

Es wurden z. B. 5 g sek. Alkohol vom Sdp.₆ 145° unter Rühren bei 80° Wasserbad-Temperatur mit 4 g KOH, sowie nach und nach mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt. Die alkalische Lösung wurde durch Ausäthern in einem Standzylinder von unangegriffenem Alkohol befreit, durch Filtration vom Mangan-Schlamm getrennt und eingedampft. Bei vorsichtigem Ansäuern fiel ein harziger Körper aus, der in Äther aufgenommen wurde. Er ließ sich aus Äther umkristallisieren (auch Benzol kam als Krystallisationsmittel in Anwendung) und spaltete im Thieleschen Apparat erhitzt bei 206° Wasser ab.

0.1525 g und 0.1440 g Sbst. verbrauchten (11.5) — 0.1 und (10.9) — 0.1 ccm einer Lauge, die 0.004027 g NaOH in 1 ccm enthielt. Die zweibasische Säure C₁₅H₁₈O₄ (262.22) verlangt die eingeklammerten Werte.

Zur Darstellung des Anhydrids der Phenyl-apocamphersäure unterwarfen wir sie der trocknen Destillation. Oberhalb 200° findet Wasserabspaltung statt, bei ca. 360° ging ein Produkt über, das in Natriumcarbonat unlöslich war und beim Anreiben mit Äther erstarnte, es ließ sich aus Äther umkristallisieren und schmolz bei 208 — 209°.

76. Otto Diels und Georg Behnen: Über die Azo-ester-Reaktion des β -Amino-pyridins.

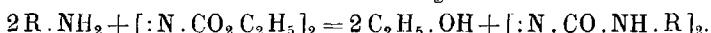
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. Januar 1923.)

Es hat sich herausgestellt, daß der Azodicarbonsäure-ester (I) mit Vertretern der verschiedensten Körperklassen: Aminen, Enolen, Phenolen¹⁾ und Kohlenwasserstoffen²⁾ meist glatt zu reagieren vermag.

- I. C₂H₅O₂C.N:N.CO₂C₂H₅,
- II. C₅H₄N.NH.CO.N:N.CO.NH.C₅H₄N³⁾,
- III. C₅H₄N.NH.CO.N:N.CO₂C₂H₅.

Bei Aminen geschieht dies in zweifacher Weise: Ein Teil von ihnen — in erster Linie die starken, aliphatischen Stickstoffbasen — wird dabei in substituierte Azodicarbonamide übergeführt:



Die Mehrzahl von ihnen — vor allem die aromatischen Amine, β -Amino-crotonsäure-ester usw. — bildet dagegen mit Azo-ester gut krystallisierte, beständige Additionsprodukte. Diese gehören, wie früher gezeigt worden ist⁴⁾, je nach dem Charakter des ihnen zugrunde liegenden Amins ganz verschiedenen Typen an, die, um sie zu charakterisieren und um eine bequeme Einteilung und Übersicht zu schaffen, als Naphthylamin-, Anilin- und Dimethylanilin-Typus bezeichnet worden sind.

¹⁾ O. Diels und P. Fritzsche, B. 44, 3018 [1911]. — O. Diels und M. Paquin, B. 46, 2008 [1913]. — O. Diels und Ernst Fischer, B. 47, 2043 [1914]. — O. Diels, B. 54, 213 [1921]; A. 429, 1 [1922]; B. 55, 1524 [1922].

²⁾ Über die »Azo-ester-Reaktion der Kohlenwasserstoffe«, über die in einem kurzen Vortrage in der Sitzung des »Verbands südwestdeutscher Dozenten für Chemie« in Frankfurt a. M. am 9. Dezember 1922 berichtet worden ist, wird alsbald Näheres in einer ausführlichen Mitteilung an anderer Stelle mitgeteilt werden.

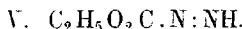
³⁾ C₅H₄N ist hier und im folgenden stets β -Pyridyl, also:



⁴⁾ A. 429, 10 [1922].

Die vorliegende Untersuchung, die sich mit dem Verhalten des β -Amino-pyridins gegen Azodicarbonsäure-ester beschäftigt, bringt einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der »Azo-ester-Reaktion« der Amine. Beim β -Amino-pyridin ließ sich ihr Verlauf nicht sicher voraussehen. Einerseits konnte der stark basische Charakter dieses Amins die Bildung eines substituierten Azodicarbonamids von der Formel II begünstigen. Andererseits war bei dem in manchen Reaktionen hervortretenden, mehr »aromatischen Charakter« der Pyridin-Verbindungen auch die Bildung eines Additionsproduktes nicht ausgeschlossen.

Der Versuch hat gezeigt, daß sich kein Additionsprodukt bildet, daß aber neben dem normalen Derivate des Azodicarbonamids (II) auch noch ein halbseitig amidierter Azodicarbonsäure-ester (III) entsteht. Dieses Ergebnis ist nicht uninteressant; denn einmal existieren halbseitige Amide oder andere analog gebaute Derivate, die sich von der Azodicarbonestersäure ableiten, bis jetzt noch nicht. Ferner darf man hoffen, durch sehr vorsichtiges Operieren eine halbseitige Verseifung derartiger Verbindungen erzielen und so zu einfachen Derivaten des Diimids zu gelangen. Im vorliegenden Falle hätte man beim Gelingen der halbseitigen Verseifung die Entstehung von IV oder V zu erwarten.

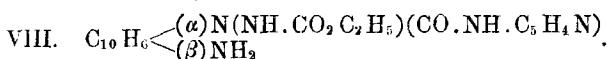
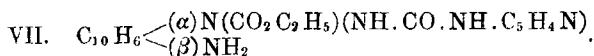


An das Studium dieser uns besonders interessant erscheinenden Reaktion konnten wir bisher leider nicht herangehen, da die Beschaffung ausreichender Mengen des Halbamids zurzeit mit unerschwinglichen Kosten verbunden ist. Unter den Eigenschaften des Halbamids — soweit sie aus dem soeben angedeuteten Grunde bisher untersucht werden konnten, — fällt die außerordentlich leichte Verdrängbarkeit des Alkyls der Estergruppe auf: Einfaches Umkristallisieren der aus Azodicarbonsäure-dimethylester gewonnenen Verbindung aus Äthylalkohol genügt, um sie in den Äthylester umzuwandeln.

Die Auffassung der Verbindung als Halbamid ist sicher begründet. Sie folgt einmal daraus, daß sich die Substanz mit Aminen, wie Methylamin, Benzylamin oder auch β -Amino-pyridin in die neutralen Amide, z.B. VI überführen läßt. Sie ergibt sich aber

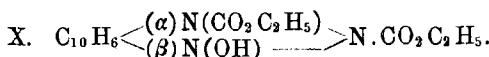
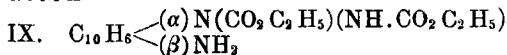


auch daraus, daß das Halbamid in derselben Art, wie der Azodicarbonsäure-ester an β -Naphthylamin zu einem vollkommenen Vertreter des »Naphthylamin-Typus« addiert werden kann. Für dieses Additionsprodukt kommen unter der früher eingehend begründeten und bewiesenen Voraussetzung, daß der Azokörper in die 1-Stellung des Naphthalins, benachbart zur Aminogruppe tritt, die beiden Strukturformeln VII und VIII in Betracht. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden

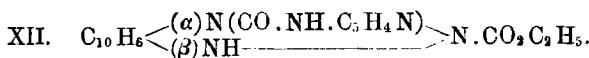
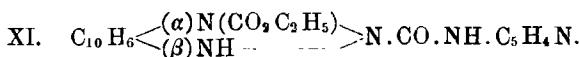


läßt sich ohne eingehendere Untersuchung nicht treffen. Immerhin hat sich gezeigt, daß der Verlauf der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd ein anderer ist, als bei den Additionsprodukten aus β -Naphthylamin mit den

einischen Azo-estern. Bei den letzteren¹⁾ erhält man Derivate des 1,2-Azimidonaphthalins, die an dem einen Stickstoffatom noch eine OH-Gruppe enthalten:



Das unter den gleichen Oxydationsbedingungen aus der Verbindung VII (resp. VIII) gewonnene Produkt, das zweifellos auch ein Azimid vorstellt, enthält dagegen kein OH am Stickstoff und ist entweder durch die Formel XI oder XII wiederzugeben:



Dieser Unterschied, der bei der Oxydation der beiden Verbindungen hervortritt, dürfte sich am ehesten bei Annahme von Formel VII, schwieriger dagegen aus VIII erklären lassen, weil im letzteren Falle die Analogie mit dem Übergange von IX in X so groß sein müßte, daß die beobachtete Differenz unverständlich erschien.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des β -Amino-pyridins.

Die Methode von Camps²⁾ zur Darstellung des β -Amino-pyridins wurde folgendermaßen abgeändert: 30 g Nicotinsäure-äthylester werden mit 11 ccm wäßrigem, bei 0° gesättigtem Ammoniak nach Zusatz einiger Krystellchen von Nicotinsäure-amid in einer verschlossenen Flasche 4—5 Tage auf der Maschine geschüttelt, bis die Krystallisation eingesetzt hat. Hierauf läßt man zur Vervollständigung der Krystallabscheidung das offene Gefäß einige Zeit stehen und saugt dann den Krystallbrei ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Einengen auf dem Wasserbade noch eine weitere Menge des Amids gewinnen. Den noch unangegriffenen Nicotinsäure-ester erhält man durch Ausäthern der Mutterlauge zurück. Die Ausbeute an Nicotinsäure-amid beträgt 35—40% d. Theorie.

Azodicarbonsäure-di- β -pyridylamid (II).

Wird zu der Lösung von 1 g β -Amino-pyridin in Alkohol 1.8 g Azodicarbonsäure-diäthylester in kleinen Portionen hinzugefügt, so tritt unter Aufschäumen und lebhafter Gasentwicklung Reaktion ein, die nach etwa 1—2 Stdn. beendet ist.

Während der Reaktion scheidet sich ein hellgelbes Produkt ab, das in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Es wird abgesaugt und zur Reinigung mehrmals mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die Ausbeute ist nur gering.

0.0774 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.1514 g CO_2 , 0.0278 g H_2O . — 0.0874 g Sbst.: 23.5 ccm N (21°, 776 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 53.33, H 3.70, N 31.11.
Gef. » 53.36, » 4.02, » 31.30.

¹⁾ O. Diels und H. Wackermann, B. 55, 2443 [1922].

²⁾ Ar. 240, 353.

Die Verbindung bildet hellgelbe Krystallnadeln und schmilzt bei 164° unter Zersetzung.

Azodicarbonsäure-äthylester-β-pyridylamid (III).

Werden 1 g β-Amino-pyridin mit 1.8 g Azodicarbonsäure-äthylester in alkoholischer Lösung unter Kühlung auf —20° zusammengebracht, so verläuft die Reaktion unter mäßiger Gasentwicklung ziemlich langsam, und allmählich erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute beträgt etwa 0.7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz zweimal aus siedendem Acetonitril umkristallisiert.

0.1328 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2370 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1396 g Sbst.: 30.4 ccm N (19°, 772.5 mm). — 0.1094 g Sbst.: 24.6 ccm N (18.3°, 751 mm).

C₉H₁₀O₃N₄. Ber. C 48.65, H 4.51, N 25.23.
Gef. » 48.69, 48.66, » 4.87, 4.86, » 25.46, 25.63.

Die Verbindung krystallisiert in orangegelben, derben Nadeln, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind, aber von heißem Alkohol und Acetonitril leicht aufgenommen werden. Schmp. 136—137° unt. Zers. Sie ist sehr zersetztlich, so daß bereits innerhalb weniger Tage der Schmp. beträchtlich sinkt. Stürmisch verläuft die Zersetzung bei der Einwirkung verd. Säuren. Bereits in der Kälte tritt unter lebhafter Gasentwicklung Enfärbung der gelb gefärbten Lösung ein, wobei deutlich der Geruch nach Äthylalkohol auftritt. Aus der Reaktionsflüssigkeit ließen sich außer β-Amino-pyridin, das seiner Isolierung keine Schwierigkeiten entgegensezten, reine, einheitliche Substanzen nicht gewinnen.

Azodicarbonsäure-methylester-β-pyridylamid.

Werden 1 g β-Amino-pyridin und 1.55 g Azodicarbonsäure-dimethylester unter guter Kühlung in methylalkoholischer Lösung vermischt und die Reaktionsflüssigkeit in einer Kältemischung etwa 4 Stdn. sich selbst überlassen, so scheidet sich ein Krystallbrei ab, der auf Ton abgepreßt wird. Das orange gefärbte Reaktionsprodukt wird dann aus siedendem Acetonitril umkristallisiert.

0.1310 g Sbst. (bei 80° im Vakuum getr.): 0.2211 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 35.6 ccm N (19.5°, 769.9 mm). — 0.1212 g Sbst.: 28.1 ccm N (20°, 771.4 mm).

C₈H₈O₃N₄. Ber. C 46.15, H 3.85, N 26.92.
Gef. » 46.02, » 3.97, » 26.91, 26.94.

Die Verbindung bildet orangegelbe, starke Krystallnadeln, die bei 113° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, leicht löslich in siedendem Acetonitril und Methylalkohol. Wie der entsprechende Äthylester ist auch sie sehr zersetztlich. Beim Stehen an der Luft sinkt der Schmelzpunkt alsbald sehr beträchtlich.

Läßt man den Azodicarbonsäure-ester in äthylalkoholischer Lösung auf β-Amino-pyridin einwirken, so entsteht nicht das methylierte, sondern das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene, bei 136—137° schmelzende äthylierte Produkt. Ebenso bildet sich durch wiederholtes Umkristallisieren der bei 113° schmelzenden, methylierten Verbindung aus Äthylalkohol das äthylierte Produkt.

Azodicarbonsäure-β-pyridyl-methyl-diamid (VI).

Zu einer auf —20° abgekühlten Lösung von 2 Mol. Methylamin in Äthylalkohol fügt man in kleinen Portionen 1 Mol. Azodicarbonsäure-äthylester-pyridylamid hinzu. Die Reaktion tritt unter Auflösung und

Dunkelfärbung alsbald ein, und bereits nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes, das eine dunkel fleischrote Farbe besitzt, auf Ton abgepreßt und aus siedendem Acetonitril umkristallisiert wird.

0.1254 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure getr.): 0.2110 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.0486 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 762.5 mm).

C₈H₉O₂N₅. Ber. C 46.38, H 4.35, N 33.82.
Gef. » 45.89, » 4.62, » 33.39.

Die Verbindung bildet rötliche Krystalle, die bei 137° unter Zersetzung schmelzen und in warmem Alkohol oder Acetonitril sich reichlich lösen.

2-Amino-1-[dicarboxy-äthylester-β-pyridylamid-hydrazino]-naphthalin (VII).

Werden 0.64 g β-Naphthylamin in wenig Pyridin gelöst und zu der Lösung 1 g Azodicarbonsäure-äthylester-pyridylamid in kleinen Portionen hinzugefügt, so setzt alsbald die Reaktion unter deutlicher Erwärmung ein. Zu ihrer Vervollständigung erhitzt man schließlich bis zum Sieden, wobei eine klare, dunkelrote Lösung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich daraus eine Krystallmasse ab, die abgesaugt wird. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in heißem Alkohol gelöst, die alkalische Lösung mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich dann die neue Substanz in vollkommen farblosen, schön ausgebildeten Krystallen in einer Ausbeute von etwa 1.1 g ab.

0.1378 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.3150 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 774.6 mm).

C₁₉H₁₉O₃N₅. Ber. C 62.47, H 5.21, N 19.18.
Gef. » 62.36, » 5.36, » 19.15.

Die Verbindung bildet farblose, glänzende Krystallblättchen, die bei 182° unt. Zers. schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, Alkohol und Acetonitril, unlöslich in Wasser und Äther.

Sowohl mit Salzsäure, wie mit Überchlorsäure gibt die Verbindung gut krystallisierende Salze, die aber wegen ihrer ungemein leichten, hydrolytischen Spaltbarkeit nur schwierig ganz rein gewonnen werden können.

Acetylverbindung des 2-Amino-1-[dicarboxy-äthylester-pyridylamid-hydrazino]-naphthalins.

Werden 0.3 g des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Additionsproduktes mit 1.5 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid rasch zum Sieden erhitzt, so löst sich die Substanz auf, und beim Aufkochen scheidet sich plötzlich das Reaktionsprodukt ab. Die Ausbeute beträgt nach dem Abpressen auf Ton 0.3 g.

0.1013 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.2311 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 769.5 mm).

C₂₁H₂₁O₄N₅. Ber. C 61.92, H 5.16, N 17.20.
Gef. » 62.24, » 5.10, » 17.03.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Acetylverbindung bei 232° unter Zersetzung.

Oxydation des 2-Amino-1-[dicarboxy-äthylester-pyridylamid-hydrazino]-naphthalins zur Verbindung XI.

Wird 1 g des in der Überschrift genannten Additionsproduktes mit 2 ccm Eisessig und 1.25 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd 5—6 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunrot,

und nach dem Abkühlen scheidet sich — besonders beim Reiben mit dem Glasstabe — eine braune Krystallmasse ab, die auf Ton abgepreßt wird. Zur Reinigung wird die Substanz in viel siedendem Eisessig gelöst, filtriert und zum Filtrate ein gleichgroßes Volumen heißen Wassers hinzugefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich dann hübsche, glänzende Nadelchen von tiefbrauner Farbe ab. Die Ausbeute an dem reinen Produkte ist nur sehr gering: sie beträgt 0.15 g von 3 g Additionsprodukt.

0.0888 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2018 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 17.5 ccm N (20.5°, 767.2 mm).

C₁₉H₁₇O₃N₅. Ber. C 62.98, H 4.70, N 19.28.
Gef. » 62.92, » 4.89, » 19.48.

Die Verbindung bildet dunkelbraune Krystallnadeln von bläulichem Oberflächenschimmer und verpufft lebhaft beim Erhitzen auf dem Spatel. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt sie nicht, sondern zersetzt sich über 250° unter Verkohlung, nachdem sie sich vorher allmählich dunkel gefärbt hat.

**77. Edmund O. von Lippmann:
Ein merkwürdiges Vorkommen von Harnstoff.**

(Eingegangen am 6. Januar 1923.)

Durch eine vor mehreren Monaten erschienene Arbeit der HHrn. Matignon und Fréjacques¹⁾ wurde ich an eine ältere Beobachtung erinnert, die weiter zu verfolgen mir nie mehr Gelegenheit geboten war, die ich jedoch nicht gerne ganz der Vergessenheit anheimgeben möchte.

In einer mährischen Rüben-Zuckerfabrik, die ich vor Jahren besuchte, wurde mir ein eigentümlicher Niederschlag übergeben, der dem Maschinenmeister durch seine gute Krystallisation aufgefallen war; er fand ihn zufällig im blind verschraubten Endstücke eines seif längerem unbenutzten Rohrstranges, der von der Haupt-Dampfleitung des Kesselhauses abzweigte und unter mehrfachen Krümmungen teils sehr heiße, teils erheblich kältere Fabrikationsräume durchsetzte. Der Niederschlag, der das Ende des Rohres völlig ausfüllte, bestand aus einem etwas lockeren, aber harten Haufwerk miteinander verwachsener, schön ausgebildeter, säulenförmiger Krystalle, zeigte infolge geringen Gehaltes an Eisen- und Kupferoxyd schmutzige Färbung, und roch deutlich nach Ammoniak; da das Ammoniakwasser der Verdampfapparate, das während des betreffenden Betriebsjahres ungewöhnlich reich an Ammoniak gewesen sein soll, mit zum Speisen der Dampfkessel diente, hielt ihn der Chemiker der Fabrik, der zu weiterer Prüfung keine Zeit gefunden hatte, für das Ammoniumsalz einer flüchtigen organischen Säure. Die nähere Untersuchung ergab indessen ein ganz unerwartetes Ergebnis, das jedoch durch Hrn. Prof. Dr. H. Erdmann (damals noch in Halle) bestätigt wurde: es lag nämlich Harnstoff vor, der schou sehr rein war und durch Ausziehen und Umkrystallisieren (mittels heißen Alkohols und Wassers) leicht ganz rein erhalten werden konnte. Das Präparat bildete dann schöne lange Säulen vom Schmp. 133° und vom spez. Gew. 1.319, entsprach der Zusammensetzung CH₄ON₂ (gef. 19.85% C, 6.77% H, 46.47% N, 26.91% O; ber. 20.00, 6.67, 46.67, 26.66%), löste sich leicht

¹⁾ C. r. 174, 455; A. ch. [9] 17, 257: vergl. dazu Bailey, C. r. 175, 279.