrazonmonocarbonesters.

Fluorenonhydrazon-dicarbonester, $(C_6H_4)_2C:N:N \begin{matrix} < COO C_2 H_5 \\ < COO C_2 H_5 \end{matrix}$.

6 g reiner Hydrazifluoren-dicarbonester wurden in einem mit Chlorcalcium verschlossenen Rundkölbchen im Ölbad zum Schmelzen gebracht und dann noch 3 Minuten auf $150-180^{\circ}$ erwärmt. Nach dem Erkalten erhält man eine gelbe, strahlige Krystallmasse, Schmp. 117° . Nach Waschen mit Äther (worin sich 1 g löste, das beim Abdunsten wieder ausfiel) blieben 4.8 g des reinen Esters. Nach Umkrystallisieren aus absolutem Äther schwach gelbe Krystalle, Schmp. $116-117^{\circ}$.

0.1775 g Sbst.: 0.4397 g CO_2 , 0.0841 g H_2O . — 0.2724 g Sbst.: 20.3 ccm N (22° , 720 mm).

$C_{19}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 67.45, H 5.37, N 8.28.

Gef. » 67.56, » 5.29, » 8.16.

0.1504 g Sbst. in 13.68 g Benzol: 0.182⁰ Gefrierpunktserniedrigung.

$C_{19}H_{18}N_2O_4$. Mol.-Gew. Ber. 338. Gef. 308.

Aufspaltung mit verdünnter Salzsäure.

4 g Fluorenonhydrazon-dicarbonester wurden mit 30 ccm $n/2$ -Salzsäure einige Minuten gekocht, bis sich Fluorenon als gelbes Öl am

¹⁾ Bei kurzem Erwärmen des Esters mit verdünnter Natronlauge tritt ebenfalls eine gelbe Farbe auf. Beim Erkalten scheidet sich aber der Ester größtenteils unverändert wieder aus.

Boden des Gefäßes ausschied (abgekühlt und umkrystallisiert, Schmp. 81—83°, theoretische Menge). Die nach dem Erkalten abgegossene Lösung gab aber weder mit Pikrinsäure noch mit Benzoylchlorid und Natronlauge, noch mit Benzaldehyd und Natriumacetat einen Niederschlag. Sie wurde daher unter mäßigem Erwärmen im Vakuum eingedampft. Es blieben wasserklare Krystalle vom unscharfen Schmp. 85°, welche in Alkohol und in Wasser leicht löslich waren, wie das von Thiele¹⁾ beschriebene Chlorhydrat des Hydrazinoameisensäure-esters, dessen Schmelzpunkt allerdings bei 129° liegt²⁾. Dennoch lag dieses Salz im unreinen Zustand wahrscheinlich vor, denn mit Benzaldehyd entsteht jetzt ein Kondensationsprodukt vom Schmp. 135° = Benzaldehydhydrazon-monocarbonester. Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 137°. Thiele gibt den Schmp. 135—136° an.

0.0906 g Sbst.: 12.0 ccm N (15.8°, 720.9 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.59. Gef. N 14.83.

Reduktion mit Aluminium-Amalgam.

3.5 g Fluorenonhydrazondicarbonester in 100 ccm Äther wurden mit 1 g amalgamiertem Aluminiumgries unter tropfenweiser Zugabe von Wasser bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ammoniak konnte am Geruch und an der Bläuung von Lackmus erkannt werden. Nach 24 Stunden wurde der Kolbeninhalt in ein Soxhlet-Filter gebracht und 2 Tage mit Äther extrahiert. Nach seinem Abdunsten wurde aus dem Rückstand mit kaltem Wasser der Iminodicarbonester ausgezogen, der durch Eindampfen der Lösung isoliert wurde, 0.7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther farblose Nadelchen vom Schmp. 50°.

Mischprobe mit synthetischem Iminodicarbonester³⁾, Schmp. 50°.

Das wasserunlösliche Reduktionsprodukt enthielt eine Aluminiumverbindung, die durch Lauge oder Säure nicht zu zerlegen war, aus Alkohol krystallisiert werden konnte, aber nicht weiter untersucht wurde.

Verseifung des Fluorenonhydrazon-dicarbonesters.

7 g Fluorenonhydrazondicarbonester werden mit 1 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheiden sich dabei etwa 0.8 g Soda aus. Beim Eindunsten fallen etwa 5 g des gelben Natriumsalzes des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters aus, das sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Gelbe Nadelchen, die bei 100° rot werden, aber nicht schmelzen.

¹⁾ A. 288, 293. ²⁾ Stollé, J. pr. [2] 70, 276. ³⁾ B. 23, 2786 [1890].

Es ist sehr hygroskopisch und muß daher im Vakuum sorgfältig getrocknet werden.

0.1726 g Sbst.: 0.0391 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$. Ber. Na 7.98. Gef. Na 7.36.

Das Salz wird mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt Entfärbung ein. Der entstandene Fluorenonhydrazon-monocarbonester vom Schmp. 128° ist identisch mit dem Produkt, welches sich aus dem Filtrat von Natriumsalz durch Eindampfen des Alkohols noch hatte gewinnen lassen. Mischprobe 128° . Im Ganzen 5.4 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol: atlasglänzende, grünlichweiße Nadelchen vom Schmp. $128-129^\circ$.

0.1298 g Sbst.: 0.3432 g CO_2 , 0.0613 g H_2O . — 0.2101 g Sbst.: 20.1 ccm N (18.5° , 724.7 mm). — 0.1453 g Sbst.: 13.7 ccm N (14.5° , 729.9 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 72.2, H 5.26, N 10.54.

Gef. » 72.11, » 5.28, » 10.67.

Um diesen Fluorenonhydrazon-monocarbonester zu charakterisieren, wurden 0.3 g davon mit 8 ccm $\frac{1}{2}$ -HCl durch kurzes Sieden aufgespalten. Nach Abfiltrieren vom Fluorenon wird mit Benzaldehyd und Natriumacetat 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es fallen die farblosen Nadelchen des Benzaldehydhydrazon-monocarbonesters vom Schmp. 139° aus. Die Mischprobe mit dem aus Fluorenonhydrazon-dicarbonester gewonnenen Produkt schmilzt bei $137-138^\circ$.

Verseifung des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters.

Da das Fluorenonhydrazon in alkalischer Lösung an der Luft oxydiert wird, mußte unter Luftausschluß gearbeitet werden. 1.2 g Fluorenonhydrazonmonocarbonester wurden im evakuierten Bombenrohr mit 0.5 g (2 Mol.) Natrium in 15 ccm Alkohol 24 Std. auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde sofort mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Unlöslich blieb das gelbe Natriumsalz, welches durch kalte Säure nicht zerlegt wird. Aus dem Ätherauszug wurden 0.4 g eines Produktes gewonnen, das sich in Petroläther leicht löst und zwischen 100° und 108° schmilzt, also unreinigtes Fluoren, dessen Bildung aus Hydrazon bei Gegenwart von Alkali ja schon früher angetroffen wurde.

Diphenylen-diazomethan und Azodicarbonamid.

Kleine Mengen Azodicarbonamid und Diphenylendiazomethan in Benzol wurden sowohl auf dem Wasserbad erwärmt, als auch wochenlang bei 30° stehen gelassen. Das Azodicarbonamid konnte danach quantitativ und ganz unverändert zurückgewonnen werden.