

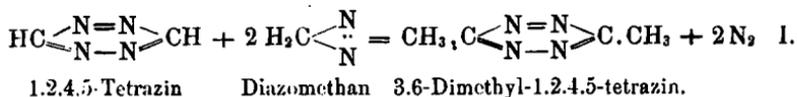
428. Ernst Müller: Über einige Derivate der echten Hydrazin-essigsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1914.)

Das 1.2.4.5-Tetrazin enthält noch 2 Atome Wasserstoff, welche durch Metalle ersetzt werden können und somit sauren Charakter haben¹⁾. Bei der Einwirkung von Diazomethan oder -äthan auf 1.2.4.5-Tetrazin konnte man deshalb erwarten, zu 3.6-Dimethyl- bzw. 3.6-Diäthyl-1.2.4.5-tetrazin zu gelangen, deren Gewinnung seither aus den betreffenden Imidoäthern und Hydrazin nach A. Pinner²⁾ nicht möglich war.

Die Reaktion sollte entsprechend nachstehendem Schema verlaufen:



Läßt man jedoch die ätherischen Lösungen von Tetrazin und Diazomethan auf einander einwirken, so beobachtet man wohl eine heftige Stickstoffentwicklung, aber sehr bald verschwindet hierbei auch die für alle Tetrazinverbindungen charakteristische prächtig rote Farbe; die Mischung trübt sich und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung hellbrauner Flocken.

In der so erhaltenen Substanz liegt jedenfalls, wie schon ihre Farbe zeigt, kein Dimethyl-tetrazin vor; auch Dihydro- bzw. Dimethyl-dihydro-tetrazin kann nicht entstanden sein, weil der Körper bei der Oxydation mit salpetriger Säure nicht in die tiefrot gefärbte Tetrazinverbindung übergeht³⁾.

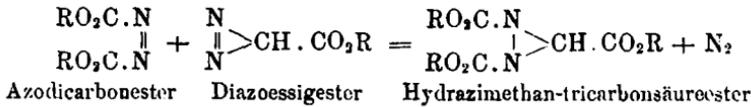
Die Reaktion kann somit nicht im Sinne der oben angeführten Gleichung I stattgefunden haben. In der Tat zeigt die Messung des bei der Einwirkung von Diazomethan auf Tetrazin abgespaltenen Stickstoffs, daß hierbei nicht, wie Formel I fordert, 2 Mol., sondern 3 Mol. Stickstoff entbunden wurden. Ferner zeigt die Analyse der erhaltenen Substanz, daß der Tetrazinring nicht 2, sondern 3 Methylengruppen aufgenommen hatte.

¹⁾ Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller, B. **40**, 86 [1907].

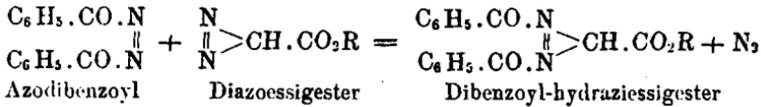
²⁾ A. **297**, 222 [1897].

³⁾ Th. Curtius, A. Darapsky und E. Müller, B. **39**, 3418 [1906].

In alkoholischer Lösung erhält man glatt unter Eliminierung eines Moleküls Stickstoff analog Formel II Hydrazimethan-tricarbon-säureester:

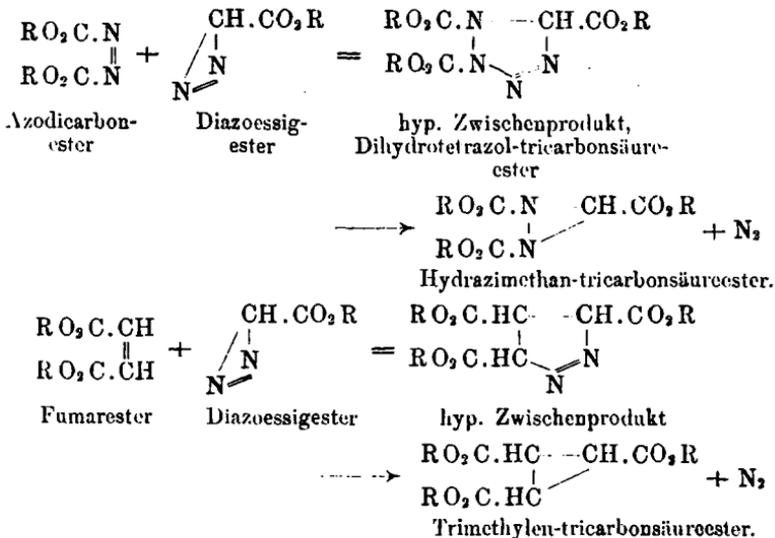


als dickflüssiges Öl, das nach einiger Zeit zu einer festen krystallisierten Masse vom Schmp. 60° erstarrt. In ähnlicher Weise reagiert auch Azo-dibenzoyl mit Diazo-essigester.



unter Bildung von Dibenzoyl-hydrazi-essigester vom Schmp. 70° neben Spuren von Tribenzoyl-hydrazin¹⁾.

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Azodicarbonester bzw. Azodibenzoyl erfolgt sehr wahrscheinlich in der Weise, daß sich der Diazoessigester zunächst an die doppelt gebundenen Stickstoffatome anlagert unter Bildung eines substituierten Dihydro-tetrazols, welches letzteres dann weiter in Stickstoff und ein substituiertes Hydrazimethan zerfällt. Der Vorgang ist zu vergleichen mit der Bildung von Trimethylen-tricarbon-säureester aus Fumarester und Diazoessigester²⁾:



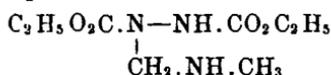
¹⁾ Vergl. R. Stollé und Benrath, J. pr. [2] 70, 274 [1904].

²⁾ E. Buchner und Witter, A. 284, 221 [1895].

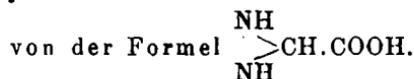
Während sich aber das bei der Einwirkung von Fumarestern auf Diazoessigester entstehende Zwischenprodukt in umgelagerter Form als Pyrazolin-tricarbonester isolieren läßt, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, das entsprechende substituierte Dihydro-tetrazol zu fassen.

Die Neigung des Azodicarbonesters mit anderen Verbindungen Additionsreaktionen einzugehen, scheint recht groß zu sein. Nach den Untersuchungen von O. Diels und P. Fritzsche¹⁾ addierten sich z. B. Anilin und Dimethylanilin oder, nach O. Diels und M. Paquin²⁾, Dimethylamin glatt an Azodicarbonester. »Die erhaltenen Produkte dürften dem Hydrazotypus entsprechen.«

Dem Reaktionsprodukt aus Azodicarbonester und Dimethylamin geben Diels und Paquin²⁾ die Konstitutionsformel:

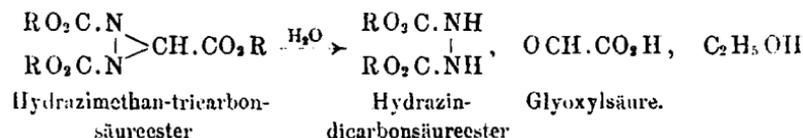


Die aus Azodicarbonester bzw. Azodibenzoyl und Diazoessigester erhaltenen Produkte sind die ersten, bis jetzt bekannten Derivate der echten Hydrazi-essigsäure



Ihre Konstitution als Substitutionsprodukte des 3-gliedrigen Hydrazimethan-Ringes $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{>CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ ergibt sich besonders deutlich aus

ihrem Verhalten bei der Hydrolyse. Beim Kochen der oben beschriebenen Verbindung aus Azodicarbonester und Diazoessigester mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie glatt in Hydrazin-dicarbonester, Glyoxylsäure und Alkohol entsprechend dem Schema:



Die seither als Hydraziessigsäure angesprochene Verbindung, welche bei der Reduktion von Diazoessigester erhalten wurde³⁾, ist

¹⁾ B. 44, 3018 [1911]. ²⁾ B. 46, 2000 [1913].

³⁾ Th. Curtius, B. 17, 956 [1884].

nämlich nach den Untersuchungen von A. Darapsky¹⁾ nicht mehr als Derivat des Hydrazimethans, sondern als das normale Hydrazon der Glyoxylsäure, $\text{NH}_2\text{N}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$, zu betrachten. Auch eine Reihe anderer Verbindungen, welche aus α -Ketonsäureestern und α -Diketonen mit Hydrazin entstehen und welche als Hydraziverbindungen²⁾ aufgefaßt wurden, werden in neuerer Zeit als einfache Hydrazone betrachtet³⁾.

Meine eigenen Beobachtungen bei der Hydrolyse der echten Hydrazimethan-Derivate, des Hydrazimethan-tricarbonensäureesters und des Dibenzoyl-hydraziessigesters sprechen gleichfalls für die Auffassung der ehemaligen sogenannten Hydraziverbindungen als einfache Hydrazone. Während diese nämlich gegen Säuren unter Abspaltung von Hydrazin sehr empfindlich sind, wird der 3-gliedrige, echte Hydrazimethanring beträchtlich schwerer aufgespalten. Hydrazimethan-tricarbonester oder Dibenzoyl-hydraziessigester z. B. müssen zur vollständigen Hydrolyse längere Zeit mit 2-n. Schwefelsäure gekocht werden. Rascher werden die Verbindungen aber beim Erwärmen mit Alkalien gespalten.

Als Abkömmlinge des Hydrazimethans sind zurzeit nur noch die Körper bekannt, welche B. Rassow⁴⁾ aus aromatischen Hydrazoverbindungen mit Aldehyden gewann.

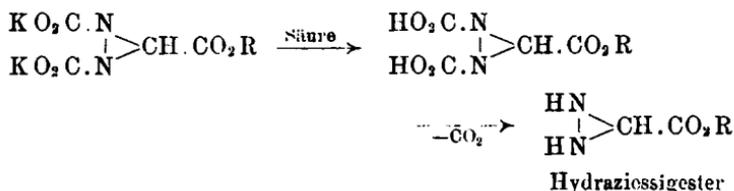
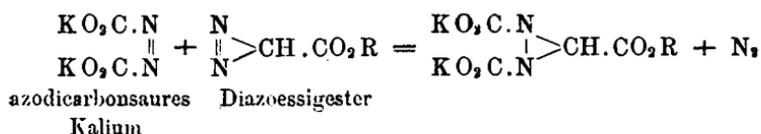
Es wäre nun natürlich von Interesse gewesen, die echte Hydraziessigsäure bzw. das Hydrazimethan selbst zu gewinnen. Ich hoffte durch Einwirkung von Diazoessigester bzw. Diazometan auf azodicarbonsaures Kalium die Kaliumsalze ihrer Carbonsäuren zu erhalten, aus diesen mit verdünnter Säure die freien Carbonsäuren gewinnen zu können und durch Abspaltung von Kohlendioxyd zur Hydraziessigsäure bzw. zum Hydrazimethan zu gelangen:

¹⁾ B. **45**, 1657 [1912].

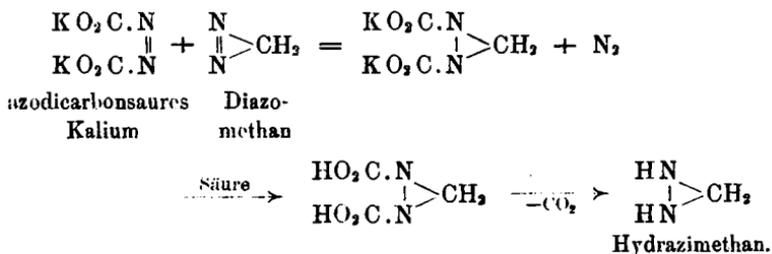
²⁾ Th. Curtius, B. **22**, 2161 [1889]; **23**, 3036 [1890]; Curtius und Lang, J. pr. [2] **44**, 544 [1891]; Curtius und Thun, ebenda 161; Curtius und Blumer, J. pr. [2] **52**, 117 [1895]; Kastner, Über Hydrazimethan-Derivate aus Orthodiketonen. Inaug.-Dissert. Heidelberg, Druck von K. Rössler, 1900.

³⁾ J. Thiele, B. **44**, 2522 [1911]; H. Staudinger und O. Kupfer, B. **44**, 2197 [1911]; L. Wolff, A. **394**, 24 [1912]; M. O. Forster und A. Zimmerli, C. **82** I 145 [1911]; M. O. Forster und D. Cardwell, C. **1913**, II, 866; E. Zerner, Z. Ang. **1913**, Aufsatzteil 559.

⁴⁾ J. pr. [2] **64**, 129 [1901]; **81**, 249 [1911].



und

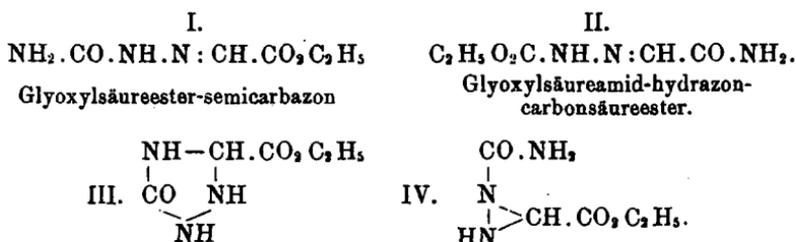


Die geplante Synthese scheiterte aber daran, daß es auf keine Weise gelang, azodicarbonsaures Kalium mit Diazoessigester bzw. mit Diazomethan in Reaktion zu bringen. Mit Versuchen, aus Hydrazimethan-tricarbonester durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 zur Hydraziessigsäure bzw. zum Hydrazimethan zu gelangen, bin ich zurzeit beschäftigt.

Oben wurde schon erwähnt, daß die Einwirkung von Azodicarbonester auf Diazoessigester in anderer Richtung verläuft, wenn die Komponenten ohne Verdünnungsmittel, also bei höherer Temperatur mit einander reagieren.

Gibt man äquimolekulare Mengen Azodicarbonester und Diazoessigester zusammen, so erwärmt sich nach kurzer Zeit die Mischung spontan so stark, daß schließlich unter heftiger Zersetzung Entzündung der Flüssigkeit eintritt. Reguliert man durch Abkühlen des Gemisches den Verlauf der Reaktion in der Weise, daß die Temperatur nicht über 120° steigt, so entweicht neben wenig Kohlensäure annähernd 1 Mol. Stickstoff und es bleibt ein dickes gelbliches Öl zurück, das im Vakuum destilliert, bei $180\text{--}185^\circ$ unter 13 mm Druck als fast farblose, zähe Flüssigkeit übergeht, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Versetzt man dieses Öl mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, so löst es sich darin unter gelinder Erwärmung auf und nach kurzer Zeit beginnen sich aus der Flüssigkeit zwei deutlich durch ihre verschiedene Krystallform von einander unterscheidbare Substanzen abzuscheiden. Die eine (a), in feinen langen Nadeln krystallisierend, erwies sich nach dem Umkrystallisieren als Hydrazin-dicarbon-säureester vom Schmp. 135°; die andre Verbindung (b) scheidet sich in kurzen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die bei 239—241° schmelzen. Die Analyse führt zu der Formel $C_5H_9O_3N_3$. Bei der Hydrolyse der Substanz tritt neben Hydrazin und Ammoniak als Spaltungsprodukt Glyoxylsäure auf, das als Phenylhydrazon charakterisiert wurde. Auf Grund der hydrolytisch erhaltenen Produkte können für die Substanz $C_5H_9O_3N_3$ folgende Formeln in Betracht kommen:



Um die Frage, welches der 4 Formelbilder der Substanz vom Schmp. 239—241° zukommt, entscheiden zu können, stellte ich mir zunächst die Substanzen I und II synthetisch her.

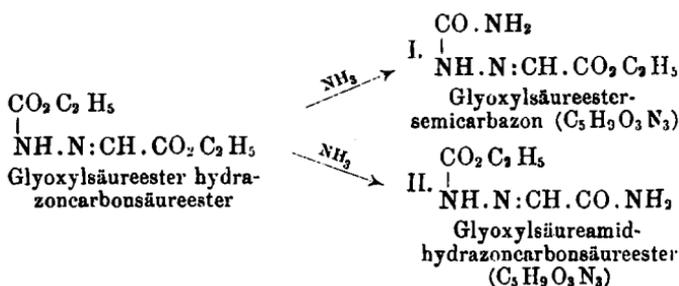
Aus Semicarbazid-chlorhydrat und Glyoxylsäureester wurde leicht das erst kürzlich von J. Baily und W. Read¹⁾ auf anderem Wege — durch Oxydation von Semicarbazino-diessigsäure-diäthylester — gewonnene Glyoxylsäureester-semicarbazon von der Formel I (Schmp. 210—212°) erhalten.

Zur Gewinnung des Glyoxylsäureamid-hydrazoncarbonsäureesters (Formel II) wurde folgendermaßen verfahren:

Aus Hydrazin-monocarbon-säureester, $C_2H_5 O_2 C \cdot NH \cdot NH_2$, und Glyoxylsäureester wurde zunächst Glyoxylsäureester-hydrazon-carbonsäureester vom Schmp. 100° bereitet. Dieses lieferte durch die Einwirkung von Ammoniak ein Amid von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_9 O_3 N_3$ und dem Schmp. 239—241°. Die Konstitution des

¹⁾ C. 1914, II, 980.

so erhaltenen Amids läßt sich durch folgende Formelbilder ausdrücken:



Nun ist aber die erste der beiden Formeln identisch mit dem oben beschriebenen Semicarbazon des Glyoxylsäureesters vom Schmp. 210—212°. Somit bleibt für die Verbindung vom Schmp. 239—241° nur noch die zweite Formel eines Monocarbonsäureester-hydravons des Glyoxylsäureamids übrig.

Die Eigenschaften des so synthetisch gewonnenen Amids stimmen aber völlig überein mit denjenigen der Substanz (b), welche aus Azodicarbonester und Diazoessigester mittels Ammoniaks erhalten wurde. Dieser ist somit ebenfalls die Formel II zu erteilen.

Aber auch das Semicarbazon des Glyoxylsäureesters von der Formel I wurde in einem Fall erhalten, als nämlich infolge Versagens des Rückflußkühlers die Temperatur einer Mischung von Diazoessigester und Azodicarbonamid zu hoch stieg (vergl. experimenteller Teil S. 3022).

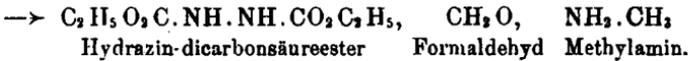
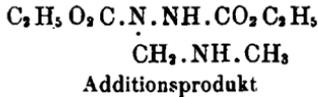
Bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Azodicarbonester bzw. auf Azodicarbonamid ohne Verdünnungsmittel wurde somit sonderbarerweise eine Carbäthoxylgruppe bzw. eine Carbamidgruppe des Azodicarbonesters bzw. -amids abgespalten. Bis jetzt gelang es mir noch nicht, den Verlauf der hierbei sich abspielenden Reaktionen einwandfrei festzustellen.

Die glatte Abspaltung einer Carbamidgruppe des Azodicarbonamids ist übrigens schon von G. Young und E. Witham¹⁾ bei der Gewinnung von Phenyl-hydroxy-triazol aus Azodicarbonamid und Benzaldehyd beobachtet worden.

Die oben beschriebenen Reaktionen des Diazoessigesters mit Azodicarbonester, insbesondere der Zerfall der Verbindungen bei der Hydrolyse und beim Erwärmen auf höhere Temperaturen, scheint einige

¹⁾ C. 1900, I, 818.

Ähnlichkeit zu haben mit den Spaltungs- bzw. Zersetzungsprodukten, welche bei der Hydrolyse bzw. beim Erwärmen des Additionsprodukts von Dimethylamin und Azodicarbonester entstehen. Nach O. Diels und M. Paquin¹⁾ zerfällt diese Verbindung bei der Behandlung mit heißen Säuren in Hydrazin-dicarbonester, Formaldehyd und Methylamin nach dem Schema:



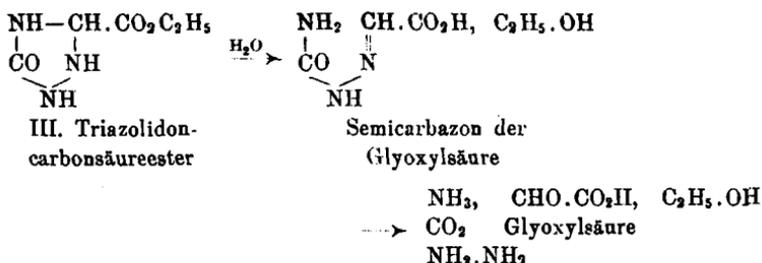
Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt zerfällt die Verbindung in Hydrazin-dicarbonester, Äthyl-isocyanat, Dimethyl-hydrazin und Formaldehyd.

Um zu gut charakterisierbaren Amiden der Hydrazimethan-tricarbonensäure zu gelangen — aus Hydrazimethan-tricarbonester und Ammoniak wurden nur glasige, schlecht definierbare Amide erhalten — ließ ich Diazo-essigester auf Azo-dicarbonamid einwirken.

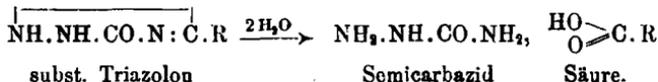
Auch hierbei entweicht, neben wenig Kohlendioxyd, in reichlicher Menge Stickstoff und aus der von unangegriffenem Azodicarbonamid abfiltrierten, alkoholischen Lösung scheiden sich beim Abkühlen lange, farblose Nadeln ab vom Schmp. 174—175°. Die Analyse ergab Zahlen, welche wiederum auf die Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ stimmten. Bei der vollständigen Hydrolyse dieser Verbindung, welche durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre bewirkt wurde, konnte außer Alkohol, Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin wieder Glyoxylsäure nachgewiesen werden. Wurde die Substanz jedoch mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so gelang es, als Zwischenprodukt vor der vollständigen Hydrolyse eine Verbindung von der Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ und dem Schmp. 207° zu isolieren, deren Eigenschaften vollkommen übereinstimmten mit denjenigen des schon bekannten Glyoxylsäure-semicarbazons. Bei längerem Kochen des Körpers, Schmp. 174—175°, mit Wasser könnte als Spaltungsprodukt Glyoxylsäureester-semicarbazon nachgewiesen werden. Für die Substanz vom Schmp. 174—175° und der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ kommen nur noch die Formeln III und IV in Betracht (s. oben).

¹⁾ B. 46, 2000 [1913].

Nach Formel III würde sich der Körper von einem 1.3-Triazolidon, $\overline{\text{NH.NH.CO.NH.CH}_3}$, ableiten. Dessen Hydrolyse müßte nach folgendem Schema verlaufen:



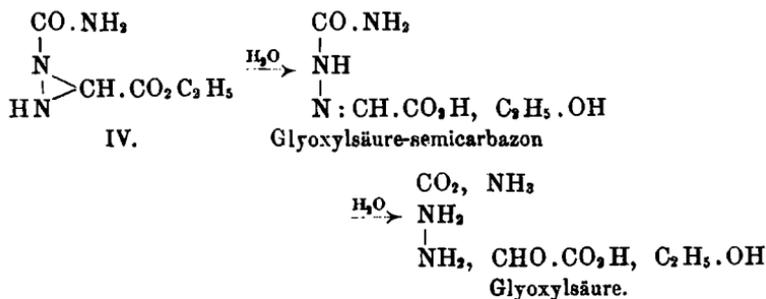
und würde als Zwischenprodukt vor der vollständigen Spaltung Glyoxylsäure-semicarbazon liefern. In der Tat konnte dieses auch leicht nachgewiesen werden (s. oben). Aber als Triazolidon müßte sich die Substanz auch glatt zum zugehörigen substituierten Triazol, $\overline{\text{NH.NH.CO.N:C.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5}$, oxydieren lassen. Alle Versuche, durch Oxydation der Verbindung vom Schmp. 174—175° zu einem Derivat des 1.3-Triazolons bzw. zu diesem selbst, zu gelangen, sind jedoch bis jetzt gescheitert. Auch die verhältnismäßig geringe Beständigkeit der Substanz, sowie ihre vollkommen neutrale Reaktion — selbst gegen Diazomethanlösung — sprechen gegen die Auffassung der Verbindung als substituiertes Triazolidon. Endlich wäre auch die Annahme nicht direkt von der Hand zu weisen, daß die Analysen der Verbindung vom Schmp. 174—175° nicht ganz richtig ermittelt, daß insbesondere die Werte für Wasserstoff etwas zu hoch gefunden wären. In diesem Falle müßte ein Derivat des nicht hydrierten 1.3-Triazolons vorliegen. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man in Betracht zieht, daß Triazolone in der Tat aus Azodicarbonamid und Aldehyden gewonnen wurden¹⁾. Sie muß aber verworfen werden, weil Triazolone bei der Hydrolyse keinesfalls einen Aldehyd bzw. eine Aldehydsäure liefern können, welche letztere beim Kochen der Substanz vom Schmp. 174—175° mit verdünnter Säure zweifellos erhalten wird. Aus Triazolonen dürften vielmehr bei der Spaltung neben Semicarbazid bzw. seinen Zerfallsprodukten nur Säuren entstehen, entsprechend dem Schema:



Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Konstitution der Substanz vom Schmp. 174—175° bleibt somit nur noch die Formel IV übrig. Die Spaltung der Verbindung aus Diazoessigestern und Azo-

¹⁾ G. Young und E. Witham, C. 1898, II, 199; 1900, I, 818.

dicarbonamid müßte unter Zugrundelegung dieser Formel entsprechend folgendem Schema vor sich gehen:



Wie oben gezeigt, wurden die von der Formel IV geforderten Spaltungsprodukte — Glyoxylsäure-semicarbazon bzw. Ammoniak, Kohlendioxyd, Hydrazin und Glyoxylsäure — tatsächlich bei der Hydrolyse der Substanz vom Schmp. 174—175° erhalten. Weiter steht mit der Formel IV die verhältnismäßig leichte Spaltbarkeit, sowie der neutrale Charakter der Verbindung durchaus im Einklang. Eine ganz sichere Entscheidung der Frage, ob der Substanz vom Schmp. 174—175° die Formel III oder IV zukommt, kann ich z. Z. noch nicht treffen.

Experimentelles.

Tetrazin und Diazomethan.

Eine Lösung von 0.71 g Tetrazin in 30 ccm absolutem Äther wurden mit 2.2 g Diazomethan, welche in 100 ccm Äther gelöst waren, gemischt. In der anfangs tief carminroten Flüssigkeit setzte sofort eine heftige Gasentwicklung ein; die Lösung trübte sich rasch und nach kurzer Zeit begann die Abscheidung einer hellbraunen, flockigen Substanz. Nach etwa einstündigem Stehen ward der Niederschlag abgesaugt, mit absolutem Äther gut ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 0.3 g.

Die Menge des bei dem Versuch entbundenen Stickstoffs betrug 700 ccm (20°, 749 mm), entsprechend der aus 3 Mol. Diazomethan abgespaltenen Stickstoffmenge. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgende Werte:

0.1351 g Sbst.: 53.8 ccm N (20°, 759 mm).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4$ (124). Ber. N 45.16. Gef. N 45.29.

Die Verbindung spaltete beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Formaldehyd ab, in der Lösung konnte mit Benzaldehyd Hydrazin als Benzalazin vom Schmp. 93° nachgewiesen werden.

Hydrazimethan-dicarbon säureester (Formel S. 3002).

17.4 g (100 M.M.) Azodicarbonester wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und zu der Lösung 6.3 g (150 M.M.) Diazomethan in 200 ccm Äther hinzugefügt. Unter heftigem Aufschäumen des entbundenen Stickstoffes entfärbte sich die anfangs orangerote Mischung rasch. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Bis 167° (14 mm) gingen 1.5 g eines hellgelben Öles über, die Hauptmenge, 15.5 g, destillierte bei 168°. Im Fraktionierkolben blieb eine zähe, braungelbe Masse zurück.

Die bei 168° übergehende Fraktion wurde noch einmal im Vakuum (14 mm) destilliert. Bei 0.03 mm lag ihr Siedepunkt bei 113°.

0.2012 g Sbst.: 0.3275 g CO₂, 0.1273 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.2124 g Sbst.: 27.2 ccm N (17°, 740 mm).

C₇H₁₅O₄N₂ (188). Ber. C 44.68, H 6.38, N 14.79.

Gef. » 44.39, 44.20, » 7.07, 7.09, » 14.67.

Hydrazimethan-dicarbon säureester bildet ein wasserhelles, farbloses Öl von neutraler Reaktion. Er ist in Wasser wenig löslich, mischt sich aber leicht mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich Formaldehyd ab, der deutlich an seinem Geruch wahrgenommen wird. Mit konzentrierter Salpetersäure wird das Öl in Azodicarbon säureester zurückverwandelt — Spaltung in Formaldehyd und Hydrazin-dicarbonester, welch letzterer zu Azodicarbonester oxydiert wird —. Schon beim Versetzen des Öles mit wäßriger Chlorkalklösung bildet sich Azodicarbonester; wahrscheinlich enthält das Öl als Verunreinigung freien Hydrazin-dicarbonester, der gleichfalls bei 168° (14 mm) siedet, beigemischt. Die bei der Analyse erhaltenen Werte für Wasserstoff sind beträchtlich höher als die berechneten; beigemischter Hydrazin-dicarbon säureester würde dieses Plus erklären.

Einwirkung von Diazo-essigester auf Azodicarbon säureester
in alkoholischer Lösung.

Hydrazimethan-tricarbon säure-äthylester (Formel S. 3003).

Eine Mischung von 8.70 g (50 M.M.) Azodicarbonester und 25 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 5.7 g (50 M.M.) Diazoessigester in 25 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach wenigen Minuten erwärmte sich die Mischung spontan unter Gasentwicklung. Durch Einstellen in kaltes Wasser ließ sich die Stickstoffentwicklung regulieren. Ward sie sehr langsam, so wurde im Wasserbad erwärmt, bis kein Gas mehr entwich. Die ganze schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde hierauf im Vakuum fraktioniert destilliert. Zuerst ging

der Alkohol über, dann einige Tropfen unveränderter Diazoessigester und schließlich destillierte bei 190–191° unter 14 mm Druck die Hauptmenge als farbloses Öl über. Bei einer zweiten Destillation blieb der Siedepunkt unter 14 mm konstant bei 190–191°. Das so erhaltene, dickflüssige Öl erstarrte beim Reiben mit einem Glasstab vollkommen zu einer weißen krystallinischen Masse, die für die Analyse aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurde. Erhalten 12 g Rohprodukt.

0.2155 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.1445 g H₂O. — 0.2127 g Sbst.: 0.3681 g CO₂, 0.1398 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 0.3480 g CO₂, 0.1291 g H₂O. — 0.1781 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.1115 g H₂O. — 0.2155 g Sbst.: 0.3745 g CO₂, 0.1345 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 761 mm). — 0.2088 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 756 mm). — 0.2048 g Sbst.: 16.6 ccm N (13°, 754 mm). — 0.1372 g Sbst.: 11.5 ccm N (18.5°, 755 mm). — 0.4480 g Sbst.: 36.0 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₀H₁₆O₆N₂, C₂H₆O (306).

Ber. C 47.06,

H 7.19.

Gef. » 47.08, 47.25, 47.06, 47.55, 47.40, » 7.50, 7.35, 7.23, 7.00, 6.98.

Ber. N 9.15. Gef. N 9.43, 9.54, 9.45, 9.51, 9.25.

Die Molekulargröße M. wurde durch Siedepunktserhöhung in Benzol-lösung bestimmt.

| Substanz | Benzol | Sdp. des Benzols | Sdp. der Lösung | Erhöhung |
|--------------|--------|------------------|-----------------|----------|
| I. 0.2310 g | 12.6 g | 0.165° | 0.340° | 0.175°. |
| II. 0.4232 » | 12.6 » | 0.165° | 0.485° | 0.320°. |

Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. 282, 282.

Der bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Azodicarbonester entbundene Stickstoff wurde bei 2 Versuchen aufgefangen und gemessen.

1. 8.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Azodicarbonester und 6 g ($\frac{1}{20}$ Mol. = 5.7 g) Diazoessigester gaben 1.1 l N (14°, 760 mm). — 2. 8.7 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Azodicarbonester und 12 g ($\frac{1}{20}$ Mol. = 5.7 g) Diazoessigester gaben 1.22 l N (16°, 747 mm). Entsprechend 1. 1.287 g N, 2. 1.41 g. Somit pro Mol. Azodicarbonester: 1. 25.6 g N, 2. 28.2 g N. Ber. 28.0 g N.

Ein Überschuß von Diazoessigester ist ohne Einfluß auf die Reaktion. Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsprodukts destilliert der überschüssige Diazoessigester unverändert ab.

Hydrazimethan-tricarbonensäure-äthylester krystallisiert aus wenig Alkohol in prächtigen, farblosen Tafeln, welche bei 61° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz spielend löslich; von heißem Wasser wird sie nur wenig aufgenommen.

Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird der Ester fast nicht angegriffen; von warmer Natronlauge wird er rasch gelöst.

Hydrolyse von Hydrazimethan-tricarbonsäureester.

a) Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr. Nachweis von Kohlensäure, Hydrazin, Ammoniak und Oxalsäure¹⁾.

2 g Hydrazimethan-tricarbonsäure-äthylester wurden im Einschmelzrohr mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich über der Salzsäure eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich bei näherer Untersuchung — rasches Verdampfen bei niedriger Temperatur und Brennbarkeit der Dämpfe mit grün gesäunter Flamme — als Chloräthyl erwies. Trübung von Kalkwasser beim Durchleiten der Gase während des Öffnens der Bombe zeigte Kohlensäure an. Die Salzsäure war von weißen Krystallen durchsetzt; sie wurden abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Ihre wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd Benzalazin vom Schmp. 93°; mit Natronlauge erwärmt, war deutlicher Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Die weißen Krystalle bestanden somit aus einer Mischung von Hydrazinbichlorid mit Ammoniumchlorid.

Das salzsaure Filtrat ward etwas eingengt, mit Ammoniak neutralisiert und hierauf mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Beim Versetzen mit Chlorcalciumlösung fiel ein weißer Niederschlag von oxalsaurem Kalk in reichlicher Menge aus.

b) Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge. Nachweis von Glyoxylsäure.

2 g Hydrazimethan-tricarbonsäure-äthylester wurden in eine Lösung von 1.2 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser eingetragen. Nach kurzem Erwärmen löste sich die Substanz vollkommen auf. Die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und hierauf eine Lösung von 1.5 g salzsaurem Phenylhydrazin in der 10-fachen Menge Wasser hinzugefügt. Die Mischung trübte sich rasch; nach kurzer Zeit schieden sich gelbbraune Blättchen aus, die sich bei mehrstündigem Stehen noch beträchtlich vermehrten. Der Niederschlag ward nach 1-tägigem Stehen abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.8 g.

Die erhaltene Substanz begann gegen 134° zu sintern und schmolz bei 139° zu einer roten Flüssigkeit. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 142—143°. Auch die Analyse ergab auf das erwartete Hydrazon stimmende Werte.

0.1174 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 753 mm). — 0.1356 g Sbst.: 21.0 ccm N (23.5°, 755 mm).

$C_8H_8O_2N_2$ (164). Ber. N 17.07. Gef. N 17.14, 17.25.

¹⁾ Vergl. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, B. 39, 3412 [1906].

c) Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure. Nachweis von Hydrazin-dicarbonensäureester in Form von Azodicarbonensäureester bezw. Azodicarbonensäureamid.

1 g Hydrazimethan-tricarbonensäureester wurde mit 2 ccm rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt. Unter lebhafter Entwicklung brauner Stickstoffoxyde ging die Substanz rasch völlig in Lösung. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit 20 ccm Eiswasser versetzt. Hierdurch schied sich ein orangefarbenes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit etwas Chlorcalcium ein rotgelbes Öl mit dem charakteristischen Geruch des Azodicarbonesters. Beim Übergießen mit konzentriertem Ammoniak erstarrte es fast augenblicklich zu dem äußerst schwer löslichen Azodicarbonamid. Dieses wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.0406 g Sbst.: 16.6 ccm N (15.8°, 763.5 mm).

$C_7H_4O_2N_4$ (116). Ber. N 48.28. Gef. N 47.68.

d) Beim Kochen mit 2-n. Schwefelsäure. Nachweis von Hydrazindicarbonensäureester und Glyoxylsäureester.

2 g Hydrazimethan-tricarbonensäureäthylester wurden mit 30 ccm 2-n. Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Aus der vollkommen klaren Lösung schieden sich beim Erkalten lange, farblose Nadeln ab. Diese wurden abgenußt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 135°. Erhalten 1.1 g. Der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit Hydrazindicarbonester vom Schmp. 135° lag gleichfalls bei 135°. Das Filtrat ward mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt; die Lösung trübte sich rasch und nach kurzer Zeit begann die Abscheidung gelbbrauner Blättchen. Diese wurden abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die erhaltene Substanz begann gegen 134° zu sintern und schmolz bei 136—138° zu einer gelbroten Flüssigkeit.

Um das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure von dem beigemengten, noch nicht völlig verseiften Glyoxylsäureester-phenylhydrazon zu trennen, wurde die Substanz in verdünnter Natronlauge unter Erwärmen gelöst und das gebildete Glyoxylsäure-phenylhydrazon durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 142—143°. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des bekannten Glyoxylsäure-phenylhydrazons.

Einwirkung von Diazo-essigester auf Azodibenzoyl in absolut-alkoholischer Lösung.

Dibenzoyl-hydraziessigester (Formel S. 3003).

Eine Lösung von 5.85 g (25 M.M.) Azodibenzoyl in 5.8 ccm absolutem Alkohol wird mit 2.85 g (25 M.M.) Diazoessigester versetzt.

Nach kurzer Zeit beginnt sich die Mischung zu erwärmen; lebhaftere Stickstoffentwicklung tritt ein, während die Farbe der Flüssigkeit immer heller wird. Schließlich wird zur Beendigung der Gasentwicklung noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Erhalten wurden 540 ccm N (13° , 743 mm) entsprechend 0.6205 g. Somit pro Mol. Azodibenzoyl $\frac{0.6205 \times 1000}{25} = 24.8$ g N. Ber. 28.0 g N.

Das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterbleibt eine gelatinöse Masse, welche mit Äther ausgezogen wird. Im Rückstand bleiben 0.8 g einer weißen Substanz (I); sie wird abfiltriert und das ätherische Filtrat eingedunstet. Eine hellgelb gefärbte Substanz II bleibt als Rückstand.

Substanz I stellt weiße, seidenglänzende Nadelchen dar, welche bei $201-202^{\circ}$ schmelzen.

0.1520 g Sbst.: 0.4074 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (344). Ber. C 73.25, H 4.65.

Gef. » 73.10, » 4.83.

Außer der Analyse und dem Schmelzpunkt stimmen auch alle übrigen Eigenschaften der Substanz I mit denjenigen des Tribenzoyl-hydrazins¹⁾ überein.

Substanz II wird zur Analyse aus Ligroin umkrystallisiert.

0.2765 g Sbst.: 0.6776 g CO_2 , 0.1188 g H_2O . — 0.2018 g Sbst.: 0.4927 g CO_2 , 0.0892 g H_2O . — 0.4041 g Sbst.: 31.2 ccm N (18° , 762 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (324). Dibenzoyl-hydraziessigester.

Ber. C 66.67, H 4.93, N 8.64.

Gef. » 66.59, 66.83, » 4.94, 4.80, » 8.90.

Dibenzoyl-hydraziessigester krystallisiert aus Ligroin in farblosen Tafeln vom Schmp. 70° . Die Verbindung löst sich außer in Ligroin leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Von Wasser wird sie nicht aufgenommen. Gegen verdünnte Salz- oder Schwefelsäure ist die Substanz auch bei lebhaftem Kochen ungewöhnlich beständig; von warmer Natronlauge wird sie leicht unter Verseifung und Spaltung angegriffen. Die alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin eine reichliche Fällung von Glyoxylsäure-phenylhydrazon, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den bekannten Schmp. $142-143^{\circ}$ zeigt.

¹⁾ Stollé und Benrath, J. pr. [2] 70, 274 [1902].

Die Einwirkung von Diazo-essigester auf Azodibenzoyl
ohne Verdünnungsmittel

liefert die gleichen Reaktionsprodukte — Dibenzoyl-hydrazi-essigester neben Tribenzoyl-hydrazin — wie sie auch mit Verdünnungsmitteln erhalten werden (Unterschied bei der Reaktion zwischen Diazoessigester und Azodicarbonester mit und ohne Verdünnungsmittel s. unten).

Zu 2.3 g (10 M.M.) Azodibenzoyl werden 1.1 g (10 M.M.) Diazoessigester hinzugefügt. Die Stickstoffentwicklung tritt langsam ein, wird aber plötzlich so heftig, daß nur durch Abkühlen mit Kältemischung Explosion vermieden werden kann.

Erhalten wurden 200 ccm N (18.5°, 761.5 mm) entsprechend 0.2527 g N.
Somit pro Mol. Azodibenzoyl $\frac{0.2527 \times 1000}{10} = 25.27$ g N. Ber. 28 g N.

Das Reaktionsprodukt wird, wie oben beschrieben, mit Äther extrahiert: Rückstand 0.02 g Tribenzoyl-hydrazin, Schmp. 201—202° (beträchtlich weniger als oben). Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen des Äthers 2.74 g Dibenzoyl-hydrazi-essigester vom Schmp. 70°.

Einwirkung von Diazo-essigester auf Azodicarbonsäure-
diäthylester ohne Verdünnungsmittel.

Glyoxylsäureamid-hydrazoncarbonsäureester (Formel S. 3007).

Die Temperatur einer Mischung äquimolekularer Mengen von Azodicarbonester (8.7 g = 50 M.M.) und Diazoessigester (5.7 g = 50 M.M.) wurde durch Einstellen in eine Kältemischung so reguliert, daß die eintretende Gasentwicklung nicht zu stürmisch verlief; sie darf jedoch nicht wesentlich unter 100° sinken, weil sonst die Stickstoffentwicklung überhaupt nicht weitergeht. Zur Beendigung der Reaktion wurde schließlich noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Erhalten wurden 1140 ccm N (18.5°, 761.5 mm) entsprechend 1.310 g N.
Somit pro Mol Azodicarbonester $\frac{1.310 \times 1000}{50} = 26.2$ g N. Ber. 28 g N.

Das Reaktionsprodukt, ein schwach hellgelb gefärbtes Öl, wurde im Vakuum destilliert. Der größte Teil ging, allerdings unter geringer Zersetzung, bei 180—185° (13 mm) über. Im Fraktionskolben blieben 2 g einer braunen Schmiere zurück. Die Analysen des noch zweimal destillierten Öles, Schmp. 183—184° (15 mm) stimmten zwar annähernd auf die Zusammensetzung eines Hydrazimethan-tricarbonsäureäthylesters,

0.1796 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 0.3264 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₀H₁₆O₆N₂ (260). Ber. C 46.15, H 6.15, N 10.77,
Gef. » 45.49, 45.91, » 5.97, 6.10, » 11.00,

aber die weitere Untersuchung, insbesondere die Einwirkung von Ammoniak darauf, ergab, daß das Öl keine einheitliche Substanz darstellte, daß vielmehr in ihm eine Mischung von Hydrazin-dicarbonester mit Glyoxylsäureester-hydrazoncarbonsäureester vorlag.

Das Öl konnte auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure löst es sich rasch auf und aus der klaren, hellgelben Lösung fiel auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin ein hellgelber Niederschlag in reichlicher Menge aus. Dieser wurde aus Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den für Glyoxylsäure-phenylhydrazon bekannten Schmp. 142—143°.

Von konzentriertem wäßrigem Ammoniak wurde das Öl unter spontaner Erwärmung leicht aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisierten aus der Lösung farblose, derbe Tafeln aus, deren Menge sich nach 12-stündigem Stehen reichlich vermehrte. Die Substanz wurde abgesaugt (Filtrat I), mit konzentriertem Ammoniak ausgewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 4.93 g.

0.2443 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.1264 g H₂O. — 0.2350 g Sbst.: 0.3248 g CO₂, 0.1194 g H₂O. — 0.1246 g Sbst.: 29.5 ccm N (22°, 744 mm). — 0.1231 g Sbst.: 29.00 ccm N (20°, 755 mm). — 0.1132 g Sbst.: 26.4 ccm N (18°, 756 mm).

C₅H₉O₃N₃ (159). Ber. C 37.74, H 5.60, N 26.38.

Gef. » 37.96, 37.70, » 5.78, 5.68, » 26.82, 26.66, 26.66.

Glyoxylsäureamid-hydrazoncarbonsäureester krystallisiert aus Wasser in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln; aus Alkohol fällt er als feines Pulver aus. Schmp. 239—241°. Die Substanz löst sich leicht in heißem Wasser, viel schwerer in Alkohol und ist so gut wie unlöslich in Äther, Chloroform oder Ligroin; auch von kalter verdünnter Sodalösung wird sie nicht aufgenommen. Natronlauge löst die Verbindung spielend auf unter Entwicklung von Ammoniak.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat (I) (s. o.) schieden sich beim Einengen im Vakuum unter Rotfärbung der Flüssigkeit feine, dunkel gefärbte Nadeln ab. Sie wurden abgesaugt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Die so erhaltenen dünnen, hellgrau gefärbten Nadeln schmolzen bei 134° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die erst bei weiterem Erhitzen auf 188—190° ganz klar wurde. Die Analyse ergab bei verschiedenen Darstellungen keine übereinstimmenden Werte.

0.1628 g Sbst.: 0.2423 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1532 g Sbst.: 0.2210 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 31.2 ccm N (21°, 755 mm).

Gef. C 40.59, 39.35, H 7.17, 6.5, N 18.68.

Hieraus und aus dem eigentümlichen Verhalten der Substanz beim Schmelzen wurde geschlossen, daß sie trotz homogenen Aussehens, auch unter dem Mikroskop, kein einheitliches Individuum darstellte. In der Tat gelang die Trennung in 2 einheitliche Verbindungen leicht unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Beim Digerieren der fein gepulverten Nadeln mit Chloroform zeigte sich nämlich, daß darin ein fein pulveriger Niederschlag ungelöst blieb, während der größte Teil der Verbindung glatt in Lösung ging. Vom Ungelösten (II) wurde abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Nach eintägigem Stehen krystallisierten aus der Chloroformlösung prächtig glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 135° aus. Die Verbindung löste sich leicht ohne Ammoniakentwicklung in kalter Natronlauge, von Sodalösung wurde sie erst beim Erwärmen aufgenommen. Der Mischschmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften der Substanz stimmten mit denjenigen von Hydrazin-dicarbonester überein. Der Rückstand II schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei $239-241^{\circ}$, dem Schmelzpunkt des oben beschriebenen Glyoxylsäureamid-carbonsäureester-hydrazons.

Bei einer nochmaligen Ausführung oben angegebener Reaktion krystallisierten aus der ammoniakalischen Lösung des Öls vom Schmp. $183-184^{\circ}$ (15 mm) neben den derben Tafeln vom Schmp. $239-241^{\circ}$ gleichzeitig die feinen Nadeln des Hydrazindicarbonesters vom Schmp. 135° aus.

Glyoxylsäureester- und Glyoxylsäureamid-hydrazon-carbonsäureester (Formeln S. 3008).

Zu einer Lösung von 3.0 g (30 M.M.) Hydrazin-monocarbonester in 30 ccm Wasser werden 6 g (60 M.M.) Glyoxylsäureester¹⁾ hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln der Mischung beginnt die Abscheidung einer weißen Substanz, deren Menge sich bei längerem Stehen noch vermehrt. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen.

Für die Analyse wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1746 g Sbst.: 0.2862 g CO_2 , 0.1002 g H_2O . — 0.2542 g Sbst.: 33.15 ccm N (18.5° , 760 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (188). Ber. C 44.68, H 6.38, N 14.89.

Gef. » 44.71, » 6.42, » 14.90.

Das Hydrazon schmilzt bei 100° . Es löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Äther, Wasser; von Ligroin wird es nur schwer auf-

¹⁾ Dargestellt nach den Angaben von W. Traube, B. 40, 4942 [1907].

genommen. Zur Überführung des Esters in das entsprechende Amid wird die Substanz mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak geschüttelt, bis Lösung eintritt. Nach einstündigem Stehen krystallisiert das Amid in derben Prismen aus. Nach weiteren 24 Stunden wird abgesaugt, mit konzentriertem Ammoniak ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 239—241°. Für die Analyse wurde eine Probe der Substanz aus Wasser umkrystallisiert; der Schmelzpunkt blieb hierbei unverändert.

0.1659 g Subst.: 0.2286 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1676 g Subst.: 0.2381 g CO₂, 0.0927 g H₂O. — 0.1594 g Subst.: 36.8 ccm N (18°, 758 mm).

C₅H₉O₃N₃ (159). Ber. C 37.73, H 5.66, N 26.41.
Gef. » 37.66, 37.95, » 5.74, 5.52, » 26.46.

Die Verbindung zeigte alle Eigenschaften des oben (S. 3018) schon beschriebenen Glyoxysäureamid-hydrasoncarbonsäureesters. Der Mischschmelzpunkt dieses Amids mit dem synthetisch gewonnenen lag gleichfalls bei 239—241°.

Einwirkung von Diazoessigester auf Azodicarbonamid (Reaktionsprodukt: Formel III oder IV S. 3007).

In eine Lösung von 22.8 g (200 M.M. Diazoessigester in 30 ccm absolutem Alkohol wurden 11.6 g (100 M.M.) fein gepulvertes Azodicarbonamid eingetragen und die Mischung während 30 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Stickstoff- und geringer Kohlensäureentwicklung geht das Amid schließlich bis auf einen kleinen Rest (0.6 g) in Lösung. Von diesem wurde abfiltriert (R I) und das Filtrat stehen gelassen. Beim Abkühlen erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei feiner Nadeln. Diese wurden abgesaugt, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 13.2 g.

. Nachstehende Analysen wurden von Proben verschiedener Herstellung ausgeführt:

0.1440 g Subst.: 0.2008 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1911 g Subst.: 0.2660 g CO₂, 0.0973 g H₂O. — 0.1158 g Subst.: 0.1592 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1204 g Subst.: 0.1664 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1504 g Subst.: 0.2098 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.2214 g Subst.: 0.3092 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1896 g Subst.: 43.5 ccm N (16°, 757 mm). — 0.1546 g Subst.: 36.1 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1532 g Subst.: 35.7 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1422 g Subst.: 33.4 ccm N (19°, 746 mm). — 0.1556 g Subst.: 36.6 ccm N (21°, 746.5 mm).

C₅H₉O₃N₃ (159).

Ber. C 37.73. Gef. C 38.03, 37.96, 37.59, 37.69, 38.04, 38.09.

Ber. H 5.66, N 26.41.

Gef. » 5.79, 5.69, 5.46, 5.59, 5.99, 5.93, » 26.50, 26.71, 26.60, 26.29, 26.16.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 174—175°. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, weniger leicht in heißem Wasser und wird von Äther, Chloroform oder Ligroin so gut wie nicht aufgenommen.

Die wäßrige Lösung des Körpers reagiert vollkommen neutral; selbst beim Behandeln der fein gepulverten Substanz mit ätherischer Diazomethanlösung konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden.

In verdünnter Sodalösung ist die Substanz unlöslich, dagegen wird sie von warmer Natronlauge leicht gelöst. Beim Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein weißer Niederschlag aus, der bei 207° schmilzt und in jeder Beziehung identisch ist mit Glyoxylsäure-semicarbazon. Erwärmt man die Substanz vom Schmp. 174—175° mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sie sich zunächst vollkommen klar darin auf, nach wenigen Augenblicken beginnt aber die Abscheidung einer weißen, feinpulverigen Substanz. Diese wurde abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1251 g Sbst.: 0.1266 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1227 g Sbst.: 0.1233 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 56.6 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1534 g Sbst.: 43.6 ccm N (21°, 755 mm).

C₃H₅O₂N₃ (131). Ber. C 27.48, H 3.81, N 32.06.
Gef. » 27.60, 27.41, » 3.92, 3.69, » 31.80, 32.00.

Die Verbindung schmilzt bei 207° und ist in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Verdünnte Sodalösung nimmt sie leicht auf. Die Substanz zeigt alle Eigenschaften von synthetisch gewonnenem Glyoxylsäure-semicarbazon¹⁾.

Kocht man die wäßrige Lösung des Körpers vom Schmp. 174—175° 2 Stunden lang und läßt alsdann abkühlen, so scheiden sich aus der Lösung Nadeln ab, welche bei 210—212° schmelzen. Ohne Zweifel liegt in der so erhaltenen Verbindung Glyoxylsäureester-semicarbazon vor. Der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit synthetischem Glyoxylsäureester-semicarbazon liegt gleichfalls bei 210—212°.

Versetzt man die heiße, wäßrige Lösung der Substanz vom Schmp. 174—175° mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und fügt eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin hinzu, so fällt beim Erkalten Glyoxylsäure-phenylhydrazon in reichlicher Menge aus. Die Substanz wird aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 142—143°.

0.1540 g Sbst.: 23.4 ccm N (21.5°, 753.5 mm).
C₈H₈O₂N₂ (164). Ber. N 17.07. Gef. N 17.05.

¹⁾ Vergl. A. Darapsky, B. 45, 2625 [1912]. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wird je nach der Art des Erhitzens verschieden hoch gefunden, und zwar zwischen 202° (Darapsky) und 258° (Kling).

Nachweis einer Oxäthylgruppe in der Substanz vom Schmp. 174—175°.

Eine Probe der Substanz vom Schmp. 174—175° wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das innerhalb 5 Minuten übergelende Destillat aufgefangen. Durch den Geruch, seine Brennbarkeit und durch die Überführung in Jodoform konnte es mit Sicherheit als verdünnter Alkohol identifiziert werden.

Dieser Befund sowie die Bildung von Glyoxylsäure-semicarbazon beim Erwärmen der Substanz vom Schmp. 174—175° mit verdünnter Schwefelsäure ließ es als äußerst wahrscheinlich erscheinen, daß sie den Äthylester des Glyoxylsäure-semicarbazons darstellte. Zur Kontrolle bereitete ich diese Verbindung synthetisch aus Semicarbazid-chlorhydrat und Glyoxylsäure-äthylester. Die Eigenschaften der so gewonnenen Substanz stimmten aber durchaus nicht mit denjenigen der Verbindung vom Schmp. 174—175° überein; dieser muß daher zweifellos eine andre Konstitution zukommen.

Glyoxylsäure-äthylester-semicarbazon aus Glyoxylsäure-äthylester und Semicarbazid-chlorhydrat.

2 g Glyoxylsäure-äthylester-Alkoholat¹⁾ wurden mit einer kalten Lösung von 1.7 g salzsaurem Semicarbazid und 1.7 g Kaliumacetat in 3.4 ccm Wasser tüchtig geschüttelt. Nach etwa 1/2 Stunde erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Erhalten 2.1 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1157 g Sbst.: 0.1618 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0731 g H₂O — 0.1459 g Sbst.: 34.4 ccm N (18°, 742 mm). — 0.1013 g Sbst.: 23.9 ccm N (19°, 739 mm).

C₅H₉O₃N₃ (159). Ber. C 37.73, H 5.66, N 26.41.

Gef. » 38.14, 37.94, » 5.66, 5.74, » 26.45, 26.25.

Glyoxylsäure-äthylester-semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 210—212°²⁾ (langsam erhitzt), also 3—5° höher als die Säure, schmelzen.

Die Verbindung löst sich leicht in heißem Alkohol, weniger in heißem Wasser; von Äther, Chloroform oder Ligroin wird sie fast nicht aufgenommen.

Glyoxylsäure-äthylester-semicarbazon wurde jedoch in einem Fall erhalten bei der Einwirkung von Diazoessigestern auf Azo-

¹⁾ Es ist gleichgültig, ob für den Versuch Glyoxylsäureester oder ob dessen Alkoholat verwendet wird.

²⁾ J. Baily und W. Read, C. 1914, II, 980, geben für das Semicarbazon den Schmp. 211° (langsam erhitzt) und 218° (schnell erhitzt) an.

dicarbonamid, als bei der Reaktion infolge Versagens des Rückflußkühlers die Temperatur zu hoch stieg. Es gelang, durch Umkrystallisieren aus dem hellbraunen Reaktionsprodukt, aus Wasser eine Substanz vom Schmp. 209—211° zu isolieren. Die Analyse dieser Verbindung, der Mischschmelzpunkt mit synthetischem Glyoxylsäureester-semicarbazon sowie alle übrigen Eigenschaften stimmten mit denjenigen des Glyoxylsäure-äthylester-semicarbazons überein.

0.1973 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 45.35 cm N (20°, 752 mm).

C₅H₉O₂N₂ (159). Ber. C 37.73, H 5.66, N 26.41.

Gef. » 37.94, » 5.57, » 26.80.

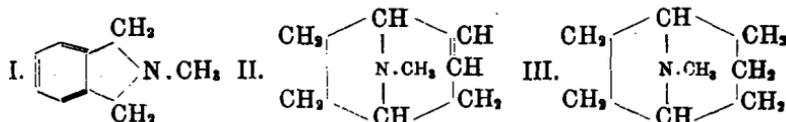
Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. August Darapsky für seine wertvollen Ratschläge, den HHrn. Dr. Herbert Berger, Dr. Ernst Fellmer und Walther Stötzer für ihre eifrige und geschickte Unterstützung bei dieser Untersuchung auch an dieser Stelle bestens zu danken.

429. J. v. Braun und E. Aust: Zur Kenntnis des Verhaltens β, γ -ungesättigter cyclischer Basen gegen Bromcyan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. November 1914.)

Daß cyclische am Stickstoff methylierte Basen von Bromcyan im Ring gesprengt werden, falls sie in β, γ -Stellung zum Stickstoffatom eine doppelte Bindung aliphatischer oder aromatischer Art tragen, ist von dem einen von uns am Beispiel des *N*-Methyl-dihydro-isoindots¹⁾ (I) und des Tropidins²⁾ (II) gezeigt worden; daß beim Verschwinden der



Doppelbindung die Reaktion im wesentlichen zu einer Entmethylierung wird, ergab sich aus dem Verhalten des Tropans³⁾ (III). Ein ideales Vergleichsmaterial lag indessen in dem Basenpaar II und III — neben dem Arecolin und Dihydro-arecolin wohl dem einzigen bis vor kurzem bekannten, welches die in Frage kommende konstitutive Bedingung erfüllt — deswegen nicht vor, weil hier die Gegenwart des leicht auf-

¹⁾ B. 43, 1353 [1910].

²⁾ Wallach, Festschrift S. 336 [1909].

³⁾ B. 44, 1252 [1911].