

84. Otto Diels und Sibylle Uthemann:
Über neue, bei der Oxydation von Hydrazinen mit
Quecksilberoxyd entstehende Quecksilberverbindungen. (I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. März 1920.)

Viele und eingehende Untersuchungen haben uns darüber belehrt, daß Hydrazin und seine einfachen Alkyl- oder Arylderivate von Oxydationsmitteln aller Art sehr energisch angegriffen werden, und daß der Verlauf der Oxydation — je nach den Bedingungen — ein sehr wechselvolles Bild bietet.

Auch die in den folgenden Zeilen beschriebenen Versuche gehören in dieses Kapitel hinein. Sie zeigen, daß auf diesem schon viel durchforschten Gebiete noch neue Beobachtungen gemacht werden konnten, die insofern nicht wertlos sind, als sie einen nicht uninteressanten Beitrag zur Theorie der Oxydation von Hydrazin-Verbindungen liefern.

Es erscheint ja sicher, daß die verschiedenen Oxydationsmittel auf Hydrazin und seine Verbindungen in sehr mannigfaltiger Art und Weise einwirken können, aber wir möchten es doch als sehr wahrscheinlich bezeichnen, daß in der Mehrzahl der Fälle als erstes Oxydationsprodukt das Diimid, HN:NH , resp. ein Derivat davon auftreten wird.

Freilich ist bis jetzt weder beim Hydrazin noch auch bei seinen einfachen (Monoalkyl- oder -acyl-)Abkömmlingen die Umwandlung in Diimid oder ein Diimid-Derivat gelungen, und alle Versuche zur Isolierung dieser interessanten Verbindungen sind gescheitert. Immerhin liegen die Dinge so, daß die Art der bei derartigen Reaktionen auftretenden faßbaren Produkte die intermediäre Bildung des Diimids oder seiner Derivate nicht unbedingt ausschließen.

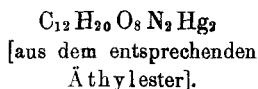
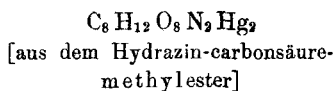
Von diesem Gesichtspunkt betrachtet mag es verständlich erscheinen, daß wir trotz aller Mißerfolge anderer Forscher die Möglichkeit nicht für ganz ausgeschlossen hielten, bei der Oxydation der jetzt leicht zugänglichen Hydrazin-carbonsäureester mit Quecksilberoxyd vielleicht doch zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, und es sei vorweg bemerkt, daß wir die Resultate unserer Untersuchung als Bestätigung unserer Vermutung aufzufassen geneigt sind.

Als Ausgangsmaterialien dienten Hydrazin-carbonsäure-methyl- und -äthylester, $\text{NH}_2\text{.NH.CO}_2\text{CH}_3$ bzw. $\text{NH}_2\text{.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und diese Stoffe wurden in wäßriger Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd energisch, und ohne die Reaktion zu mäßigen, oxydiert. Als sichtbares Zeichen der Reaktion beobachtet man starke

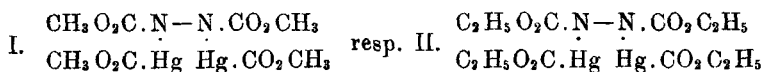
Erwärmung, stürmische Gasentwicklung und Reduktion des Quecksilberoxyds. Außerdem tritt deutlich ein schwacher, esterartiger Geruch auf, der eingeatmet ähnliche Wirkungen auslöst wie Stickstoffwasserstoffsäure oder organische Azide. Den Träger dieses Geruches in Substanz zu fassen, gelang nicht. Es hätten bei der geringen Ausbeute, in welcher der fragliche Stoff offenbar entsteht, unverhältnismäßig große Mengen des Ausgangsmaterials geopfert werden müssen, um mit Aussicht auf Erfolg die Isolierung zu versuchen. Auch hätte sich aller Wahrscheinlichkeit nach herausgestellt, daß die riechenden Verbindungen aus Azido-ameisensäure-methyl- resp. -äthylester, $N_3 \cdot CO_2 CH_3$ resp. $N_3 \cdot CO_2 C_2 H_5$, bestehen. Dieses Resultat hätte kein besonderes Interesse verdient, denn die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure oder von Aziden bei der Oxydation von Hydrazinen ist schon seit der Zeit ihrer Entdeckung bekannt. Es sei nur zum Beispiel auf die Entstehung von Phenylazid, $C_6 H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}$, aus Phenyl-hydrazin hingewiesen.

Die Untersuchung des bei der Reaktion in großen Mengen entweichenden Gases ergab, wie nicht anders zu erwarten, daß es in weitaus überwiegender Menge aus Stickstoff besteht.

Als schließlich der Quecksilberschlamm und das wäßrige Filtrat beider Versuche näher untersucht wurde, zeigte sich, daß darin sehr charakteristische, schön krystallisierende und leicht zu reinigende Quecksilbersalze enthalten sind. Ihre Analyse führte u den Formeln:



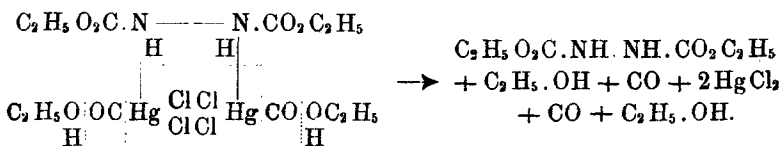
die beim eingehenden Studium der beiden Salze mit Sicherheit auf die Struktur:



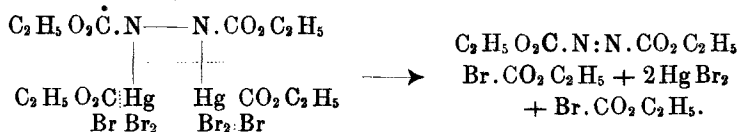
zurückgeführt werden konnten.

Folgende einfache und glatt verlaufende Reaktionen können dafür als Beweis gelten:

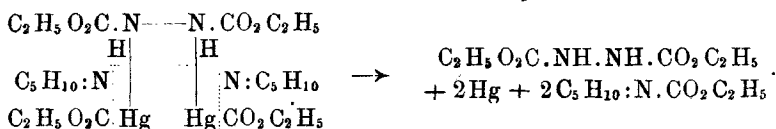
Von Salzsäure werden die Salze in Mercurichlorid, Hydrazo-dicarbonsäureester, Kohlenoxyd und Alkohol gespalten, z. B. der Äthylester in folgendem Sinne:



Elementares Brom — in Benzollösung — bewirkt einen ebenso übersichtlichen Zerfall in Azodicarbonsäureester, Mercuribromid und Brom-ameisensäureester:

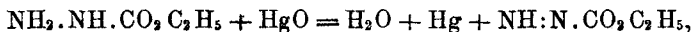


Piperidin endlich verwandelt die Salze unter Austritt von metallischem Quecksilber in die entsprechenden Hydrazoester und »Piperyl-urethane« z. B.:

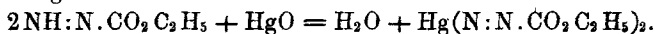


Auch andere Reaktionen, die mit den Quecksilbersalzen angestellt worden sind, haben zu Resultaten geführt, die mit den angenommenen Strukturformeln in Übereinstimmung stehen, so daß Zweifel an ihnen kaum erlaubt sein dürften. Schwieriger ist es, für die Bildung der eigenartig gebauten Salze eine einwandfreie Erklärung zu finden.

Nimmt man aber an, daß die erste Wirkung des Quecksilberoxyds auf die Hydrazin-carbonsäureester in der Bildung von Estern der Diimid-monocarbonsäure bestehen könnte:



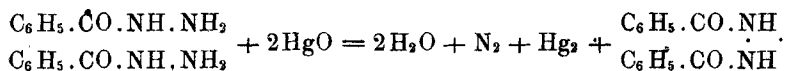
so bietet sich nach unserer Ansicht die Möglichkeit einer verhältnismäßig einfachen Erklärung. Man wird dem hypothetischen Diimid-monocarbonsäureester ohne Zweifel saure Eigenschaften zuzusprechen haben, müßte also erwarten, daß er für den Fall seiner intermediären Bildung sofort von dem Metalloxyd in das entsprechende Mercurisalz übergeführt wird:



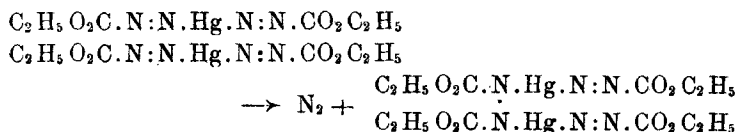
Auch die weitere Wandlung, die derartige Verbindungen erleiden müßten, um in Quecksilbersalze der oben bewiesenen Struktur überzugehen, fallen nicht aus dem Rahmen von Beobachtungen heraus, die beim Studium von Hydrazinderivaten sehr häufig gemacht worden sind. So ist es eine vielfach festgestellte Tatsache, daß sich 2 Moleküle einfach substituierter Hydrazine beim Erhitzen oder

unter anderen Bedingungen unter Abspaltung von Hydrazin oder dessen Zerfallsprodukten zu symmetrisch gebauten, disubstituierten zusammenlagern.

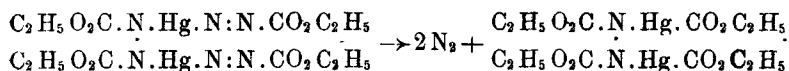
So wird zum Beispiel¹⁾ Benzoyl-hydrazin von Quecksilberoxyd unter Abspaltung von Stickstoff und Quecksilber in *symm.*-Dibenzoyl-hydrazin verwandelt:



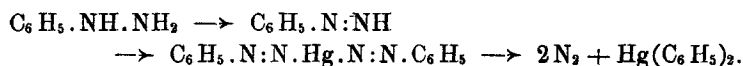
Nach diesen Erfahrungen ist an und für sich kein Grund einzusehen, warum sich nicht ähnliche Prozesse auch bei dem oben formulierten — hypothetischen — Mercurisalz des Diimid-monocarbonsäureesters abspielen könnten. Eine Umwandlung im Sinne folgender Gleichung:



hätte danach nichts Befremdendes. Ebenso wäre es durchaus begreiflich, daß ein solches Gebilde — vergleichbar einer Diazoverbindung — Stickstoff abspaltet und die beiden Carboxäthylgruppen an das Quecksilber, das hierfür geeignet zu sein scheint, anheftet:



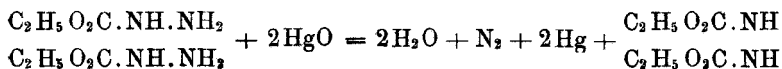
Die Beobachtungen E. Fischers²⁾, der bei der Oxydation von Phenyl- resp. Äthyl-hydrazin mit Quecksilberoxyd Quecksilberdiphenyl resp. -diäthyl in reichlicher Menge erhalten hat, lassen sich in ähnlicher Weise deuten. z. B. beim Phenyl-hydrazin folgendermaßen:



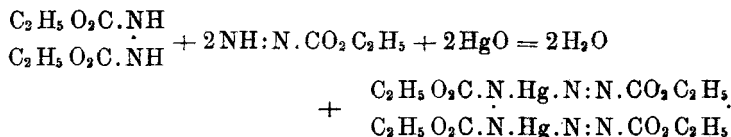
Wir verhehlen uns nicht, daß auch noch andere Erklärungen denkbar sind. Um nur noch eine zu nennen, könnte die Wirkung des Quecksilberoxyds zunächst darin bestehen, den Hydrazin-carbonsäureester unter Aboxydation von —NH₂ in Form von Stickstoff und Wasser in den symmetrischen Hydrazoester zu verwandeln:

¹⁾ Vergl. G. Struve, Über das Benzoyl-hydrazin und einige Derivate desselben, Dissertation, Kiel 1891.

²⁾ A. 199, 332 [1879].



und dieser, der tatsächlich unter den Oxydationsprodukten auftritt, könnte dann mit 2 Molekülen des möglicherweise gleichzeitig durch einen anderen Verlauf der Oxydation gebildeten Diimid-monocarbonsäureesters von Quecksilberoxyd unter Salzbildung zusammengeschlossen werden:



Die weitere Umwandlung in die bei der Reaktion tatsächlich entstehenden Quecksilbersalze würde dann, wie eben auseinandergesetzt, durch Abspaltung von 2 Molekülen Stickstoff vor sich gehen.

Vielleicht gelingt es bei der Fortsetzung der Untersuchung, die wir uns vorbehalten, noch weitere Zwischenprodukte zu fassen und dadurch den Reaktionsmechanismus sicher aufzuklären.

Quecksilbersalz, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Hg}_2$ (Formel II).

Eine Lösung von 30 g Hydrazin-monocarbonsäure-äthylester in 150 ccm Wasser wird bei Zimmertemperatur in eine Suspension von 63 g frisch gefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Quecksilberoxyd in 1 l Wasser eingetragen. Sehr bald tritt dann unter lebhafter Gasentwicklung und starker Erwärmung Reaktion ein, die bisweilen so stürmisch verläuft, daß die Masse überkocht. Die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds verschwindet, und die Masse nimmt eine schmutzig graue Färbung an. Das bei der Reaktion entweichende Gas besteht fast ausschließlich aus Stickstoff; daneben sind geringe Mengen Kohlenoxyd und Spuren eines Gases vorhanden, das beim Einatmen heftiges Klopfen in den Schläfen verursacht und vermutlich aus geringen Mengen eines organischen Azides besteht, das aber nicht isoliert wurde. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden sich selbst überlassen, dann aufgeköcht und abfiltriert. Der schmutzig-graue, hauptsächlich aus Quecksilber bestehende Filtrerrückstand wird nochmals mit ca. 500 ccm Wasser ausgeköcht und abermals filtriert. Aus den klaren Filtraten scheiden sich beim Abkühlen reichliche Mengen hübscher, farbloser, locker zusammenhängender Krystallnadelchen ab, die nach mehrstündigem Kühlen in Eis aus viel heißem Wasser oder wenig siedendem Benzol oder Toluol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 5 g.

Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2032 g Sbst.: 0.1481 g CO_2 , 0.0511 g H_2O . — 0.1392 g Sbst.: 5 ccm N (19°, 768 mm). — 0.2798 g Sbst.: 0.1787 g HgS.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Hg}_2$. Ber. C 20.00. H 2.8, N 3.9, Hg 55.5.

Gef. » 19.88, » 2.81, » 4.17, » 55.06.

0.1676 g Sbst. gaben in 13.80 g Benzol 0.045° Siedepunkterhöhung (Landsberger).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Hg}_2$. Ber. M 720. Gef. M 701.7.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 155°.

Wird das wäßrige Filtrat vom Quecksilbersalz im Vakuum eingeeengt, so scheiden sich außer etwas Quecksilber Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisiert, bei 130° schmelzen und mit Hydrazo-dicarbonsäureester identisch sind.

Einwirkung von Salzsäure

auf das Quecksilbersalz $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Hg}_2$: Bildung von Hydrazoester, Mercurichlorid, Kohlenoxyd und Alkohol.

3.5 g der Quecksilberverbindung werden mit 8 ccm konz. Salzsäure (1.19) versetzt. Dabei entweicht unter Aufbrausen ein Gas, das im Kohlendioxyd-Strom über 33-proz. Kalilauge im Eudiometer aufgefangen wird und sich durch seine Brennbarkeit sowie durch die Reduktion einer Palladiumchlorürlösung als Kohlenoxyd identifizieren läßt. Die Ergebnisse der Gasanalyse lassen keinen Zweifel darüber, daß das Gas nur aus Kohlenoxyd besteht, und daß seine Menge der von der Theorie für 2 Moleküle geforderten entspricht.

0.7 g Sbst.: 45.1 ccm CO (19°, 758.5 mm) = 42.03 ccm CO_2 (0°, 760 mm).

Ber. 2 CO 7.5. Gef. 2 CO 7.5.

Wird die salzsaure Lösung stark konzentriert, so scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Sie erscheinen daraus in prächtigen Prismen vom Schmp. 130° und sind identisch mit Hydrazo-dicarbonsäurediäthylester.

Wird das Filtrat davon im Vakuum über Natronkalk eingedunstet, so bleiben etwa 1.5 g einer Substanz zurück, die beim Erhitzen sublimiert, und sich durch ihr ganzes Verhalten als Mercurichlorid zu erkennen gibt.

Einwirkung von Piperidin

auf das Quecksilbersalz $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Hg}_2$: Spaltung in Hydrazoester, Quecksilber und Piperyl-urethan.

4 g des Quecksilbersalzes werden mit 8 ccm Piperidin übergossen, wobei nach kurzer Zeit unter schwacher, aber deutlicher Erwärmung

eine nahezu klare Lösung entsteht. Diese trübt sich aber bald, und beim kurzen Aufkochen der Flüssigkeit scheidet sich metallisches Quecksilber in grauen Tröpfchen aus. Die überstehende Flüssigkeit, die eine gelbliche Färbung besitzt, wird vom Quecksilber abfiltriert, das letztere mit Alkohol auf ein vorher gewogenes Filter gespült, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und zurückgewogen. Die Menge des Quecksilbers beträgt 2.25 g (Theorie 2.22 g). — Die vom Quecksilber abgegossene, noch viel überschüssiges Piperidin enthaltende Lösung wird durch Eindampfen im Vakuum über Schwefelsäure vom Piperidin befreit und hinterläßt einen von einem Öle durchtränkten dicken Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, und die auf dem Filter verbleibenden Krystalle, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 0.9 g beträgt (Theorie 0.96 g), werden aus wenig heißem Wasser umgelöst. Sie krystallisieren daraus in glänzenden prismatischen Nadeln, die nach dem Abpressen und Trocknen den Schmelzpunkt 130° zeigen und sich dadurch und durch den Mischschmelzpunkt als Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester erweisen.

Die Menge des bei der Filtration des Hydrazoesters als Mutterlauge erhaltenen Öls beträgt etwa 1.5 ccm. Es wird mehrmals unter Atmosphärendruck (780 mm) destilliert und geht vom ersten bis zum letzten Tropfen als farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. $213\text{--}215^{\circ}$ (korr.) über. Dieser Siedepunkt und der an und für sich nicht unangenehme, aber höchst penetrante und anhaftende Geruch deuten auf die Identität mit »Piperyl-urethan«¹⁾ (Piperidin-N-carbonsäure-äthylester) hin. Die Ergebnisse der Analyse bestätigen diese Vermutung:

0.0844 g Sbst.: 0.1878 g CO_2 , 0.0704 g H_2O . — 0.1317 g Sbst.: 10.4 ccm N (20° , 745 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 61.1, H 9.55, N 8.92.

Gef. » 60.7, » 9.33, » 8.86.

Der Theorie nach müßten 1.7 g Piperyl-urethan entstehen. Da dieses eine schwere Flüssigkeit vorstellt, so ist anzunehmen, daß die oben erwähnten 1.5 ccm Rohprodukt nahezu der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Einwirkung von Brom auf das Quecksilbersalz $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2\text{Hg}_2$: Bildung von Azodicarbonsäure-ester, Mercuribromid und Brom-ameisensäure-ester.

5 g der Quecksilberverbindung werden in 30 ccm heißem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 3.75 g Brom in 15 ccm Benzol ver-

¹⁾ B. 15, 425 [1882].

mischt. Die im ersten Augenblick klare, rote Flüssigkeit erstarrt nach wenigen Sekunden zu einem dicken Krystallbrei, der nach dem Abkühlen und kurzem Stehen abgesaugt wird. Schon hierbei macht sich der heftig zu Tränen reizende Geruch des Brom-ameisensäure-esters bemerkbar. Die Menge der aus Mercuribromid bestehenden Krystalle beträgt 4.7 g (Theorie 4.98 g). Das Filtrat vom Mercuribromid wird im Vakuum bei ganz gelinder Wärme vom überschüssigen Benzol und Brom befreit. Wird dann die Temperatur etwas gesteigert, so destilliert eine wasserhelle Flüssigkeit von äußerst stechendem, zu Tränen reizendem Geruch über, die sich mit wäßrigem Ammoniak unter lebhafter Reaktion umsetzt. Die entstehende Lösung wird im Vakuum eingedunstet und liefert farblose Krystalle, die mit Äther behandelt werden. Dabei bleibt eine weiße Substanz ungelöst, die sich durch ihre Eigenschaften als Ammoniumbromid identifizieren läßt. Das Filtrat davon liefert beim Abdunsten schöne Krystalle, die bei 50° schmelzen und aus Urethan bestehen. Die überdestillierte Flüssigkeit ist demnach als Brom-ameisensäure-ester anzusprechen.

Nach der Abdestillation von Benzol, Brom und Brom-ameisensäure-äthylester hinterbleibt noch ein tief orangerot gefärbtes Öl, das bei 16 mm Druck fast vollständig bei 115—120° übergeht. Die Ausbeute daran beträgt etwa 0.9 g. Das Öl, das den typischen Geruch des Azodicarbonsäure-esters besitzt, wird mit wäßrigem Ammoniak versetzt, wobei schöne gelbe Krystalle ausfallen, die sich aus viel siedendem Wasser umlösen lassen. Beim Erhitzen auf 180—200° werden sie weiß und charakterisieren sich hierdurch, wie durch ihre sonstigen Eigenschaften als Azodicarbonamid¹⁾.

Quecksilbersalz $C_8H_{12}O_8N_2Hg_2$ (Formel I.).

30 g reiner Hydrazin-carbonsäure-methylester werden in 150 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Suspension von 72 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd in 1 l Wasser vermischt. Die Reaktion spielt sich unter denselben äußeren Erscheinungen wie bei dem analogen Hydrazin-carbonsäure-äthylester ab. Nach beendigter Gasentwicklung wird die Reaktionsmasse aufgeköcht, der Quecksilberschlamm nochmals mit viel siedendem Wasser extrahiert und die vereinigten Filtrate der Krystallisation überlassen. Man erhält dabei 5 g eines hübsch krystallisierenden Quecksilbersalzes, das bei 215° schmilzt und wie die entsprechende Äthylver-

¹⁾ A 270, 43 [1892].

bindung besonders schön aus siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen umgelöst werden kann.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1912 g Sbst.: 0.1026 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1597 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 751 mm). — 0.2474 g Sbst.: 0.1715 g HgS.

C₈H₁₂O₈N₂Hg₂. Ber. C 14.46, H 1.80, N 4.22, Hg 60.03.

Gef. » 14.63, » 1.83, » 4.61, » 59.75.

Das wäßrige Filtrat vom Quecksilbersalz liefert beim Eindunsten neben kleinen Mengen von Quecksilber Hydrazo-dicarbonsäure-dimethylester.

85. Gustav Heller: Notiz über die Konstitution der Acyl-anthranile.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 10. März 1920.)

In seiner Erörterung über die Konstitution der Acyl-anthranile betont Schröter wieder¹⁾, daß sie Lactone seien und führt die Arbeit von Blaise und Luttringer²⁾ an, wonach diese Körperklasse mit Hydrazin wohl krystallisierte Additionsprodukte gebe. Es sei ihm in Gemeinschaft mit O. Buchholz gelungen, bei dem Phenyl-isocaprolacton das Hydrazin-Additionsprodukt darzustellen, welches mit salpetriger Säure ein Azid liefert, das spontan in Stickstoffwasserstoffsäure und Phenyl-isocaprolacton zerfällt. Da mir die Dissertation freundlichst zugesandt wurde, kann ich schon jetzt darauf antworten.

Über das von Lactonen verschiedene Verhalten der Acyl-anthranile habe ich schon gegenüber E. Mohr Mitteilung gemacht³⁾.

Über die Additionsprodukte mit Hydrazin geben Blaise und Luttringer an, daß sie in Wasser und Alkohol äußerst löslich sind, während die von mir erhaltenen Additionsprodukte von Hydrazin an die Acyl-anthranile mit einer Ausnahme in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind. Ferner wird Folgendes über die Eigenschaften von den französischen Forschern angeführt: »L'acide sulfurique diloué, ajouté goutte à goutte et à 0° dans la solution aqueuse d'une hydrazino-lactone donne un précipité de sulfate d'hydrazine. La benzaldehyde, au bout de quelques heures d'agitation mécanique, fournit de la benzalazine.« Es sind demnach außerordentlich lockere

¹⁾ B. 53, 230 [1920].

²⁾ C. r. 140, 790 [1905].

³⁾ B. 43, 2574 [1910].