

noch nicht genauer untersucht worden. Glatt scheint die Umwandlung nur durch Maleinsäure in der Kälte bewirkt zu werden. Wir hatten anfangs vermuthet, dass Maleinsäure sich hierbei in Fumarsäure umwandle, und dadurch der Anstoss zu der Umlagerung des Ketazins gegeben werde. Dem ist aber, wie gezeigt worden ist, nicht so. Curtius und Thun¹⁾ haben bereits beobachtet, dass Ketazine mit complicirteren Alkoholradicalen keinen ganz constanten Siedepunkt mehr zeigen und beim Destilliren eine nicht unbeträchtliche Menge eines weit höher siedenden Oeles hinterlassen. Vielleicht entstehen schon hierbei durch Umlagerung Pyrazolinderivate.

Die Untersuchung über die Umlagerung der Ketazine in Pyrazoline wird fortgesetzt.

136. Th. Curtius und K. Heidenreich: Ueber Hydrazin- und Azocarbonester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. März.)

I. Hydrazicarbonensäureester, $(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



Die Körper wirken sehr energisch auf einander ein; man lässt daher die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der schwerlösliche, leicht krystallisirende, farblose Hydrazicarbonester fast in berechneter Menge ab. In der Lösung bleibt Diammoniumchlorid. Der Ester wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 40.91, H 6.71, N 15.91.

Gef. » » 40.69, » 6.91, » 16.23.

Moleculargewicht (kryoskopisch bestimmt in Eisessig);

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$: M 176.

Gef. » 188 u. 190.

Hydrazicarbonäthylester bildet grosse farblose Prismen, welche bei 130° schmelzen und gegen 250° unter Zersetzung destilliren. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heissem leichter, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich.

Der Körper ist gegen Alkalien, namentlich aber gegen Säuren sehr beständig. Nur beim Kochen damit wird er in Hydrazin,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 44, 161.

Kohlensäure und Alkohol gespalten. Die neutral reagierende Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling's Lösung beim Erwärmen.

Es ist bisher nicht gelungen, den Ester durch Ammoniak oder Alkalien zu verseifen, oder die freie Säure daraus darzustellen. Aus conc. wässrigem, heissem Ammoniak krystallisirt die Verbindung unverändert aus.

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper nicht angegriffen, ebensowenig durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzollösung.

Setzt man zu der Lösung des Esters in Essigsäure Natriumnitrit, so wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert.

II. Azocarbonester, $(N \cdot CO_2 C_2 H_5)_2$.

Entsteht durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf die Hydraziverbindung.

Hydrazicarbonester löst sich in conc. Salpetersäure in der Kälte leicht auf. Man fügt einige Tropfen rothe, rauchende Salpetersäure hinzu und lässt unter Wasserkühlung einige Stunden stehen. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich gelb, wird trübe und scheidet allmählich die berechnete Menge des Azoesters als orangegelbes unlösliches Oel ab. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Ausbeute etwa 80 pCt.

Analyse: Ber. für $C_6 H_{10} N_2 O_4$.

Procente: C 41.38, H 5.75, N 16.09.

Gef. » » 41.25, » 5.74, » 16.33 u. 16.37.

Moleculargewicht (kryoskopisch bestimmt in Benzol):

Ber. für $C_6 H_{10} N_2 O_4$: M 174

Gef. » 167, 164.5, 168.

Azocarbonsäureäthylester bildet ein orangegelbes Oel, welches bei gewöhnlichem Luftdruck unter partieller Zersetzung siedet, unter 13 mm Druck aber bei 106^0 unverändert überdestillirt.

Im Gegensatz zu dem Hydraziester ist die Verbindung ausserordentlich leicht verseifbar. Wässriges Ammoniak erzeugt schon beim Schütteln in der Kälte das von Thiele¹⁾ dargestellte Azocarbonamid $N_2(CO NH_2)_2$,

Analyse: Ber. für $C_2 H_4 N_4 O_2$.

Procente: N 48.28

Gef. » » 48.00,

conc. Natronlauge unter Erwärmung ein Natronsalz. Durch Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren wird die Verbindung langsam unter Gasentwicklung zersetzt, indem stets ein Theil Hydrazicarbonester regenerirt wird.

Weitere Untersuchungen über diese Ester sind im Gange.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.