

137. R. Jay und Th. Curtius: Zur Reduction des Diazoessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 5. März.)

Wir haben schon seit Jahren eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um Hydrazinsalz aus diazotirten Amidverbindungen darzustellen.

Was sich dabei als praktisch wichtig für das Laboratorium, oder theoretisch interessant ergeben hat, soll in den folgenden Zeilen mitgetheilt werden.

Darstellung von Hydrazinsalzen aus Chloressigsäure.¹⁾

Für die Anwendung im Laboratorium eignet sich besonders das nachstehende, von dem einen von uns²⁾ ausgearbeitete Verfahren, welches indessen auch mit einigen Abänderungen im grösserem Maassstabe zweckmässig verwerthet werden kann.

100 g Chloressigsäure und 100 g Chlorammonium werden in einem Literkolben in 200 g Wasser gelöst und vorsichtig 200 g gepulverter Kalk so langsam zugegeben, dass sich während des Eintragens die Flüssigkeit nicht über 40—50° erwärmt. Man lässt den Kolben einen Tag an mässig warmem Ort bei 40—50° stehen und erwärmt am zweiten Tage unter oftmaligem Umschütteln solange auf dem Wasserbade, bis alles Ammoniak verschwunden ist.

Die Flüssigkeit wird mit concentrirter Salzsäure übersättigt und in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade in eine pulverige, gelbliche Masse verwandelt.

Letztere wird im Kolben mit 100 g abs. Alkohol überschichtet und trockenes Salzsäureregas bis zur vollständigen Sättigung unter Erwärmen eingeleitet, wobei in der Hitze meist völlige Lösung eintritt.

Die syrupöse Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren möglichst zur Trockne gebracht, in 200 g Wasser gelöst und mit soviel Natriumacetat versetzt, dass eine abgekühlte Probe im Reagirrohr auf Zugabe von Natriumnitrit keine heftige Reaction mehr anzeigt.

Die ganze Menge abgekühlter Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von Eis mit 100 g Natriumnitrit versetzt und der langsam entstehende Diazoessigester in der üblichen Weise mit Aether ausgeschüttelt und gereinigt³⁾.

Um aus Diazoessigester Hydrazinsalze zu gewinnen, werden 350 g Eisenvitriol in 300 g Wasser gelöst und 600 g Natronlauge (1:14) hinzugefügt. Zu diesem Gemisch giebt man 50 g Diazo-

¹⁾ D. R.-P.

²⁾ Jay.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 401.

essigester und rührt etwa 20 Minuten unter gelindem Erwärmen bis auf 40° um.

Der Kolbeninhalt darf jetzt nicht mehr nach Diazoessigester riechen; eine abfiltrirte Probe muss wasserhell sein und beim Ansäuern keine wesentliche Gasentwicklung zeigen.

Die Flüssigkeit wird filtrirt, der Rückstand 4 mal mit warmem Wasser ausgewaschen, und der Gesamtlösung, nach dem Ansäuern, mittels Benzaldehyd alles Hydrazin entzogen und in der üblichen Weise rein gewonnen.

Man kann Diazoessigester weniger zweckmässig auch mit Zinkstaub und Natronlauge reduciren. In sehr verdünnten Laugen, etwa 1 Th. Aetznatron auf 20 Th. Wasser, gelingt die Reduction am vollkommensten.

Wir haben die Ausbeuten bis auf 92 pCt. steigern können. Zu wünschen lässt dagegen sehr die Gewinnung des reinen Diazoessigesters aus Chloressigsäure, welche wir niemals über 30 pCt. haben bringen können.

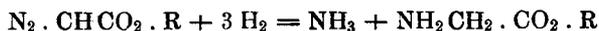
In angegebener Weise reducirt giebt jeder Körper, welcher die Azogruppe N₂ an ein Kohlenstoffatom gebunden erhält, Hydrazin.

Wir haben in dieser Art zahlreiche Versuche gemacht, um Hydrazin aus Diazoverbindungen, welche sich aus mit Säuren zersetzten Proteinstoffen durch Einwirkung von Nitrit gewinnen lassen, ohne die betreffenden Amidverbindungen zunächst isoliren zu müssen, darzustellen. Alle diese Versuche ergaben Hydrazin, aber stets nur in sehr geringer Ausbeute.

So haben wir aus Tischlerleim, aus Blut oder Hühnereiweiss, aus Käseresten, aus Haaren und thierischer Wolle durch successive Einwirkung von Mineralsäuren, Alkohol, Nitrit und nachherige Reduction Hydrazinsalz hergestellt. Die Versuche mit Leim wurden genauer studirt und ergaben noch die verhältnissmässig besten Resultate, deren Veröffentlichung indessen wohl kaum allgemeineres Interesse beanspruchen dürfte.

Vorgang bei der Reduction des Diazoessigesters in alkalischer Lösung.

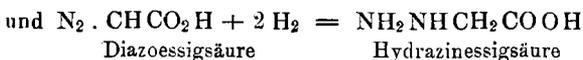
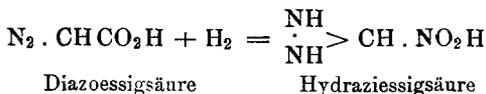
Diazoessigester wird durch energische, namentlich saure Reductionsmittel bekanntlich schliesslich im Sinne der Gleichung:



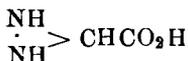
in Ammoniak und Glycocoll übergeführt.¹⁾

Intermediär entstehen Hydrazinverbindungen der Essigsäure, und zwar nach den beiden Gleichungen:

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 401.



entweder Hydraziessigsäure = Hydrazimethancarbonsäure¹⁾

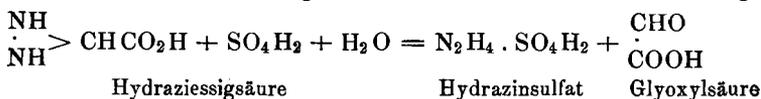


oder Hydrazinessigsäure



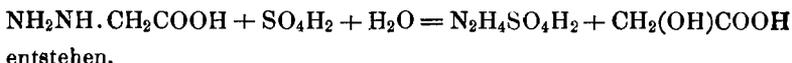
Die letzte Verbindung ist noch nicht erhalten worden.²⁾ Unter Anwendung der vorhin beschriebenen Reductionsmethoden entsteht

Hydraziessigsäure, $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \cdot \\ \text{NH} \end{array} > \text{CHCO}_2\text{H}$, denn das Reductionsproduct zerfällt unter der Einwirkung von Säuren im Sinne der Gleichung:



glatt in Glyoxylsäure und Hydrazinsalz.

Würde sich dagegen Hydrazinessigsäure, $\text{NH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$, bilden, so müsste bei der Spaltung durch Säuren, welche nebenbei bemerkt wohl ebensowenig leicht vor sich gehen würde, wie die Abspaltung von Ammoniak aus Glycocol, neben Hydrazinsalz nicht Glyoxylsäure, sondern Glycolsäure nach der Gleichung



Hydraziessigsäure, $\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CHCOOH}$, ist wohl nur in Gestalt ihrer Salze oder in kalter, schwach alkalischer Lösung beständig. Durch Säuren wird sie in der Kälte sofort in Glyoxylsäure und Hydrazinsalz zerlegt.

Hydraziessigsäures Silber, $\text{N}_2\text{H}_2\text{CHCO}_2\text{Ag}$, kann man aus Diazoessigester in folgender Weise darstellen:

Diazoessigester wird in der oben beschriebenen Weise mit Eisenvitriol und möglichst wenig sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte reducirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure sehr genau angesäuert und mit Silbernitrat das farblose, sehr lichtempfindliche, unlösliche Salz ausgefällt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$.

Procente: Ag 55.38, N 14.35.
Gef. » » 55.43, » 13.98, 13.97.

¹⁾ Journ. d. prakt. Chem. 44, 96.

²⁾ Diese Berichte 26, 404.

Hydraziessigsäures Silber spaltet beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht Hydrazinsulfat ab.

Die freie Säure aus dem Silbersalz darzustellen gelang nicht.

Die kalt reducirte, frisch filtrirte, schwach alkalische Lösung des Diazoessigesters enthält noch kein Hydrazin, sondern nur Hydraziessigsäure, wie man leicht durch Zusatz von Benzaldehyd nachweisen kann. Es entsteht nämlich kein Benzalazin, welches sich bekanntlich ebensowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung bildet. Sobald man dagegen die Emulsion ansäuert, fällt Benzalazin sofort aus.

Nachweis der Glyoxylsäure. Versetzt man die durch Benzaldehyd von Hydrazinsalzen befreite, angesäuerte Lösung mit Natriumacetat, giebt Phenylhydrazin zu und erwärmt die röthlich sich färbende Flüssigkeit unter Schütteln einige Minuten gelinde, so scheidet sich alle Glyoxylsäure in Gestalt ihres charakteristischen Hydrazons, $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, in prächtigen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137° aus¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.18.

Leipzig und Kiel, im Juli 1892.

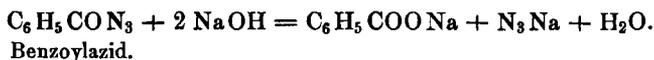
136. Th. Curtius: Umlagerung von Säureaziden, R. CON_3 , in Derivate alkylirter Amine (Ersatz von Carboxyl durch Amid).

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel].

(Eingegangen am 5. März.)

Säureazide, R. CON_3 , verhalten sich Alkalien oder alkali-ähnlich wirkenden Substanzen gegenüber bekanntlich²⁾ wie Säureester des Stickwasserstoffs. Unter Abspaltung von stickwasserstoffsäuren Salzen entstehen Derivate derjenigen Säure, welche dem angewandten Azid zu Grunde gelegen hat.

So z. B. zerfällt Benzoylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$, beim Erwärmen mit Natronlauge in benzoësaures und stickwasserstoffsäures Salz:



¹⁾ Diese Berichte 17, 577.

²⁾ Diese Berichte 24, 3343.