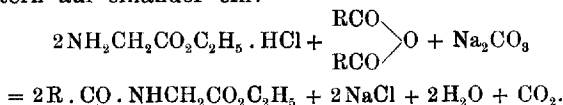
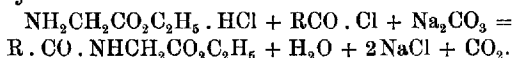


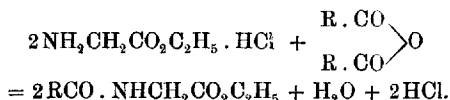
Salzsaurer Glycinester und Säureanhydride wirken bei Gegenwart von trockner Soda unter Kochsalz-, Wasser-, Kohlensäureabspaltung und Bildung von acidylsubstituirten Amidosäureestern auf einander ein:



Ebenso wie Säureanhydride wirken Säurechloride auf salzsauren Glycinester:



Obgleich dieses zweifellos der typische Verlauf der Reaction ist, ist es doch schwer, sich ein sicheres Bild von dem eigentlichen Mechanismus derselben zu machen. Das geht schon daraus hervor, dass Säureanhydrid und salzsaurer Glycinester auch ohne Zusatz von Soda in demselben Sinne reagiren:



In diesem Falle entweicht Salzsäuregas, ferner entstehen Spuren an Säurechlorid, wie man durch den Geruch stets deutlich wahrnehmen kann. Die Ausbeuten an acidylirtem Glycinester sind hier aber sehr gering, es entstehen zahlreiche Nebenprodukte.

Man verfährt daher am besten in der Weise, dass man äquimolekulare Mengen von salzsaurem Glycinester und Säureanhydrid mit soviel trockner Soda innig vermischt, als nöthig ist, um alle Salzsäure zu binden und dann ganz gelinde erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Auf diese Weise wurden beträchtliche, bis zu 60% betragende, wenn auch keine quantitativen Ausbeuten erhalten. Es entstehen nebenher noch andere organische Verbindungen, aus welchen aber keine einheitlichen Produkte weiter isolirt werden konnten. Vielleicht entstehen hier ähnliche, complicirt zusammengesetzte Körper, wie solche bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber, oder von Hippursäureester auf Glycocoll von Curtius¹⁾ beobachtet wurden.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 26, 197; Ber. 16, 756.

Dargestellt wurde nach der beschriebenen Methode Hippursäureäthylester $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$, Acetursäureäthylester $CH_3CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$, Phtalylglycinäthylester $C_6H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2CO_2C_2H_5$ und Succinylglycinäthylester $C_2H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2CO_2C_2H_5$.

Die Constitution des Benzoyl- und Acetyl-glycins ist zweifellos die angegebene. Schwieriger schon ist es, für die Constitution des Succinyl- und Phtalyl-glycins die richtige Deutung zu finden.¹⁾ Wahrscheinlich ist, wie oben angeführt wurde, den unsymm. Formeln der Vorzug zu geben, z. B. für Phtalyl-

glycinester die Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} C : N \cdot CH_2CO_2C_2H_5 \\ > O \\ CO \end{matrix}$.

Benzoylglycinester, $C_6H_5CO \cdot NHCH_2CO_2C_2H_5$.

a) Aus salzsaurem Glycinester und Benzoësäureanhydrid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Benzoësäureanhydrid und 2 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 1 Mol. trockner Soda im Oelbade so lange unter Umrühren vorsichtig erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Erkalten scheidet sich Benzoylglycinester in grossen Nadeln aus, die zur Reinigung noch einmal aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt wurden. Schmelzp. 60,5°, Ausbeute ca. 60%.

b) Aus salzsaurem Glycinester und Benzoylchlorid ohne Soda.

Gleiche Moleküle der Componenten werden erhitzt, bis alles geschmolzen ist. Salzsäuregas entweicht in Strömen, Benzoylchloridgeruch macht sich bemerkbar. Man lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit viel lauwarmem Wasser. Obenauf schwimmt erstarrender Hippursäureester. Ausbeute sehr gering.

c) Aus salzsaurem Glycinester und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Benzoylchlorid, 1 Mol. salzsaurer Glycinester und 1 Mol. trockne Soda werden, wie oben, so lange vorsichtig erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid gänzlich verschwunden ist, und der charakteristische Geruch von Benzoësäureester wahrgenommen werden kann, welcher schon nach kurzer Zeit auftritt. Mit der erkalteten Masse verfährt man nach a). Schmelzp. 60,5°, Ausbeute ca. 50%.

¹⁾ Vergl. Weiteres darüber in der citirten Dissertation.

Acetylglycinester, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

a) Aus salzsaurem Glycinester und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Soda.

Man erhitzt vorsichtig 1 Mol. Essigsäureanhydrid, 2 Mol. salzsauren Glycinester und 1 Mol. Soda unter Umrühren, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört. Man zieht mehrere Male mit absolutem Aether aus und erhält nach dem Verdunsten desselben ein dickes, schwach gelbes Oel, das bald zu concentrisch gelagerten Krystallen erstarrt, die sich fettig anfühlen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Das Produkt destillirte bei ca. 260° unzersetzt und zeigte den Schmelzp. 48° . Als Acetursäureester wurde es besonders dadurch charakterisirt, dass eine Probe im Reagenrohr in wenig Alkohol gelöst, und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Beim Eindampfen trat der Geruch nach Essigäther auf, und aus der Mutterlauge schied sich salzsaurer Glycinester ab. Es ist dieses eine charakteristische Reaction des Acetylglycinesters, die schon bei 40° vor sich geht.¹⁾

1. 0,1314 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2428 Grm. CO_2 und 0,0953 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0662 Grm. C und 0,0105 Grm. H.

2. 0,1783 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3259 Grm. CO_2 und 0,1252 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0888 Grm. C und 0,0139 Grm. H.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$:		1.	2.
C_6	72	49,65 C	50,3 C	49,84 % C
H_{11}	11	7,58 H	7,9 H	7,83 „ H.

Die Ausbeute an Acetylglycinester auf obigem Wege beträgt nur 25%.

Empfehlenswerther bleibt es daher, zunächst Acetursäure nach der Synthese von Curtius²⁾ aus Essigsäureanhydrid und Glycocoll darzustellen, eine Methode, welche ich in nachstehender Weise abgeändert habe, um dann die Säure zu esterificiren.

b) Acetylglycinester aus Glycin und Essigsäureanhydrid.

Das als indifferentes Medium in Anwendung gebrachte

¹⁾ Ber. 17, 1672.

²⁾ Das. S. 1665.

Benzol fällt fort. Dadurch ist die Reaction viel schneller beendet. Die Ausbeuten sind dieselben wie bei der Synthese in Benzollösung.

Man bringt reines, fein pulverisirtes, trocknes Glycin mit etwas mehr als der berechneten Menge reinen Essigsäureanhydrids in einem geräumigen Kolben zusammen und erwärmt unter Umschwenken auf dem Wasserbade.

Die eintretende Reaction zeigt sich dadurch an, dass die Masse eine schwach gelbe Farbe annimmt, worauf dieselbe unter lebhaftem Aufschäumen und starker Erhitzung breiig wird. Der Process ist alsbald beendet. Sobald das Aufschäumen beginnt, nimmt man den Kolben vom Wasserbad fort und kühlt schnell ab, damit die Erhitzung nicht zu stark wird. Die ganze Masse erstarrt zu einem gelben Brei, der aus fast reinem Acetylglycin besteht; unverändertes Glycin wurde nicht mehr darin gefunden. Man löst das Produkt in nicht zu viel heissem Wasser und leitet zur Entfernung der braunrothen Färbung vorsichtig Chlorgas ein, bis die Farbe eben hellgelb geworden ist. Aus dieser Lösung scheidet sich reines Acetylglycin in derben Krystallen ab vom Schmelzp. 205° — 206° .

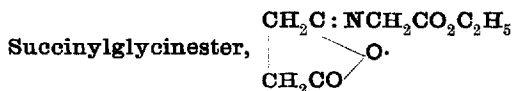
Bei Anwendung von ganz reinem Ausgangsmaterial tritt die braune Farbe nicht auf, sondern das Produkt färbt sich nur schwach gelb, sodass schon durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser ganz reines Acetylglycin erhalten wird.

Die verschiedenen Mutterlaugen verarbeitet man am besten gleichzeitig, indem man eindampft und etwa wieder eintretende Braunfärbung nochmals durch Chlor vertreibt.

Zur Darstellung des Esters aus der so erhaltenen Säure suspendirt man trocknes, fein pulverisirtes Acetylglycin in nicht zu viel absolutem Alkohol und leitet bis zur Sättigung unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein, da sich der Acetylglycinester schon bei 40° zersetzt.¹⁾ Das Acetylglycin löst sich allmählich auf. Mit dem Eintritt der Sättigung ist auch alle Säure esterificirt. Man neutralisirt die salzsäurehaltige, alkoholische Lösung allmählich durch Zusatz von fester Soda, filtrirt die ausgeschiedenen Salze ab und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein. Das hierbei zurückbleibende, etwas gelb

¹⁾ A. a. O.

gefärbte Oel erstarrt zu einem Kuchen von concentrisch gelagerten Krystallnadelchen, die den Schmelzpunkt des reinen Acetylglycinesters bei 48° zeigten. Ist der Schmelzpunkt nicht scharf, so reinigt man das Produkt am besten durch fractionirte Destillation. Es destillirt bei 262° (uncorr.) reiner Ester über.



a) Aus salsurem Glycinester und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid und 1 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 1 Mol. Soda vorsichtig erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Man extrahirt die in der Kälte nicht ganz erstarrende Schmelze am besten mit Chloroform oder Benzol. Aus den Lösungen scheidet sich der Ester nach dem Abdampfen als Oel aus, welches bald zu concentrisch sich lagernden Krystallnadeln erstarrt. Man reinigt das fast in allen Mitteln lösliche Produkt durch Destillation, da man dasselbe durch Umkrystallisiren nie ganz rein erhält. Ausbeute ca. 35%.

0,1374 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2572 Grm. CO₂ und 0,0751 Grm. H₂O; entsprechend 0,0701 Grm. C und 0,0083 Grm. H.

0,2612 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,6 Cem. N bei 747 Mm. und 8°; entsprechend 0,0157 Grm. N.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ NO ₄ :		Gefunden:
C ₈	96	51,89 C	51,05 % C
H ₁₁	11	5,95 H	6,04 „ H
N	14	7,57 N	7,54 „ N
O ₄	64	34,59 O	35,37 „ O
M	185	100,00	100,00 % .

Succinylglycinester schmilzt bei 66° und destillirt bei ca. 290° als farbloses, bald zu einer festen Masse von langen Nadelchen erstarrendes Oel. Dieser Ester ist wie der Acetylglycinester hygroskopisch. Zwischen den Fingern zerrieben fühlt er sich fettig an. Der Geschmack ist intensiv bitter und erinnert darin an den des Acetylglycinesters. Ueberhaupt ist das Aeussere dieser beiden Ester fast ganz dasselbe. Succinylglycinester löst sich in allen Lösungsmitteln spielend leicht.

b) Aus salzsaurem Glycinester und Succinylchlorid bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Succinylchlorid und 1 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 2 Mol. Soda auf freiem Feuer erhitzt, und die Masse nach dem Erkalten mit Aether oder Chloroform ausgekocht. Beim Eindampfen bleibt Succinylglycinester zurück. Schmelzpt. 66°. Ausbeute ca. 40%.

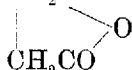
0,1341 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2513 Grm. CO₂ und 0,0739 Grm. H₂O; entsprechend 0,0685 Grm. C und 0,0082 Grm. H.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ NO ₄ :		Gefunden:
C ₈	96	51,89 C	51,07 % C
H ₁₁	11	5,94 H	6,10 „ H.

c) Einwirkung von Succinylchlorid in alkalischer wässriger Lösung auf salzsauren Glycinester.

Löst man 1 Mol. salzsauren Glycinester und 1 Mol. Soda in Wasser auf und setzt allmählich 1 Mol. Succinylchlorid hinzu, so verschwindet beim Umschütteln jedesmal das Succinylchlorid. Neutralisirt man jetzt die Lösung, so entsteht zuerst eine intensiv violette Färbung, die auf weiteren Zusatz von Alkali in Roth und schliesslich in Rosa umschlägt; bei einigem Stehen verschwindet auch diese Rosafärbung gänzlich. Zu gleicher Zeit tritt ein äusserst widerlicher, zum Husten reizender Geruch auf. Beim Eindampfen der Lösung erhält man eine Krystallmasse, die aus Kochsalz, bernsteinsäurem Natron und wenig von einem anderen Körper besteht, der jedenfalls ein organisches Natriumsalz bildet und vielleicht das von Haller und Arth¹⁾ beschriebene Natriumsalz des Succinyl-

glycinesters $\text{CH}_2\text{C}:\text{NCHNaCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ist. Die Substanz konnte nicht isolirt werden.



d) Succinylglycinester aus Succinimidnatrium und Chloressigester wurde nach dem Verfahren von Haller und Arth¹⁾ dargestellt mit der Abweichung, dass Succinimidnatrium zunächst bereitet und dann mit 1 Mol. Chloressigester ohne Zusatz von Alkohol einige Stunden lang gekocht, und der noch unveränderte, überschüssige Chloressigester abdestillirt

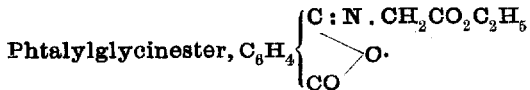
¹⁾ Compt. rend. 105, 280.

wurde. Man erhält so einen Rückstand, der aus Chlornatrium und Succinylglycinester besteht. Man kann letzteren durch Abdestilliren oder durch Ausziehen mit Aether rein gewinnen.

0,2815 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5280 Grm. CO₂ und 0,1544 Grm. H₂O; entsprechend 0,1440 Grm. C und 0,0171 Grm. H.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ NO ₄ :		Gefunden:
C ₈	96	51,89 C	51,15 % C
H ₁₁	11	5,94 H	6,07 „ H

Diese Darstellungsmethode giebt fast die berechnete Ausbeute.



a) Aus Phtalsäureanhydrid und salzsaurem Glycinester bei Gegenwart von Soda.

1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. salzsaurer Glycinester werden mit 1 Mol. Soda über freiem Feuer erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Man nimmt alsdann mit Wasser auf, in welchem der Ester in weissen Flocken herumschwimmt. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man lange, weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen.

0,2013 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10,2 Ccm. N bei 771 Mm. und 11°; entsprechend 0,0123 Grm. N.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ :		Gefunden:
N	14	6,01 N	6,09 % N.

Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

b) Aus Phtalylglycin mit Salzsäure und Alkohol.

Man löst Phtalylglycin durch Schütteln in nicht zu viel kaltem Alkohol auf und leitet unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein. Der grösste Theil des gebildeten Esters fällt sofort aus. Nach der Sättigung vervollständigt man das Auskrystallisiren durch Eingiessen in Wasser, in welchem der Ester fast gänzlich unlöslich ist. Unterlässt man beim Einleiten von Salzsäuregas das Kühlen, so dass sich der Alkohol zu stark erwärmt, so scheint hier der Phtalylglycinester ganz analog wie der Acetglycinester zu zerfallen. Die durch Wasser ausgefallten Krystalle des Esters werden nach dem Abfiltriren in Aether durch Schütteln gelöst, und zur Entfernung von

etwa noch unverändertem Phtalylglycin mit Sodalösung gereinigt. Nach öfterem Auswaschen mit Wasser wird die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, abfiltrirt und zur Hälfte eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich Phtalylglycinester in langen Prismen vom Schmelzpt. 105° aus. Ausbeute quantitativ.

Phenylglycinäthylester, $C_6H_5NHCH_2CO_2C_2H_5$, wurde nach dem Verfahren von Curtius¹⁾ aus Diazoessigester und Anilin bereitet und durch Destillation gereinigt. Siedep. 273° (uncorr.).

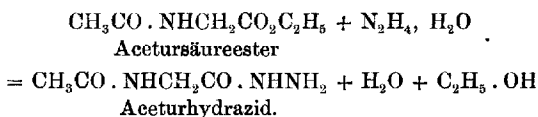
Hydrazinhydrat und substituirte Amidosäureester.

Aceturhydrazid, $CH_3CONHCH_2CO.NHNH_2$.

Wie aus Hippursäureester Hippurhydrazid²⁾,



entsteht aus Acetursäureester und Hydrazinhydrat Aceturhydrazid:



Aceturhydrazid, $CH_3CO.NHCH_2CONHNH_2$, verhält sich ganz wie Hippurhydrazid. Es zeigt die bekannten Eigenschaften eines primären Säurehydrazids. Es verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt. Es geht unter Umständen in das symmetrische, secundäre Aceturylhydrazin, $CH_3CONHCH_2CONH.NHCOCH_2NHCOCH_3$ über. Im Uebrigen ist der Körper leichter angreifbar wie Hippurhydrazid, sein Azid erleidet so leicht Zersetzung, dass es bisher nicht isolirt werden konnte.

Zur Darstellung versetzt man reinen Acetursäureester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, wobei unter gelinder Erwärmung Auflösung eintritt. Nach einigem Stehen beginnt die Ausscheidung von kleinen, derben Prismen, die an den Enden abgestumpft sind. Allmählich bildet sich ein fester Krystallkuchen, den man am besten zerdrückt, sofort auf ein Filter bringt und mit Alkohol gut auswäscht, da bei längerem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 436.

²⁾ Das. 52, 243.

Stehen unter Ammoniakentwicklung Gelbfärbung eintritt. Besonders stark tritt der Geruch nach Ammoniak beim Eindampfen der Mutterlaugen auf. Aus der Mutterlauge scheiden sich noch beträchtliche Mengen des Produktes aus. Die Ausbeuten waren nie quantitativ. Es scheint eine Zersetzung vor sich zu gehen unter Abspaltung von Ammoniak und Stickstoff. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann das Produkt nicht vollständig gereinigt werden, wie mehrere Analysen zeigten. Ganz rein wird Aceturhydrazid dadurch erhalten, dass das Rohprodukt mit kaltem Alkohol geschüttelt, und die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt wird. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen.

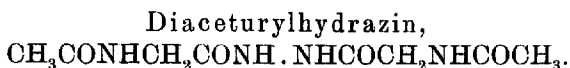
1. 0,1698 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 774 Mm. und 7° 45,8 Ccm. N; entsprechend 0,0565 Grm. N.

0,2257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3021 Grm. CO₂ und 0,1340 Grm. H₂O; entsprechend 0,0824 Grm. C und 0,0150 Grm. H.

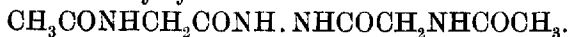
2. 0,1372 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1852 Grm. CO₂ und 0,0875 Grm. H₂O; entsprechend 0,0505 Grm. C und 0,0097 Grm. H.

Berechnet für			Gefunden:	
C ₄ H ₉ N ₃ O ₂ :			1.	2.
C ₄	48	36,64 C	36,95 C	36,80 % C
H ₉	9	6,87 H	6,66 H	7,06 „ H
N ₃	42	32,06 N	32,00 N %	—
O ₂	32	24,43 O	24,39 O „	—
M	131	100,00	100,00 %	— .

Aceturhydrazid ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich. Es krystallisirt sehr schön, wenn man zu seiner alkoholischen Lösung so viel Aether hinzufügt, bis die entstehende Trübung durch Umschütteln gerade noch verschwindet. Lässt man diese Lösung einige Tage stehen, so scheiden sich lange, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 115° aus.



Der Rückstand von der Bereitung des Aceturhydrazids, welcher sich in kaltem Alkohol nicht löst, besteht zum grössten Theil aus Diaceturylhydrazin



Dasselbe (IIIa) bildet ein weisses Krystallpulver, welches in

444 Radenhausen: Ueb. Hydrazide subst. Amidosäuren etc.

Wasser ziemlich leicht löslich ist. In kaltem Alkohol oder Aether ist es fast unlöslich. In heissem Alkohol löst es sich leicht. Schmelzp. 250° unter Zersetzung.

0,1120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 764 Mm. und 5° 21,8 Ccm. N; entsprechend 0,0240 Grm. N.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ :			Gefunden:
N ₄	56	24,30 N	24,00 % N.

Diaceturylhydrazin konnte nicht analog dem Dibenzoylhydrazin¹⁾ durch Erhitzen von Aceturhydrazid gewonnen werden. (XIb.)

Benzalaceturylhydrazin,
CH₃CONHCH₂CONHN:CHC₆H₅.

Man erhält diesen Körper, wenn man 1 Mol. Aceturhydrazid mit 1 Mol. Benzaldehyd in wässriger Lösung schüttelt, als weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er glänzende Blättchen, welche bei 198° schmelzen.

0,1731 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,5 Ccm. N bei 767 Mm. und 9°; entsprechend 0,0338 Grm. N.

0,1523 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3355 Grm. CO₂ und 0,0825 Grm. H₂O; entsprechend 0,0915 Grm. C und 0,0091 Grm. H.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ :			Gefunden:
C ₁₁	132	60,27 C	60,07 % C
H ₁₃	13	5,94 H	6,02 „ H
N ₃	42	19,18 N	19,22 „ N
O ₂	32	14,61 O	14,69 „ O
M	219	100,00	100,00 % .

Acetylglycinylnhydrazin und salpetrige Säure.
(Aceturcarbanil, CH₃CONHCH₂N:CO?). (XXXIc.)²⁾

Löst man 1 Mol. Aceturhydrazid und 1 Mol. Natriumnitrit in wenig Eiswasser und säuert mit Essigsäure an, so scheidet sich unter Gasentwicklung allmählich ein weisser Körper aus, welcher zweifellos zum Theil³⁾ aus Aceturazid, CH₃CONHCH₂CON₃, besteht. Das Produkt spaltet mit Säuren leicht Stickstoffwasserstoff ab. Trocknet man nach dem Auswaschen den Körper im Exsiccator, so zeigt er nicht mehr die Reaction. Er ergab vielmehr jetzt die Zusammensetzung

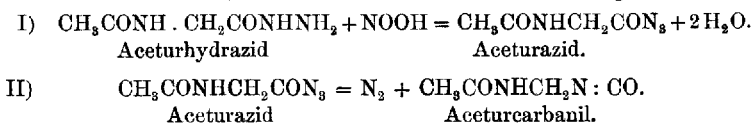
¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 299.

²⁾ Das. 52, 263.

³⁾ Das. S. 221.

$C_4H_6N_2O_2$, welche wahrscheinlich einer dem Carbanil analog constituirten Verbindung $CH_3CO.NH.CH_2N:CO$ entspricht. Solche Carbanile entstehen aus den gewöhnlichen Säureaziden nur durch Einwirkung von Brom, nicht von Wasser, welch' letzteres das zunächst entstehende Carbanil in Carbanilid überführt.¹⁾ Die Carbanile aus den acidylirten Amidosäuren scheinen beständiger zu sein, da auch aus Hippurazid, $C_8H_6CONHCH_2CON_3$, und Wasser ein ganz analoger Körper, $C_8H_6CONHCH_2N:CO$, erhalten werden kann.²⁾ (XXX a.)

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:



0,1218 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1881 Grm. CO_2 und 0,0585 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0512 Grm. C und 0,0065 Grm. H.

0,1660 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 759 Mm. 35,3 Ccm. N; entsprechend 0,0490 Grm. N.

	Berechnet für $C_4H_6N_2O_2$:		Gefunden:
C ₄	48	42,10 C	42,05 % C
H ₆	6	5,26 H	5,33 „ H
N ₂	28	24,56 N	24,34 „ N
O ₂	32	28,08 O	28,28 „ O
M	114	100,00	100,00 % .

Aceturcarbanil unterscheidet sich von dem vorhin beschriebenen Diaceturylhydrazin $CH_3CONHCH_2CONHNH.COCH_2NHCOCH_3$, welches in seiner einfachsten Zusammensetzung nur ein Wasserstoffatom mehr enthält, scharf dadurch, dass es in Wasser schwer löslich ist.

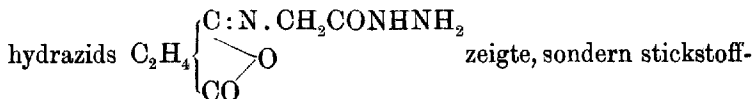
Weitere Versuche sind mit dieser Verbindung noch nicht angestellt worden.

Succinylglycinester und Hydrazinhydrat.

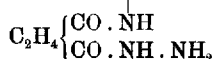
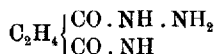
Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinylglycinester entstand aus verschiedenen Darstellungen stets dasselbe farblose, aber nicht einheitliche, krystallinische Produkt, welches nicht die Zusammensetzung des erwarteten Succinylglycin-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 215.

²⁾ Das. S. 263.



reicher war. Der Körper verbindet sich beim Schütteln in wässriger Lösung mit Benzaldehyd, enthält also die Gruppe $(N.NH_2)''$ oder $(NH.NH_2)'$. Der Amidoessigsäurerest ist, wie sich aus der Analyse ergab, durch Hydrazinhydrat abgespalten und durch den Hydrazinrest ersetzt worden, sodass die Zusammensetzung des Körpers vielleicht der Formel



entsprechen könnte.

Er scheidet sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinursäureester in kleinen, derben, farblosen Krystallen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,0990 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1339 Grm. CO_2 und 0,0593 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0365 Grm. C und 0,0065 Grm. H.

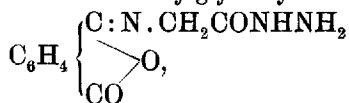
0,1309 Grm gaben, mit CuO verbrannt, bei 12° und 755 Mm. 36,3 Ccm. N; entsprechend 0,0428 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{16}N_6O_4$:				Gefunden:
C_8	96	36,9 C		36,88 % C
H_{16}	16	6,1 H		6,56 „ H
N_6	84	32,3 N		32,69 „ N
O_4	64	24,7 O		23,87 „ O
M	260	100,0		100,00 % .

Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Sie giebt, in wässriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, ein weisses Condensationsprodukt. Mit salpetriger Säure entsteht ein weisses, unlösliches Produkt, welches mit Natronlauge und Schwefelsäure behandelt, Stickstoffwasserstoffsäure abspaltet.

Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat.

Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat bilden ebenfalls nicht das zu erwartende Phtalylglycinhydrazid



sondern im Wesentlichen Phtalhydrazid $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO.NH \\ | \\ CO.NH \end{array} \right.$ ¹⁾ Wie man sieht, ist auch hier der Amidoessigsäurerest durch das Hydrazinhydrat abgespalten worden.

Aequimolekulare Mengen Phtalylglycinester und Hydrazinhydrat wurden in der dreifachen Menge absoluten Alkohols zusammengebracht. Es tritt unter Erwärmung Auflösung ein. Der Reaction wird durch schwaches Digeriren nachgeholfen, wobei Gelbfärbung auftritt. Nach geraumer Zeit lässt man erkalten, wodurch die Ausscheidung, welche schon während des Erhitzens eintritt, sich vervollständigt. Man krystallisirt die weisse, feinkörnige Masse aus sehr viel kochendem Wasser um und erhält so glänzend weisse, feine Nadelchen von Phtalhydrazid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CONH \\ | \\ CONH \end{array} \right.$, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

Die Substanz zeigte alle Eigenschaften dieses Körpers.¹⁾

0,1154 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 761 Mm 17 Cem. N; entsprechend 0,0201 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_8N_2O_2$:		Gefunden:
N ₂	28	17,33 % N.
	17,28 N	

Neben dem schwer löslichen Phtalhydrazid gewinnt man durch Eindampfen seiner alkoholischen Mutterlauge einen weissen, sehr stickstoffreichen Rückstand, aus welchem durch Umkrystallisiren kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte.

Phenylglycinester und Hydrazinhydrat.

Phenylglycinyhydrazid, $C_6H_5NH.CH_2CONH.NH_2$, entsteht ganz in der normalen Weise durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester unter Alkoholabspaltung.

Es entsteht hier nebenbei kein symm. Bisphenylglycinyhydrazin, $C_6H_5NHCH_2CO.NH.NH.COCH_2NHC_6H_5$.

Phenylglycinhydrazid verhält sich in jeder Weise wie ein gewöhnliches primäres Säurehydrazid. Salpetrige Säure bewirkt in Folge dessen auch spontan die Bildung des Azids, indem gleichzeitig aber noch eine Nitrosogruppe an den Stickstoff des Amidoessigrestes tritt. Es entsteht Nitrosophenyl-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 376.

glycinazid $C_6H_5N:(NO)CH_2CO.N_3$, eine schön krystallisirende Substanz, welche sich wie alle Azide verhält. Neben Nitrosophenylglycinazid entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylglycinhydrazid das bekannte Nitrosodiphenylamin, $(C_6H_5)_2:N.NO$.

Phenylglycinhydrazid, $C_6H_5NH.CH_2CONHNH_2$.

Versetzt man 1 Mol. Phenylglycinester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat, so tritt unter Erwärmung Auflösung der Substanz ein. Nach einigem Digeriren auf dem Wasserbade lässt man erkalten und erhält das Produkt in grossen, durchsichtigen Tafeln. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser gewinnt man glänzende Blättchen, die bei $126,5^\circ$ schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft Rosafärbung annehmen.

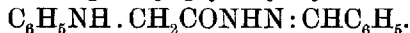
Phenylglycinhydrazid reducirt Fehling's Lösung. In verdünnten Säuren und Alkalien ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen mit diesen Mitteln zerfällt es. In Aether ist es kaum, in Alkohol und Wasser in der Wärme leicht löslich.

0,2734 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5864 Grm. CO_2 und 0,1644 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1590 Grm. C und 0,0182 Grm. H.

0,1751 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei $16,5^\circ$ und 758 Mm. 38,4 Ccm. N; entsprechend 0,0446 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O$:		Gefunden:
C_8	96	58,18 C	58,15 % C
H_{11}	11	6,66 H	6,67 „ H
N_3	42	25,46 N	25,58 „ N
O	16	9,70 O	9,60 „ O
M	165	100,00	100,00 % .

Benzalphenylglycinyldiazin,



Phenylglycinhydrazid giebt, mit 1 Mol. Benzaldehyd in wässriger Lösung geschüttelt, in Wasser unlösliches Benzalphenylglycinyldiazin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadelchen vom Schmelzp. 176° liefert.

0,1221 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3177 Grm. CO_2 und 0,0687 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0867 Grm. C und 0,0076 Grm. H.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_3O$:		Gefunden:
C_{15}	180	71,14 C	70,96 % C
H_{18}	15	5,93 H	6,21 „ H.

Acetonphenylglycinyldiazin,
 $C_6H_5NHCH_2CO.NHN:C(CH_3)_2$.

1 Mol. Aceton und 1 Mol. Phenylglycinhydrazid erstarren nach dem Auflösen und Erhitzen zu einem weissen Brei von Krystallnadelchen, welche bei 183° schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft sich röthlich färben.

Ebenso vereinigt sich Phenylglycinhydrazid mit Acetophenon zu einem krystallinischen Körper.

Nitrosophenylglycinazid, $C_6H_5.N:(NO)CH_2CO.N_3$.

Zu einer ziemlich conc. Lösung von 1 Mol. Phenylglycinhydrazid fügt man etwas mehr als 2 Mol. Natriumnitrit und dann tropfenweise unter Kühlung Essigsäure. Es scheiden sich momentan gelbes Oel und gelbe Krystalle aus.

Nach einigem Stehen, am besten unter Hinzufügen von Eisstückchen, wird auch das Oel krystallinisch. Nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen trocknet man die Substanz und behandelt sie mit Alkohol. Hierbei geht Nitrosophenylglycinazid in Lösung, während Nitrosodiphenylamin zurückbleibt. Das durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Nitrosophenylglycinazid wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man löst zu diesem Zwecke den Körper in einer geringen Menge Alkohol und stellt die Flüssigkeit in eine Kältemischung. Das Auskrystallisiren beginnt sofort, wenn man ein kleines Stück Eis in die Lösung wirft. Es scheiden sich dann feine, gelbe Krystallnadelchen ab, die beim Aufbewahren roth werden.

1. 0,1222 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2105 Grm. CO_2 und 0,0418 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0574 Grm. C und 0,0046 Grm. H.

0,1098 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 29° und 758 Mm. 33 Ccm. N; entsprechend 0,0359 Grm. N.

2. 0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2282 Grm. CO_2 und 0,0446 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0622 Grm. C und 0,0049 Grm. H.

0,1826 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 765 Mm. 54,5 Ccm. N; entsprechend 0,0624 Grm. N.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_8H_7N_6O_2$:		1.	2.
C_8	96 46,82 C	46,97 C	46,68 % C
H_7	7 3,14 H	3,47 H	3,67 „ H
N_6	70 34,14 N	34,45 N	34,20 „ N
O_2	32 15,90 O	15,11 O	15,45 „ O
M	205 100,00	100,00	100,00 %

Nitrosophenylglycinazid ist in Wasser gänzlich unlöslich und lässt sich mit Wasserdämpfen partiell unzersetzt überreiben. In Alkohol, Aether, Benzol und Aceton ist es schon in der Kälte löslich. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt es sich. Durch Einwirkung der letzteren erhält man Stickstoffnatrium.

Nitrosophenylglycinazid schmilzt bei 41° – 42° , bei 70° tritt lebhaft Gasentwicklung auf und das Oel färbt sich allmählich dunkelbraun. Bei 110° ist die Gasentwicklung beendet; bei 150° zeigt sich nochmals Siederscheinung. Betupft man Nitrosophenylglycinazid mit conc. Schwefelsäure, so nimmt es eine braune Farbe an, die schon beim Liegen an der Luft, schneller durch einen Tropfen Wasser in Grün umschlägt. Beim Ausziehen des Nitrosophenylglycinazids mit Alkohol bleibt etwas Nitrosodiphenylamin, $(C_6H_5)_2:N.NO$, zurück. Dasselbe konnte nicht ganz frei von Azid erhalten werden, zeigte aber die Eigenschaften des Körpers. Die Entstehung dieser Nitrosoverbindung neben dem Nitrosoazid lässt sich nicht ungezwungen erklären.

0,0785 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2062 Grm. CO_2 ; entsprechend 0,0562 Grm. C.

0,1201 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0567 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0063 Grm. H.

0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° and 758 Mm. 17 Ccm. N; entsprechend 0,0193 Grm. N.

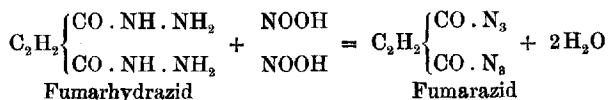
Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O$:			Gefunden:
C_{12}	144	72,7 C	71,6 % C
H_{10}	10	5,0 H	5,2 „ H
N_2	28	14,1 N	14,7 „ N
O	16	8,2 O	8,5 „ O
M	198	100,0	100,0 %

Mit conc. Schwefelsäure färbte es sich prachtvoll carminroth, welche Farbe beim Betupfen mit Wasser in Violett überging.

Fumarsäureester und Hydrazinhydrat.

Aus Fumarsäuredimethylester und Hydrazinhydrat entsteht das normale Fumarhydrazid $C_2H_2 \begin{cases} CO.NH.NH_2 \\ CO.NH.NH_2 \end{cases}$ (L.) Dasselbe wurde durch Condensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen

charakterisirt. Salpetrige Säure und Fumarhydrazid bilden im Sinne der Gleichung:



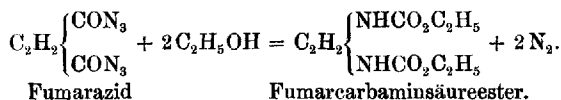
das farblose, krystallirte, äusserst explosive Fumarazid (XIII)

$\text{C}_2\text{H}_2 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{cases}$. Die Zusammensetzung dieses Körpers konnte

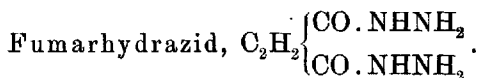
zwar wegen seiner höchst gefährlichen Eigenschaften nicht durch die Analyse festgestellt werden, wohl aber durch die Ueberführung mittelst siedenden Alkohols in Stickstoff, Wasser

und Fumarcarbaminsäureester $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{cases} \text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$.¹⁾

(XXIa.) Dieser Process vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Spaltungsprodukte dieses Esters, welche durch conc. Säuren entstehen, sind noch nicht untersucht worden. (XXXIb.)



Fumarsäuredimethylester wurde auf seine Reinheit geprüft.

0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2434 Grm. CO₂ und 0,0704 Grm. H₂O; entsprechend 0,0663 Grm. C und 0,0078 Grm. H.

Berechnet für C ₆ H ₈ O ₄ :		Gefunden:
C ₆	72	50,00 C
H ₈	8	5,55 H
O ₄	64	44,45 O
M	144	100,00
		100,00 %.

Lässt man 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Fumarsäuredimethylester unmittelbar wirken, so löst sich der Ester unter starker Erwärmung. Das Oel wird weder nach dem Erkalten, noch nach mehrtägigem Stehen unter dem Exsiccator fest. Löst man dasselbe dagegen in wenig heissem Wasser,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 52, 214 u. ff.; 265 u. ff.

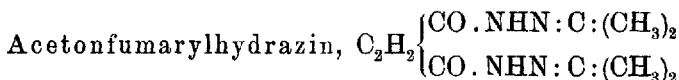
so scheiden sich nach dem Erkalten bald weisse, feine Krystalle aus, deren Analyse die Zusammensetzung des Fumarhydrazids ergab.

Lässt man die Reaction in alkoholischer Lösung vor sich gehen und kocht mehrere Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich, wenn nicht zuviel Alkohol angewendet wurde, wenig Fumarhydrazid als weisses Pulver aus. Durch Eindampfen des Alkohols erhält man eine klare, zähflüssige Masse, aus welcher auf keine Weise weitere Mengen der gesuchten Substanz erhalten werden konnten. Am besten geht die Einwirkung in wässriger Lösung vor sich. Es krystallisirt dann Fumarhydrazid beim Erkalten in grösserer Menge aus. Die Ausbeuten waren nur gering, da sich noch andere Nebenprodukte bilden, welche in der schon erwähnten öligen Masse sich befinden.

0,1215 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1475 Grm. CO₂ und 0,0680 Grm. H₂O; entsprechend 0,0402 Grm. C und 0,0072 Grm. H.

	Berechnet für C ₄ H ₈ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
C ₄	48	33,33 C	33,11 % C
H ₈	8	5,55 H	5,92 „ H.

Fumarhydrazid krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen Blättchen, welche bei 220° unter heftigem Aufschäumen schmelzen. Bei 200° färbt es sich gelb. Fumarhydrazid ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, in Alkohol sehr schwer, in Aether gänzlich unlöslich. Es verhält sich wie ein primäres Acidylhydrazid.



erhält man beim Kochen von Fumarhydrazid mit Aceton. Es scheidet sich beim Erkalten in weissen Krystallen ab, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

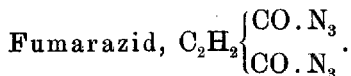
0,1962 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° nud 763 Mm. 48,8 Ccm. N; entsprechend 0,0490 Grm. N.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₂ :		Gefunden:
N ₄	56	25,00 N	24,90 % N.

Beim Behandeln von Acetonfumarylhydrazin mit Benzaldehyd verdrängt letzterer den Acetonrest, so dass man

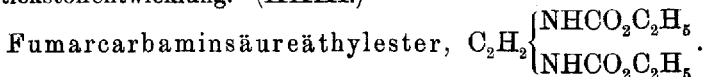
Benzalfumarylhydrazin $C_2H_2 \left\{ \begin{array}{l} CO.NH.N:CHC_6H_5 \\ CO.NH.N:CHC_6H_5 \end{array} \right. ?$ erhält, welches in schönen, weissen Blättchen aus Alkohol krystallisirt, ebenfalls gegen 220° sich zersetzt, aber nicht weiter untersucht wurde.

Diese Condensationsprodukte zerfallen beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Componenten.



Säuert man eine kalte, wässrige Lösung, welche 1 Mol. Fumarhydrazid und 2 Mol. Natriumnitrit enthält, mit Eisessig an, so scheidet sich alsbald farbloses, krystallinisches Fumarazid aus. Dasselbe explodirt schon in feuchtem Zustande erhitzt äusserst heftig. Trocken kann man es durch Berühren oder leises Reiben zur Explosion bringen. Schon in ziemlich weiter Entfernung von einer Flamme tritt Explosion unter prachtvoll blauer Lichterscheinung ein.

Fumarazid zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung. (XXXI.)



Kocht man Fumarazid am Rückflusskühler mit viel absolutem Alkohol, so tritt Stickstoffentwicklung ein; daneben bilden sich nur geringe Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure. Man dampft die Lösung ein und krystallisirt den schwach gelben Rückstand aus heissem Alkohol um.

0,1842 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3190 Grm. CO_2 und 0,1167 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0870 Grm. C und 0,0130 Grm. H.

0,1610 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 7° und 751 Mm. 19,2 Ccm. N; entsprechend 0,0220 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{14}N_2O_4$:		Gefunden:
C_9	96	47,52 C
H_{14}	14	6,98 H
N_2	28	13,86 N
O_4	64	31,69 O
M	202	100,00
		100,00 %.

Fumaräthylurethan bildet kleine, gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen allmählich braun färben und schliesslich bei

220° unter Zersetzung schmelzen. Es besitzt neutrale Reaction, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien. In conc. Natronlauge oder Mineralsäure löst es sich auf und scheidet sich unverändert wieder aus.

Es ist auffallend, dass Fumarhydrazid, Benzalfumarylhydrazin, Acetonfumarylhydrazin und Fumaräthylurethan sämmtlich gegen 220° unter Zersetzung schmelzen.¹⁾ Es hinterbleibt im Schmelzröhrchen ein Gerüst von Kohle.

Kiel, im Juli 1893.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XI. Abhandlung.

36. Die Hydrazide und Azide der Kohlensäure;

von

Th. Curtius und K. Heidenreich.

Die Darstellung der Hydrazide der Kohlensäure konnte principiell nichts Neues bieten, da die Säurehydrazide sich mit Hydrazinhydrat aus den Amiden, Estern und Chloriden einer Säure ganz allgemein herstellen lassen.²⁾ Als Ausgangsmaterial verwandten wir Harnstoff, Urethan, Kohlensäureester, Chlorkohlensäureester, Phosgen und Schwefelkohlenstoff und untersuchten die Einwirkung dieser Verbindungen auf Hydrazinhydrat.

Das Diamid der Kohlensäure, der Harnstoff, gab mit Hydrazinhydrat behandelt das Carbaminsäurehydrazid,

$$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$
, dessen Phenylderivate bereits von E. Fischer

dargestellt und als Phenylsemicarbazid bezeichnet wurden.³⁾ Deshalb wird im Folgenden das Carbaminsäurehydrazid auch

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 52, 268.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 276 ff.

³⁾ Ann. Chem. 190, 109.