

379. Johannes Thiele: Über Hydrazo- und Azomethan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 26. Juni 1909.)

Gelegentlich weiterer Untersuchungen über Nitrosohydrazine und aliphatische Isoazotate¹⁾, welche im Zusammenhang an anderem Orte veröffentlicht werden sollen, erhielt ich als Spaltungsprodukt eines Dimethyl-nitroso-hydrazins das Bichlorhydrat des Hydrazomethans. Bei der Darstellung eines Vergleichsobjekts aus Hydrazin zeigte sich, daß Diformyl-hydrazomethan und daraus Hydrazomethan durch Verbesserung der Methode von Harries und Haga²⁾ sehr leicht mit recht guten Ausbeuten vom Diformylhydrazin her zugänglich sind.

Durch Oxydation, am besten mit Kaliumchromat, geht das Hydrazomethan mit befriedigender Ausbeute in Azomethan, $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$, über, ein farbloses, nicht alkalisches, in Wasser leicht lösliches Gas vom Sdp. 1.5° , das als Flüssigkeit genau wie die Ester der Azo-isobuttersäure³⁾ nur einen ganz leichten gelblichen Stich zeigt. Das Gas ist explosiv und verbrennt mit sehr stark leuchtender Flamme.

Zersetzt man Azomethan durch Hitze, nachdem es mit Kohlen-säure soweit verdünnt ist, daß keine Explosion mehr eintritt, so zerfällt es wesentlich in Stickstoff und Äthan, daneben bilden sich in untergeordneter Menge Äthylen und Methan, wohl nach den Gleichungen: $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CH}_3$; $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$; $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2$; $2\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$. Ganz analog zersetzen sich die Azo-isobuttersäure-Abkömmlinge⁴⁾, nur daß hier, wo die Azogruppe tertiär gebunden ist, die Reaktion bei weit tieferer Temperatur eintritt.

Läßt man Azomethan durch den elektrischen Funken explodieren, so tritt das Äthan an Menge sehr zurück, dafür werden sehr reichlich Wasserstoff, Äthylen und Methan gebildet. Acetylen ist nicht nachweisbar.

Die Abkömmlinge der Azo-isobuttersäure sind zweifellose Azo-verbindungen. Ihrem Zerfall unter Bildung von Tetramethylbernstein-säurederivaten entspricht die Entstehung von Stickstoff und Äthan aus Azomethan vollkommen, und so dürfte diese Reaktion dafür beweisend

¹⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 2806 [1908].

²⁾ Diese Berichte **31**, 62 [1898]; vergl. auch Knorr und Köhler, diese Berichte **39**, 3261 [1906].

³⁾ Thiele und Heuser, Ann. d. Chem. **290**, 5, 30 [1896].

⁴⁾ Thiele und Heuser, Ann. d. Chem. **290**, 11, 39; vergl. auch Gomberg, diese Berichte **30**, 2045 [1897].

sein, daß in letzterem eine echte Azoverbindung und nicht das isomere Formaldehyd-methylhydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH}_2$, vorliegt. Gegen letztere Formulierung spricht ferner die schwache, aber deutliche Farbe, das Fehlen jeder Neigung zur Polymerisation und die glatte Reduzierbarkeit — schon durch Zinkstaub und Natronlauge oder Amalgam — zu Hydrazomethan¹⁾.

Andererseits wird das Azomethan durch Säuren sehr leicht in Methylhydrazin und Formaldehyd gespalten, so daß eine Verschiebung der Doppelbindung vorausgegangen sein muß. Eine solche Umlagerung ist schon öfter beobachtet worden, z. B. bei dem Benzolazo-äthan²⁾ und bei dem Übergang der Azo-isobuttersäure in Aceton und Hydrazin-iso-buttersäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Experimenteller Teil.

Diformyl-hydrazomethan, $\text{COH} \begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Man suspendiert 44 g Diformylhydrazin in 125 ccm Wasser und setzt unter dauerndem Rühren mit der Turbine 400 ccm 2¹/₂-n. Natronlauge (2 Mol.) und 96 ccm Dimethylsulfat (2 Mol.) in je 4 Portionen zu, indem man die Temperatur durch gelinde Kühlung auf ca. 20° hält, und mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die Reaktion der Flüssigkeit ganz oder nahezu neutral geworden ist. Reaktionsdauer 5—8 Stdn.

Die endgültig neutral gewordene Lösung wird im Extraktionsapparat etwa 40 Stunden mit Äther ausgezogen. Trotzdem das Diformylderivat in Äther kaum löslich ist, läßt es sich bei Anwendung des ausgezeichneten Apparats von Kutscher und Steudel³⁾ doch vollkommen ausziehen, indem es sich bei fortschreitender Anreicherung als Öl unter dem Äther abscheidet. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt das Diformylderivat als Öl, das im Exsiccator allmählich zu einer farblosen Krystallkruste vom Schmp. 42—44° erstarrt. Ausbeute 70—80 % der Theorie. Zur Reinigung schmilzt man die Substanz ein, vermischt sie mit wenig Essigester, überschichtet nach dem Erkalten mit absolutem Äther und impft. Beim Stehen in Eis erhält man allmählich, indem die untere Schicht völlig verschwindet, sehr harte, glänzende Krystalle, die mit einem Gemisch der Lösungsmittel, dann mit reinem Äther gewaschen und schließlich scharf abgepreßt werden. Schmp. 52°.

¹⁾ Acetaldehydphenylhydrazon ist nicht reduzierbar; vgl. E. Fischer, diese Berichte **27**, 793 [1896]. Die leichte Reduzierbarkeit der Hydrazondoppelbindung scheint durch die Nachbarschaft von Phenyl (Benzalhydrazone) oder Carbonyl (Phenylhydrazon der Glyoxylsäure) bedingt zu sein.

²⁾ E. Fischer, l. c.

³⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **39**, 473.

Diformylhydrazomethan ist an feuchter Luft zerfließlich, leicht löslich auch in allen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther.

0.2163 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.1324 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 36.4 ccm N (19°, 748 mm).

C₄H₈O₂N₂. Ber. C 41.38, H 6.89, N 24.14.

Gef. » 41.10, » 6.84, » 24.33.

Die konzentrierte Lösung der Substanz in Wasser oder Alkohol läßt auf Zusatz von rauchender Salzsäure in wenigen Minuten Hydrazomethan-*bis*-hydrochlorid auskristallisieren; Natronlauge verseift nur sehr unglatt, wie auch schon Harries und Knorr beobachteten. Neben wenig Hydrazomethan entsteht erheblich Ammoniak. Die Reaktion bedarf noch der Aufklärung.

Hydrazomethan-*bis*-hydrochlorid, CH₃.NH.NH.CH₃. 2HCl.

Zur Gewinnung desselben wird das Diformylderivat nicht isoliert. Man dampft nach beendeter Methylierung stark ein, versetzt mit 1½ --2 Vol. rauchender Salzsäure und dampft wieder möglichst stark ab. Der Rückstand wird mit etwas Wasser aufgenommen und mit einem Überschuß konzentrierter Natronlauge im Dampfstrom destilliert, so lange das Destillat alkalisch reagiert. Man fängt direkt in 1 Mol. verdünnter Salzsäure auf und dampft die schwach saure Flüssigkeit, welche wesentlich das sehr lösliche Monochlorhydrat enthält, möglichst weit auf dem Wasserbade ein. Dann nimmt man den Rückstand mit absolutem Alkohol auf, und versetzt mit soviel rauchender alkoholischer Salzsäure, daß die Gesamtflüssigkeit über die zur Bildung des Dichlorhydrats nötige Säure noch etwa 10% Chlorwasserstoff enthält. Das Bichlorhydrat fällt sofort als feines weißes Pulver, das nach dem Erkalten mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, dann mit Äther gewaschen wird. Ausbeute 80—85% der Theorie an reinem Salz vom Schmp. 168° (vorher Sintern, dann stürmische Zersetzung).

Ein kleinerer Überschuß an Dimethylsulfat und Alkali erhöht die Ausbeute nicht, ein größerer verringert sie.

Das Salz erwies sich als völlig identisch mit dem aus Dimethyl-nitroso-hydrazin erhaltenen und durchanalysierten (vgl. Einleitung), so daß hier auf die Analyse verzichtet werden konnte. Es ist sehr löslich in Wasser, aus dem es in schönen Prismen krystallisiert, leicht in absolutem Alkohol, sehr schwer in rauchender Salzsäure oder in salzsäurehaltigem Alkohol.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid und etwas Natriumnitrit eine indigblaue Färbung, die dem Eisensalz des oben erwähnten Dimethyl-nitrosohydrazins zukommt, die nicht zu verdünnte Lösung

gibt mit Kupfersulfat und Natriumacetat einen braunroten krystallinischen Niederschlag. Das ganz reine Salz ist nicht sehr hygroskopisch, wird es aber in hohem Grade, wenn man seine Lösungen heiß eindampft, indem sich unter Verlust von Salzsäure das sehr zerfließliche Monochlorhydrat bildet. Kocht man das Salz mit Formaldehyd oder mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzaldehyd, so tritt höchstens eine schwach gelbliche Färbung ein (Unterschied von Methylhydrazin und *asym.*-Dimethylhydrazin, deren Salze dabei eine tief gelb gefärbte Lösung bezw. einen gelben Niederschlag geben).

Azomethan, $\text{CH}_3\text{N}:\text{N}\cdot\text{CH}_3$.

Der Apparat zur Darstellung besteht aus einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionskolben von $\frac{1}{2}$ l, an dessen Ansatzrohr sich ein Chlorcalciumrohr, ein mit Kohlensäure-Äther gekühltes Rohr und wieder ein Chlorcalciumrohr luftdicht anschließen. Letzteres steht durch einen Hahn mit einer Wasserpumpe in Verbindung. In den Kolben gibt man eine konzentrierte Lösung von 30 g K_2CrO_4 und läßt die konzentrierte Lösung von 12 g Hydrazomethan-*bis*-hydrochlorid durch den Tropftrichter unter Vermeidung zu starker Erwärmung und ohne zu evakuieren, einfließen. Die Oxydation verläuft momentan und fast ohne Gasentwicklung, erst gegen Schluß entweicht Azomethan, das sich in der gekühlten Vorlage verdichtet. Wenn alles Salz eingetropf ist, beginnt man vorsichtig zu pumpen, wobei man den Hahn gegen die Pumpe sofort schließt, wenn die Flüssigkeit aufschäumt. Indem man so allmählich den Druck bis auf ca. 20 mm erniedrigt, destilliert das Azomethan in die gekühlte Vorlage über. Ausbeute 2.5 g. Zur Reinigung kann es nochmals undestilliert werden.

Sdp. 1.5° bei 751 mm (in der Capillare bestimmt), 1.8° bei 756 mm. (Thermometer in der Flüssigkeit.)

$d_{15}^0 = 0.744$ (mit der Westphalschen Wage bestimmt). Dampfdichte nach V. Meyer 32, ber. 29.

Zur Analyse wurde die Flüssigkeit unter guter Kühlung in Kügelchen eingeschmolzen, wobei man zur Vermeidung von Explosionen darauf achten muß, daß in dem Röhrchen beim Zuschmelzen kein Azomethangas mehr ist. Die Kügelchen wurden in ein mit Kohlensäure gekühltes Rohr gebracht, durch welches ein Strom von Stickstoff oder Kohlensäure in das Verbrennungsrohr geleitet werden konnte. Nach Verdrängung der Luft wurde das Kügelchen zertrümmert, so daß nach Entfernung der Kühlmittels des Azomethan in starker Verdünnung über das glühende Kupferoxyd geführt wurde.

0.0402 Sbst.: 16.6 ccm N (17° , 754 mm). — 0.1702 g Sbst.: 0.2558 g CO_2 , 0.1553 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$. Ber. C 41.38, H 10.34, N 48.28.

Gef. » 40.99, » 10.14, » 47.95.

Das Minus dürfte wohl daher rühren, daß Azomethan von Kautschuk sehr stark absorbiert wird.

Azomethan ist als Gas auch in dicker Schicht farblos, sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; sein Geruch erinnert nicht an Amine sondern an niedere ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Als Flüssigkeit zeigt es eine deutliche, aber sehr schwache, gelbliche Farbe, die bei -78° fast vollkommen verschwindet. Von 0° bis -78° nimmt das Volumen um ca. 10 % ab, dicht darunter erstarrt es zu farblosen Blättern, die im Kohlensäure-Äther-Gemisch ganz langsam wieder schmelzen. Mit Wasser ist es nicht in jedem Verhältnis mischbar, wohl aber mit organischen Lösungsmitteln.

Erhitzt man das Gas bei Luftabschluß, oder läßt man einen Funken hindurchschlagen, so explodiert es äußerst heftig, beim Anzünden verpufft es mit glänzendem Licht.

Zur Untersuchung der Zersetzung durch Hitze wird das trockne Gas mit dem dreifachen Volumen trockner Kohlensäure verdünnt — noch im Gemisch mit 2 Volumen Kohlensäure verpufft es unter Atmosphärendruck — durch ein Glasrohr geleitet, welches an einer Stelle eben zum Weichwerden erhitzt ist. Dabei wird alles Azomethan zersetzt¹⁾. Das erhaltene Gas wurde, nachdem die Volumenvermehrung über Quecksilber gemessen, von Kohlensäure befreit, über Wasser geführt und in bekannter Weise analysiert.

27.3 ccm Azomethan ergaben 56.6 ccm Zersetzungsprodukte, die, über Wasser gemessen, 57.5 ccm einnahmen. Darin waren enthalten: 1.6 ccm ungesättigte Kohlenwasserstoffe (wohl wesentlich C_2H_4), 0.2 ccm H_2 , 3.9 ccm CH_4 , 22.8 ccm C_2H_6 und 28.8 ccm N_2 (= 28.2 ccm trockenem N_2).

Der Zerfall ist also wesentlich unter Bildung von Äthan vor sich gegangen, nur in geringem Maße sind Äthylen und Methan entstanden:



Will man das unverdünnte Gas durch den elektrischen Funken zersetzen, so darf man nur sehr wenig und höchstens unter $\frac{1}{4}$ Atmosphäre Druck explodieren lassen, weil die Eudiometerrohre sonst sicher zerschmettert werden.

1 Volumen Azomethan liefert dabei ca. 2.75 Volumina Gase, ein Zeichen tiefgreifender Zersetzung. Man kann den so erhaltenen Gasen von neuem eine gemessene Menge Azomethan zusetzen und wieder verpuffen, wobei sich das Verhältnis zwischen dem neu zugesetzten Gas und seinen Zersetzungsprodukten nicht wesentlich ändert (1 : ca. 2.65). Auch bei Explosionen im Gemenge mit Kohlensäure wird noch annähernd dasselbe Verhältnis erreicht.

¹⁾ Bei 300° trat noch keine durch Volumenänderung nachweisbare Zersetzung ein.

81.6 ccm Explosionsgase enthielten 16.9 ccm Olefine, 15.4 ccm Wasserstoff, 11.8 ccm Methan, 5.3 ccm Äthan und 32.0 ccm Stickgas.

Statt Äthan treten also wesentlich Wasserstoff, Methan und Äthylen auf. Acetylen ist in den Explosionsgasen nicht nachweisbar.

Reduktion des Azomethans. Ca. 3 g flüssiges Azomethan wurden in 300 ccm 8-prozentiger Natronlauge bei 0° gelöst, mit 15 g Zinkstaub versetzt und in Eis stehen gelassen. Nach dem Schmelzen des Eises war am nächsten Tage alles Azomethan verschwunden. Das alkalische Filtrat wurde mit Dampf destilliert, das Destillat wie oben angegeben auf salzsaures Hydrazomethan verarbeitet. Es wurden 6.2 g reines Bichlorhydrat erhalten, das durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifiziert wurde. Die Reduktion läßt sich auch mit Natriumamalgam ausführen.

Durch Salzsäure wird Azomethan auch in verdünnter Lösung sofort in Formaldehyd und Methylhydrazin gespalten. Durch Fällung mit *p*-Nitrophenylhydrazin¹⁾ läßt sich ersterer leicht als Hydrason isolieren, das durch Schmelzpunkt (180°), Mischprobe und Reaktionen identifiziert wurde. Zum Nachweis des Methylhydrazins versetzt man die salzsaure Lösung mit Phloroglucin in rauchender Salzsäure und erhitzt auf dem Wasserbade, um den Formaldehyd durch Kondensation zu entfernen.

Nach $\frac{1}{2}$ Stunde macht man alkalisch, destilliert mit Dampf und führt das übergegangene Methylhydrazin in das Sulfat vom Schmp. 142° über²⁾. Dasselbe wurde noch dadurch identifiziert, daß es mit Eisenchlorid und etwas Nitrit eine violette Färbung gab³⁾, daß es, mit Formaldehyd gekocht, sich tief gelb färbte und mit *p*-Nitrobenzaldehyd eine gelbe Fällung lieferte.

Hrn. Dr. Feibelman bin ich für seine eifrige und geschickte Unterstützung bei dieser Untersuchung zu großem Danke verpflichtet.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte **32**, 1807 [1899].

²⁾ Schmelzpunkt nach Brüning (Ann. d. Chem. **253**, 10) 139.5°. Ich habe auch an anderen Präparaten den Schmp. 142° gefunden, wenn sie aus Holzgeist umkrystallisiert waren.

³⁾ Über diese Reaktion, die auf der Bildung des bisher nicht beschriebenen Nitroso-methylhydrazins beruht, soll später berichtet werden.