

397. Otto Diels und Paul Fritzsche: Zur Kenntnis der Azodicarbonsäureester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Die Versuche, aus dem von Curtius und Heidenreich¹⁾ entdeckten Azo-dicarbonsäure-ester,



das Diimid NH:NH zu gewinnen, verliefen ebenso resultatlos wie die Bemühungen J. Thieles²⁾, der das Azo-dicarbon-amidin,



sowie das Azo-dicarbon-amid,



und endlich die Salze der Azo-dicarbonsäure für die Synthese derselben, interessanten Stickstoffwasserstoffverbindung zu verwerten suchte.

Die vorliegende Untersuchung, die ursprünglich das Ziel hatte, für die Existenz- resp. Nichtexistenzmöglichkeit des Diimids neues Material beizubringen, nahm ihren Ausgang wiederum vom Azodicarbonsäure-ester.

Interessant und eigenartig ist sein Verhalten gegen organische Amine: Während er nämlich mit Äthylamin und Piperidin in normaler Reaktion die entsprechenden Amide der Azodicarbonsäure,



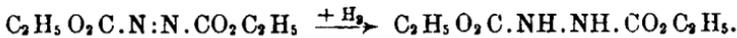
liefert, zeigt er gegenüber Anilin und Dimethylanilin ein völlig anderes Verhalten. Beim Zusammenbringen des Azoesters mit diesen beiden Basen beobachtet man augenblicklich die Entstehung tief dunkelbrauner Lösungen, die sich allmählich aufhellen und farblose, krystallinische Substanzen abscheiden. Die letzteren stellen nach dem Ergebnis der Analyse Additionsprodukte aus 1 Mol. des Azoesters mit 1 Mol. der betreffenden Amine dar. Ihre Konstitution haben wir bisher nicht sicher aufklären können, doch scheint es so, als wenn in den zunächst entstehenden braunen Lösungen salzartige Verbindungen des Azoesters vorliegen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erwärmen in die soeben erwähnten Additionsprodukte übergehen. Diese dürften nicht mehr dem Azo-, sondern

¹⁾ J. pr. [2] 52, 476 [1894]. B. 27, 774 [1894].

²⁾ A. 270, 41; 271, 127 [1892].

dem Hydrazotypus entsprechen, weil sie farblos sind und sich ziemlich leicht unter Abscheidung der entsprechenden Menge des Hydrazoesters zersetzen.

Überhaupt gibt der Azoester bei allen Versuchen eine sehr ausgesprochene Neigung zu erkennen, unter Wasserstoff-Aufnahme in den Hydrazoester überzugehen:



Man kann ihn infolgedessen als mildes Oxydationsmittel betrachten und als solches hier und da mit Vorteil verwenden. So lassen sich z. B. die zweiwertigen Phenole damit oxydieren. Hydrochinon wird glatt in Chinon verwandelt, und auch Brenzcatechin und Resorcin werden lebhaft angegriffen, doch konnten in den letzteren beiden Fällen einheitliche Oxydationsprodukte bis jetzt noch nicht gefaßt werden.

Um die Untersuchung auf eine breitere Basis zu stellen, sollte auch der bisher noch unbekannte Azo-dicarbon säure-dimethylester näher studiert werden. Versucht man ihn nach der für den Äthylester ausgearbeiteten Vorschrift von Curtius und Heidenreich aus Hydrazinhydrat und Chlorkohlensäure-methylester darzustellen, so entsteht als Hauptreaktionsprodukt das Chlorhydrat des Hydrazinmonocarbon säure-methylesters,

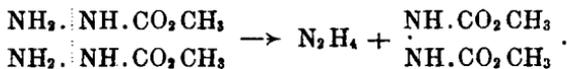


aus dem man den freien Ester ohne Schwierigkeit gewinnen kann.

Wird der letztere nochmals mit Chlorkohlensäure-methylester zur Umsetzung gebracht, so erhält man den Hydrazo-dicarbon säure-methylester,



der außerdem noch in einer sehr eigentümlichen Reaktion aus dem soeben erwähnten Chlorhydrat des Monoesters entstehen kann. Behandelt man nämlich dieses in der Wärme mit Alkali, so wird unter Spaltung des Moleküls und darauf folgender Wiedervereinigung zweier Komplexe der Hydrazoester gebildet:



Aus ihm kann man ganz analog wie bei der entsprechenden Äthylverbindung den Azo-methylester,



darstellen, der sich weder im Aussehen, noch in seinen Eigenschaften vom Äthylester wesentlich zu unterscheiden scheint.

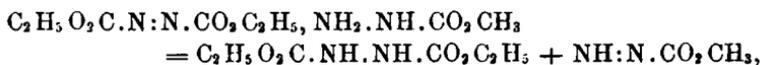
Schließlich wurde noch das Verhalten des Azodicarbonsäure-äthylesters gegen den Hydrazin-carbonsäure-methylester geprüft.

Auch in diesem Falle entsteht ein Additionsprodukt von der Art der oben erwähnten,



das allerdings nicht in krystallinischem Zustande erhalten wurde.

Es zerfällt mit Leichtigkeit unter Bildung der entsprechenden Menge von Hydrazo-dicarbonsäure-ester und anderer Produkte. Über die Natur der letzteren können wir vorläufig keine bindenden Angaben machen; wir haben aber Grund, eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



also unter Bildung eines monoacylierten Diimids für nicht unwahrscheinlich zu halten.

Wir hoffen, alsbald nähere Angaben hierüber machen zu können.

Azo-dicarbonsäure-diäthylester, $[\text{:N.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$.

Zur Gewinnung von größeren Mengen Azodicarbonsäure-diäthylester und des entsprechenden Hydrazoesters wurde nach der Darstellungsmethode von Curtius und Heidenreich¹⁾ gearbeitet. Doch wurde zur Oxydation von 30 g Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester an rauchender Salpetersäure nicht $\frac{1}{10}$, sondern $\frac{1}{5}$ Volumen der zum Lösen des Hydrazoesters nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) angewendet und die Oxydation nach der Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten noch genau $1\frac{1}{2}$ Stdn. fortgesetzt. Auf diese Weise lassen sich aus 30 g Hydrazoester 24—26 g ganz reiner Azoester gewinnen, während nach der alten Methode stets nur 12—15 g eines noch nicht völlig reinen Produktes entstehen.

Azo-dicarbon-dipiperidid, $\text{H}_{10}\text{C}_5\text{N.OC.N:N.CO.NC}_5\text{H}_{10}$.

Zu einer Lösung von 8 g Azoester in 5 ccm Petroläther werden unter Kühlung durch eine Kältemischung 8 g (2 Mol.) Piperidin tropfenweise hinzugegeben, wobei sich schon nach wenigen Augenblicken gelbe Krystalle abzuscheiden beginnen und das Gemisch allmählich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Ist alles Piperidin hinzugefügt, so läßt man noch einige Stunden zur Vervollständigung der Reaktion stehen, saugt den Niederschlag auf der Nutsche ab, wäscht mit Petroläther nach, bis der Geruch nach Piperidin vollkom-

¹⁾ J. pr. [2] 52, 476 ff.

men verschwunden ist, und krystallisiert den Rückstand aus wenig siedendem Methylalkohol um. Hierbei scheidet sich der Azokörper in schönen, dicken, goldgelben Prismen ab.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 8 g (69 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1512 g Sbst.: 0.3125 g CO₂, 0.0983 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 0.3191 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.1878 g Sbst.: 35.5 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₂H₂₀O₂N₄. Ber. C 57.14, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 56.37, 56.85, » 7.27, 7.89, » 21.92.

Die Verbindung schmilzt bei 134—135° unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol und Äther.

Additionsprodukte des Azo-dicarbonsäure-diäthylesters mit Anilin und Dimethylanilin.

4 g vollkommen reiner Azoester werden mit 2.14 g (1 Mol.) Anilin in einem Reagensglase gemischt und an einem kühlen Platze 24 Stdn. sich selbst überlassen. Die anfangs dünnflüssige, rotbraune Flüssigkeit erstarrt unter lebhafter Erwärmung allmählich zu einer zähflüssigen Masse, die, mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure unter Eiskühlung 1—2 Stdn. behandelt, sich in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt, der auf der Nutsche scharf abgesaugt, auf Ton getrocknet und durch 2—3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form kleiner, farbloser Blättchen und Prismen erhalten wird.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3 g, an reinem Produkt jedoch nur ca. 1 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1647 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 21.75 ccm N (17.5°, 742 mm).

C₁₂H₁₇O₄N₃. Ber. C 53.93, H 6.37, N 15.73.
Gef. » 53.85, » 6.34, » 15.98.

Die Verbindung schmilzt bei 138°; sie ist unlöslich in absolutem Äther, Petroläther und 50-proz. Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol und Chloroform.

Analog verläuft der Versuch mit 4 g Azoester und 2.78 g (1 Mol.) Dimethylanilin. Er führt zu einer hellgelben, festen Masse, die, mit 10 ccm eiskalter 50-proz. Essigsäure verrieben, einen weißen Krystallbrei liefert, der auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig eiskalter 50-proz. Essigsäure gewaschen, auf Ton getrocknet und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sehr wenig heißem Benzol in mikroskopisch kleinen Krystallen erhalten wird.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 3 g, an reinem Produkt nur 1.5 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1980 g Sbst.: 0.4130 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 18.8 ccm N (17.5°, 749 mm).

C₁₁H₂₁O₄N₃. Ber. C 56.95, H 7.12, N 14.24.

Gef. » 56.89, » 7.09, » 14.23.

Der Körper schmilzt bei 75—76°. Er ist unlöslich in kaltem Wasser und kalter 50-proz. Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther.

Oxydation von Hydrochinon zu Chinon durch Azo-dicarbonensäure-diäthylester.

0.25 g Hydrochinon werden in einem Reagensglase mit 0.6 g (etwas mehr als 1 Mol.) Azoester gut gemischt und auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Minuten bilden sich grünschwarze Krystalle von »Chinhydron«, die jedoch bald infolge weiterer Oxydation zu Chinon wieder verschwinden.

Sobald nach ungefähr 1/2 Stunde die Oxydation beendet ist, wird das in der Kälte zu einem dicken Krystallbrei erstarrte Gemisch mit 3 ccm absolutem Äther behandelt. Hierbei geht das leicht lösliche *p*-Chinon vollkommen in Lösung, während der gleichzeitig entstandene, schwer lösliche Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester zurückbleibt. Aus dem ätherischen Filtrat scheidet sich beim Verdunsten des Äthers das Chinon in schönen, goldgelben Krystallen ab, die durch Abpressen auf Ton von dem anhaftenden, im Überschuß vorhandenen Azoester befreit werden. Die Ausbeute an Chinon beträgt 0.24 g, an Hydrazoester 0.4 g. Es zeigt sich also, daß bei Anwendung eines Überschusses von Azoester das angewandte Hydrochinon quantitativ zum Chinon oxydiert wird. Läßt man dagegen in ziemlich verdünnter, ätherischer Lösung Hydrochinon und Azoester auf einander einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden das »Chinhydron« in prachtvoll ausgebildeten, grünschwarzen Krystallen aus.

Hydrazin-carbonsäure-methylester, H₂N.NH.COOC₂H₅.

Zu einer Lösung von 25 g Chlorkohlensäuremethylester in 75 ccm Methylalkohol läßt man unter Eiskühlung und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 12 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Methylalkohol ziemlich schnell hinzutropfen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt sich Hydrazinchlorhydrat abzuscheiden, während das gleichzeitig entstehende Hydrazin-carbonsäure-methylester-

Chlorhydrat in Lösung bleibt. Ist alles Hydrazin zugetropft, so läßt man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann ab und dampft das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein. Die zurückbleibende Krystallmasse (20 g) wird aus 50 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung in Form irisierender, farbloser Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt 9—10 g. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrates auf etwa 10 ccm scheiden sich beim Abkühlen abermals 5 g reinen salzsauren Hydrazinesters ab. Die Gesamtausbeute beträgt also 14—15 g (49 % der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1675 g Subst.: 0.1162 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.0880 g Subst.: 17.4 ccm N (17°, 726 mm). — 0.0768 g Subst.: 6.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

C₂H₇O₂N₂Cl. Ber. C 18.98, H 5.54, N 22.15, Cl 28.04.

Gef. » 18.92, » 5.42, » 22.23, » 28.15.

Das Salz schmilzt bei 160°; es zeigt in wäßriger Lösung stark saure Reaktion und ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Die freie Base wird erhalten, wenn man 2.25 g festes Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser löst und die gut gekühlte Lauge in einer Portion zu 5 g feingepulvertem salzsaurem Hydrazin-carbonsäure-methylester zufügt. Das hierbei entstehende Gemisch von Kaliumchlorid und Hydrazin-carbonsäure-methylester wird sofort mit 150 ccm absolutem Äther $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt. Nach dem Abgießen der ätherischen Lösung wird das Ausschütteln noch zweimal mit je 150 ccm absolutem Äther wiederholt, bis alles Wasser von dem Äther aufgenommen ist und das anfangs schmierig-ölige Kaliumchlorid pulverig zu Boden sinkt. Dann vereinigt man die ätherischen Extrakte, destilliert den Äther bis auf 20 ccm ab und dunstet den Rest des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur ein. Hierbei scheidet sich auf Zusatz einiger Impfkristalle der Ester in prachtvollen, oft zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Zur nochmaligen Reinigung kann das Produkt leicht aus viel Äther oder Benzol umkrystallisiert werden. Auch gelingt es, den Ester im Vakuum unter 12 mm Druck bei 108° unzerlegt zu destillieren, wobei das farblose Destillat in der Vorlage sofort zu langen, dicken Prismen erstarrt. Schließlich läßt sich der Ester bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade sublimieren.

Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt 3.3 g (92 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1894 g Sbst.: 0.1863 g CO₂, 0.1153 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 32.0 ccm N (16°, 759 mm).

C₂H₆O₂N₂. Ber. C 26.67, H 6.67, N 31.11.

Gef. » 26.83, » 6.81, » 30.89.

Der Ester schmilzt bei 63° und zeigt in wäßriger Lösung ganz schwach alkalische Reaktion. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, schwer in absolutem Äther und Benzol und ist fast unlöslich in Petroläther.

Benzalhydrazin-carbonsäure-methylester,



1.5 g salzsaurer Hydrazin-carbonsäure-methylester werden in 10 ccm Wasser gelöst, die stark sauer reagierende Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge genau neutralisiert und diese Lösung mit 1.3 g (1 Mol.) Benzaldehyd geschüttelt. Hierbei scheidet sich die Benzalverbindung sofort als dicker, weißer Krystallbrei ab, der nach $\frac{1}{4}$ Stunde abgesaugt, über Phosphorpentoxyd getrocknet wird und aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in sehr schön ausgebildeten, langen, dicken, farblosen Prismen ankrystallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1195 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 743 mm).

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. » 60.55, » 5.67, » 15.66.

Die Verbindung schmilzt bei 146°; sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und verdünntem Alkohol, ganz unlöslich in kaltem Wasser.

Semicarbazid-monocarbonsäure-methylester,



4 g Hydrazin-carbonsäure-methylester-Chlorhydrat werden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 2.6 g Kaliumcyanat in 5 ccm Wasser hinzugefügt. Man beobachtet eine schwache Gasentwicklung, wahrscheinlich von Stickstoff infolge teilweiser Zersetzung des Esters. Die wäßrige Lösung wird im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und das alkoholische Filtrat im Vakuum eingedunstet. Hierbei scheidet sich das Harnstoffderivat in kleinen, farblosen Krystallen ab, die zur vollkommenen Reinigung noch einmal aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Ausbeute beträgt 3.5 g (83 % der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyl getrocknet.

0.1629 g Sbst.: 0.1611 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 29.9 ccm N (17°, 727 mm).

C₂H₇O₃N₃. Ber. C 27.07, H 5.26, N 31.58.
Gef. » 26.97, » 5.22, » 31.55.

Die Verbindung schmilzt bei 169—170°; sie ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol und Äther.

Hydrazodicarbonsäure-dimethylester, (NH.COOC₂H₅)₂.

1. Aus Hydrazin-carbonsäure-methylester und Chlorkohlensäure-methylester. 1 g Hydrazin-carbonsäure-methylester wird in 100 ccm absolutem Äther gelöst und hierzu tropfenweise eine Lösung von 1 g Chlorkohlensäure-methylester in 10 ccm absolutem Äther gegeben. Jeder Tropfen verursacht eine Fällung von salzsaurem Hydrazin-carbonester, während der sich gleichzeitig bildende Hydrazoester in Lösung bleibt. Nach einstündigem Stehen wird vom Niederschlage abfiltriert und das Filtrat auf 10 ccm eingedampft, wobei sich der Hydrazo-dicarbonsäure-dimethylester sofort in schönen, farblosen Prismen abscheidet. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus absolutem Äther oder sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 0.8 g (97 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1452 g Sbst.: 0.1733 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 27.0 ccm N (15°, 760 mm).

C₄H₈O₄N₂. Ber. C 32.43, H 5.41, N 18.92.
Gef. » 32.55, » 5.34, » 19.07.

Der Ester schmilzt bei 131°; er ist außerordentlich beständig, wird selbst von starken Säuren und Basen nicht angegriffen, verhält sich überhaupt im allgemeinen wie der entsprechende Äthylester, krystallisiert offenbar in derselben Krystallform, zeigt jedoch in seinen Löslichkeitsverhältnissen starke Abweichungen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

2. Aus salzsaurem Hydrazin-carbonsäure-methylester und Kaliumhydroxyd. 1.8 g festes Kaliumhydroxyd werden in 10 ccm Wasser gelöst und in die noch warme Lauge 4 g fein gepulvertes Hydrazinester-Chlorhydrat in kleinen Portionen eingetragen. Das Salz löst sich unter schwacher Gasentwicklung, wahrscheinlich

unter teilweiser sekundärer Bildung von Ammoniak, wie aus dem Geruch zu schließen ist. Die wäßrige Lösung wird im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd zur Trockne eingedunstet, der Rückstand fünf- bis sechsmal mit heißem, absolutem Äther extrahiert, da der Ester nur schwer in Äther löslich ist, und die ätherischen Filtrate stark eingedunstet. Hierbei scheidet sich der Hydrazoester kristallinisch ab. Die Ausbeute beträgt etwa 2.5 g, doch ist das Produkt mit geringen Mengen Hydrazinester verunreinigt, von denen es sich nur schwer trennen läßt.

Die erstgenannte Darstellungsmethode ist daher vorzuziehen.

Azodicarbonsäure-dimethylester, $(:N.CO_2CH_3)_2$.

2 g Hydrazo-dicarbonsäure-dimethylester werden in 2 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) gelöst und unter Eiskühlung 4 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Die anfangs tiefgelbe Lösung beginnt sich allmählich unter Entwicklung von Stickoxyden tieforange zu färben, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird jetzt mit eiskaltem Wasser verdünnt, bis das Oxydationsprodukt zu Boden sinkt, der Ester mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, die letzten Spuren der Salpetersäure mit etwas Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther im Vakuum abgedunstet und das rückständige orange gelbe Öl im Vakuum bei 96° unter 25 mm Druck destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1343 g Sbst.: 0.1624 g CO_2 , 0.0485 g H_2O . — 0.0637 g Sbst.: 10.6 ccm N (18° , 739 mm).

$C_4H_6O_4N_2$. Ber. C 32.88, H 4.11, N 19.18.

Gef. » 32.98, » 4.04, » 18.98.

Das leicht bewegliche Öl verhält sich wie der entsprechende Äthylester: Es riecht stechend, bildet mit konzentrierten Alkalien gelbe Salze, ebenso mit Piperidin das oben beschriebene Azodicarbon-dipiperidid. Im allgemeinen scheint es jedoch so, als ob die Reaktionen weniger heftig vor sich gehen.

Additionsprodukt des Azo-dicarbonsäure-diäthylesters mit Hydrazin-carbonsäure-methylester.

2 g ganz reiner Hydrazin-carbonsäure-methylester werden in 5 ccm frisch destilliertem Benzol gelöst und mit 3.88 g (genau 1 Mol.) Azoeester am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, wobei allmählich unter schwacher Gasentwicklung vollkommene Entfärbung eintritt. Dann läßt man 1 Stunde im Vakuumexsiccator über

Phosphorpentoxyd erkalten, wobei sich eine größere Menge Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester abscheidet. Von diesem Niederschlage wird möglichst schnell abfiltriert und das Filtrat unter stark vermindertem Druck eingedunstet. Das zurückbleibende, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, dickflüssige Öl mußte sofort der Analyse unterworfen werden, da es sich bereits nach kurzer Zeit zersetzte und eine Reinigung durch Lösungsmittel oder eine Destillation sogar unter einem Druck von 0.4 mm nicht möglich war.

0.1877 g Sbst.: 0.2657 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 22.4 ccm N (20°, 748 mm).

C₈H₁₆O₆N₄. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.
Gef. » 38.61, » 6.06, » 21.17.

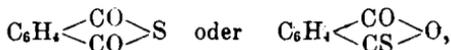
Schon nach wenigen Stunden beginnt sich das Öl an der Luft unter Entwicklung kleiner Gasbläschen zu zersetzen; auch im zugeschmolzenen Rohre tritt nach wenigen Tagen Zersetzung ein, was an der Abscheidung von Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester zu erkennen ist. Bei der Behandlung mit konzentrierter Kalilauge erfolgt sofort eine stürmische Gasentwicklung unter intensiv rotgelber Färbung der Lauge, vielleicht infolge Bildung des unbeständigen Kaliumsalzes der freien Azo-monocarbonensäure oder infolge Bildung des Kaliumsalzes des Additionsproduktes. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab, der, auf Ton gepreßt und nach dem Trocknen aus heißem Wasser umkrystallisiert, sich als Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester erweist.

398. Arnold Reissert und Hermann Holle: Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate der Phthalsäure.

[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Von einfacheren schwefelhaltigen Abkömmlingen der Phthalsäure kennt man bisher nur das Thiophthalsäure-anhydrid,



und auch dieses ist bisher nur auf Wegen erhalten worden, welche seine Gewinnung in großer Menge und zu niedrigem Preise ausschließen. Schreder¹⁾ erhielt die Verbindung aus Phthalsäure-diphenylester mittels alkoholischem Kaliumsulfhydrat; auf dieselbe Weise

¹⁾ B. 7, 706 [1874].