

284. Heinrich Wienhaus und Hans Ziehl†: Katalytischer Ersatz von Stickstoff durch Wasserstoff in Diazo- und Triazo-(Azido-)Verbindungen.

(Eingegangen am 12. August 1932.)

Bereits in den Jahren 1913—1914, als (erst in einzelnen Fällen) die katalytische Hydrierbarkeit doppelter und dreifacher Bindungen, an denen Stickstoff beteiligt ist, festgestellt war, haben wir gefunden, daß unter der Wirkung des nach Paal oder Skita bereiteten kolloidalen Palladiums und molekularen Wasserstoffs Verbindungen mit den Gruppen $>\text{C}(\text{N})\text{N}$, $\text{N}=\text{N}\text{N}$ und $\text{O}=\text{N}\text{N}$

- $\text{N}=\text{N}\text{N}$ und Stickoxydul $\text{O}=\text{N}=\text{N}$ (oder $>\text{C}(\text{N})\text{N}$, $\text{N}=\text{N}\text{N}$ und $\text{O}=\text{N}\text{N}$)

sehr leicht jeweils 2 Atome Stickstoff gegen 2 Atome Wasserstoff austauschen, so daß an die Stelle des verbrauchten Wasserstoffgases ein gleiches Volumen Stickstoff tritt.

Der Krieg hinderte uns, dieses Verhalten noch in anderen als den gewählten einfachen Beispielen zu studieren und die schon erhaltenen Ergebnisse zu veröffentlichen, doch sind sie in der Dissertation von H. Ziehl (Göttingen 1914) zusammen mit Beobachtungen über die Hydrierbarkeit andersartiger Stickstoffverbindungen wiedergegeben worden. Im Jahre 1916 erwähnte H. Staudinger¹⁾, daß bei der Reduktion von Diphenyl-diazomethan, Diphenyl-diazomethan und Diazo-essigester nach der Paalschen Methode Diphenyl-methan, Fluoren bzw. Essigester neben Stickstoff erhalten werden, während sich unter gleichen Umständen an Diazo-malonester Wasserstoff anlagert, wodurch Mesoxal-(Oxo-malon)-ester-hydrazone entsteht. Die Versuche beschrieb er im Jahre 1921 gemeinsam mit A. Gaule und J. Siegwart²⁾. In neuester Zeit hat die Umwandlung der Azido- in die Aminogruppe für den Aufbau von Peptiden und verwandten Stoffen besondere Bedeutung gewonnen. Vor einigen Monaten teilten A. Bertho und J. Maier³⁾ mit, daß sie die katalytische Hydrierung der Azidogruppe mit Erfolg bei der Darstellung des *N*-Alanyl-glucosamins und seiner Tetraacetyl-Verbindung verwendet und auch in anderen, noch nicht näher bezeichneten Fällen (u. a. an Azido-säuren) erprobt haben. Im letzten Heft dieser Berichte⁴⁾ bemerkten K. Freudenberg, H. Eichel und F. Leutert, daß sie nach dem gleichen, schon vorher von ihnen zum Patent angemeldeten Verfahren⁵⁾ z. B. glatt die [Azido-acetyl]-milchsäure in Glycyl-milchsäure umwandeln und damit eine Verbindungsklasse von physiologischem Interesse erschließen konnten. Es sei darum nicht länger mit der Bekanntgabe⁶⁾ unserer Ergebnisse gewartet, von denen neulich A. Weissberger mit R. Haase⁷⁾ und H. Bach⁸⁾ bereits guten Gebrauch gemacht hat.

Während aus den Arbeiten von Th. Curtius und Jay, sowie von A. Daraovsky und M. Prabhakar⁹⁾ bekannt war, daß im Diazo-essigester bei

¹⁾ B. 49, 1896 [1916]. ²⁾ Helv. chim. Acta 4, 212 [1921]. ³⁾ A. 495, 113 [1932].

⁴⁾ B. 65, 1183 [1932]. ⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. vom 22. Januar 1932.

⁶⁾ Einen Überblick habe ich am 13. März 1920 in einem Vortrage vor der Göttinger Chemischen Gesellschaft gegeben. Hr. K. Freudenberg erhielt Ende Juli d. J. durch mich Kenntnis von unseren Versuchen. H. Wienhaus.

⁷⁾ B. 64, 2899 [1931].

⁸⁾ B. 65, 265 [1932].

⁹⁾ B. 45, 1654, 2617 [1912]; vergl. auch H. Staudinger, L. Hammet u. J. Siegwart, Helv. chim. Acta 4, 228 [1921].

der Reduktion mit nascierendem Wasserstoff die Diazo- in die Hydrazon- oder Hydrazingruppe oder darüber hinaus in Ammoniak und die Amino-gruppe übergeführt wird, wurde in unserem Versuch mit kolloidalem Palladium der Stickstoff gleich völlig abgelöst und war das Produkt zufolge der Elementaranalyse reiner Essigester entstanden nach: $\text{N}_2\text{CH.CO.OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{C.CO.OC}_2\text{H}_5 + \text{N}_2$. H. Staudinger, A. Gaule und J. Siegwart, die Alkohol als Lösungsmittel benutzten, ermittelten die Menge des Essigesters durch Abdestillieren und Verseifung nur zu 65—75% der maximal möglichen und fanden im Rückstand polymere stickstoff-haltige Produkte.

Als Triazo- oder Azido-Verbindungen untersuchten wir Natriumazid, Triazo-methan, Triazo-benzol und Carbamid-imid-azid. Da ein im Jahre 1921 von Hrn. August Müller¹⁰⁾ mit Cyanurtriazid ausgeführter Versuch auch in diesen Rahmen gehört, so sei er mitbeschrieben.

Natriumazid oder die freie Stickstoffwasserstoffsäure geben nach W. T. Cooke¹¹⁾ mit Natrium-amalgam, Zink und Salzsäure, Natriumpoly-sulfid oder Ferrohydroxyd Ammoniak und geringe Mengen Hydrazin, bei der elektrolytischen Reduktion nach J. W. Turrentine¹²⁾ Stickstoff und (über Hydrazin als Zwischenstufe?) Ammoniak. Die Angabe von O. Loew¹³⁾, daß beim Erwärmen einer 1-proz. Lösung von Natriumazid mit viel (10 g) Platinmohr unter lebhafter Entwicklung eines indifferenten Gases Ammoniak entsteht, veranlaßte uns zu einem Vorversuch. Es zeigte sich, daß unter unseren Bedingungen vom Katalysator allein Natriumazid nicht zersetzt wird. Als aber mit Wasserstoff statt Kohlensäure geschüttelt wurde, trat Stickstoff im Gas auf; seine Menge entsprach einem primären Zerfall: $\text{NaN}_3 + \text{H}_2 = \text{NaNH}_2 + \text{N}_2$.

Das nach Analogie der folgenden Reaktionen anzunehmende Natrium-amid wird vom Wasser, das hier als Lösungsmittel allein in Betracht kommt, sogleich zu Natron und Ammoniak hydrolysiert, die als Produkte ebenfalls quantitativ erfaßt wurden. Die Umsetzung erfolgte verhältnismäßig langsam; sie war vermutlich durch das Alkali gehemmt, dessen meist ungünstiger Einfluß auf die Hydrierungs-Katalyse bekannt ist. — Neuere Versuche von E. Tiede¹⁴⁾ einerseits, von K. A. und U. Hofmann¹⁵⁾ andererseits haben gezeigt, daß Natriumazid nahe oder bei seiner Zerfalls-Temperatur von aktivierte Wasserstoff (bei 300°) bzw. von trocknem molekularem Wasserstoff, am besten ohne Überträger oder Aktivatoren, (bei 340°) in Natriumhydrid, NaH , oder Natrium-amid, Ammoniak und Stickstoff verwandelt wird. Statt bei dieser extremen Temperatur bewirkt also das feinverteilte Palladium den gleichen Austausch des Stickstoffs gegen Wasserstoff schon bei Zimmer-Temperatur und in Lösung.

Reduktionsversuche mit Triazo-methan oder Methylazid sind bisher nicht beschrieben worden. Da sein hoher Dampfdruck (Sdp. 20°) den Versuch umständlicher machte, so begnügten wir uns mit dem Nachweis, daß das in lebhafter Reaktion ausgetauschte Gas nicht mehr brannte. Geruch

¹⁰⁾ Dissertat. „Verhalten verschiedenartiger Stickstoffverbindungen bei der katalytischen Hydrierung“, Göttingen 1922 (Maschinenschrift, ungedruckt).

¹¹⁾ Proceed. chem. Soc. **19**, 213; C. **1904**, I 75.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 803 [1911]. Vergl. J. W. Turrentine u. R. L. Moore, Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 375, 382 [1912]. ¹³⁾ B. **24**, 2953 [1891].

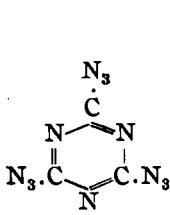
¹⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 417 508 [1925] nach Gmelin-Kraut, 8. Aufl., Band Natrium, S. 161, 251 [1928]. ¹⁵⁾ B. **59**, 2574 [1926].

und Analyse des Platinsalzes bestätigten das nach der Gleichung: $\text{H}_3\text{C.N}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_3\text{C.NH}_2 + \text{N}_2$ erwartete Methylamin.

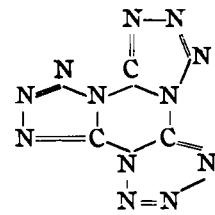
Triazo-benzol, Diazobenzolimid oder Phenylazid erleidet unter der Wirkung der üblichen chemischen Reduktionsmittel (Zink und Säure, Natrium oder Natrium-amalgam und Alkohol) Spaltung in Ammoniak und Anilin oder in Hydrazin-Hydrat, Hydrazobenzol und darüber hinaus in Ammoniak, Stickstoff und Benzol. Von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff wird es nach O. Dimroth¹⁶⁾ in Äther bei -20° zu dem sehr zersetzbaren Phenyltriazen (Diazobenzolamid) reduziert. In unserem Versuch reagierte es unter deutlicher Erwärmung. Als in zweiter Phase die Hydrierung des Benzolkerns, bemerkbar an der Gasabsorption, begann, unterbrachen wir. Das zutreffende Volumen abgespaltenen Stickstoffs, der übliche Nachweis des Anilins, sowie Form und Schmelzpunkt seines Chlorhydrats bezeugten eine völlige Umsetzung im Sinne: $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_5\text{C}_6\text{NH}_2 + \text{N}_2$.

Dem Produkt aus Amino-guanidin-Nitrat und salpetriger Säure (von J. Thiele anfangs Diazo-guanidin-Nitrat genannt) kommt nach A. Hantzsch und A. Vagt¹⁷⁾ die Formel des Nitrats eines Carbamid-imid-azids $\text{H}_2\text{N.C}(\text{:NH}).\text{N}_3$ zu. Durch Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür oder Jodwasserstoff wird Stickstoff abgespalten und Guanidin zurückgebildet. K. A. Hofmann, H. Hock und H. Kirmreuther¹⁸⁾ stellten fest, daß Jodwasserstoff ein spezifisches Reagens auf die Azidgruppen ist, indem er Stickstoffwasserstoffsäure und Azide der Harnstoffreihe unter Bildung von Stickstoff, Jod und Amin nach dem Schema $\text{N}_2[\text{NR} + \text{H}_2] + \text{J}_2$ spaltet. Eine gleichartige Umwandlung des Carbamid-imid-azids, und zwar nach $\text{H}_2\text{N.C}(\text{:NH})\text{N}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{N.C}(\text{:NH}).\text{NH}_2 + \text{N}_2$, beobachteten wir bei der lebhaften Reaktion zwischen seinem Nitrat, neutraler kolloidaler Palladiumlösung und Wasserstoff. Eine Volumverminderung zeigte sich nicht, also blieben Iminogruppe und Anion unhydriert. Die von der Gleichung verlangte Menge Stickstoff wurde ermittelt und das Guanidin als Chloraurat analysiert.

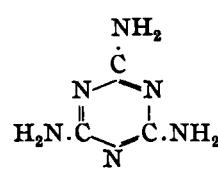
Für das zuerst von H. Finger¹⁹⁾ und in reinem Zustande von E. Ott und E. Ohse²⁰⁾ dargestellte explosive Cyanurtriazid (I) zogen die letztgenannten Autoren, veranlaßt durch eine Erwägung von G. Schroeter, auch Formeln in Betracht, die gleichzeitig Azid- und Tetrazolgruppen (vergl. II) enthalten, ohne ihnen aber den Vorzug zu geben. Wir beobachteten auch hier einen raschen und im Sinne der Gleichung: $\text{C}_3\text{N}_{12} + 3\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 3\text{N}_2$ quantitativen Ersatz von 6 Atomen Stickstoff durch Wasserstoff und erhielten aus der Lösung ganz einheitliches Melamin (III). Dies spricht deutlich für drei gleichartige Azidgruppen. Daß ein Tetrazolring ebenso leicht zwei Atome



I. Cyanurtriazid.



II. Cyanur-tri-tetrazol.



III. Melamin.

¹⁶⁾ B. 40, 2376 [1907].¹⁷⁾ A. 314, 339 [1901].¹⁸⁾ A. 280, 131 [1911].¹⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 75, 103 [1907].²⁰⁾ B. 54, 179 [1921].

Stickstoff abgibt, ist durchaus unwahrscheinlich. Wenn es geschähe, entstünde zuerst ein Iso-melamin, das sich dann in Melamin umlagern müßte.

Dem Bilde des Verhaltens von Diazo- und Triazo-Verbindungen ließ sich noch Stickoxydul einfügen, das selbst als Diazoverbindung anzusprechen ist. Bekanntlich ist seine Mischung mit Wasserstoff explosiv. Auch weiß man seit fast 100 Jahren, daß Platinschwamm ein energetischer Katalysator dieser Reaktion ist. Es wird angegeben²¹⁾, daß eine Mischung 1:1 in Stickstoff und Wasser übergeht, bei einem Überschuß von Stickoxydul aber auch Salpetersäure, von Wasserstoff dagegen Ammoniak entsteht. P. Sabatier und J. B. Senderens²²⁾ konnten auch mit Nickel-Katalysator in der Kälte (und mit Kupfer bei 180°) Stickoxydul mit überschüssigem Wasserstoff zu Stickstoff reduzieren, fanden aber kein Ammoniak, auch kein Hydrazin; bei steigendem Gehalt an Stickoxydul geriet das Metall am Anfang der Röhre ins Glühen, wobei nitrose Gase auftraten, die zu kleinem Betrage an den angrenzenden, sehr heißen Schichten des Metalls zu Ammoniak reduziert wurden. Eine übermäßige Selbsterhitzung des Gases, die seinen Zerfall hervorrufen kann, blieb bei unseren Versuchen mit dem in Wasser kolloidal gelösten Katalysator ganz vermieden. Wir mischten die Gase in den Verhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1. Immer trat nur die Reaktion ein: $N_2O + H_2 = H_2O + N_2$. Säuren und Basen des Stickstoffs oder ihre Salze waren nicht einmal in Spuren nachzuweisen.

Beschreibung der Versuche²³⁾.

Bei unseren Versuchen pflegten wir in der Regel sowohl das Hydrierungsprodukt zu analysieren als auch den freigewordenen Stickstoff quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck führten wir der Paalschen Röte ständig langsam oder von Zeit zu Zeit aus einem Meßzylinder Wasserstoff zu, ließen dementsprechend auf der anderen Seite das Gas austreten und zur Bindung flüchtiger Basen erst 15 ccm n/10-Salzsäure, dann zur Reinigung 10 ccm n/10-Natronlauge passieren, verbrannten im Kupferoxyd-Rohr den überschüssigen Wasserstoff und fingen den Stickstoff im Azotometer über 25-proz. Kalilauge auf. Vor dem Versuch wurde die ganze Apparatur mit Wasserstoff, das Verbrennungsrohr aber (mittels Gabelrohrs) mit Kohlensäure gefüllt und nach dem Versuch der noch im Verbrennungsrohr steckende Stickstoff durch Kohlensäure übergetrieben. So gewannen wir ein Urteil, ob die Reaktion vollständig in dem genannten Sinne verlaufen war.

Essigsäure-äthylester aus Diazo-essigsäure-äthylester.

Um eine schon durch Spuren Säure hervorgerufene Zersetzung des Diazo-essigesters zu verhüten, setzten wir zum Paalschen kolloidalen Palladium (0.05 g in 10 ccm Wasser) vorsichtshalber etwas Natronlauge. Beim Schütteln mit einigen Gramm Ester und Wasserstoff zeigte geringe Erwärmung die Reaktion an. Wir warteten mit der Zuführung frischen Wasserstoffs und Ableitung des Stickstoffs immer, bis das Gasvolumen auf den Anfangsstand zurückgegangen war.

2.5178 g Diazo-ester: 545 ccm N (12°, 759—9 mm).
 $C_4H_6O_2N_2$. Ber. N 24.6. Gef. N 25.5.

²¹⁾ vergl. die Handbücher der anorgan. Chemie.

²²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 185, 278 [1902].

²³⁾ Die Versuche wurden im Allgemein. Chem. Laborat. d. Universität Göttingen ausgeführt.

Der herbe Geruch des Diazo-essigesters in der Ente war dem erfrischenden des gewöhnlichen Essigesters gewichen. Die Elementaranalyse des Produktes ließ keinen Zweifel an seiner Reinheit und damit am glatten Verlauf der Reaktion.

Umwandlung des Natriumazids.

Im Vorversuch schüttelten wir 0.650 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Natriumazid und 0.05 g des Paalschen Palladium-Präparats in Wasser 50 Min. mit Kohlendioxyd und leiteten danach das Gas aus der Ente über glühendes Kupferoxyd in das Azotometer; alles Gas wurde absorbiert. Beim Schütteln mit Wasserstoff dagegen bildeten sich Stickstoff und Ammoniak; Hydrazin konnte mit Fehlingscher Lösung nicht nachgewiesen werden. Zur quantitativen Durchführung des Versuchs wurde fast 2 Tage geschüttelt.

0.650 g Azid: 235 ccm N (10° , 752—7 mm).

N₂ aus NaN₃. Ber. N 43.09. Gef. N 42.87.

Aus dem Enten-Inhalt destillierten wir in einer Kjeldahl-Apparatur das entstandene Ammoniak in $n/10$ -Salzsäure und bestimmten ihren Verbrauch, zusammen mit dem Verbrauch in der (an die Ente geschalteten) Gaswaschflasche, zu 96.4 ccm $n/10$ -Säure, die 0.1642 g Ammoniak oder 0.1350 g Stickstoff entsprechen.

NH₃ aus NaN₃. Ber. N 21.54. Gef. N 20.77.

Da bei der Destillation das Palladium in Flocken ausgefallen war, so konnte abfiltriert und ohne weiteres im Filtrat das Natron bestimmt werden. Verbrauch 97.1 ccm $n/10$ -Salzsäure, entspr. 0.2233 g Na.

NaN₃. Ber. Na 35.36. Gef. Na 34.35.

Summe: Gef. 42.87 + 20.77 % Stickstoff + 34.35 % Natrium = 97.99 % Natriumazid. Wir hatten ein gewöhnliches Kahlbaumsches, nicht analysenreines Präparat verwendet.

Methylamin aus Triazo-methan (Methylazid).

Das Triazo-methan²⁴⁾ gewannen wir nach den Angaben von O. Dimroth und W. Wislicenus²⁵⁾ aus selbstbereitetem Natriumazid mit Dimethylsulfat und brachten es aus der eisgekühlten Vorlage in eine angeschlossene evakuierte größere Schüttel-Ente. Danach ließen wir 10 ccm einer 4-proz. Palladiumchlorür-Lösung (mit etwas Gummi arabicum als Schutzkolloid) und bis zum Druck-Ausgleich Wasserstoff nachströmen. Beim Schütteln verschwanden rasch 55 ccm Gas, die wohl nur zur Reduktion des Palladiumchlorirs dienten. Kurze Zeit darauf erwies sich eine Probe vom herausgelassenen Gas als umbrennbar. Der Geruch des Triazo-methans (wie dumpfe Kellerluft) hatte dem des Methylamins Platz gemacht. Die Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert, mit Salzsäure im Überschuß und Platinchlorid versetzt. Das Chlorplatinat erschien in kleinen, goldgelben, sechseckigen Tafeln.

0.0368 g Salz: 0.0151 g Platin.

(H₃C.NH₂)₂PtCl₆. Ber. Pt 41.53. Gef. Pt 41.03.

²⁴⁾ Es ist bekannt, daß Triazo-methan in der Flamme (über 500°) heftig explodiert. Schon vor einem Versuch, Röhren mit dem Präparat zuzuschmelzen, muß gewarnt werden. Aus solchem Anlaß wurde dem einen von uns ein in Kältemischung gekühltes Rohr in der Hand, die glücklicherweise durch ein Tuch geschützt war, zerschmettert.

²⁵⁾ B. 38, 1573 [1905].

Anilin aus Triazo-benzol (Phenylazid).

Zur Darstellung des Triazo-benzols diente uns die O. Dimrothsche Abänderung²⁶⁾ des Verfahrens von E. Fischer. Wir schüttelten 3.7 g mit 5 ccm einer 4-proz. Palladiumchlorür-Lösung (gummi-haltig) und Wasserstoff. Einer raschen Absorption von 12 ccm Gas folgte eine geringe Ausdehnung infolge der Reaktionswärme. Das abgelassene Gas brannte nicht. Als schließlich nach öfterer Zuleitung von Wasserstoff und Verdrängung des Stickstoffs keine Erwärmung mehr wahrzunehmen war, dafür aber Gas zu verschwinden begann, destillierten wir den Enten-Inhalt mit Wasserdampf. Das milchige Destillat roch unverkennbar nach Anilin, gab die Isonitrit-Reaktion und mit Chlorkalk Violettfärbung. Beim Eindampfen mit Salzsäure schied es Anilin-Chlorhydrat ab, kenntlich an seiner Krystallform und am Schmp. 198°. In einem zweiten Versuch bestimmten wir das Volumen des Stickstoffs, der im Laufe von 4½ Stdn. frei wurde.

4.939 g Triazo-benzol: 965 ccm N (20°, 754—13 mm).

N₂ aus C₆H₅N₃. Ber. N 23.53. Gef. N 22.21.

Guanidin aus Carbamid-imid-azid.

Das Nitrat des Carbamid-imid-azids gewannen wir nach den Angaben von J. Thiele²⁷⁾ und von K. A. Hofmann, H. Hock und H. Kirmreuther²⁸⁾ aus Nitro-guanidin über Amino-guanidin. Die Reaktion seiner wäßrigen Lösung mit Wasserstoff unter der Wirkung neutralen kolloidalen Palladiums verlief auch hier lebhaft und unter Wärme-Entwicklung.

2.0374 g Nitrat: 325 ccm N (10°, 744—7 mm).

N₂ aus CH₃N₃, HNO₃. Ber. N 18.91. Gef. N 18.66.

Aus der Lösung schieden wir das Guanidin als Goldsalz ab. Da eine Veraschungs-Analyse wegen der Flüchtigkeit nicht tunlich war, so reduzierten wir das Salz in wäßriger Lösung mit Magnesiumband, glühten und wogen das ausgeschiedene Gold.

0.3668 g Salz: 0.1808 g Gold.

CH₃N₃, HCl, AuCl₃. Ber. Au 49.41. Gef. Au 49.29.

Melamin aus Cyanurtriazid.

(Versuch von Aug. Müller.)

Wir fanden, daß es zur Einschränkung von Explosionen nötig ist, bei der Umsetzung mit Natriumazid frisch dargestelltes oder frisch umkristallisiertes Cyanurchlorid zu verwenden. Explosionen während des Auskristallisierens aus Alkohol blieben lokal, so daß jedesmal ein großer Teil der Krystalle wieder gesammelt werden konnte²⁹⁾. Der Austausch von Stickstoff gegen Wasserstoff beim Schütteln der mit Palladium versetzten alkohol. Lösung erfolgte sehr leicht.

0.1000 g Azid: 34.9 ccm N (20°, 756 mm).

3N₂ aus C₃N₁₂. Ber. N 41.16. Gef. N 40.45.

Die Flüssigkeit wurde filtriert und der Rückstand im Filter mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen. Beim Eindunsten der Filtrate auf dem

²⁶⁾ B. 35, 1033 Anm. [1902].

²⁷⁾ A. 270, 46 [1892].

²⁸⁾ A. 380, 135 [1911].

²⁹⁾ vergl. L. Wöhler, Ztschr. angew. Chem. 35, 294 [1922], über Cyanurtriazid als Initial-Zündstoff.

Wasserbade krystallisierten glänzende Prismen aus. Beim Erhitzen sublimierten sie. Auch die Analyse erwies sie als Melamin.

0.1620 g Sbst.: 0.1696 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1457 g Sbst.: 83.2 ccm N (16°, 754 mm).

C₃H₆N₆. Ber. C 28.55, H 4.79, N 66.66. Gef. C 28.54, H 4.79, N 66.92.

Reduktion des Stickoxyduls.

10 ccm einer 4-proz. Lösung von Palladiumchlorür in Wasser mit etwas Gummi arabicum wurden mit Wasserstoff in der Ente reduziert und mit Kalilauge neutralisiert. Die nunmehr evakuierte Ente wurde mit einer Mischung 1:1 von Wasserstoff und Stickoxydul, das aus Natriumnitrit und einer konz. Lösung von Hydrazin-Chlorhydrat bereitet war, gefüllt und 5 Stdn. geschüttelt. Danach ließ sich das Gas in der Eudiometer-Röhre (über Quecksilber) nicht zum Verpuffen bringen, auch nicht auf Zugabe von Wasserstoff. Das Stickoxydul war also verbraucht. Eine hinzugelassene Probe der ursprünglichen Gasmischung dagegen verpuffte sogleich kräftig, worauf Kontraktion erfolgte. Die Flüssigkeit in der Ente reagierte nach wie vor neutral gegen Lackmus und gab auch, mit Kali versetzt und mit Wasserdampf destilliert, keine Spur flüchtiger Base ab. — Mischungen 2:1 und 1:2 von Wasserstoff und Stickoxydul wurden ebenso behandelt. Nachher im Eudiometer geprüft, verpuffte die erste auf Zugabe von Luft, die zweite auf Zugabe von Wasserstoff; es war also noch, wie erwartet, Wasserstoff bzw. Stickoxydul unverbraucht. Die Katalysator-Lösung blieb auch in diesen Fällen neutral. Die Prüfung auf Salze des Ammoniaks und Hydrazins fiel ebenfalls negativ aus. In einem besonderen Versuch mit 150 ccm Mischung 1:1 stellten wir noch fest, daß beim Schütteln aus einer angeschalteten Gasbürette 76 ccm Wasserstoff nachgesogen wurden. Diese Volumen-Abnahme um die Hälfte bestätigte die Umsetzung:



Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität.

285. F. Gottwalt Fischer, Hermann Düll und Ludwig Ertel: Über die katalytische Hydrierung von Ozoniden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 20. August 1932.)

Die Bedeutung der Ozonisations-Methode zu Konstitutions-Aufklärungen und zu präparativen Zwecken wird durch die öfters schlecht verlaufende Aufspaltung der Ozonide geschmälert. Ihre Hydrolyse liefert (neben Wasserstoffsperoxyd) die Bruchstücke mit Carbonyl-Funktion selten in brauchbarer Menge; besonders an Stelle der Aldehyde entstehen zum größten Teil Säuren und andere unerwünschte Nebenprodukte.

C. Harries hat daher verschiedene Methoden der reduzierenden Aufspaltung angegeben, welche eine höhere Ausbeute an Carbonyl-Verbindungen erreichen lassen: Mit Natriumbisulfit, Kaliumferricyanid, Zink und