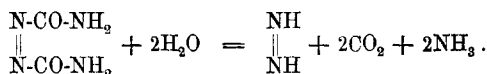


Mittheilung aus dem chemischen Institut der  
Universität Halle.

Ueber Azodicarbonsäure (Diimiddicarbonsäure);  
von Johannes Thiele.

Vor Kurzem beschrieb ich in diesen Annalen<sup>1)</sup> einige neue Azokörper der Fettreihe, das Azodicarbonamidin,  $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ , und das Azodicarbonamid,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ ; damals sprach ich, allerdings schon etwas zweifelhaft, die Hoffnung aus, aus diesen Körpern das Diimid,  $\text{H}\cdot\text{N}=\text{NH}$ , darzustellen, etwa nach der Gleichung:



Seitdem habe ich das Azodicarbonamid in dieser Absicht eingehender studirt, ohne indess das Diimid erhalten zu können; meine Versuche machen im Gegentheil sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper nicht existenzfähig ist. Da die Darstellung des Azodicarbonamids aus Amidoguanidinnitrat nur geringe Ausbeuten liefert, 7 g aus 100 g Amidoguanidinnitrat, so habe ich zur Darstellung grösserer Mengen des Azokörpers einen anderen Weg eingeschlagen, und dazu die Oxydation des Hydrazodicarbonamids benutzt, dessen Darstellung aus Hydrazinsulfat ich mittlerweile verbessert habe.

*Darstellung von Hydrazodicarbonamid,*  
 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ .

Das früher<sup>2)</sup> beschriebene Verfahren zur Darstellung des Hydrazodicarbonamids aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat liefert Ausbeuten, welche noch ziemlich weit von den theoretischen entfernt sind, weil das Hydrazinsulfat als saures

<sup>1)</sup> Diese Annalen **270**, 7, 42.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **270**, 45.

Salz einen grossen Theil der Cyansäure frei macht und dadurch zerstört. Vorheriges Neutralisiren des Sulfats mit Soda verbessert die Ausbeute nicht besonders. Sehr gute Resultate erhält man dagegen, wenn man überschüssiges Cyanat in essigsaurer Lösung anwendet.

130 g Hydrazinsulfat (1 Mol.) und 136 g kryst. Natriumacetat werden in ca. 1300 ccm warmen Wassers gelöst und nach dem Erkalten mit einer concentrirten Lösung von 180 g Kaliumcyanat versetzt. Nach wenigen Augenblicken trübt sich die Flüssigkeit und bald scheidet sich das Hydrazoamid in reichlicher Menge aus. Man hält die Flüssigkeit, welche nach und nach schwach alkalisch wird, mit Essigsäure schwach sauer, setzt nach 2 Stunden noch 25 — 30 g Cyanat zu und lässt zur vollständigen Abscheidung des Amids über Nacht stehen. Der so dargestellte Körper bildet ein weisses, stärke-mehlartiges Pulver, welches nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen ohne weiteres zur Darstellung von Azodicarbonamid verwandt werden kann. Ausbeute 103 g = 87 pC. der Theorie.

Das Verhalten des Hydrazodicarbonamids gegen Kalilauge ist total verschieden von dem gleich zu beschreibenden des Azodicarbonamids. Mit Kalilauge (1 : 1) übergossen verändert sich der Hydrazokörper in der Kälte wie es scheint nicht, bei gelindem Erwärmen löst er sich auf, wenn auch meist nicht ganz klar. Diese Flüssigkeit scheidet beim Verdünnen einen weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der nach Schmelzpunkt ( $245^{\circ}$ ) und Verhalten gegen ammoniakalisches Silber (Reduction) unverändertes Hydrazodicarbonamid ist. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit lässt selbst mit Nessler's Reagens kein Ammoniak erkennen, sondern giebt damit, wegen einer geringen Menge gelösten Hydrazokörpers nur eine geringe weisse Trübung, der bald eine graue Abscheidung von Quecksilber folgt. Hydrazodicarbonsäure ist also nicht aus dem Amid gebildet worden. Dem Hydrazodicarbonamid scheinen also sehr schwach saure Eigenschaften zu-

zukommen, und die oben erwähnte Trübung der alkalischen Lösung rührt vielleicht von einer Kaliumverbindung her, denn beim Operiren mit kleinen Mengen des Hydrazokörpers kann man mitunter beobachten, dass einen Augenblick eine klare Lösung entsteht, die sich aber momentan wieder trübt.

*Darstellung von Azodicarbonamid,*  
 $\text{NH}_2\text{-CO-N=N-CO-NH}_2$ .

10 g Hydrazoverbindung werden mit Wasser verrieben und mit 1 l Wasser zum Kochen erhitzt. Die kochend heisse Flüssigkeit, welche noch einen Theil des Hydrazokörpers ungelöst suspendirt hält, wird mit einem Ueberschuss einer schwefelsauren Lösung von Kaliumdichromat (16 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 60 ccm Wasser) versetzt. Unter heftigem Aufkochen und Dunkelfärbung der Flüssigkeit löst sich alles Hydrazodicarbonamid auf. Man kühlt jetzt so schnell wie möglich auf  $0^\circ$  ab, wobei sich das Azodicarbonamid als sandiges, orangerotheres Pulver ausscheidet, welches nach dem Auswaschen und Trocknen direct analysenrein ist. Ausbeute 7 g.

0,2993 g gaben 0,2259 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

0,1371 g gaben 56,8 ccm Stickgas bei  $13,2^\circ$  und 753 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	
C	20,69	20,59
H	3,45	3,47
N	48,28	48,41

*Einwirkung von Natriumcarbonat auf Azodicarbonamid.*

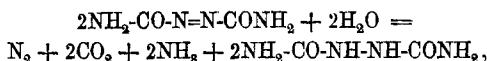
Früher habe ich mitgetheilt<sup>3)</sup>, dass das Azodicarbonamid durch concentrirte Salzsäure zerlegt wird unter Bildung von Hydrazodicarbonamid, Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak.

Eine ganz analoge Zersetzung geht vor sich, nur sehr viel ruhiger, wenn Azodicarbonamid mit einer Natriumcarbonatlösung gekocht wird. Der rothe Azokörper löst sich unter

<sup>3)</sup> Diese Annalen **270**, 9.

Gasentwicklung auf, und beim Erkalten krystallisirt Hydrazodicarbonamid mit allen früher beschriebenen Eigenschaften aus.

Die Zersetzung verläuft genau nach der Gleichung <sup>4)</sup>



denn wie es diese Gleichung verlangt, wird in der That der vierte Theil des in dem Azokörper enthaltenen Stickstoffs gasförmig entwickelt.

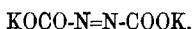
I. 0,2506 g lieferten mit Natriumcarbonat gekocht 27,0 cem Stickgas bei 15,2° und 743 mm Druck.

II. 0,3557 g lieferten 39,0 cem Stickgas bei 21,6° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	I.	II.
1 Atom N	12,07	12,30	12,37

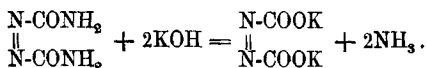
Präparat I war aus Azodicarbonamidinnitrat dargestellt, Präparat II aus Hydrazodicarbonamid.

#### *Azodicarbonsaures Kalium,*



Durch concentrirte Kalilauge wird Azodicarbonamid sehr leicht unter Bildung von azodicarbonsaurem Kalium zersetzt.

10 g Azodicarbonamid werden in einem geräumigen Becherglase mit 25 cem möglichst kohlensäurefreier Kalilauge (1 : 1), welche zur Erleichterung der späteren Filtration ganz klar sein muss, unter *guter Eiskühlung* zusammengerrührt. Der Azokörper löst sich zuerst auf, bald aber tritt heftige Ammoniakentwicklung ein, und die ganze Flüssigkeit erstarrt durch Ausscheidung feiner Nadelchen des Azodicarbonats zu einem dicken Brei:



Man befreit die ausgeschiedenen Krystalle auf einer Thonplatte, vor der Kohlensäure der Luft geschützt, von der anhaftenden Mutterlauge. Die trockne Masse wird rasch in

<sup>4)</sup> Diese Annalen **270**, 9.

Wasser von 0° durch Zusammenreiben aufgelöst, und die Lösung sofort mit der Pumpe in das 4—5fache Volumen auf 0° abgekühlten absoluten Alkohols hineinfließt, der das Salz als gelbes Pulver wieder niederschlägt. Man saugt abermals ab und wäscht mit Holzgeist, der das Azosalz ebenfalls nicht löst, etwa anhängendes Kaliumcarbonat aber leichter fortnimmt als Aethylalkohol, da er sich bis zu einem gewissen Grade mit Kaliumcarbonatlösungen mischen lässt. Zur Fällung des Kalisalzes ist Holzgeist nicht verwendbar, weil dieselbe zu langsam erfolgt.

Das erhaltene Kalisalz wird im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ev. nochmals derselben Behandlung mit Wasser und Alkohol unterworfen. Ausbeute 100 bis 120 pC. des Azodicarbonamids. So dargestellt bildet das azodicarbonsaure Kalium ein gelbes, luftbeständiges Pulver, welches sich unter sehr rascher Zersetzung (s. u.) in Wasser mit gelber Farbe auflöst. Weit beständiger ist seine Lösung bei Gegenwart von Aetzkalkali. Auch in trockenem Zustande zersetzt sich das Salz langsam schon bei 100°, wenige Grade höher verpufft es und hinterlässt dabei reines Kaliumcarbonat wie aus den Analysen IIa und III hervorgeht. Die folgenden Analysen beziehen sich auf 5 verschiedene Präparate, die mehrere Wochen bis 3 Monate im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren.

- I. 0,3494 g lieferten 0,1599 Kohlensäure und 0,0181 Wasser.  
0,2447 g lieferten 29,4 ccm Stickgas bei 15,1° und 744 mm Druck.  
0,3888 g lieferten 0,2746 Kaliumcarbonat.
- II. 0,2568 g lieferten 31,0 ccm Stickgas bei 14,6° und 752 mm Druck.  
0,3916 g lieferten 0,3379  $K_2SO_4$ .
- IIa. 0,3670 g lieferten 0,2516  $K_2CO_3$  entspr. 0,1422 K, welche in  $K_2SO_4$  verwandelt gaben 0,3170 entspr. 0,1421 K.  
0,3718 g lieferten 0,1696 Kohlensäure und 0,0220 Wasser.
- III. 0,2013 g lieferten 24,5 ccm Stickgas bei 13,4° und 750 mm Druck.  
0,3719 g lieferten 0,2621  $K_2CO_3$  entspr. 0,1481 K, welche in  $K_2SO_4$  verwandelt 0,3300 ergaben entspr. 0,1479 K.
- IIIa. 0,4622 g lieferten 0,2103 Kohlensäure und 0,0187 Wasser.  
0,4088 g lieferten 0,2888  $K_2CO_3$ .

132 *Thiele, Ueber Azodicarbonsäure (Diimiddicarbonsäure).*

IV. 0,4602 g lieferten 0,2088 Kohlensäure und 0,0148 Wasser.

0,2340 g lieferten 29,5 ccm Stickgas bei 14,6° u. 743 mm Druck.

0,3881 g lieferten 0,2736  $K_2CO_3$ .

V. 0,3793 g lieferten 0,1738 Kohlensäure und 0,0145 Wasser.

0,2086 g lieferten 26,2 ccm Stickgas bei 20,2° und 755 mm Druck.

0,5071 g lieferten 0,3590  $K_2CO_3$ .

Berechnet für		Gefunden						
$C_3N_2O_4K_2$		I.	II.	IIa.	III.	IIIa.	IV.	V.
C	12,37	12,48	—	12,44	—	12,40	12,37	12,50
H	0,00	0,57	—	0,65	—	0,45	0,33	0,42
N	14,43	13,75	14,00	—	14,15	—	14,44	14,41
K	40,21	39,92	38,69	38,72	39,79	39,90	39,84	40,01

Wie die für Wasserstoff und Kalium gefundenen Zahlen zeigen, waren die analysirten Präparate wohl noch nicht absolut rein, doch ist von einem so zersetzlichen Körper ein höherer Reinheitsgrad auch nicht zu erwarten.

Wenn man azodicarbonsaures Kalium in eine Lösung von Phenol in Schwefelsäure einträgt, so löst es sich unter Entwicklung von Stickstoff auf, dem Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd beigemengt sind, während gleichzeitig die Säure eine rein blaue Färbung annimmt, die beim Verdünnen in Roth, durch Alkali wieder in Blau übergeht; es treten also vollständig die Erscheinungen der Liebermann'schen Reaction ein, wenn auch nur sehr viel schwächer.

Trägt man dagegen das Salz erst in die Säure ein und setzt dann Phenol zu, so tritt keine Spur einer Färbung auf, ein Beweis, dass die Reaction nicht durch Spuren beigemengten Nitrits bedingt ist, sondern der Azodicarbonsäure oder ihren Zersetzungsproducten zukommt. Eine ähnliche Reaction ist auch bei dem Azodicarbonamid beschrieben worden<sup>5)</sup>.

Es dürfte das erste Mal sein, dass die Farberscheinungen der Liebermann'schen Reaction auch an Verbindungen beobachtet werden, welche keine Nitrosoverbindungen sind. Viel-

<sup>5)</sup> Diese Annalen **270**, 44.

leicht ist die Farbreaction hier durch vorübergehendes Auftreten von Diimid bedingt.

### *Azodicarbonsaures Baryum.*

Wenn man azodicarbonsaures Kalium in Wasser löst und mit Chlorbaryum versetzt, so fällt das Baryumsalz der Azodicarbonsäure als gelber Niederschlag, der aber in Folge der Zersetzung des Kalisalzes durch Wasser sehr unrein ist.

In ziemlich reinem Zustande lässt sich das Salz darstellen, wenn man das Kalisalz mit einer mit Barythydrat gesättigten Lösung von Chlorbaryum zusammenreibt, sofort absaugt, mit Wasser von 0° und dann mit Alkohol wäscht und schliesslich im Vacuum trocknet. Man erhält so ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches aber von Wasser rasch zersetzt wird (s. u.).

- I. 0,4548 g lieferten 0,1563 Kohlensäure und 0,0209 Wasser.  
 0,2244 g „ 20,7 ccm Stickgas bei 22,0° und 758 mm Druck.  
 0,4588 g „ 0,4202 BaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0,3581 g „ 0,3283 BaSO<sub>4</sub>.

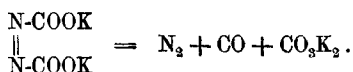
	Berechnet für C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ba	Gefunden	
		I.	II.
C	9,48	9,37	—
H	0,00	0,53	—
N	11,07	10,90	—
Ba	54,15	53,90	53,90

Auch dieses Salz ist also noch mit einer wasserstoffhaltigen Verbindung verunreinigt.

### *Zersetzungen der Azodicarbonsäure.*

Wie schon gesagt, zerfällt das azodicarbonsaure Kalium wenig über 100° unter Bildung von kohlensaurem Kalium; dabei gehen Stickstoff und Kohlenoxyd (in dem über Kalilauge aufgefangenen Gase durch Palladiumchlorür und durch Absorption mit Kupferchlorür nachgewiesen) fort. Die Bildung von Oxalat, welches durch Stickstoffverlust aus dem Azosalz

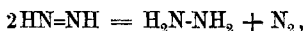
entstehen könnte, ist selbst dann nicht nachweisbar, wenn man die Zersetzung so langsam vor sich gehen lässt, dass keine Verpuffung eintritt. Die Zersetzung dürfte also in der Hauptsache nach der Gleichung verlaufen:



Man sollte erwarten, dass aus der Azodicarbonsäure resp. ihren Salzen leicht Diimid,  $\text{HN}=\text{NH}$ , zu erhalten wäre:



aber in allen Fällen, wo das Diimid entstehen sollte, erhält man statt dessen Stickstoff und Hydrazin:



die Hälfte des Stickstoffs der Azodicarbonsäure tritt also gasförmig aus.

Wenn man azodicarbonsaures Kalium mit Wasser übergiesst, so löst es sich unter lebhafter Gasentwicklung auf und bei Sommertemperatur ist die anfangs gelbe Lösung schon nach ein bis zwei Minuten entfärbt. Bei Anwendung grösserer Mengen erwärmt sich die Flüssigkeit während der Zersetzung beträchtlich. Die Lösung enthält jetzt Kaliumcarbonat und Hydrazin — nach dem Ansäuern lässt sich durch Benzaldehyd eine gelbe Fällung von Benzalazin erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren bei  $93^\circ$  schmilzt — das entwickelte Gas ist Stickgas. Ich habe die Zersetzung in einem geeigneten Apparat vorgenommen, der das Gas, wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, über Kalilauge aufzufangen gestattete. Bei weitem die grösste Menge des Stickstoffs entwickelte sich in der Kälte, nur zuletzt wurde zur Austreibung des in der Flüssigkeit absorbirten Gases erwärmt.

0,3402 g lieferten 21,4 ccm Stickgas bei  $14,2^\circ$  und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$	
1 Atom N	7,22	7,23



Die Reaction ist also genau nach der Gleichung verlaufen:



Diimid kann nicht gebildet worden sein.

Ganz analog, aber etwas langsamer zersetzt sich auch das Barytsalz in Berührung mit Wasser.

In der Hoffnung, unter anderen Bedingungen günstigere Resultate zu erhalten, habe ich das Salz noch durch verschiedene andere Mittel zersetzt und den entwickelten Stickstoff gemessen, aber ohne das gesuchte Diimid beobachten zu können.

I. Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure. Es trat momentane Stickstoffentwicklung ein.

0,3916 g lieferten 24,0 ccm Stickgas bei 15,6° und 747 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$	
1 Atom N	7,22	7,02

II. Eine Probe wurde, um Wasser auszuschliessen, mit Eisessig zersetzt, der vorher mit etwas Essigsäureanhydrid aufgekocht war.

0,3682 g lieferten 22,6 ccm Stickgas bei 14,0° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$	
1 Atom N	7,22	7,20

In Gegenwart von ätzendem Alkali ist das azodicarbonsaure Kalium weit beständiger als sonst in wässriger Lösung. Eine mit einigen Procenten Kali versetzte Lösung bleibt wochenlang gelb und entwickelt zwar andauernd aber sehr langsam Stickstoff; selbst beim Kochen dauert es einige Minuten, ehe völlige Entfärbung eingetreten ist. Es schien mir daher nicht unmöglich, dass das Diimid in alkalischer Lösung beständiger wäre.

Um das Auftreten von Diimid nachzuweisen, wurden einige Gramm Kalisalz in Kalilauge von ca. 3 pC. gelöst, die Lösung mit Kalkbrei versetzt und sich selbst überlassen. Wenn die Zersetzung der Azodicarbonsäure in Diimid und Kohlensäure

eintrat, so musste die Kohlensäure durch den Kalk niedergeschlagen werden, und falls nach dem Zerfall aller Azodicarbonsäure noch Diimid in der Flüssigkeit war, so war beim Ansäuern des klaren Filtrates eine Entwicklung von Stickgas ohne Kohlensäure zu erwarten, da ja in saurer Lösung sofort Zerfall des Diimids eintritt:



Die Flüssigkeit entwickelte fortwährend Gasbläschen, von Zeit zu Zeit genommene Proben gaben mit Säuren stets kohlen-säurehaltendes Gas; diese Gasentwicklung wurde in dem Maasse schwächer, als die alkalische Flüssigkeit sich entfärbte und hörte ganz auf, als die Farbe verschwunden war. Es scheint also auch unter den hier gewählten Bedingungen das Diimid nicht bestehen zu können. Ebenso wenig führten Versuche zum Ziele, das Kalisalz mit trockenem Chlorwasserstoffgas zu zersetzen. Selbst als der Chlorwasserstoff mit ca. dem 5—10fachen Volumen trockner Kohlensäure verdünnt und die das Kalisalz enthaltende Röhre in Eis gestellt worden war, trat, sobald das Gasgemenge mit dem Salz in Berührung kam, so heftige Erhitzung ein, dass momentan alle Substanz durch die Hitze zersetzt wurde; in dem entwickelten Gas war Kohlenoxyd nachweisbar (vgl. oben). Bei  $-20^0$  wurde die Einwirkung nicht vollständig und das Gas enthielt immer noch Kohlenoxyd. In dem Rückstand war ausser unzersetztem Salz nur Chlorkalium und Hydrazinchlorhydrat nachweisbar.

Es scheint also nach all diesen Versuchen, als ob die Muttersubstanz der Azokörper, das Diimid, für sich nicht existiren könne.

---

Geschlossen den 5. Juli 1892.