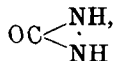


307. Otto Diels: Darstellung und neue Reaktionen der Hydrazin-monocarbonsäureester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Zur Gewinnung des bisher noch unbekanntes Hydrazin-carbonyls:



habe ich zwei schon früher studierte Reaktionen: Die Einwirkung von Phosgen und die von Kohlensäureestern auf Hydrazin etwas genauer verfolgt und berichte zunächst über die Resultate der zuletzt genannten Umsetzung.

Bereits Th. Curtius und K. Heidenreich¹⁾ haben sich damit beschäftigt und gefunden, daß unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen — sie erhitzten die Komponenten 2 Tage auf 100° — ausschließlich Carbohydrazid:



entsteht.

Arbeitet man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur — in manchen Fällen ist sogar Kühlung auf 0° erforderlich —, so entstehen nach meinen Beobachtungen unter allen Umständen die Ester der Hydrazin-monocarbonsäure:



Die Reaktion verläuft so schnell und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist so einfach, daß man imstande ist, innerhalb weniger Stunden fast beliebige Mengen der völlig reinen Hydrazinverbindungen darzustellen. Die Ausbeuten sind vorzüglich: Sie entsprechen beim Methyl- (I) und Äthylester (II),



annähernd der Theorie, während bei der Darstellung des Phenyl- und *o*-Methoxyphenyl-esters (III),



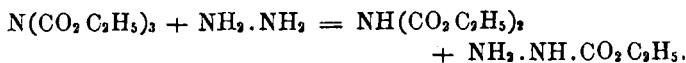
zunächst nur eine Ausbeute von 60—70% der Theorie erreicht werden konnte. Es liegt dies offenbar daran, daß in den letzteren beiden Fällen die Reaktion energischer verläuft und sich auch bei vorsichtigem Arbeiten die Entstehung von Carbohydrazid nicht vermeiden läßt.

¹⁾ J. pr. [2] 52, 469 [1895].

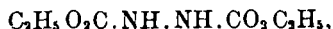
²⁾ R bedeutet dabei sowohl eine Alkyl- wie Arylgruppe.

Ein Vertreter aus der Klasse dieser nunmehr leicht zugänglichen Hydrazin-carbonsäureester, nämlich die bereits erwähnte Äthylverbindung (II), ist schon mehrfach bearbeitet worden.

So ist das Hydrochlorat von J. Thiele und A. Lachmann¹⁾ bei der Reduktion des Nitro-urethans erhalten worden, während sich der freie Ester, wie O. Diels²⁾ gezeigt hat, durch Spaltung des Stickstoff-tricarbonesters mit Hydrazin gewinnen läßt:



Dieselbe Verbindung konnte P. Gutmann³⁾ in völlig reinem Zustande aus Hydrazinhydrat und Chlorkohlensäureester darstellen, doch ist auch bei dieser Methode die Ausbeute wegen der gleichzeitigen Entstehung von Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester:



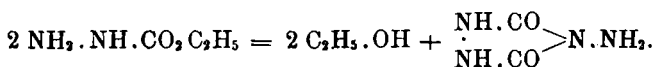
nicht sehr befriedigend.

Die Hydrazin-monocarbonensäureester — bei der Äthylverbindung ist dies bereits von Gutmann gezeigt worden — sind farblose, prachtvoll krystallisierende Substanzen, deren Salze sich gleichfalls durch hohes Krystallisationsvermögen auszeichnen.

Die trocknen Chlorhydrate — der Versuch ist bisher beim Methyl- und Äthylester ausgeführt worden — erleiden beim Erhitzen auf etwa 150° einen bemerkenswerten Zerfall, wobei unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Alkohol und Alkylchlorid neben andren Produkten alkylierte Hydrazine entstehen.

Die Ausbeute an Methylhydrazin ist unter Berücksichtigung der für einen einheitlichen Reaktionsverlauf wenig günstigen Methode nicht unbeträchtlich.

Hydrazin-carbonsäure-methyl- und -äthylester lassen sich im luftverdünnten Raume unzersetzt destillieren, und auch unter Atmosphärendruck findet nur geringe Zersetzung statt. Als Zerfallsprodukt des Äthylesters ließ sich das sogen. Urazin fassen, das nach den Untersuchungen von M. Busch⁴⁾ als 4(N)-Amino-urazol zu betrachten ist und sich wohl nach folgender Gleichung bildet:

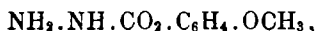


¹⁾ A. 288, 293 [1895]. ²⁾ B. 36, 745 [1903].

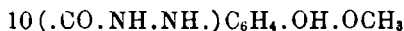
³⁾ P. Gutmann: »Über den Hydrazi-monocarbonester«, Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1903.

⁴⁾ B. 40, 2093 [1907].

Ganz anders verhalten sich die aromatischen Vertreter, wie z. B. der *o*-Methoxyphenyl-ester:



mit dem ich mich besonders eingehend beschäftigt habe. Wird er im Vakuum über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so zerfällt er bei etwa 160° glatt in Guajacol und ein zwar amorphes, aber durchaus charakteristisches Produkt, das nach der Analyse die eigentümliche Zusammensetzung:



besitzt. Es löst sich in kaltem Wasser, wie es scheint, unzersetzt auf, wird aber beim Erwärmen damit in Guajacol und eine krystallinische, äußerst schwer lösliche Verbindung von der einfachen Formel:



gespalten, die als Polymeres des Hydrazin-carbonyls zu betrachten ist. Sie ist völlig verschieden von dem oben erwähnten Urazin, doch besteht ein Zusammenhang zwischen beiden Substanzen: Aus der alkalischen Lösung des polymeren Hydrazincarbonyls scheiden sich nämlich beim Verdunsten an der Luft Krystalle ab, die in Wasser löslich sind und beim Ansäuern Urazin liefern.

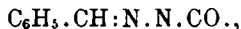
Interessant ist, daß sich sowohl die amorphe Verbindung, wie auch das krystallinische, polymere Hydrazincarbonyl in Alkali zunächst farblos lösen, daß aber diese Flüssigkeit an der Luft in ganz kurzer Zeit eine immer intensivere Farbe annimmt, die bis zum Braunviolett gehen kann. Ebenso auffallend und charakteristisch für beide Stoffe ist die prachtvolle, tief violette Färbung, die bei der Behandlung mit Fehlingscher Lösung, und zwar ebenfalls unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, eintritt.

Es lag nahe, die eigenartige Spaltung des Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylesters auch bei seinen Derivaten zu versuchen.

Von diesen sei zunächst die Benzalverbindung genannt:



Sie entsteht äußerst glatt aus Benzaldehyd und dem *o*-Methoxyphenylester und zerfällt beim Erhitzen im Vakuum fast quantitativ in Guajacol und ein sehr schwer lösliches, aber vortrefflich krystallisierendes Produkt von der Zusammensetzung:



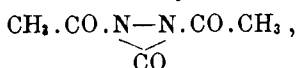
dessen Molekulargröße und Strukturformel bisher noch nicht bestimmt worden sind. — Ebenso leicht lassen sich auch die Acylverbindungen des erwähnten Esters spalten.

Wird der letztere mit Essigsäureanhydrid behandelt und das Reaktionsgemisch direkt im Vakuum destilliert, so lassen sich neben Guajacol und Acetyl-guajacol noch zwei wohlcharakterisierte Verbindungen isolieren: Die eine besitzt die Zusammensetzung eines Triacetylkörpers des Esters und sollte daher der Formel:



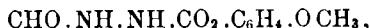
entsprechen.

Die zweite gehört einem ganz andren Typus an. Sie enthält nicht mehr den Rest des Guajacols und ist entweder als Diacetylverbindung des Hydrazin-carbonyls:

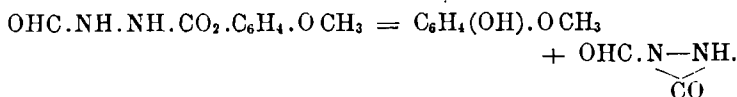


oder als ein Isomeres davon aufzufassen.

Ganz ähnlich ist der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Ameisensäure auf den Ester. Das primäre, leicht faßbare Reaktionsprodukt stellt eine Monoformyl-Verbindung:



vor, die beim Erhitzen im Vakuum in Guajacol und das prachtvoll krystallisierende Formyl-hydrazincarboxyl (oder ein Isomeres davon) zerfällt:



Da alle diese Synthesen und Spaltungen sich immer in derselben Weise vollziehen und, wie es scheint, meistens so gut wie quantitativ verlaufen, so darf man bei ihrer weiteren experimentellen Durcharbeitung noch auf manche nicht uninteressanten Resultate hoffen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hydrazin-carbonsäure-äthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

200 g Kohlensäure-äthylester und 88 g Hydrazinhydrat werden 15—20 Minuten kräftig mit einander geschüttelt, wobei unter deutlicher Erwärmung schließlich eine völlig klare Lösung entsteht. Man überläßt diese etwa 7 Stunden sich selbst und destilliert dann unter vermindertem Druck (etwa 13—17 mm) und bei etwa 35—40° (Badtemperatur) Wasser und Alkohol ab. Die Menge des zunächst flüssigen Rückstandes beträgt gegen 160 g. Er erstarrt nach kurzer Zeit fast völlig und liefert nach dem Abpressen eine Ausbeute von 150 g an reinem, krystallisiertem Material.

0.1734 g Sbst.: 0.2212 g CO_2 , 0.1214 g H_2O . — 0.0718 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 772.5 mm).

$C_2H_3O_2N_7$. Ber. C 34.61, H 7.69, N 26.92.
Gef. » 34.8, » 7.7, » 26.8.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt übereinstimmend mit den Beobachtungen von Gutmann¹⁾ bei 45°.

Unter stark vermindertem Druck läßt sie sich unzersetzt destillieren, und zwar liegt der Siedepunkt unter 22 mm Druck bei etwa 108—109°, bei 9 mm bei ca. 93°.

Bei gewöhnlichem Druck (760 mm) dagegen können nur kleine Mengen ohne Zersetzung destilliert werden. Bei größeren Quantitäten geht zwar die Hauptmenge bei etwa 198° als farblose, lichtbrechende Flüssigkeit über, die beim Abkühlen fast ganz zu den prächtig glänzenden Krystallen des Hydrazin-carbonsäureesters erstarrt. Allein gegen den Schluß der Destillation beobachtet man ein starkes Schäumen und Gasentwicklung, und wenn man den Versuch unterbricht, sobald die Menge des im Kolben noch vorhandenen Rückstands 8—10 ccm beträgt, so erhält man beim Abkühlen eine Krystallmasse, die mehrere Substanzen enthält. Mit aller Bestimmtheit haben sich Hydrazo-dicarbonensäure-diäthylester (Schmp. 132°), sowie das sogenannte Urazin²⁾ darin nachweisen lassen. Das letztere wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildete schön glänzende Krystalle, schmolz gegen 270° und gab bei der Analyse die erwarteten Zahlen:

0.1526 g Sbst.: 0.1172 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.0920 g Sbst.: 38.8 ccm N (17°, 752.5 mm).

$C_2H_4O_2N_4$. Ber. C 20.68, H 3.44, N 48.27.
Gef. » 20.9, » 3.59, » 48.2.

Hydrazin-carbonsäure-methylester, $NH_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$.

Werden 90 g Kohlensäure-methylester und 50 g Hydrazinhydrat zusammengebracht und geschüttelt, so entsteht nach wenigen Augenblicken unter starker Erwärmung eine klare Lösung. Diese wird dann unter vermindertem Druck aus einem Wasserbade destilliert, bis Wasser und Methylalkohol entfernt sind und unter 30 mm Druck die Temperatur des Bades auf 70° gestiegen ist. Der Rückstand besteht alsdann aus dem völlig reinen Hydrazin-carbonsäure-methylester, der nach diesem Verfahren in einer Ausbeute von mindestens 90—95% der Theorie erhalten wird. Er bildet prächtig glänzende, harte, strahlige Krystalle, die bei 73°³⁾ schmelzen.

¹⁾ loc. cit., S. 22.

²⁾ Vergl. z. B. B. 40, 2093 [1907].

³⁾ Der Schmelzpunkt ist früher von O. Diels und P. Fritzsche (vergl. B. 44, 3024 [1911]) etwas niedriger angegeben worden.

Entstehung von Methyl-hydrazin aus dem Chlorhydrat des
Hydrazin-carbonsäure-methylesters.

52 g des reinen, scharf getrockneten Hydrochlorats werden in einem Ölbade bei langsam gesteigerter Temperatur erhitzt. Bei 140° beobachtet man die Sublimation diamantglänzender Blättchen, die aus den ursprünglichen Krystallen herauswachsen und bei etwa 150° setzt unter Schäumen und Blasenwerfen eine lebhafte Reaktion ein. Sie vollendet sich innerhalb von 3¹/₂—4 Stunden, wobei man die Temperatur schließlich auf 160° steigen läßt. Der gelbgefärbte, sirupöse Rückstand, dessen Menge 30 g beträgt, wird nach dem Erkalten mit 40 ccm Methylalkohol verrührt, in Eis gekühlt, die abgeschiedenen Krystalle mit wenig eiskaltem Methylalkohol ausgewaschen und getrocknet. Sie wiegen 10 g und bestehen aus Hydrazin-chlorhydrat. Das Filtrat von dem letzteren wird im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei schließlich 20 g eines dicken, gelben Sirups zurückbleiben.

Um daraus Methyl-hydrazin zu gewinnen, wird er mit 20 ccm Kalilauge (1:1) und 20 g fein gepulvertem Kaliumhydroxyd vermischt und direkt destilliert. Die hierbei übergehende, farblose, stark basisch und gleichzeitig süßlich riechende Flüssigkeit — man fängt etwa 12—14 ccm auf — wird zunächst mit Kali und dann durch Erhitzen mit Baryt im Einschlußrohr auf 100° völlig getrocknet. Sie zeigt nach dieser Behandlung sämtliche früher von v. Brüning¹⁾ eingehend beschriebenen Eigenschaften. Der Siedepunkt wurde bei 85—87° beobachtet und die Schmelzpunkte des Sulfats und des prachtvoll krystallisierenden Pikrates bei 141° respektive 166° gefunden (nach v. Brüning 139.5° und 162°). Die Ausbeute an der reinen, destillierten Base beträgt 3—4 g, doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß bei Versuchen in kleinerem Maßstabe durch den ungewöhnlich langwierigen und umständlichen Trockenprozeß große Verluste entstehen.

Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

100 g möglichst fein gepulvertes Guajacol-carbonat werden mit 150 ccm absolutem Alkohol übergossen, auf 0° abgekühlt und 40 g gleichfalls gekühltes Hydrazinhydrat unter lebhaftem Schütteln und Eiskühlung auf einmal hinzugefügt. Der Niederschlag verschwindet nach kurzer Zeit, es entsteht eine klare Lösung, diese trübt sich alsbald aufs neue, und nach etwa ¹/₂ Stunde hat sie sich in einen dicken,

¹⁾ A. 253, 7 [1888].

weißen Krystallbrei verwandelt. Man läßt diesen noch eine weitere halbe Stunde unter Eiskühlung stehen, filtriert dann auf der Nutsche, wäscht mit etwas kaltem Alkohol nach und krystallisiert das so gewonnene Rohprodukt — dessen Menge nach dem Abpressen und Trocknen etwa 38—39 g beträgt — zur Reinigung nochmals aus ziemlich wenig siedendem Alkohol um. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2020 g Sbst.: 0.3922 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.2103 g Sbst.: 28.5 ccm N (19°, 764.7 mm).

C₈H₁₀O₃N₂. Ber. C 52.75, H 5.50, N 15.39.

Gef. » 52.95, » 5.57, » 15.67.

Aus der Mutterlauge von dem aus der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit auskrystallisierten Produkte scheiden sich nach kurzem Stehen reichliche Mengen von Carbohydrazid aus.

Der Schmelzpunkt des Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylesters liegt bei 99—100°. Er bildet schöne glänzende Prismen, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich sind.

Verhalten des Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylesters beim Erhitzen.

60 g des reinen Esters werden in einen Destillationskolben gefüllt und im Ölbad unter stark vermindertem Druck (11 mm) erhitzt. Die Verbindung schmilzt zunächst, und bei 140° (Badtemperatur) setzt eine flotte Destillation einer farblosen, lichtbrechenden Flüssigkeit ein, die nach ungefähr 2 Stunden beendet ist. Die Menge des Destillats beträgt 36 g (die theoretisch mögliche Ausbeute an Guajacol ist = 40.5 g) und besteht aus reinem Guajacol. Im Destillationskolben befindet sich eine farblose, amorphe, spröde, leicht zerreibliche Masse (24 g), die zunächst 4—5-mal mit je 25 ccm warmem, absolutem Äther ausgekocht, dann filtriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

0.1558 g Sbst.: 0.1655 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.1508 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1423 g Sbst.: 48.55 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1222 g Sbst.: 41.6 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₇H₂₀O₁₂N₂O (?). Ber. C 28.97, H 3.97, N 39.77.

Gef. » 28.98, 29.6, » 4.29, 4.5, » 39.43, 40.03.

Offenbar dieselbe Zersetzung des Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylesters in Guajacol und ein amorphes Produkt läßt sich auch in Lösungsmitteln herbeiführen. Sie tritt z. B. ein beim Sieden einer klaren Lösung des reinen Guajacylesters in Xylol, ja bereits beim längeren Erwärmen einer solchen Flüssigkeit auf dem Wasserbade.

Die amorphe Verbindung, die sich durch ihr eigentümlich glänzendes Aussehen und ihre spröde Beschaffenheit auszeichnet, läßt sich leicht zerreiben und bildet dann ein körniges, beim Reiben knirschendes, weißes Pulver, das beim Erhitzen auf höhere Temperatur, beim Erwärmen mit Wasser sowie auch verdünnten Säuren abermals Guajacol abspaltet.

Eigentümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Alkalien und Fehlingsche Lösung. Von Alkali wird sie bereits in der Kälte mit gelblicher Farbe aufgenommen, allein die Intensität der letzteren nimmt besonders beim Umschütteln der Lösung mehr und mehr zu, und es resultiert schließlich eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit. Fügt man zu der in einem Reagensglas befindlichen alkalischen Lösung einige Tropfen Fehlingscher Lösung hinzu, so verwandelt sich die Farbe in ein dunkles Olivbraun, eine schwache Gasentwicklung setzt ein, und wenn man nun die Wandungen des Reagensglases mit der Flüssigkeit benetzt, so färbt sich die letztere nach wenigen Augenblicken hellviolett, diese Färbung wird immer intensiver und hat nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute fast die Nuance des Methylvioletts erreicht. Beim Umschütteln verschwindet sie, um aber nach wenigen Augenblicken aufs neue an den Reagensglaswänden zu erscheinen.

Zersetzung des amorphen Produktes durch kochendes Wasser.

Entstehung der Verbindung $[\text{CO.NH.NH}]_x$.

30 g des soeben beschriebenen Produktes werden fein zerrieben und kurze Zeit mit 330 ccm Wasser bei Zimmertemperatur kräftig durchgeschüttelt. Weit aus die Hauptmenge geht hierbei in Lösung und nur ein kleiner Teil verwandelt sich in eine dicke, am Glase haftende Schmiere. Hiervon wird abfiltriert und das völlig klare Filtrat in einem großen Kolben auf freier Flamme erhitzt. Schon bevor die Flüssigkeit ins Sieden gerät, trübt sie sich und beim Kochen scheidet sich alsbald eine reichliche Menge eines ziemlich schweren, weißen Niederschlages ab, der, unter dem Mikroskop betrachtet aus äußerst kleinen, regelmäßig ausgebildeten Krystallkörnchen besteht. Die beim Kochen entweichenden Wasserdämpfe riechen stark nach Guajacol. Da während dieser Operation ein sehr lästiges Stoßen eintritt, so ist man meist genötigt, den Versuch nach etwa 15–20 Minuten zu unterbrechen. Man läßt abkühlen, saugt dann auf der Nutsche ab und wäscht das weiße, ziemlich schwere Krystallpulver mit heißem Wasser aus.

Der Niederschlag wird zunächst im Vakuum über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet und wiegt 11 g.

0.1809 g Sbst.: 0.1405 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1915 g Sbst.: 0.1474 g CO_2 , 0.0643 g H_2O . — 0.0709 g Sbst.: 29.6 ccm N (21°, 768 mm).

CH_2ON_2 . Ber. C 20.69, H 3.45, N 48.27.

Gef. » 21.19, 20.99, » 4.08, 3.76, » 48.25.

In Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung auch in der Wärme so gut wie unlöslich. Eben- sowenig wird sie von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure aufge- nommen. Von Salpetersäure dagegen wird sie leicht verändert und aufgelöst.

Das Verhalten gegen verdünnte und starke Alkalien ist genau dasselbe wie das des amorphen Zersetzungsprodukts des Hydrazin- carbonsäure-*o*-methoxyphenylesters, und ebenso treten auch in diesem Falle mit Fehlingscher Lösung die oben beschriebenen eigenartigen und intensiven Farberscheinungen ein.

Beim längeren Schütteln wird die Substanz schon bei Zimmer- temperatur von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, doch bedarf es noch einer näheren Untersuchung, um zu entscheiden, ob dieser Lösungsvorgang mit einer Zersetzung verbunden ist.

Benzal-hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester,
 $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Eine heiße Lösung von 5 g Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester in 10 ccm absolutem Alkohol wird mit einer Mischung von 3 g Benzaldehyd und 5 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die zunächst ganz klare Flüssigkeit erstarrt nach wenigen Augenblicken zu einem dichten, weißen Krystallbrei, der nach etwa $\frac{3}{4}$ -stündigem Stehen unter Eiskühlung abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus etwa 320 ccm siedendem, absolutem Alkohol umkry- stallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.3655 g CO_2 , 0.0686 g H_2O . — 0.1043 g Sbst.: 9.55 ccm N (19° , 763 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.

Gef. » 66.45, » 5.08, » 10.63.

Beim Erhitzen sintert die Substanz von ca. 168° ab und schmilzt bei 176° zu einer intensiv gelben Flüssigkeit. Sie löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester und Methyläthylketon auch in der Siede- hitze ziemlich schwierig und scheidet sich beim Abkühlen aus diesen Lösungen in hübschen, scharf ausgebildeten, fest am Glase haftenden Krystallen aus.

Spaltung des Benzal-hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxy- phenylesters in Guajacol und die Verbindung $C_8H_6ON_2$.

20 g der reinen, trocknen Benzalverbindung werden bei 14 mm Druck im Ölbad erhitzt. Die Substanz schmilzt zunächst zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit, und bei etwa 185° (Badtemperatur) setzt eine deutliche Reaktion ein. Es destilliert eine farblose, licht- brechende Flüssigkeit, deren erste Anteile gelb gefärbt sind. Gleich-

zeitig beobachtet man in dem Destillationskolben die Abscheidung eines scheinbar amorphen, graugelb gefärbten Produktes. Nach Beendigung der Reaktion — die bei 185—210° durchgeführt wird — beträgt die Menge des Destillats 9.5 g, die des festen Rückstandes 10.5 g. Das Destillat besteht der Hauptmenge nach aus Guajacol, und man erhält bei seiner Fraktionierung nur eine ganz geringe Menge (ca. $\frac{3}{4}$ g) eines höher siedenden, orange gefärbten Körpers, der sich beim Abkühlen in lange, nach dem Abpressen auf Ton citronengelb gefärbte Krystallnadeln verwandelt. Er schmilzt bei 92—93° und ist identisch mit Benzalazin.

Der Rückstand, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln ganz außerordentlich schwer löslich ist, läßt sich aus siedendem Malonester oder Nitrobenzol bequem umkrystallisieren und scheidet sich aus den genannten Lösungsmitteln in hübschen, kurzen Prismen oder auch Nadelbündeln ab. Zur völligen Reinigung wird das so gewonnene Produkt abgesaugt, mehrmals mit siedendem Alkohol behandelt, abermals filtriert, mit Alkohol gewaschen und zunächst im Vakuum über Schwefelsäure und schließlich bei 100° getrocknet.

0.1386 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 22.9 ccm N (21°, 767 mm).

C₈H₆ON₂. Ber. C 65.75, H 4.10, N 19.18.
Gef. » 65.33, » 4.27, » 19.26.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 268—269°, wobei unter schwacher Gasentwicklung eine orange gefärbte Schmelze entsteht.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf den Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester.

50 g Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester werden mit 150 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird hierauf unter stark vermindertem Druck destilliert. Die erste Fraktion, die in der Hauptsache aus Essigsäure und unverändertem Essigsäureanhydrid besteht, wird aufgefangen, bis — unter 13 mm Druck — die Temperatur des Bades auf etwa 125° gestiegen ist. Man wechselt alsdann die Vorlage und destilliert mit freier Flamme ziemlich schnell weiter, wobei man das Destillat in folgende beiden Fraktionen trennt:

Fraktion A: -170° (14—15 mm) 32 g.

Fraktion B: 170—220° (») 45 g.

Sowohl A wie B erstarren beim Abkühlen krystallinisch, indessen A nur teilweise, während B nahezu völlig in eine harte Krystallmasse übergeht.

Nach etwa 17-stündigem Stehen wird Fraktion A abgesaugt. Die auf dem Filter zurückbleibenden Krystalle werden auf Ton sorgfältig abgepreßt (9 g), mehrmals aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1398 g Sbst.: 0.2178 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 18.6 ccm N (21°, 771 mm).

C₅H₆O₃N₂. Ber. C 42.25, H 4.22, N 19.71.

Gef. » 42.48. » 4.42, » 19.44.

Die Verbindung schmilzt bei 79—80°, nachdem sie einige Grade vorher zu sintern begonnen hat. Sie löst sich bereits in kaltem Wasser ziemlich reichlich, sehr leicht in der Wärme und scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung beim Abkühlen wieder krystallinisch ab. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme stark reduziert.

Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird die Substanz in der Wärme sehr leicht aufgenommen und krystallisiert beim Abkühlen in charakteristisch verfilzten, außerordentlich feinen Nadeln.

Die Mutterlauge von dieser Verbindung stellt ein farbloses, dickes, stark lichtbrechendes Öl vor, das unter gewöhnlichem Druck bei 235—237° destilliert. Es löst sich in Alkalien zunächst nicht, geht aber beim Kochen damit nach kurzer Zeit in Lösung. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Guajacol und Essigsäure, so daß in der Substanz zweifellos Acetyl-guajacol vorliegt.

Die nach dem Abkühlen zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrte Fraktion B wird zerrieben und läßt sich dann aus ziemlich wenig siedendem Methylalkohol umlösen, aus dem sich beim Erkalten derbe, prachtvoll ausgebildete, glänzende Krystalle abscheiden, die zur Analyse noch einmal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1618 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 767 mm).

C₁₄H₁₆O₈N₂. Ber. C 54.54, H 5.19, N 9.09.

Gef. » 55.10, » 5.16, » 8.98.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 105—106°. Sie ist in Wasser, auch beim Erwärmen, nur wenig löslich, leicht dagegen in heißem Methyl- und Äthylalkohol, und von Benzol und Aceton wird sie auch in der Kälte gelöst.

Kalte, verdünnte Alkalien nehmen die Substanz zunächst nicht auf, in der Wärme dagegen erfolgt Lösung und Fehlingsche Lösung wird stark reduziert. Fügt man zu der alkalischen, beim Kochen entstandenen Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so beobachtet man augenblicklich den penetranten Geruch des Guajacols.

Einwirkung von Ameisensäure auf den Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester.

21 g Hydrazin-carbonsäure-*o*-methoxyphenylester und 30 ccm wasserfreie Ameisensäure werden mit einander vermischt und 2 Stunden auf dem siedenden

Wasserbade erhitzt. Wird nunmehr unter vermindertem Druck (bei 12–13 mm und Temperatur des Bades bis auf 100°) die Ameisensäure abdestilliert, so erhält man einen Destillationsrückstand, der nach dem Erkalten eine harte, spröde, völlig durchsichtige und lichtbrechende Masse darstellt. Wird die letztere im Wasserbade wieder auf etwa 60–70° erwärmt, so wird sie weich und verwandelt sich beim Rühren mit einem Glasstabe in einen harten Krystallkuchen, der sich in siedendem Alkohol lösen läßt und daraus in scharf ausgebildeten quadratischen Täfelchen krystallisiert, die zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Ausbeute an der reinen Substanz beträgt etwa 16–17 g.

0.1947 g Sbst.: 0.3684 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 752 mm).

C₉H₁₀O₄N₂. Ber. C 51.45, H 4.79, N 13.32.

Gef. » 51.60, » 4.73, » 13.58.

Die Verbindung schmilzt bei 114–115°, nachdem sie von 110° ab gesintert hat.

Sie ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heißem Wasser löslich und krystallisiert daraus in unregelmäßig gezackten Blättchen. Wird ihre Suspension in kaltem Wasser mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, so geht sie in Lösung. Fügt man dann Fehlingsche Lösung hinzu, so wird die Flüssigkeit zunächst undurchsichtig gelbgrün, klärt sich aber nach kurzer Zeit auf und bildet schließlich eine klare, hellgrüne Lösung. Beim Erhitzen tritt Gasentwicklung und Abscheidung von Cuprooxyd ein. Von Methylalkohol und Aceton wird die Substanz in der Wärme leicht, sehr schwer dagegen von Benzol aufgenommen.

Werden 10 g der reinen, trocknen Substanz in einem Ölbad geschmolzen und unter vermindertem Druck (14 mm) destilliert, so beobachtet man bei etwa 160–170° (Badtemperatur) das Erscheinen eines Destillates und bei allmählicher Temperatursteigerung bis auf 220° vollendet sich die Destillation. Das Destillat besteht aus einer dicklichen, stark nach Guajacol riechenden, lichtbrechenden Flüssigkeit und einer prächtig krystallisierenden Substanz. Es wird nach völligem Erkalten an der Pumpe filtriert. Das Filtrat (6 g) siedet bei 13 mm bei 90–95° und unter Atmosphärendruck bei 204°, besteht also aus Guajacol.

Der auf dem Filter verbleibende Niederschlag bildet schwere, dicke, weiße Krystalle. Er wird auf Ton abgepreßt (2.6 g) und wurde zur Analyse durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig siedendem Methylalkohol gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1642 g Sbst.: 0.1729 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 31.25 ccm N (19°, 756 mm).

C₇H₂O₂N₂. Ber. C 27.90, H 2.29, N 32.55.

Gef. » 28.71, » 2.61, » 32.11.

Die Substanz sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 118° ab und schmilzt bei 120°. Sie ist in Wasser schon bei Zimmertemperatur löslich und erteilt dieser Lösung einen zusammenziehenden, an Alaun erinnernden Geschmack. Sehr reichlich wird sie von heißem Wasser aufgenommen und krystallisiert daraus in hübsch ausgebildeten Prismen. Wird die wäßrige Lösung mit Kalilauge versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Fehlingscher Lösung erwärmt, so wird die Flüssigkeit beim Kochen völlig farblos. Fügt man mehr Fehlingsche Lösung hinzu, so beobachtet man die Abscheidung reichlicher Mengen von Cuprooxyd.

In Methyl- und Äthylalkohol ist die Verbindung in der Wärme leicht löslich, sehr wenig dagegen in siedendem Benzol.

308. C. Paal und A. Dexheimer: Über kolloidales Kupferoxydul.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Juni 1914.)

Die Bildung von kolloidalem Kupferoxydul wurde schon vor 15 Jahren von Lobry de Bruyn¹⁾ beobachtet, der es in Gelatine-Lösung herstellte. Paal und Leuze²⁾ erhielten Kupferoxydul-Hydrosol als Zwischenprodukt bei der Reduktion des Kupferoxyd-Hydrosols³⁾ zur roten Modifikation des kolloidalen Kupfers. Wendet man nun zur Reduktion des kolloidalen Kupferoxyds an Stelle von Hydrazinhydrat eine alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin an, so geht die Reduktion des Kupferoxyds nur bis zur Oxydulstufe⁴⁾. Die so erhaltenen, durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium vor der Gelbildung geschützten Kupferoxydul-Hydrosole, die überschüssiges Alkali, Hydroxylamin und Chlornatrium beigemischt enthalten, müssen, um sie zu reinigen, längere Zeit gegen Wasser dialysiert werden. Bei der leichten Oxydierbarkeit des Kupferoxydul-Sols gelingt dies aber nur bei völligem Luftabschluß, und es ist daher schwierig, reine Präparate auf diesem Wege in Lösung oder in fester Form zu erhalten. Wir haben daher schon vor sechs Jahren die Versuche wieder aufgenommen und die nach Paal und Leuze (l. c.) dargestellten Kupferoxyd-Hydrosole mit freiem Hydroxylamin

¹⁾ R. 19, 251 [1900]. ²⁾ B. 39, 1550 [1906]. ³⁾ B. 39, 1545 [1906].

⁴⁾ W. Leuze, Zur Kenntnis kolloidaler Metalle und ihrer Verbindungen; Dissertation, Erlangen 1904.