

262. Wilhelm Kesting: Über das Hydrazidcarbonazid und seine Entstehung als Nebenprodukt bei der Diazotierung von Carbohydrazid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Juni 1924.)

Wenn Carbohydrazid, $\text{OC}(\text{NH}.\text{NH}_2)_2$, der Diazotierung unterworfen wird, so bildet sich nach Curtius und Heidenreich¹⁾ Carbazid, $\text{OC}(\text{N}_3)_2$. Auf das Carbazid stimmende Analysenresultate konnten die Verfasser von dem bei ihren Versuchen erhaltenen Produkt nicht erhalten, zwei ausgeführte Stickstoffbestimmungen ergaben ca. 8% zu wenig Stickstoff. Sie führen diese Unstimmigkeit auf die Flüchtigkeit des Carbazides und seine hohe Explosivität zurück, die den ruhigen Verlauf der Verbrennung störend beeinflusste. Eine Identifizierung als Carbazid gelang durch Umsetzung mit Anilin, bei der Carbanilid erhalten wurde.

Bei einer Reihe von Diazotierungsversuchen, die ich mit Carbohydrazid ausführte, konnte ich die Beobachtung machen, daß die Reaktion nicht, wie nach den Angaben der genannten Verfasser anzunehmen ist, eindeutig unter Bildung von Carbazid verläuft, sondern daß als zweites Diazotierungsprodukt in einer durchschnittlichen Ausbeute von gut 20% Hydrazidcarbonazid gebildet wird: $\text{N}_3.\text{OC}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{N}_3$. Die beiden Diazotierungsprodukte lassen sich trennen, wenn man die Diazotierung unter einer Schicht von Benzin vornimmt. Beim Umschütteln des Reaktionsproduktes wird das gebildete Carbazid leicht vom Benzin aufgenommen, während das in Benzin unlösliche Hydrazidcarbonazid in der wäßrigen Lösung verbleibt, aus der es nach Abtrennung der Benzinschicht mit Äther extrahiert werden kann.

Ich führte die Diazotierung in verschiedener Weise durch, sowohl nach dem von Curtius und Heidenreich angegebenen Verfahren, wonach man zu der wäßrigen salzsauren Lösung von Carbohydrazid die berechnete Menge Natriumnitrit-Lösung zutropfen läßt, als auch nach dem umgekehrten Verfahren, indem ich zu dem Lösungsgemisch von Carbohydrazid und Natriumnitrit die berechnete Menge Salzsäure zutropfen ließ. Die Versuche wurden ferner in der Weise variiert, daß die Diazotierung sowohl unter guter Eiskühlung als auch ohne solche vorgenommen wurde. Im letzteren Falle erwärmte sich das Reaktionsgemisch ziemlich beträchtlich. Bei allen Versuchen wurden größere Mengen Hydrazidcarbonazid neben Carbazid erhalten, auch die Ausbeuten wechselten nicht sehr wesentlich. Versuchsweise führte ich die Diazotierung auch ohne Übersichtung des Reaktionsgemisches mit einem Lösungsmittel aus. Es schied sich dann das Carbazid im Verlauf der Reaktion zuerst flockig, dann in Form von Krystallnadeln ab. Wegen der hohen Explosivität des festen Carbazides ist in diesem Falle vorsichtigste Arbeitsweise geboten, die Explosion erfolgt gelegentlich unter Eiswasser mit äußerster Heftigkeit ohne jeden Anlaß.

Wurde nach Beendigung der Reaktion das Gemisch mit Benzin ausgezogen, so lösten sich die Krystalle sehr leicht in Benzin, aus der wäßrigen Lösung konnte wie früher Hydrazidcarbonazid mit Äther extrahiert werden, ein Beweis, daß die Bildung von Hydrazidcarbonazid nicht auf eine katalytische Wirkung von Benzin zurückzuführen ist. Nebenbei sei erwähnt, daß die Isolierung von Carbazid aus der Benzinlösung nicht gelingt. Wie schon Curtius und Heidenreich feststellten, ist Carbazid mit seinen Lösungsmitteln derart flüchtig, daß es beim Verdunsten des Lösungsmittels fast restlos verfliegt. Es ist an seinem intensiven, stark Kopfschmerz erregenden Geruch zu erkennen.

¹⁾ J. pr. [2] 52, 472 [1895].

Das Ergebnis meiner Untersuchungen erklärt wohl zugleich die Unstimmigkeiten in den Analysenbefunden von Curtius und Heidenreich. Vermutlich hat in dem von den Verfassern analysierten Material kein reines Carbazid, sondern ein Gemisch der beiden Diazotierungsprodukte vorgelegen.

Als Zwischenprodukt der Bildung von Hydrazidcarbonazid bei der Diazotierung von Carbohydrazid ist Hydrazidcarbonhydrazid anzusprechen. Bei der Bildung dieses Produktes aus Carbohydrazid muß Hydrazin frei werden:



Dieses ist allerdings als solches in dem wäßrigen Rückstand nicht nachzuweisen. Die Entwicklung beträchtlicher Mengen Stickstoff und Stickoxydul beim Diazotieren, und das Vorhandensein von Stickstoffwasserstoffsäure im wäßrigen Rückstand, die als AgN_3 leicht als solche nachzuweisen ist, deuten aber auf ihre intermediäre Bildung hin. Ein Teil der salpetrigen Säure, die bei der Diazotierung in Freiheit gesetzt wird, tritt offenbar sofort in Reaktion mit dem gleichzeitig sich bildenden Hydrazin, wobei nach den Untersuchungen von Sommer²⁾, sowie Sommer und Pinkas³⁾ N , N_2O , H_2O und N_3H entstehen.

Hydrazidcarbonazid ist bereits von Stollé und Krauch⁴⁾ erhalten worden durch Diazotierung von Hydrazidcarbonhydrazid. Die Untersuchung dieses Diazotierungsproduktes ist aber unvollendet geblieben infolge eines Explosionsunglücksfalles. Ich habe deshalb das bei meinen Versuchen erhaltene Hydrazidcarbonazid etwas genauer untersucht. Soweit sich die Angaben von Stollé und Krauch vorfinden, fand ich diese bestätigt. Im Folgenden sind sie der Vollständigkeit halber mit aufgeführt: Hydrazidcarbonazid ist sehr leicht löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Äthylbromid, wenig löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Chloroform und Benzin. Es ist nicht hygroskopisch. Mit Alkalien und in heißem Wasser wird es leicht verseift, in neutraler und schwach saurer wäßriger Lösung ist es tagelang fast unzersetzt haltbar. Beim langsamen Auskrystallisieren aus Äther scheidet es sich in breiten, wasserhellen Nadeln, beim schnellen Verdunsten des Äthers als rein weißes Krystallpulver ab. Das reine Produkt ist geruchlos. Im Gegensatz zu Carbazid ist Hydrazidcarbonazid nicht mit Ätherdämpfen flüchtig. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um es von Spuren etwa anhaftenden Carbazids zu befreien, indem man es mehrmals mit Äther abraucht.

Mit primären und sekundären Aminen setzt sich Hydrazidcarbonazid quantitativ um unter Austritt von Stickstoffwasserstoffsäure.

Beim langsamen Erhitzen schmilzt Hydrazidcarbonazid, ohne zu explodieren, bei 150—152° unter lebhafter Gasentwicklung, bei schnellem Erhitzen erfolgt heftige Explosion. In seinen explosiven Eigenschaften gleicht das Hydrazidcarbonazid den Aziden der Schwermetalle, AgN_3 und PbN_6 . Seine Schlagempfindlichkeit ist nur wenig größer als die dieser Azide und wesentlich geringer als die von Knallquecksilber und Cyanurtriazid. Zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit wurden wenige Milligramme Substanz zwischen zwei polierte Stahlwürfel von ca. 2 cm Kantenlänge gebracht und vorsichtig etwas zusammengepreßt. Dann wurde die Mindesthöhe bestimmt, aus der ein Fallhammer von genau 100 g Gewicht senkrecht

²⁾ Z. a. Ch. 83, 119—137 [1913].

³⁾ B. 49, 259—277 [1916].

⁴⁾ B. 47, 728 [1914].

auf den oberen Stahlwürfel fallen mußte, um Detonation zu erzeugen. Der Fallhammer wurde elektrisch mittels eines Elektromagneten bedient. Die zur Detonation benötigte Mindestfallhöhe betrug für Hydrazidcarbonazid ca. 70 cm, für PbN_6 und AgN_3 ca. 80—85 cm. Die Initialwirkung von Hydrazidcarbonazid wurde nach einem von Ott in einer Patentschrift⁵⁾ über Cyanurtriazid angegebenen Verfahren geprüft mittels Sprengkapseln, in die abgewogene Mengen von Trinitro-toluol eingeschmolzen sind. Es genügen im Minimum 0.25 g Hydrazidcarbonazid, um eine mit 1 g eingeschmolzenem und wieder erstarrtem Trinitro-toluol gefüllte Sprengkapsel vollständig zur Detonation zu bringen. Mit dieser Initialwirkung kommt Hydrazidcarbonazid den wirksamsten in der Praxis verwandten Initialzündern mindestens gleich⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung von Carbohydrazid.

Das als Ausgangsmaterial zur Diazotierung benutzte Carbohydrazid stellte ich nach Curtius und Heidenreich⁷⁾ dar aus Kohlensäure-äthylester und Hydrazinhydrat. Die Herstellung konnte durch Modifizierung des von den Verfassern angegebenen Verfahrens einfacher und ausgiebiger gestaltet werden.

120 g Kohlensäure-diäthylester werden mit 104 g Hydrazinhydrat (99-proz.) ca. 2 Tage auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, dann wird der abgespaltene Alkohol ganz langsam im Verlaufe mehrerer Stunden abdestilliert, schließlich auf dem Ölbad, das frei gewordene Wasser und etwa nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Der Rückstand ist fast reines Carbohydrazid, das durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol rein erhalten wird in Form weißer Nadeln. Ausbeute ca. 70% der Theorie.

Diazotierung des Carbohydrazides.

Die beste Ausbeute an Hydrazidcarbonazid liefert folgendes Verfahren: Die Lösungen von 9 g Carbohydrazid in 60 ccm Wasser und von 14 g Natriumnitrit in wenig Wasser werden in einem Rundkolben vereinigt und mit ca. 100 ccm gereinigtem Benzin (Sdp. 98°) überschichtet. Nach guter Eiskühlung läßt man zu diesem Gemisch unter stetem kräftigen Umschütteln ganz langsam die theoretisch benötigte Menge konz. Salzsäure (14 ccm vom spez. Gew. 1.185) zutropfen. Es findet augenblicklich heftige Reaktion unter starker Gasentwicklung statt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, extrahiert dann die goldgelb gefärbte wäßrige Lösung nach vorhergehender Abtrennung von der das gebildete Carbazid enthaltenden Benzin-Schicht dreimal mit Äther. Nach Verdunstenlassen des Äthers oder vorsichtigem Abdampfen hinterbleibt das Hydrazidcarbonazid als weiße Krystallmasse fast rein. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man es analysenrein.

0.0895 g Sbst.: 0.0475 g CO_2 , 0.0132 g H_2O . — 0.1173 g Sbst.: 0.0611 g CO_2 , 0.0143 g H_2O . — 0.0976 g Sbst.: 55.4 ccm N (21°, 765 mm).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 14.12, H 1.18, N 65.90. Gef. C 14.48, 14.21, H 1.65, 1.36, N 66.34.

⁵⁾ D. R. P. 350 564, Kl. 78e.

⁶⁾ Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Ott meinen herzlichsten Dank aussprechen für manchen fachmännischen Rat, den er mir bei meinem Arbeiten mit hochbrisanten Stoffen erteilte.

⁷⁾ J. pr. [2] 52, 469 [1895].

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton durch Siedepunkterhöhung: Aceton 15.45 g, Sbst. 0.1583 g, Temperatur-Erhöhung 0.114°.

$C_5H_{10}N_2O_2$. Ber. Mol.-Gew. 170, Gef. Mol.-Gew. 162.

Hydrazidicarbonpiperidid, $C_5H_{10}N.CO.N_2H_2.CO.NC_5H_{10}$.

Das u. a. hergestellte Hydrazidicarbonpiperidid erhält man durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von Hydrazidicarbonazid mit Piperidin auf dem Wasserbade und nachheriges Abdestillieren des Alkohols und des überschüssigen Piperidins im Vakuum. Das zurückbleibende, weiße, mehrlartige Piperidid ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus erwärmtem Äther analysenrein. Schmp. 179°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Wasser.

3.802 mg Sbst.: 7.825 mg CO_2 , 2.81 mg H_2O . — 2.234 mg Sbst.: 0.391 ccm N (14°, 727 mm).

$C_{12}H_{22}N_4O_2$. Ber. C 56.70, H 8.27, N 22.05, Gef. C 56.15, H 8.66, N 20.07.

Münster, den 19. Juni 1924.

268. Erich Benary und Peter Lorth¹⁾: Über die Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf β -Amino-crotonsäureester und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 25. Juni 1924.)

Die Studien über das Verhalten des β -Amino-crotonsäureesters und ähnlich konstituierter Verbindungen gegenüber Säurechloriden²⁾, wobei Angriff des Säurechlorids bald am Kohlenstoff, bald am Stickstoff der Aminoverbindung erfolgt, gaben Veranlassung, auch die Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan, das ja den Säurechloriden ähnliche Eigenschaften zeigt, auf derartige Verbindungen zu prüfen. Es wurde, wie bei den Umsetzungen mit Säurechloriden, in Gegenwart von Pyridin gearbeitet, nur mußten die Reaktionen nicht wie dort, bei gewöhnlicher Temperatur, sondern wegen der trägeren Reaktionsfähigkeit des Triphenyl-chlor-methans auf dem Wasserbade vorgenommen werden. β -Amino-crotonsäureester liefert so das erwartete Kupplungsprodukt und zwar ein Stickstoffderivat, den *N*-Triphenylmethyl- β -aminocrotonsäureester (I). Das Vorliegen eines *N*-Derivates ergibt sich daraus, daß die Verbindung mit Phenyl-hydrazin nicht reagiert, was beim Vorliegen eines *C*-Derivates unter Austausch der Aminogruppe der Fall sein müßte, ferner wird sie leicht von Salzsäure unter Abspaltung von Triphenyl-carbinol gespalten. Beim Verseifen liefert sie unter Eliminierung von Kohlendioxyd aus der primär gebildeten Carbonsäure eine sauerstoff-freie Substanz, die als Verbindung II anzusehen ist. Die Reaktion entspricht der Keton-Spaltung beim Acetessigester: $(C_6H_5)_3C.NH.C.(CH_3):CH.COOC_2H_5$ (I) \rightarrow $(CH_3)_2C:N.C(C_6H_5)_3$ (II). Mit Brom gibt letztgenanntes Anil ein Bromid, dessen Analysen annähernd auf ein Tribromid stimmten. Dabei ist am wahrscheinlichsten, daß sich 2 Atome Brom an die Doppelbindung anlagern, während das dritte eine Methylgruppe substituiert.

¹⁾ Peter Lorth, Inaug.-Dissertat., Berlin 1924.

²⁾ B. 42, 3912 [1909], 50, 65 [1917], 54, 2157 [1921], 55, 3417 [1922], 56, 46 und 591 [1923].