139. Th. Curtius: Hydrolytische Spaltungen in den Azidosäuren, Azidosäure-aziden und Azido-urethanen (Bildung von Azidoalkyl-amin-Basen).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Läßt man hydrolytische Mittel auf organische Azido-Verbindungen einwirken, so wird die Azido-Gruppe entweder als Stickstoffwasserstoff eliminiert, oder sie spaltet ein Molekül Stickstoff ab.

Die zuerst bekannt gewordenen Azido-Körper waren das Diazobenzolimid, $C_6H_5.N_3$, und seine Homologen¹⁾; sie enthalten die einwertige Gruppe (N_3)²⁾ gebunden an den Benzolkern. In einer weiteren Klasse von Azido-Körpern, den Säureaziden, $R.CO.N_3$ ³⁾, steht der Azid-Rest in Verbindung mit einem Säureradikal, d. h. mit einem Kohlenstoffatom, an welchem sich daneben noch ein Sauerstoffatom befindet. In den übrigen Azido-Verbindungen, deren Untersuchung der neueren Zeit angehört, ist das Kohlenstoffatom, das die Azido-Gruppe trägt, entweder primärer oder sekundärer oder tertiärer Natur; als erste Vertreter dieser drei Reihen wurden erhalten: Benzyl-azid, $C_6H_5.CH_2.N_3$ ⁴⁾, Benzhydryl-azid, $(C_6H_5)_2CH.N_3$ ⁴⁾ und Triphenylmethyl-azid, $(C_6H_5)_3C.N_3$ ⁵⁾. Neuestens wurde endlich im Vinyl-azid, $CH_2:CH.N_3$ ⁶⁾, eine Verbindung beschrieben, in der die Azidogruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftet.

Eine Hydrolyse unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff wird naturgemäß am leichtesten bei den Säureaziden eintreten, welche den Säurechloriden entsprechen. Dies ist in der Tat immer der Fall, wenn die Angriffe durch genügend dissoziierte Substanzen erfolgen, also durch verdünnte Säuren, oder Alkalien, oder Diammonium- oder Ammoniumlauge. Bedeutend schwerer verseifbar sind die aromatischen Diazoimide, von denen in ähnlicher Weise wie bei den Halogenbenzolen nur solche mit alkoholischem Kali Stickstoffwasserstoff abspalten, welche die *ortho*- oder *para*-Stellung zur Azido- durch die Nitro-Gruppe substituiert enthalten⁷⁾. Überraschender Weise setzen aber auch Azido-Körper mit ali-

¹⁾ Griess, A. **137**, 65 [1866].

²⁾ Curtius, B. **23**, 3024 [1890]; J. pr. [2] **50**, 285 [1894].

³⁾ Curtius, B. **33**, 2562 [1900]; Wohl und Oesterlin, ebenda 2741.

⁴⁾ Darapsky, J. pr. [2] **67**, 121, 165 [1903].

⁵⁾ Wieland, B. **42**, 3026 [1909].

⁶⁾ Forster und Newman, Soc. **97**, 2570 [1910].

⁷⁾ Nölting, Grandmougin und Michel, B. **24**, 2546 [1891]; B. **25**, 3328 [1892].

phatisch gebundener Azido-Gruppe in ausgesprochenem Gegensatz zu den analogen Halogenverbindungen der normalen Verseifung vielfach sehr energischen Widerstand entgegen. Wohl und Oesterlin¹⁾, sowie Curtius und Darapsky²⁾ haben dies zuerst beim Benzylazid beobachtet. Dasselbe ist beim Kochen mit Alkalien vollkommen beständig und liefert auch bei der Zersetzung mit Säuren nur Spuren von Stickstoffwasserstoff. Die Homologen des Benzylazids, das 4-Methylbenzylazid³⁾ und das 2,4-Dimethylbenzylazid⁴⁾, sind gegen Alkalien gleichfalls völlig beständig, werden aber durch Säuren, mit Zunahme der Methylgruppen in steigendem Maße, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff hydrolysiert. Auch Benzhydrylazid⁵⁾ und Triphenylmethylazid⁶⁾ werden von Alkalien wider Erwarten nicht angegriffen.

Behandelt man Säureazide mit nicht dissoziierten Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkohol, so tritt bekanntlich keine Abspaltung von Stickstoffwasserstoff mehr ein, sondern es entweicht ein Molekül Stickstoff aus der Verbindung. Auch Körper vom Typus des Benzylazids und Benzhydrylazids spalten beim Erwärmen mit Mineralsäuren Stickstoff ab. Wenn ein Säureazid Stickstoff verliert, so erleidet es bekanntlich gleichzeitig Umlagerung in das Isocyanat, welches entweder als solches bestehen bleibt — Kochen in indifferentem Medium — oder das Lösungsmittel wie z. B. Alkohol zu Urethan addiert.

Auch Benzylazid wird, wenn es durch Kochen mit stärkeren Säuren Stickstoff abspaltet, schließlich in ganz analoger Weise vollständig umgelagert. Wie aus Benzazid, $C_6H_5.CO.N_3$, Carbanil (Phenylisocyanat), $C_6H_5.N:CO$, so entsteht aus Benzylazid, $C_6H_5.CH_2.N_3$, Methylen-anilin, $C_6H_5.N:CH_2$ ⁷⁾.

Curtius und Darapsky⁸⁾ haben aber gefunden, daß beim Benzylazid außer der zuletzt genannten Reaktion, welche zur Bildung von Methylen-anilin führt, noch zwei weitere Reaktionen verlaufen können.

¹⁾ B. 33, 2741 [1900].

²⁾ B. 33, 2562 [1900]; J. pr. [2] 63, 428 [1901].

³⁾ Curtius und Darapsky, B. 35, 3229 [1902].

⁴⁾ Curtius, J. pr. [2] 85, 147 [1912].

⁵⁾ Darapsky, J. pr. [2] 67, 121, 165 [1903].

⁶⁾ Wieland, B. 42, 3026 [1909].

⁷⁾ Curtius, »Über die Hydrolyse des Stickstoffdoppelatoms«, Vortrag, gehalten am 19. Mai 1910 in der I. allgemeinen Sitzung der 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München; Z. Ang. 24, 2 [1911].

⁸⁾ J. pr. [2] 63, 428 [1901].

Die eine Reaktion besteht darin, daß in dem unter Austritt von Stickstoff entstandenen Rest ein Wasserstoffatom der Methylengruppe an das gebliebene Stickstoffatom wandert: Es entsteht eine Imino-Verbindung, die spontan hydrolytisch in Aldehyd und Ammoniak zerfällt. So erhält man aus Benzylazid schließlich unter Aufnahme von einem Molekül Wasser Stickstoff, Benzaldehyd und Ammoniak:

Diese Reaktion, bei welcher nur ein Wasserstoffatom wandert, erfolgt durch einen gelinderen Eingriff als die zuerst erwähnte, bei welcher sich die ganze Phenylgruppe vom Kohlenstoff löst und an den Stickstoff begibt.

Die merkwürdigste Reaktion, welche Curtius und Darapsky bei der Einwirkung von Säuren auf Benzyl-azid, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ und Benzhydryl-azid, $\text{R}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_3$, beobachtet haben, ist die Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an den unter Stickstoff-Entwicklung entstandenen Rest des Azids, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} <$ bzw. $\text{R}_2 > \text{CH} \cdot \text{N} <$: Ohne daß Umlagerung eintritt, entstehen primäre Aminbasen, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ bzw. $\text{R}_2 > \text{CH} \cdot \text{NH}_2$. Diese Addition von Wasserstoff erfolgt ohne jedes Reduktionsmittel. Es muß also ein Molekül Wasser die beiden Atome Wasserstoff zur Reduktion liefern. Wo aber bleibt das Sauerstoffatom?

Auch wenn man Stickstoffwasserstoff mit verdünnter Salzsäure kocht, entstehen Stickstoff und Ammoniak¹⁾. Man hätte erwarten sollen, daß hierbei neben Stickstoff Hydroxylamin gebildet wird:

Dies ist nur einmal, aber nicht beim Stickstoffwasserstoff, sondern bei dessen Phenylester, dem Diazobenzolimid, beobachtet worden. Und zwar ist dies die älteste Beobachtung über die Hydrolyse der Azido-Gruppe, welche Griess²⁾ schon 1886 gemacht hat, daß nämlich Diazobenzolimid beim Kochen mit Säuren unter Wasseraufnahme in *p*-Amino-phenol und Stickstoff zerfällt. Wie Friedländer³⁾ zuerst gezeigt hat, geht der Bildung des *p*-Amino-phenols die des β -Phenylhydroxylamins vorher, so daß Diazobenzolimid in der Tat zunächst zerfällt nach der Gleichung:

¹⁾ Curtius und Rissom, J. pr. [2] 58, 264 [1898].

²⁾ B. 19, 314 [1886].

³⁾ B. 26, 179 [1893]; 27, 192 [1894].

Curtius und Darapsky¹⁾ haben anfangs vermutet, daß, wenn z. B. Benzylamin aus Benzylazid sich bildet, das frei werdende Sauerstoffatom mit dem Stickstoffmolekül zu Stickoxydul sich vereinige. Das entweichende Gas enthält aber, wie in einer Reihe von Versuchen, welche von Aziden zu primären Aminen führten, durch genaue Untersuchung auch neuerdings wieder festgestellt wurde, keine nachweisbaren Spuren von Stickoxydul, auch keinen Sauerstoff²⁾, so daß das frei werdende Sauerstoffatom zweifellos zu einer sekundären Oxydations-Reaktion benutzt wird. Bei den beschriebenen Reaktionen des Benzylazids, welche gleichzeitig nebeneinander her verlaufen, wenn man den Körper mit Mineralsäuren behandelt, könnte z. B. der entstandene Sauerstoff dadurch verschwinden, daß der gebildete Benzaldehyd teilweise zu Benzoesäure oder daß der aus dem Methylen-anilin, $C_6H_5.N:CH_2$, durch Hydrolyse hervorgehende Formaldehyd zum Teil zu Ameisensäure oxydiert wird³⁾.

Letzteres ist in der Tat der Fall, indem es neuestens bei der Zersetzung des Benzylazids gelang, die Bildung von Ameisensäure nachzuweisen⁴⁾. Auch wurden bereits früher in dem bei der Hydrolyse der Benzylazide durch Säuren erhaltenen Stickstoff, in welchem

¹⁾ J. pr. [2] **63**, 430 [1901]; B. **35**, 3230 [1902].

²⁾ Curtius, J. pr. [2] **85**, 42, 148 [1912].

³⁾ Vgl. dazu in der Reihe der aromatischen Diazoimide die analogen Umwandlungen von *o*-Azido-benzaldehyd in *o*-Amino-benzoesäure (Anthranilsäure), sowie von *o*-Azido-benzoesäure in *o*-Amino- und Azoxy-benzoesäure; Bamberger und Demuth, B. **34**, 3874 [1901]; **36**, 374 [1903].

⁴⁾ 6.65 g Benzylazid wurden in einem Schliffkolben am Rückflußkühler mit 67 ccm einer Mischung gleicher Volumteile konzentrierter Schwefelsäure und Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom wurde die braunrote Lösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und — wiederum unter Durchleiten von Kohlensäure, um die Oxydation des gebildeten Benzaldehyds an der Luft nach Möglichkeit zu vermeiden — mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde zur Entfernung des Benzaldehyds und eventuell vorhandener Benzoesäure mehrmals mit Äther ausgezogen.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit stark eingeeengt: auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel etwas Benzoesäure aus, aber in so geringer Menge, daß dieselbe wohl nachträglich aus Benzaldehyd durch Oxydation der ätherischen Lösung an der Luft entstanden sein dürfte.

Das wäßrige Destillat wurde zur Austreibung der darin gelösten Kohlensäure am Rückflußkühler kurz aufgeköcht, mit verdünnter Natronlauge neu-

geführt. Die Gesamtreaktion bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf β -Azidoäthylamin verläuft also nach der Gleichung:

Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß auch die dritte Reaktion noch eintreten könnte, bei welcher, wie wir beim Benzylazid gesehen haben, die Methylenaminbase entsteht. In dem Fall der Zersetzung des β -Azidoäthylamins entspräche dem aus Benzylazid erhaltenen Methylen-anilin, $\text{CH}_2\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ein Methylen-diaminomethan, $\text{CH}_2\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, das aber hier sofort hydrolytisch in 2 Moleküle Ammoniak und 2 Moleküle Formaldehyd zerfallen würde:

Der so entstehende Formaldehyd kann also bequem wieder Sauerstoff unter Bildung von Ameisensäure aufnehmen, so daß man in dem bei der Gesamtreaktion enthaltenen Gasmisch auch etwas Kohlenoxyd, das tatsächlich darin ist, zu erwarten hat.

Hydrolytische Veränderung der Azido-Gruppe in den Azidosäuren.

Über die Veränderung der Azido-Gruppe in den Azido-Fettsäuren, deren Hydrazide und Azide nebst den aus letzteren mit Alkohol entstehenden Urethanen in den vorhergehenden Abhandlungen beschrieben worden sind: der Azidoessigsäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, der α - und β -Azidopropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, der γ -Azidobuttersäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und der Azidobernsteinsäure,

$\text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liegen schon einige Beobachtungen vor,

namentlich über die beiden Azidopropionsäuren, welche Forster und Fierz¹⁾ schon früher dargestellt und untersucht haben.

Was die Abspaltung der Azido-Gruppe in diesen Säuren als Stickstoffwasserstoff unter dem Einfluß von Alkalien anbelangt, so haben bereits Curtius, Darapsky und Bockmühl²⁾ gezeigt, daß Azido-essigsäure mit der Gruppe $(\text{CH}_2 \cdot \text{N}_3)$, gegen verdünnte Alkalilaugen beständig ist, auch mit konzentrierten Alkalien keinen Stickstoffwasserstoff liefert, sondern schließlich Stickstoff und Ammo-

¹⁾ Soc. 93, 669 [1908].

²⁾ B. 41, 349 [1908].

niak entwickelt, indem Glyoxylsäure (bezw. statt deren unter dem Einflusse des Alkalis Oxalsäure und Glykolsäure) entsteht:

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Azidoessigsäure bleibt die Azido-Gruppe intakt, bis die Konzentration der Säure etwa 20-proz. geworden ist; dann wird aber kein Stickstoffwasserstoff abgespalten, sondern ebenfalls Stickstoff und schwefel-saures Ammoniak gebildet.

α -Azido-propionsäure sollte sich hydrolytisch nach Analogie des Benzhydryl-azids, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{N}_3$, zersetzen können, da sie wie jenes die Gruppe $(\text{CH} \cdot \text{N}_3)''$ enthält.

Nach den Untersuchungen von Darapsky¹⁾ liefert Benzhydryl-azid bei der Einwirkung von verdünnten Säuren unter einfacher Hydrolyse sehr viel Stickstoffwasserstoff. Analog der Zersetzung des Benzylazids waren hier ferner drei Reaktionen zu erwarten im Sinne der Schemata:

Aus α -Azido-propionsäure konnte dementsprechend zunächst unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff α -Milchsäure entstehen nach der Gleichung:

Es zeigte sich aber, daß α -Azidopropionsäure beim Digerieren mit Alkali so gut wie gar kein Stickstoffalkali liefert; auch verdünnte Säuren spalten keinen Stickstoffwasserstoff ab. Bei der energischen Einwirkung von Säuren dagegen, bei der sich Stickstoff entwickelt,

¹⁾ J. pr. [2] 67, 121, 165 [1903].

durfte man im Sinne der Reaktionen I und II einerseits die Bildung von Brenztraubensäure, andererseits die von α -Alanin erwarten:

Es hat sich ergeben, daß bei der Zersetzung der α -Azidopropionsäure mit Salzsäure die Reaktion hauptsächlich im Sinne der Reaktion I unter Bildung von Brenztraubensäure verläuft. Forster und Müller¹⁾ haben übrigens eine ganz analoge Erscheinung beobachtet, indem sie bei der Behandlung von Phenyl-azidoessigsäure mit Alkali Benzoyl-ameisensäure erhielten:

Indessen lassen sich beim Einkochen der α -Azidopropionsäure mit Salzsäure im Rückstand nach der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure im Sinne von Reaktion II auch kleine Mengen einer α -Aminosäure durch die nie versagende Diazo-Dijodester-Reaktion²⁾ nachweisen.

Forster und Fierz³⁾ haben bei der Einwirkung von Alkalien auf α -Azidopropionsäure neben Stickstoff und Ammoniak einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ erhalten, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte.

β -Azido-propionsäureester, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, verhält sich insofern ganz anders als der α -Ester, als die Verbindung bei der Einwirkung von Alkalien verhältnismäßig sehr leicht Stickstoffwasserstoff abspaltet. Forster und Fierz⁴⁾ haben dies bereits festgestellt und bei der Einwirkung von alkoholischem Kali im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Soc. **97**, 139 [1910].

²⁾ Curtius, B. **17**, 959 [1884]; J. pr. [2] **38**, 396 [1888].

³⁾ Soc. **93**, 672 [1908].

⁴⁾ Soc. **93**, 669, 674 [1908].

einen vollständigen Zerfall der β -Azidopropionsäure in Stickstoffnatrium und acrylsaures Natrium angenommen. Ich habe gefunden, daß bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali die Reaktion nicht so vollständig ist, sondern die Azido-Gruppe sich stets auch zum Teil unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Man kann also β -Azidopropionsäure aus dem Ester mit Alkalien nicht gewinnen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann dagegen der Ester verseift werden, ohne daß irgendwie Stickstoffwasserstoff abgespalten wird, und ohne daß wesentliche Stickstoffentwicklung eintritt. Letztere beginnt aber sofort, wenn die Konzentration der Mineralsäure steigt. Noch glatter verläuft die Hydrolyse des β -Azidopropionsäure-hydrazids bzw. von dessen Aceton-Verbindung, aus der durch kurzes Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Aceton und Hydrazinsulfat die seither noch nicht beschriebene, freie β -Azido-propionsäure sich leicht gewinnen läßt.

Nach Analogie mit der Zersetzung des Benzylazids, das ja auch die Gruppe $(\text{CH}_2.\text{N}_3)'$ enthält, hat man bei energischer Einwirkung von Säuren auf β -Azido-propionsäure folgende drei Reaktionen zu erwarten:

Es konnten also in der sauren Lösung von festen Körpern vorhanden sein Ammoniumsalz, β -Alanin und Glykokoll und außerdem entstehen Stickstoff, Kohlensäure, Acetaldehyd und Formaldehyd; die beiden letzteren konnten endlich durch den nach Reaktion II freiwerdenden Sauerstoff mehr oder weniger in Essigsäure bzw. Ameisensäure übergeführt werden.

In der Tat scheint hier wieder die Reaktion I wie bei der α -Säure mit Vorliebe einzutreten, was man namentlich an dem Auftreten von Kohlensäure und Acetaldehyd leicht feststellen kann. β -Alanin läßt sich nach der Diazo-Dijodester-Reaktion bekanntlich nicht nachweisen ¹⁾, wohl aber zeigte das in geringer Menge vorhandene Glyko-

¹⁾ Curtius und Müller, B. 37, 1263 [1904].

koll diese Reaktion durch den überaus charakteristischen Geruch nach Diazoessigester.

Aus γ -Azido-buttersäure¹⁾ spalten verdünnte Alkalien beim Kochen, wie bei α -Azidopropionsäure und Azidoessigsäure, so gut wie keinen Stickstoffwasserstoff ab; bei größerer Konzentration tritt auch hier Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein.

Ebenso wird bei der Einwirkung stärkerer Mineralsäuren auf γ -Azidobuttersäure sehr leicht Stickstoff entwickelt. Man durfte hier folgende drei Reaktionen im Sinne der Zersetzung des Benzylazids erwarten:

Wieder ist es die Reaktion I, welche bevorzugt wird. Der so in reichlicher Menge entstehende Halbaldehyd der Bernsteinsäure, der auf anderem Wege zuerst von Perkin jun. und Sprankling²⁾ erhalten wurde, ließ sich leicht in Bernsteinsäure bzw. Bernsteinsäureester überführen. Diese Reaktion bildet einen interessanten Übergang von Buttersäure in Bernsteinsäure, der in seinem letzten Ende in der Umwandlung einer Methyl- in eine Carboxylgruppe besteht. Auch γ -Aminobuttersäure und β -Alanin scheinen nach den Reaktionen II und III in nicht unbeträchtlichen Mengen zu entstehen, sind aber noch nicht isoliert worden. Die Diazo-Dijodester-Reaktion wird entsprechend der β - und γ -Amino-Natur dieser Körper nicht erhalten.

Azido-bernsteinsäureester³⁾ ist gegen Alkalien, auch gegen Ammoniak, außerordentlich empfindlich, noch empfindlicher als β -Azidopropionsäureester, indem in allen Fällen Stickstoffwasserstoff

¹⁾ Vergl. die auf S. 1045 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Giuliani. ²⁾ Soc. 75, 11 [1899].

³⁾ Vergl. die auf S. 1050 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

abgespalten wird und, wie dort Derivate der ungesättigten Acrylsäure, hier der Fumarsäure, entstehen.

Besonders charakteristisch verläuft, wie Hr. Hartmann im hiesigen Institut gefunden hat, die Einwirkung von starkem wäbrigem Ammoniak auf Azidobernsteinsäureester. In der Kälte bildet sich ohne Stickstoffentwicklung neben Fumaramid ein in Wasser leicht löslicher, schön krystallisierender Körper von der Zusammensetzung eines Imino-succinaminsäure-esters oder Amino-fumaraminsäure-esters:

Wahrscheinlich kommt der Verbindung erstere Konstitution zu, da dieselbe beim Erwärmen mit Säuren, Ammoniumsalz und Oxalessigsäure bzw. deren Spaltungsprodukte, Kohlensäure und Brenztraubensäure, liefert. In der ammoniakalischen Mutterlauge vom Fumaramid und Imino-succinaminsäure-ester findet sich das gebildete Stickstoffammonium.

Verdünnte Mineralsäuren spalten dagegen aus Azidobernsteinsäureester so gut wie gar keinen Stickstoffwasserstoff ab. Stärkere Mineralsäuren wirken auch hier, wie in allen Fällen, unter Stickstoffentwicklung ein.

Von den Reaktionen, welche hierbei nach Analogie der Zersetzung der vorher besprochenen Azidosäuren verlaufen können, soll nur die erste erwähnt werden, welche auch hier, wie in den anderen Fällen, die Hauptreaktion zu sein scheint:

Man erhält Oxalessigester, welcher bei der Einwirkung der starken Säure in Alkohol, Kohlensäure und Brenztraubensäure zerfällt. Auf die nach der zweiten Reaktion möglicherweise entstehende Asparaginsäure ist bis jetzt noch nicht geprüft worden.

Hydrolyse der Urethane aus den Azidosäure-aziden.
(Bildung von Azidoalkyl-amin-Basen.)

Azidomethyl-urethan, $\text{N}_3.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, spaltet nach Versuchen von Hrn. Bockmühl im hiesigen Institut schon beim Kochen mit reinem Wasser die Azidogruppe vollständig ab; man

erhält neben Stickstoffwasserstoff das krystallinische Oxymethyl-urethan, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Formaldehyd, Ammoniak, Kohlendioxyd und Alkohol zerfällt:

Es gelingt also, wie zu erwarten, nicht, Azidomethyl-amin, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, darzustellen.

α -Azidoäthyl-urethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erleidet beim Aufbewahren, zweifellos unter der Einwirkung von etwas Feuchtigkeit, allmählich eine Spaltung, bei welcher sich unter Austritt von Stickstoffwasserstoff und Acetaldehyd das prächtig krystallisierende

Äthyliden-diurethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, bildet:

Kocht man das frisch bereitete Urethan mit Wasser, so wird allmählich aller Stickstoffwasserstoff abgespalten, ohne daß gleichzeitig Ammoniak oder Kohlensäure entstehen. Es bildet sich also auch wohl hier zunächst analog wie bei Azidomethyl-urethan das Oxymethyl-urethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, das aber nicht isoliert werden konnte. Verdünnte Mineralsäuren spalten die Azido-Gruppe entsprechend leichter als Wasser ab, und man erhält unter völliger Hydrolyse Acetaldehyd, Ammoniak, Kohlensäure und Alkohol. Auch bei der Einwirkung von Alkalien, beim Kochen mit Barytwasser, tritt dieser Zerfall vollständig ein. Die Azidoamin-Base, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH}_2$, das α -Azidoäthyl-amin, läßt sich somit ebenso wenig wie Azidomethyl-amin darstellen.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem β -Azidoäthyl-urethan aus β -Azidopropionsäure-azid und dem γ -Azidopropyl-urethan aus γ -Azidobuttersäure-azid. Bei beiden wird weder durch die Einwirkung von Wasser, noch von Alkalien, namentlich auch nicht von Barythdrat, die Azido-Gruppe als Stickstoffwasserstoff abgespalten. Man erhält vielmehr beim Kochen der beiden Urethane mit Barytwasser unter Abscheidung von Bariumcarbonat die mit Wasserdampf unzer-

setzt flüchtigen Azidoalkylamin-Basen: das β -Azidoäthyl-amin, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ¹⁾, und das γ -Azidopropyl-amin, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, z. B.:

Diese glatte Bildung der Azido-alkylamine bei Gegenwart starker Alkalien ist im Vergleich mit der ungemeinen Unbeständigkeit der entsprechenden freien Halogen-alkylamine, deren Untersuchung wir den bekannten, schönen Arbeiten von Gabriel verdanken, aufs erste recht überraschend, entspricht aber andererseits ganz der bereits zu Anfang erwähnten merkwürdigen Festigkeit der aliphatisch gebundenen Azido-Gruppe überhaupt.

Die Azido-alkylamine, von denen Forster und Newman²⁾ das β -Azidoäthyl-amin durch Umsetzung von bromwasserstoffsauerm β -Bromäthyl-amin mit Natriumazid inzwischen ebenfalls dargestellt haben, sind flüssige, im Vakuum unzersetzt siedende Basen, welche Kohlensäure aus der Luft anziehen, sehr hygroskopische, krystallinische Chlorhydrate und ausgezeichnet krystallisierende Pikrate bilden. Dieselben Azidoalkylamin-Basen entstehen zweifellos auch zunächst bei der Einwirkung von Säuren auf Azidourethane, aber stärkere Mineralsäuren — dasselbe bewirken übrigens auch konzentrierte Alkalien — zersetzen die Azidogruppe der zunächst entstehenden Azidoamine in ganz analoger Weise, wie ich das bei den Azidosäuren gezeigt habe.

Auf S. 1061 habe ich ausführlich auseinandergesetzt, wie die Reaktionen bei der Abspaltung von Stickstoff aus dem β -Azidoäthyl-urethan bzw. aus der Azidogruppe des zunächst entstehenden β -Azidoäthyl-amins verlaufen können, daß als Hauptreaktion hier die Bildung von Äthylendiamin stattfindet.

Ganz analog verläuft, wie Hr. Giuliani im hiesigen Institut gefunden hat, die Einwirkung von starken Mineralsäuren auf γ -Azidopropyl-urethan bzw. auf das zunächst gebildete γ -Azidopropyl-amin. Es entsteht in der Hauptsache Trimethylendiamin mit

¹⁾ Curtius, Vortrag in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg am 18. November 1910; vergl. Z. Ang. **23**, 2320 [1910], Ch. Z. **34**, 1281 [1910].

²⁾ Soc. **99**, 1277 [1911].

allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Außerdem könnten nach Analogie der bekannten Reaktionen auch β -Alaninaldehyd bzw. β -Alanin neben Ammoniak, und Äthylendiamin neben Formaldehyd entstehen:

Das aus Azidoberusteinsäureazid entstehende Azidoäthylendiurethan, $\text{N}_3\text{.CH.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, zeigt, wie Hr. Hartmann im hiesigen Institut fand, in seinem Verhalten unverkennbare Ähnlichkeit mit dem α -Azidoäthylurethan aus α -Azidopropionsäureazid. Wie dieses, erleidet das dunkelgelbe Öl beim Aufbewahren eine Zersetzung unter Abscheidung einer schön krystallisierenden Substanz; es entweicht auch hier Stickstoffwasserstoff. Diese Verbindung, welche vielleicht als ein unsymmetrisches Äthan-triurethan nach Analogie des aus α -Azidoäthylurethan erhaltenen Äthyliden-diurethans,

zu betrachten ist, ist noch nicht näher untersucht worden. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien spaltet Azidoäthylendiurethan sehr leicht Stickstoffwasserstoff ab.

Die Einwirkung von Barythydrat wurde, wie bei den vorher beschriebenen Urethanen, durchgeführt. Natürlich tritt hier, wie beim α -Azidoäthylurethan, Zersetzung ein, ohne daß man eine Azidoamin-Base isolieren kann.

Konzentrierte Mineralsäuren entwickeln auch aus diesem Urethan Stickstoff; dabei können nach Analogie der bekannten Umwandlungen der Gruppe $(\text{CH.N}_3)''$ folgende zwei Reaktionen neben einander her verlaufen:

Der Glykokoll-aldehyd wird durch das bei der Reaktion II frei werdende Sauerstoffatom wieder Glykokoll liefern. Man findet den Aldehyd in der Tat nicht mehr mittels der Phenylhydrazin-Reaktion. Nach dem Behandeln mit alkoholischer Salzsäure mit Nitrit läßt sich Diazo-essigester durch die Jod-Reaktion nachweisen.

Experimentelles.

Die Hydrolyse der Azido-essigsäure, $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, durch starke Säuren und Alkalien haben bereits Curtius, Darapsky und Bockmühl¹⁾ beschrieben.

Hydrolyse der α -Azido-propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

α -Azidopropionsäure wurde von Forster und Fierz²⁾ durch Verseifung des Äthylesters mit der berechneten Menge Kalilauge erhalten. Dieselbe kann ferner leicht aus der Aceton-Verbindung des Hydrazids³⁾ durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure folgendermaßen gewonnen werden:

9 g Aceton- α -azidopropionsäure-hydrazid wurden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte Säure auf 4 Vol. Wasser) eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei trat keine Stickstoffentwicklung ein. Aus der Lösung schied sich allmählich Hydrazinsulfat aus. Die Flüssigkeit wurde noch 5 Minuten über freier Flamme zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten vom Hydrazinsulfat abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb α -Azidopropionsäure als gelbes Öl zurück. Ausbeute 5,6 g, ber. 6,1 g.

¹⁾ B. 41, 355 [1908].

²⁾ Soc. 93, 671 [1908].

³⁾ Siehe die auf S. 1037 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

Der bereits von Forster und Fierz gegebenen Beschreibung der Säure wäre noch hinzuzufügen, daß dieselbe im Vakuum unzer setzt destilliert. Die Säure ging so unter 20 mm Druck bei 121.5° als völlig farbloses Öl über.

Spaltung durch starke Säuren.

(Bildung von Brenztraubensäure und α -Alanin.)

I. 1.5 g α -Azidopropionsäure wurden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) versetzt. Die zunächst als Öl auf der Flüssigkeit schwimmende Säure ging beim Erwärmen in Lösung. Es wurde darauf 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei keine Gasentwicklung eintrat. Dann wurde am absteigenden Kühler abdestilliert. Erst nachdem die Lösung zur Hälfte eingeeengt war, begann sich Stickstoff zu entwickeln. Die Entwicklung verlief alsdann immer lebhafter. Das stark sauer reagierende Destillat enthielt keine Spur Stickstoffwasserstoff, zeigte aber Geruch nach Brenztraubensäure.

Die schwefelsaure Lösung, aus der sich beim Abkühlen noch unverändertes Öl ausschied, wurde nach dem Verdünnen mit 6 ccm Wasser von neuem auf ca. 2.5 ccm abdestilliert, wobei abermals starke Stickstoffentwicklung eintrat. Der Rückstand wurde ein drittes Mal nach dem Verdünnen mit Wasser stark eingeeengt. Jetzt traten nur noch Spuren von Stickstoff auf.

Die sauren Destillate wurden mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Dabei schied sich eine reichliche Menge Brenztraubensäure-phenylhydrazon¹⁾ vom Schmp. 183° aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, lange Nadeln vom Schmp. 192° bildete und bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

0.0810 g Sbst.: 11.4 cm N (20°, 749 mm).

$C_9H_{10}O_2N_2$ (178). Ber. N 15.73. Gef. N 15.79.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Kalilauge übersättigt und das gebildete Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das salzsaure Destillat lieferte beim Eindampfen 0.4 g Salmiak (ber. 0.7 g), der noch geringe Mengen einer polarisierenden Substanz enthielt.

II. An Stelle der freien Säuren wurden zu diesem Versuch 5 g α -Azidopropionsäureester mit 20 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Erst nach mehrstündigem Erhitzen löste sich der Ester in der Säure auf. An Stickstoff wurden erhalten 900 ccm (ber. für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff 880 ccm).

¹⁾ E. Fischer, B. 17, 578 [1884]

Die bräunlich gefärbte, klare, salzsaure Lösung wurde destilliert. Dabei ging zunächst bis 115° eine schwachgelbe Fraktion über, welche starken Geruch nach Brenztraubensäure zeigte. Die zweite Fraktion (ca. 1 ccm) war bräunlich gefärbt, die dritte endlich, die nur aus wenigen Tropfen bestand, war tief braun. Die beiden ersten Fraktionen gaben mit salzsaurem Phenylhydrazin 0.6 g Brenztraubensäure-phenylhydrazon vom Schmp. 183° .

Der dunkel gefärbte Destillationsrückstand wurde mit viel Wasser verdünnt und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieben 1.7 g Salmiak (ber. 1.9 g), der noch mit etwas Öl durchsetzt war. Zur Prüfung auf beigemengtes α -Alanin-chlorhydrat wurde die gesamte Masse mit absolutem Alkohol übergossen und mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt. Nach halbstündigem Kochen am Rückflußkühler wurde vom Salmiak abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand abermals in gleicher Weise mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Nach längerem Aufbewahren im Vakuum über Kali zur völligen Entfernung der anhaltenden Salzsäure wurde das Produkt mit wenig Wasser aufgenommen, mit Äther überschichtet und vorsichtig Natriumnitrit-Lösung zugegeben. Der Äther färbte sich erst auf Zusatz einer Spur verdünnter Schwefelsäure gelb. Die ätherische Lösung wurde sodann mit einem Körnchen Chlorcalcium getrocknet, stark eingedunstet und mit einem Stückchen Jod versetzt. Dabei war deutlich Gas-Entwicklung zu bemerken — Zerfall des α -Diazopropionsäureesters; es waren also in der Tat kleine Mengen α -Alanin entstanden.

Spaltung durch starke Kalilauge.

Forster und Fierz¹⁾ haben bereits gezeigt, daß α -Azidopropionsäure beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak zersetzt wird, und dabei außerdem eine nicht näher untersuchte Verbindung $C_{10}H_{11}O_6N$ vom Schmp. 153° erhalten.

2 g α -Azidopropionsäure wurden mit 20 ccm reiner Kalilauge (1:10) am absteigenden Kühler vorsichtig destilliert, das übergehende Ammoniak in verdünnter Salzsäure und der gleichzeitig entweichende Stickstoff in einem Eudiometer aufgefangen. Anfangs entwickelte sich nur wenig Stickstoff und Ammoniak. Lebhaftere Zersetzung begann erst, als die Flüssigkeit stark konzentriert war, und hielt an, bis dieselbe fast völlig eingetrocknet war. Erhalten wurden ungefähr 1.8 g Chlorammonium und 430 ccm Stickstoff.

¹⁾ Soc. 93, 672 [1908].

Der Destillations-Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure angesäuert. Beim Destillieren der sauren Lösung gingen ganz geringe Spuren Stickstoffwasserstoff über, der als Silberazid identifiziert werden konnte.

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten fiel ein gelber Körper aus (0.2 g), der bei 95° schmolz. Die Substanz war in Kalilauge mit tiefgelber Farbe löslich und wurde aus dieser Lösung durch Essigsäure in gelben Flocken wieder gefällt. Dieselbe wurde noch nicht näher untersucht.

Hydrolyse der β -Azido-propionsäure, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Bei dem Versuche, β -Azidopropionsäure analog der α -Säure durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali darzustellen, erhielten Forster und Fierz¹⁾ unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff Acrylsäure.

Die seither noch nicht beschriebene β -Azidopropionsäure kann indessen aus der Acetonverbindung ihres Hydrazids²⁾ durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure nach dem oben für die α -Säure angegebenen Verfahren unschwer gewonnen werden. β -Azidopropionsäure bildet ein stark saures, gelbliches Öl von ranzigem Geruch.

Spaltung durch starke Säuren.

I. Eine Probe β -Azidopropionsäure wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Stickstoffentwicklung war hierbei nicht zu beobachten; dieselbe trat erst ein, als die saure Lösung am absteigendem Kühler auf ungefähr 2 ccm eingeengt war. Das Destillat gab mit Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag von Stickstoffsilber und nach dem Übersättigen mit Ammoniak und Erwärmen keine Reduktion. Die schwefelsaure Lösung entwickelte beim Übersättigen mit Kalilauge Ammoniak.

II. 5 g β -Azidopropionsäureester wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Ester ging dabei allmählich unter Stickstoffentwicklung mit citronengelber Farbe in Lösung. Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und destilliert. Die beiden ersten Fraktionen von 100—103° gaben mit essigsaurem Phenylhydrazin beträchtliche Mengen eines gelbbraunen Produkts; dieses schmolz nach vorherigem Sintern von 65° an sehr unscharf gegen 100°, war in Alkohol, Äther und Aceton

¹⁾ Soc. 93, 674 [1908].

²⁾ Siehe die auf S. 1037 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

leicht, in Wasser schwer löslich. Beim Erwärmen mit Wasser trat Verschmierung ein. Die Natur dieser Substanz konnte nicht ermittelt werden. Die höher siedenden Fraktionen von 103—112° reagierten mit Phenylhydrazin kaum.

Die rückständige salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt und im Exsiccator über Kali völlig eingedunstet. Der trockne Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure aufgeköcht, vom Salmiak abfiltriert und das Filtrat von neuem zur Trockne gebracht. Die zurückbleibende, braune Masse wurde in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und Natriumnitrit-Lösung hinzugefügt; die ätherische Lösung färbte sich gelb, gab aber mit Jod keine Gasentwicklung (β -Alanin?).

Spaltung durch starke Alkalien.

β -Azidopropionsäure wurde mit überschüssiger, reiner Kalilauge 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann abdestilliert. Nach und nach trat Stickstoffentwicklung ein. Das übergehende Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen; die salzsaure Lösung hinterließ beim Eindunsten reinen Salmiak. Die rückständige alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert. Dabei gingen reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff über, der im Destillat als explosives Stickstoffsilber nachgewiesen wurde.

Hydrolyse der γ -Azido-buttersäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Spaltung durch konzentrierte Salzsäure. (Bildung von Bernsteinsäure-halbaldehyd.)

I. Je 10 g γ -Azidobuttersäure-äthylester¹⁾ wurden mit 100 g konzentrierter Salzsäure bis zur Beendigung der Gasentwicklung ca. 1.5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. So wurden im ganzen 50 g γ -Azidobuttersäureester verarbeitet. An Stickstoff wurden hierbei erhalten aus je 10 g Ester 2120—2180 ccm (ber. für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff 2800 ccm).

Eine Probe der salzsauren Lösung gab mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat einen gelbbraunen Niederschlag, der beim Erhitzen sich zwischen 80—90° dunkel färbte und bei 95—100° schmolz. Diese Substanz zeigte somit ein ähnliches Verhalten, wie das nach dem vorigen aus β -Azidopropionsäureester nach dem Einkochen mit Salzsäure aus dem Destillat erhaltene Produkt.

Die Hauptmenge der salzsauren Lösung wurde alsdann stark eingedampft und der ausgeschiedene feste, weiße Körper über Glaswolle

¹⁾ Siehe die auf S. 1045 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Giuliani.

abgesaugt. Derselbe erwies sich als Salmiak. Das Filtrat vom Salmiak wurde ganz zur Trockne gebracht, dann mit Wasser aufgenommen und mehrmals mit Tierkohle gekocht. Die anfangs braune Lösung färbte sich dabei hellgelb. Sie wurde alsdann wiederum eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dann wurde von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Salmiak -- im ganzen wurden 11 g erhalten -- abfiltriert, das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt und durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure völlig eingedunstet.

Der dicke Sirup, der immer noch etwas Salmiak enthielt, wurde im Scheidetrichter mit Wasser versetzt, dabei sanken reichliche Mengen eines dunkelgelben Öles zu Boden. Dasselbe wurde durch Ausschütteln mit Äther von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Die ätherischen Extrakte, die sauer reagierten, wurden bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium oberflächlich getrocknet und der Äther im Vakuum bei 30—40° entfernt. Es hinterblieben 5.5 g eines dunkel gefärbten Öles von sehr eigentümlichem, ätherischem, aldehydartigem Geruch. Die alkalische Sodalösung, welche sich mit der Zeit schnell dunkler färbte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dreimal mit Äther extrahiert und die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurden 2.1 g eines dicken, dunklen, stark sauer reagierenden Öles erhalten.

Von diesen beiden Produkten stellt das neutral reagierende, leicht bewegliche Öl den Ester der Aldehydo-propionsäure, $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, und das aus der Sodalösung abgeschiedene Öl die β -Aldehydo-propionsäure selbst dar. Es ist mir nicht gelungen, die Säure im Vakuum unzersetzt zu destillieren, wie dies neuerdings Harries und Alefeld¹⁾ von dem Halbaldehyd der Bernsteinsäure beschreiben. Auch das esterifizierte Öl schäumte beim Erhitzen unter 14 mm Druck stark auf, worauf dann zwischen 105—110° bei 17 mm kleine Mengen eines farblosen Öles übergingen, die sich als Bernsteinsäure-diäthylester erwiesen; dann destillierte bei viel höherer Temperatur ein gelb gefärbtes Öl über von dem intensiven Geruch der Aldehyd-Verbindung. Im übrigen verhielten sich die Substanzen ganz, wie zuerst Perkin jun. und Sprankling²⁾ den Halbaldehyd der Bernsteinsäure beschrieben haben. Namentlich die Säure färbte sich an der Luft schnell dunkler. Beim wiederholten Ein-

¹⁾ B. 42, 163 [1909].

²⁾ Soc. 75, 16 [1899].

dunsten mit mäßig starker Salpetersäure wurde Bernsteinsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Als der Aldehydoester mit stärkerer Salpetersäure digeriert wurde, entstand fast nur Oxalsäure. Beide Aldehydokörper reagierten nach Perkin jun. mit Phenylhydrazin bei 150° unter Wasserabspaltung. Die Produkte gaben, mit Äther behandelt, hellgelbe Niederschläge, welche sich in heißem Eisessig leicht lösten.

Mit alkoholischer Salzsäure eingekochter γ -Azidobuttersäureester, der mehrere Monate im Exsiccator stehen geblieben war, gab beim Lösen in Wasser und Ausäthern durch Fraktionieren der getrockneten ätherischen Auszüge hauptsächlich bei 218° konstant siedenden Bernsteinsäure-diäthylester.

0.1036 g Subst.: 0.2073 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₈H₁₄O₄ (174). Ber. C 55.17, H 8.05.

Gef. » 54.57, » 8.42.

II. 20 g γ -Azidobuttersäure-äthylester wurden nur eine Stunde mit der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure gekocht (erhalten fast 2 l Gas) und die salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte behandelt, etwas Salmiak abfiltriert, wieder im Vakuum nahezu zur Trockne verdampft und dann mit Äther wiederholt durchgeschüttelt. Die ätherischen, über Chlorcalcium getrockneten Auszüge hinterließen im Vakuum eine rotgelbe Flüssigkeit, aus welcher durch mehrmaliges Fraktionieren bei 17 mm Druck wieder reiner Bernsteinsäure-diäthylester erhalten wurde, während ein dunkel gefärbtes Öl von den Eigenschaften des Aldehydo-propionsäureesters zurückblieb. Der Rückstand vom Ätherauszug wurde mit etwas Wasser aufgenommen, in der üblichen Weise mit Natriumnitrit diazotiert und mit Äther ausgezogen. Der stark gelb gefärbte Äther hinterließ ein Öl, das mit Jod so gut wie gar nicht unter Gasentwicklung reagierte (β -Alanin?).

Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.
(Bildung von Brenztraubensäure.)

Azidobernsteinsäureester¹⁾ (2.15 g) wurde mit 27 g Wasser und 3 g Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach 3½ Stdn. war die Gasentwicklung beendet. Das Gas wurde durch Barytwasser geleitet, wobei sich reichlich kohlensaures Barium ausschied, und 205 ccm Stickstoff aufgefangen. Die schwefelsaure Lösung wurde mit viel Natriumacetat versetzt und essigsäures Phenylhydrazin zugegeben; dabei fiel Brenztraubensäure-phenylhydrazon in den bekannten, langen

¹⁾ Siehe die auf S. 1050 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

Nadeln vom Schmp. 192° aus. Im Filtrat befand sich reichlich Ammoniumsalz.

Azido-bernsteinsäureester und Ammoniak.

5.0 g reiner Azido-bernsteinsäureester wurden mit dem dreifachen Volumen konzentrierten, wäßrigen Ammoniaks übergossen. Nach 1—2-tägigem Stehen in der Kälte war der ölige Ester zu einer weißen, kristallinen Masse erstarrt, während die Flüssigkeit eine braunrote Farbe angenommen hatte. Das feste Produkt wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Es zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol die charakteristischen Eigenschaften des Fumaramids. Zersetzungsp. 270°.

0.1487 g Sbst.: 0.2348 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 29.8 ccm N (17.5°, 754 mm).

$C_4H_6O_2N_2$ (114). Ber. C 42.07, H 5.30, N 24.56.

Gef. » 43.07, » 5.18, » 24 96.

Die vom Fumaramid abgesaugte, konzentrierte, ammoniakalische Mutterlauge gab beim Abkühlen in einer guten Kältemischung einen schön krystallinischen Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert und mit ganz wenig Eiswasser gewaschen wurde. Die Substanz wurde aus wenig warmem Ammoniakwasser umkrystallisiert. Der Schmp. 120° änderte sich dabei nicht.

0.1247 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 20.05 ccm N (14°, 742.5 mm).

$C_6H_{10}O_3N_2$ (158). Ber. C 45.54, H 6.37, N 17.72.

Gef. » 45.88, » 6.53, » 18.05.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunkterhöhung in Alkohol bestimmt:

0.2562 g Subst. gaben in 15.0 g absolutem Alkohol 0.120° Erhöhung,

0.4480 » » » » » » » » 0.2220 »

[illegible][illegible]

$C_6H_{10}O_3N_2$. Ber. M 158. Gef. M 166.5, 157.4, 157.7, 142.4.

Diese Verbindung, welcher die Formel eines Imino-succinaminsäureesters, $\text{NH}:\text{C}:\text{CO}:\text{NH}_2$, gegeben wurde, spaltet mit verdünnten Alkalien leicht Alkohol und 2 Moleküle Ammoniak ab.

0.7868 g wurden mit überschüssiger Natronlauge in *n*-Salzsäure überdestilliert und das Destillat mit *n*-Kalilauge zurücktitriert. Verbraucht 9.08 ccm *n*-Salzsäure, entsprechend 0.1547 g Ammoniak; ber. 0.1696 g.

Erwärmt man eine Probe der Substanz mit 10-prozentiger Schwefelsäure, so entweicht Kohlensäure, und sehr rasch macht sich der Ge-

ruch der Brenztraubensäure bemerkbar. Man erhält aus der Lösung mit Natriumacetat und essigsäurem Phenylhydrazin die bekannten Nadeln des Hydrazons vom Schmp. 192°.

Imino-succinaminsäureester krystallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmp. 120°, welche schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, schwerer in Alkohol, wenig in Äther löslich sind. Die Substanz schmeckt intensiv süß und entfärbt in Sodalösung Permanganat.

Aus 10 g Azidobbernsteinsäureester wurden etwa 1 g Fumaramid und 3 g Imino-succinaminsäureester erhalten. Das Filtrat liefert beim Eindampfen keine reine Substanz mehr, sondern verschmiert.

Thomas Mamert¹⁾ hat einen Körper von der Zusammensetzung des Iminosuccinaminsäureesters mit dem Schmp. 118.5° als Stereoisomeres zu einem Amino-fumaraminsäureester vom Schmp. 139° beschrieben. Vielleicht ist der Körper vom Schmp. 118.5° mit dem aus Azidobbernsteinsäureester erhaltenen vom Schmp. 120° identisch.

Hydrolyse des Azidomethyl-urethans, $N_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.
Spaltung durch Wasser.

1.05 g Azidomethyl-urethan wurden mit 40 ccm reinem Wasser gekocht. Die anfangs als Öl am Boden liegende Substanz ging dabei allmählich völlig in Lösung. Das Destillat wurde in ganz verdünnter Natronlauge aufgefangen, letztere zur Austreibung des gelösten Ammoniaks erhitzt und das Übergegangene nunmehr in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Diese gab beim Eindampfen auf dem Wasserbade nur Spuren Salmiak und ganz geringe Mengen einer festen, weißen Substanz, die in Säuren löslich war und aus der sauren Lösung mit Alkali wieder ausfiel. Nach der Entfernung des Ammoniaks wurde die verdünnte Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt, abdestilliert und der nunmehr übergehende Stickstoffwasserstoff in halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen.

Verbraucht wurden: 13.6 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH entsprechend 0.29 g $N_3 H$; ber. 0.31 g $N_3 H$.

Die nach dem Verkochen des Urethans mit Wasser zurückbleibende Lösung wurde alsdann völlig im Vakuum eingedunstet. Dabei wurde einmal ein krystallinischer Rückstand erhalten, der von dem anhaftenden, gelblichen Sirup durch Abpressen auf Ton getrennt wurde. Der so gewonnene farblose Körper war in Wasser und absolutem Alkohol spielend löslich und bildete, aus Benzol umkrystallisiert, feine, weiße, glänzende, breite Nadelchen vom Schmp. 64°. Aus 1 g Urethan wurden 0.2 g umkrystallisiertes Produkt erhalten.

¹⁾ Bl. [3] 13, 855 [1895]; 17, 66 [1897].

Die Substanz gab beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und Formaldehyd. Dieselbe ist vielleicht als Oxy-methyl-urethan, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, anzusprechen. Leider wurde die Stickstoffbestimmung mit dem Rohprodukt ausgeführt und ergab nur annähernde Zahlen:

0.1592 g Sbst.: 17.6 ccm N (16° , 763 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (119). Ber. N 11.76. Gef. N 12.86.

Jedenfalls war die Substanz nicht identisch mit dem früher von mir¹⁾ durch Kochen von Glykolsäure-azid mit Äthylalkohol gewonnenen Urethan, das in Wasser schwer löslich ist und bedeutend höher, nämlich erst bei 189° , schmilzt. Neuerdings habe ich bei der Zersetzung des Glykolazids mit Alkohol eine feste Verbindung überhaupt nicht mehr beobachtet. Wahrscheinlich dürfte der früher erhaltene Körper Allophansäureester gewesen sein, der bei 190° schmilzt und gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigt, und dessen Bildung bei der Zersetzung von α -Oxysäure-aziden mehrfach beobachtet wurde²⁾.

Glykolsäure-hydrazid, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, das bisher nur aus Acyl-glykolsäureestern gewonnen wurde³⁾, entsteht einfacher aus Glykolsäureester (24 g) selbst und Hydrazinhydrat (14 g). Die Mischung erwärmt sich stark und erstarrt beim Abkühlen zu einem festen Krystallbrei; das Filtrat gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat weitere Mengen Hydrazid. Gesamtausbeute: 20.1 g. Schmp. 93° .

Salzsaures Glykolsäure-hydrazid, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}^4)$, scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 15 g Hydrazid in 250 ccm absolutem Alkohol mit 150 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem, wasserfreiem Äther sofort in feinen Kryställchen aus. Das Salz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Erhalten werden 19 g. Schmp. 155° .

Glykolsäure-azid, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, wurde nach den früheren Angaben⁵⁾ durch Diazotierung einer mit Äther überschichteten Lösung von 2 g salzsaurem Glykolsäurehydrazid in wenig Wasser mit 2 g Natriumnitrit unter sehr guter Kühlung in schön ausgebildeten, im Vakuum leicht flüchtigen Doppelpyramiden erhalten. Ausbeute: 0.9 g. Das Azid wird von Alkohol beim Erwärmen nur sehr allmählich unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung zersetzt und kann aus kaltem Methyl- oder Äthylalkohol beim Eindunsten im Vakuum größtenteils unverändert zurückerhalten werden. Bei wiederholten Versuchen, durch kürzeres oder längeres Kochen mit reinem Methyl- oder Äthylalkohol die entsprechenden Oxy-methyl-urethane, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$ bzw. $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, darzustellen, hinterblieben

¹⁾ J. pr. [2] 52, 226 [1895].

²⁾ Curtius und Müller, B. 34, 2794 [1901].

³⁾ Curtius. B. 23, 3029 [1890]; Curtius und Schwan, J. pr. [2] 51, 365 [1895].

⁴⁾ Curtius, J. pr. [2] 52, 225 [1895].

⁵⁾ Ebenda.

beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen stets nur geringe Mengen nach Formaldehyd riechender Sirupe.

Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

Azidomethyl-urethan gibt mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Formaldehyd, der durch seine charakteristischen Reaktionen identifiziert wurde.

Zur quantitativen Bestimmung des entstehenden Ammoniaks und der Stickstoffwasserstoffsäure wurde das Urethan mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) destilliert und das Destillat in überschüssiger, halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen. Als eine Probe des Destillats mit Silbernitrat-Lösung keine Fällung von Stickstoffsilber mehr gab, wurde die Destillation unterbrochen und das alkalische Destillat mit halbfach-normaler Salzsäure zurücktitriert. Sodann wurde die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt, destilliert und das übergehende Ammoniak in halbfach-normaler Salzsäure aufgefangen.

I. 1 g Urethan verbrauchten 12.5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, entsprechend 0.27 g N_3H (ber.: 0.29 g N_3H) und ferner 8.7 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl, entsprechend 0.07 g NH_3 (ber.: 0.11 g NH_3).

II. 0.55 g Urethan verbrauchten 6.5 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, entsprechend 0.14 g N_3H (ber.: 0.16 g N_3H) und ferner 5.3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl, entsprechend 0.04 g NH_3 (ber.: 0.06 g NH_3).

Hydrolyse des α -Azidoäthyl-urethans, $CH_3 \cdot CHN_3 \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$.

Spaltung durch Wasser.

0.253 g α -Azidoäthyl-urethan wurden mit 150 ccm durch Destillation unter Zusatz von Natriumcarbonat von Spuren Säure sorgfältig befreitem Wasser erwärmt und destilliert. Das Destillat wurde in 100 ccm halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen und das Wasser in dem Maße, wie es abdestillierte, durch einen Tropftrichter erneuert. Es wurden im ganzen 300 ccm abdestilliert. Das Destillat wurde abermals für sich zum Sieden erhitzt und etwa gebildetes Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung hinterließ indessen beim Eindampfen nur Spuren eines gelb gefärbten Körpers, aber keinen Salmiak.

Alsdann wurde das erste alkalische Destillat zur Bestimmung des gebildeten Stickstoffwasserstoffes mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in halbfach-normale Kalilauge eindestilliert. Dabei wurden verbraucht: 15.4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH entsprechend 0.322 g N_3H ; ber.: 0.289 g N_3H .

Nach Entfernung des Stickstoffwasserstoffes wurde die wäßrige Lösung des Urethans zuletzt im Vakuum zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, das teilweise krystallinisch erstarrte. Der Rückstand gab beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Acetaldehyd, Kohlensäure und Alkohol, sowie nach dem Übersättigen mit Alkali Ammoniak; es entstehen also hierbei die Spaltungsprodukte des erwarteten α -Oxyäthyl-urethans.

Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure.

0.5681 g α -Azidoäthyl-urethan wurden mit 220 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:8) so lange destilliert, bis kein Stickstoffwasserstoff mehr übergang und letzterer in überschüssiger, halbfach-normaler Kalilauge aufgefangen. Es wurden 120 ccm Flüssigkeit abdestilliert; das Destillat wurde sodann mit halbfach-normaler Bernsteinsäure zurücktitriert. Verbraucht wurden 7.84 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH entsprechend 0.169 g N_3H ; ber.: 0.158 g N_3H .

Die schwefelsaure Lösung gab beim Destillieren mit Natronlauge Ammoniak; eine quantitative Bestimmung desselben wurde leider nicht ausgeführt.

Spaltung durch Barytwasser.

2.2 g α -Azidoäthyl-urethan wurden mit einer Lösung von 6 g Barythydrat (berechnet für 3 Mol. $Ba(OH)_2$ auf 2 Mol. Urethan: 6.6 g) in 75 ccm Wasser langsam erwärmt. Die Lösung färbte sich gelb, und gleichzeitig begann Bariumcarbonat sich abzuscheiden. Beim Destillieren wurde ein anfangs stark nach Ammoniak riechendes, wäßriges Destillat erhalten, das von gelben, öligen Tropfen durchsetzt war. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis nur noch eine geringe Menge Flüssigkeit im Kolben zurückblieb. Während der ganzen Zeit trat keine Stickstoffentwicklung ein. Alsdann wurde die rückständige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das Bariumcarbonat abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 150° getrocknet und gewogen. Erhalten 1.98 g $BaCO_3$; ber.: 3.74 g.

Die vereinigten Destillate wurden mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Beim Ausschütteln der Lösung mit Äther färbte sich dieser gelb; die ätherische Lösung hinterließ aber beim Verdunsten nur einige Tropfen eines gelben Öls. Durch Eindunsten der salzsauren Lösung im Exsiccator wurden 0.48 g Salmiak (ber.: 0.74 g) erhalten, der noch gelbbraun gefärbt und also nicht ganz rein war.

Das Filtrat von Bariumcarbonat wurde durch Einleiten von Kohlensäure in der Wärme vom überschüssigen Baryt befreit und mit

Äther ausgezogen. Die mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten nur Spuren eines sauren, öligen Produktes. Die wäßrige Flüssigkeit wurde zur Bestimmung der gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure mit Schwefelsäure destilliert und der übergelassene Stickstoffwasserstoff in $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge aufgefangen. Verbraucht wurden: 123 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, entsprechend 0.53 g N_3H ; ber.: 0.59 g N_3H .

Zum Vergleich wurde frisch destillierter Acetaldehyd mit Barytwasser versetzt; unter heftigem Aufwallen trat dabei Kondensation zu Paraldehyd ein. Beim Erwärmen färbte sich die Lösung zuerst gelb, später dunkelbraun. Beim Destillieren wurde ganz, wie beim Destillieren obigen Urethans, ein von Öltröpfchen getrübbtes, gelbes Destillat erhalten. Auch Paraldehyd verhält sich so beim Destillieren mit Barytwasser.

Selbstzersetzung des α -Azidoäthyl-urethans.

[Bildung von Äthyliden-diurethan, $CH_3.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$.]

Das ölige α -Azidoäthyl-urethan schied nach mehrtägigem Stehen farblose oder schwach rötlich gefärbte, feine Nadeln ab. Diese wurden durch Aufstreichen auf Ton vom anhaftenden Sirup getrennt. 24 g Urethan gaben so 5 g der festen Substanz, welche gegen 115–122° schmolz. Die ölige Mutterlauge zeigte einen äußerst unangenehmen, an Stickstoffwasserstoff erinnernden Geruch. Die wäßrige Lösung der Substanz reagierte schwach sauer und gab mit Silbernitrat keine Fällung. Der Körper war spielend löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Äther, Ligroin, Benzol und Toluol; Tetrachlorkohlenstoff benetzte die Substanz nur schwer, löste sie dann aber leicht auf.

Die Substanz wurde zur Analyse aus viel Äther umkrystallisiert und erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Äthyliden-diurethan¹⁾.

0.1144 g Sbst.: 0.2007 g CO_2 , 0.0827 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 0.1817 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.1709 g Sbst.: 22.1 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1668 g Sbst.: 22.1 ccm N (18°, 742 mm). — 0.1696 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 769 mm).

$C_8H_{16}O_4N_2$ (204). Ber. C 47.06, H 7.84, N 13.73.

Gef. » 47.85, 47.83, » 8.09, 8.39, » 14.82, 14.88, 15.08.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunkterhöhung in Chloroformlösung bestimmt:

¹⁾ Nencki, B. 7, 160 [1874].

0.1977 g	Sbst.	gaben in	27.05 g	Chloroform	0.123°	Erhöhung.
0.2667	»	»	»	»	»	0.171°
0.3659	»	»	»	»	»	0.236°

$C_8H_{16}O_4N_2$. Ber. M 204. Gef. M 217.5, 211.0, 209.8.

Die reine Substanz schmolz bei 125—126° und ging im Vakuum bei 170—178° unter 20 mm unzersetzt über; Schmelzpunkt des Destillats nach dem Erstarren 124°. Die Verbindung ist nicht flüchtig mit Wasserdampf; 0.1 g wurden bei zweimaligem Eindampfen mit Wasser in einer offenen Schale auf dem Wasserbad unverändert zurückgehalten. Sie kann ferner aus wäßriger Lösung durch Äther ausgeschüttelt werden. Eine Lösung von 0.4 g Äthyliden-diurethan in 50 ccm Wasser wurde dreimal mit viel Äther ausgeschüttelt und sowohl die wäßrige Lösung, wie die ätherischen Auszüge, die mit Natriumsulfat getrocknet waren, eingedunstet. Erstere hinterließ 0.1 g, letztere gaben 0.3 g unverändertes Urethan. Durch Destillieren mit ganz verdünnter Schwefelsäure wurden neben Acetaldehyd geringe Mengen gewöhnliches Urethan erhalten.

0.2 g Äthyliden-diurethan wurden in heißem Wasser gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf ein Drittel abdestilliert. Destillat und Rückstand wurden mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug des Destillates gab beim Eindunsten eine kleine Menge gewöhnliches Urethan vom Schmp. 51—52°. Die gleiche Substanz wurde auch aus dem Rückstand beim Eindunsten des ätherischen Auszuges erhalten. Die so gewonnenen Krystalle von Urethan hatten sich beim Stehen über Nacht im evakuierten Exsiccator verflüchtigt; ein gleiches Verhalten zeigte auf anderem Wege dargestelltes Urethan.

Zum Vergleich wurde endlich Äthyliden-diurethan aus Acetaldehyd und Urethan nach den Angaben von Nencki¹⁾ synthetisch dargestellt:

10 g Urethan wurden mit 5 ccm Acetaldehyd in etwas Wasser gelöst und alsdann 1 Tropfen verdünnte Salzsäure dazugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich spontan und erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet wurde. Ausbeute 8.5 g. Schmp. 126°.

Die Substanz erwies sich als völlig identisch mit der nach dem Obigen aus α -Azidoäthyl-urethan gewonnenen Verbindung.

Acetaldehyd und Urethan kondensieren sich auch bei Gegenwart von Stickstoffwasserstoffsäure langsam zu Äthyliden-diurethan. Gewöhnliches Urethan (Carbaminsäureäthylester) wird beim Eindunsten mit wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure nicht verändert.

Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure: Eine Lösung von 3 g Äthyliden-diurethan in 200 ccm Wasser wurde mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) destilliert. Dabei ging Acetaldehyd über. Als das Destillat

¹⁾ B. 7, 160 [1874].

keinen Geruch nach Aldehyd mehr zeigte, wurde die Destillation unterbrochen, die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb nur eine Spur anorganischer Substanz. Auch eine Probe des Destillates hinterließ beim Eindampfen nur Spuren Rückstand. Die Hauptmenge des Destillates wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Beim Eindunsten des Äthers im Exsiccator hinterblieben 0.5 g gewöhnliches Urethan vom Schmp. 52°.

Äthyliden-diurethan zerfällt also mit Säuren zunächst in Acetaldehyd und gewöhnliches Urethan. Letzteres ist, wie ein besonderer Versuch ergab, in der Tat merkwürdig beständig gegen Säuren: 0.86 g Urethan wurden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und dann im Exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand enthielt neben Salmiak noch unverändertes Urethan.

Spaltung mit Baryt: 2.95 g Äthyliden-diurethan wurden mit einer wäßrigen Lösung von 12.5 g Barythydrat destilliert. Unter Gelbfärbung schied sich dabei Bariumcarbonat aus. Das gleichfalls gelb gefärbte Destillat wurde in 50 ccm *n.* Salzsäure aufgefangen und nach beendigter Destillation mit *n.* Kalilauge zurücktitriert. Das Destillat zeigte starken Geruch nach Paraldehyd. Erhalten wurden 3.7 g Bariumcarbonat (ber. 3.3 g).

Hydrolyse des β -Azidoäthyl-urethans,

Spaltung mit Salzsäure.

(Bildung von Amino-acetaldehyd, Äthylendiamin und Glykokoll.)

I. 3 g β -Azidoäthyl-urethan wurden mit überschüssiger Salzsäure vom spez. Gew. 1.09 4½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure; es wurde zuerst durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. In der Silberlösung schied sich kein Stickstoffsilber aus, aus dem Barytwasser aber fiel kohlen-saures Barium nieder.

Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde die salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Der so erhaltene schwarze, schmierige Rückstand wurde in Wasser gelöst, durch Kochen mit Tierkohle unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure entfärbt und darauf von neuem eingedampft. Dabei schieden sich 1.3 g weißes, krystallinisches Salz aus, das bei der Behandlung mit warmer, alkoholischer Salzsäure so gut wie völlig ungelöst blieb und als Salmiak erkannt wurde. Das alkoholische Filtrat hinterließ beim Eindampfen nur Spuren einer Substanz, die, in wenig Wasser gelöst, mit Natriumnitrit nicht reagierte.

Das wäßrige Filtrat vom Salmiak wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin gelinde auf 40–60° erwärmt. Der ausgeschiedene, bräunliche Niederschlag wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; die Substanz schmolz danach unter vorherigem Sintern von 155° an bei 161° unter Zersetzung und erwies sich als identisch mit Glyoxal-phenylosazon, das in ganz reinem Zustande bei 177° schmilzt¹⁾. An diesem wurden erhalten 0.1 g.

Der Salmiak enthielt auch eine organische Verbindung, deren Anwesenheit schon beim Erhitzen am Verkohlen zu erkennen war. Das Produkt wurde daher mit festem Kali versetzt, etwas Wasser zugegeben und langsam destilliert. Zu Anfang ging viel Ammoniak über, dann aber destillierte mit den Wasserdämpfen Äthylendiamin über, das in das Chlorhydrat übergeführt wurde. Letzteres erwies sich als völlig identisch mit einem Vergleichspräparat.

II. 1 g β -Azidoäthyl-urethan wurde mit überschüssiger Salzsäure (spez. Gew. 1.09) 4½ Stunden am Rückflußkühler gekocht und das entweichende wiederum zuerst durch Silberlösung, dann durch Barytwasser geleitet. Erhalten wurden 0.5 g Bariumcarbonat. Auch bei weiterem Kochen hielt die Gasentwicklung an, indessen schieden sich aus dem vorgelegten Barytwasser nach weiteren 4½ Stunden nur 0.2 g, nach 6 Stunden 0.1 g und endlich nach 12 Stunden noch 0.5 g Bariumcarbonat aus. Im ganzen wurden also erhalten: 0.85 g; ber. 1.2 g BaCO_3 .

Der Rückstand wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und mit alkoholischer Salzsäure gekocht, wobei etwas Salmiak zurückblieb. Die abgegossene, dunkelgefärbte Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt, filtriert und wieder zur Trockne verdampft. Nach Entfernung aller überschüssigen Salzsäure im Vakuum wurde der Rückstand in wenig kaltem Wasser gelöst und mit einem Tropfen Natriumnitrit-Lösung versetzt. Die gelbe, ölige Trübung wurde mit Äther aufgenommen und dann mit etwas Wasser und Soda gewaschen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelber Öltropfen, der unverkennbar nach Diazoessigester roch, und, von neuem in wenig Äther gelöst, mit Jod unter Entfärbung lebhaft Gas entwickelte.

Spaltung mit Baryt.

(Bildung von β -Azidoäthyl-amin, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$).

8.7 g β -Azidoäthyl-urethan wurden mit einer filtrierten Lösung von 35 g Barythydrat in 350 ccm warmem Wasser versetzt. Beim Erhitzen zum Sieden fiel reichlich Bariumcarbonat aus. Alsdann wurde die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen abdestilliert. Dabei wurden 140 ccm Stickstoff entwickelt. Das erhaltene Bariumcarbonat wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert, gewaschen, bei 150° getrocknet und gewogen; erhalten wurden 10.99 g (ber.

¹⁾ E. Fischer, B. 26, 96 [1893].

10.8 g). Da das Filtrat vom Bariumcarbonat noch basischen Geruch zeigte, wurde dasselbe von neuem destilliert. Dabei fiel kein Bariumcarbonat mehr aus; dagegen wurden nochmals 150 ccm Stickstoff erhalten.

Das stark basische Destillat wurde mit 100 ccm halbfach-normaler Salzsäure eben angesäuert und dann zunächst auf dem Wasserbade, später im Exsiccator völlig eingedunstet. Erhalten wurden an reinem, trockenem β -Azidoäthyl-amin-Chlorhydrat 6.8 g (ber. 6.74 g). Das Salz war sehr hygroskopisch und in wenig Wasser klar löslich. Es schmolz zwischen 90 und 95°; Forster und Newman¹⁾ fanden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 72°.

0.1454 g Sbst.: 0.1058 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 63.3 ccm N (17°, 755 mm). — 0.2786 g Sbst.: 0.3248 g AgCl.

C₂H₆N₄, HCl (122.5). Ber. C 19.59, H 5.71, N 45.72, Cl 28.98.

Gef. » 19.85, » 5.83, » 45.63, » 28.83.

β -Azidoäthyl-amin ist gegen Kochen mit Barytwasser sehr beständig. Auch durch kurzes Kochen mit Salzsäure wird es noch nicht wesentlich verändert.

Verhalten gegen Baryt: 0.245 g β -Azidoäthylamin-Chlorhydrat wurden mit 1.26 g Barythydrat (2 Mol.) und 10 ccm Wasser 1½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Stickstoffentwicklung war dabei nicht zu beobachten. Dann wurde am absteigenden Kühler bis beinahe zur Trockne destilliert. Auch hierbei entwich kein Gas. Das basisch riechende Destillat lieferte beim Eindampfen mit Salzsäure β -Azidoäthylamin-Chlorhydrat zurück.

Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure: 0.3 g β -Azidoäthylamin-Chlorhydrat wurden mit konzentrierter Salzsäure ca. 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dabei trat keine Stickstoffentwicklung ein. Beim Eindunsten der salzsauren Lösung über Kali im Vakuum blieb das fast unveränderte Salz zurück, das bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

0.1545 g Sbst.: 60.9 ccm N (21°, 747 mm).

C₂H₆N₄, HCl (122.5). Ber. N 45.72. Gef. N 43.90.

Durch anhaltendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird natürlich β -Azidoäthyl-amin, wie das β -Azido-urethan, aus dem es entsteht, unter Stickstoffentwicklung und unter Bildung von Äthylendiamin zersetzt.

Zur Darstellung der freien Base wurden 6.7 g salzsaures β -Azidoäthyl-amin mit reinem Äther übergossen, überschüssiges Kali hinzugefügt und nach Zusatz weniger Tropfen Wasser das Gemisch in einem verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen. Dann wurde der Äther abgegossen, der Rückstand mit Äther nachgewaschen, die ätherische Lösung mit festem Kali ge-

¹⁾ Soc. 99, 1279 [1911].

trocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl ging unter 16.5 mm Druck bei 47° über; Forster und Newman¹⁾ fanden unter 50 mm Druck einen Siedepunkt von 63.5°. Erhalten wurden 2.7 g.

0.1224 g Sbst.: 70 ccm N (21°, 766 mm).

$C_2H_6N_4$ (86). Ber. N 65.10. Gef. N 65.18.

β -Azidoäthyl-amin bildet eine farblose Flüssigkeit von stark basischem Geruch, die an der Luft Kohlensäure anzieht und in wäßriger Lösung noch in großer Verdünnung stark alkalisch reagiert.

Das Carbonat des β -Azidopropyl-amins ist hygroskopisch, das Platindoppelsalz und das Goldsalz ebenfalls sehr leicht löslich. Zur Darstellung des Pikrats fällt man eine ätherische Pikrinsäurelösung mit der freien Base. Man erhält prächtig feuriggelbe Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind.

Hydrolyse des γ -Azidopropyl-urethans, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2H_5$.

(Nach Versuchen von Hrn. Wilhelm Giuliani).

Spaltung durch Baryt.

(Bildung von γ -Azidopropyl-amin, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.)

10 g γ -Azidopropyl-urethan wurden mit einer Lösung von 27.5 g Barythydrat in 250 ccm heißem Wasser geschüttelt. Die zunächst entstehende gelbbraune Emulsion ging allmählich in Lösung, während zugleich bereits etwas Bariumcarbonat ausfiel. Das Gemisch wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt und dann die Flüssigkeit im Ölbad am absteigenden Kühler beinahe vollständig abdestilliert.

Dabei wurden nur 90 ccm N erhalten, während sich für die Abspaltung von 1 Molekül N 1300 ccm berechnen. Das entstehende γ -Azidopropyl-amin wird also nur in ganz geringem Maße zersetzt.

Das alkalisch reagierende Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator völlig eingedunstet. Die Lösung erstarrte dabei zu einer hellgelben, radialfaserigen, krystallinischen, äußerst hygroskopischen Masse von reinem γ -Azidopropylamin-Chlorhydrat. Ausbeute ca. 5 g.

0.2759 g Sbst.: 0.2652 g CO_2 , 0.1784 g H_2O . — 0.2250 g Sbst.: 78.0 ccm N (17°, 754 mm). — 0.1167 g Sbst.: 40.4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_3H_8N_4$, HCl (136.5). Ber. C 26.37, H 6.59, N 41.03.

Gef. » 26.22, » 7.07, » 39.71, 39.58.

¹⁾ Soc. 99, 1279 [1911].

Die konzentrierte, wäßrige Lösung von γ -Azidopropyl-amin-Chlorhydrat gab weder mit Platinchlorid-, noch mit Goldchloridlösung Niederschläge; auch beim Eindunsten der gemischten Lösungen im Vakuum wurden keine gut krystallisierenden Verbindungen erhalten.

γ -Azidopropyl-amin, $\text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$.

8.8 g γ -Azidopropylamin-Chlorhydrat wurden mit 30 ccm Äther versetzt und 6 g festes, reines Kali hinzugegeben. Das Gemisch wurde nach Zusatz von wenig Wasser längere Zeit geschüttelt, nach 24-stündigem Stehen die ätherische Lösung abgegossen, der Salzlückstand noch einige Male mit frischem Äther nachgewaschen und die vereinigten ätherischen Auszüge in einer verschlossenen Flasche über Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Sdp. 64° unter 22 mm. Erhalten wurden 5.6 g.

Den Analysen zufolge enthielt das so gewonnene γ -Azidopropylamin noch Spuren Wasser:

0.0942 g Sbst.: 44.5 ccm N (19° , 768 mm). — 0.0779 g Sbst.: 36.7 ccm N (18° , 760 mm). — 0.0630 g Sbst.: 36.2 ccm N (17° , 752 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4$ (100). Ber. N 56.00. Gef. N 54.4, 54.5, 54.7.

γ -Azidopropylamin bildet eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und begierig Kohlensäure anzieht. Die Base ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

Die wäßrige Lösung der Base gibt auch in starker Verdünnung mit Quecksilberchlorid einen dicken, weißen Niederschlag und mit Cadmiumkaliumjodid eine weiße Trübung, die sich nach einigem Stehen als farbloses Öl zu Boden setzt.

Die spektroskopische Untersuchung der Substanz, die ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Ebler verdanke, wurde mit dem großen Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion) ausgeführt und hatte das aus nachstehender Tabelle (S. 1090) zu entnehmende Ergebnis.

Die gefundenen Refraktions- (bezw. Dispersions-)Äquivalente der Azidogruppe (N_3) in obigem γ -Azidopropylamin stimmen sehr genau überein mit den für die gleiche Gruppe beim γ -Azidobuttersäureester¹⁾ ermittelten Werten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Refraktionsäquivalente der Azidogruppe	$\mathfrak{M}_{\text{H}\alpha}$	$\mathfrak{M}_{\text{D}}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\beta}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\gamma}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\beta} - \mathfrak{M}_{\text{H}\alpha}$	$\mathfrak{M}_{\text{H}\gamma} - \mathfrak{M}_{\text{H}\alpha}$
γ -Azidobuttersäureester .	8.81	8.85	9.00	9.11	0.190	0.301
γ -Azidopropylamin . .	8.77	8.82	8.98	9.10	0.203	0.327

¹⁾ Vergl. die auf S. 1045 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Giuliani.

γ -Azidopropyl- amin	Bruttoformel	Mol.- Gew.	$d_{40}^{17.7^{\circ}}$	$n_D^{17.7^{\circ}}$	$n_D^{17.7^{\circ}}$	$n_H^{17.7^{\circ}}$	$m_{H\beta}$	$m_{H\gamma}$	$m_{H\delta} - m_{H\epsilon}$	$m_{H\eta} - m_{H\theta}$			
$N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	$(N_3)(CH_2)_3(NH_2)$	100.11	1.0159	1.46138	1.46423	1.47166	1.47759	27.06	27.20	27.58	27.87	0.52	0.81
Berechnete Werte für die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ mit den Atomrefraktionen von W. A. Roth und F. Eisenlohr (Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 128) }													
								18.287	18.375	18.603	18.773	0.317	0.483
Differenz: { Gefundene Werte: $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ } { minus ber. Werte: $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ }													
								8.77	8.82	8.98	9.10	0.203	0.327
Refraktionsäquivalent der Azidogruppe													

Die Molekularrefraktionen (27) wurden nach der Formel von Lorentz und Lorenz, $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{F}{d}$, berechnet.

γ -Azidopropyl-amin-Pikrat,
 $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$,
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$.

Scheidet sich beim Neutralisieren einer ätherischen Lösung von γ -Azidopropylamin mit ätherischer Pikrinsäurelösung als feuriggelbes, krystallinisches Pulver aus. Aus Alkohol erhält man goldgelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 96°. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich und verpufft beim Erhitzen im Reagenrohr.

0.1502 g Sb₂S₃: 0.1818 g CO₂,
0.0423 g H₂O. — 0.1700 g Sb₂S₃:
0.2054 g CO₂, 0.0486 g H₂O. —
0.1162 g Sb₂S₃: 30 ccm N (14°,
754 mm). — 0.0762 g Sb₂S₃:
19.7 ccm N (15°, 752 mm).

$$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_7 \quad (329).$$

Ber. C 32.83, H 3.34,

Gef. » 33.01, 32.95, » 3.15, 3.19,

N 29.79.

» 29.99, 29.81.

Hydrolyse des γ -Azido-
propyl-amins durch kon-
zentrierte Salzsäure.

(Bildung von Trimethy-
lendiamin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$
 $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$.)

Reines γ -Azidopropylamin-Chlorhydrat wurde mit konzentrierter Salzsäure 5 1/2 Stunden lang im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Dabei wurde annähernd die für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff berechnete Menge Gas erhalten.

0.52 g salzsaures Salz gaben 100 ccm N (22°, 756 mm). — 0.5 g salzsaures Salz gaben 87.6 ccm N (27°, 760 mm).

1 Mol. Stickstoff. Ber. N 20.51. Gef. N 21.55, 19.24.

Die salzsaure Lösung wurde nach beendigter Zersetzung zuerst auf dem Wasserbad und dann im Exsiccator über Kali eingedampft. Der krystallinische, nicht hygroskopische Rückstand wurde, wie oben bei der Abscheidung des γ -Azidopropyl-amins, mit Kali und Äther unter Zusatz von wenig Wasser behandelt. Beim Abdestillieren des Äthers entwich zugleich das gelöste Ammoniak, das zurückbleibende Öl ging unter gewöhnlichem Druck bei 134—135° über und besaß die Eigenschaften des bekannten Trimethylendiamins.

Für Trimethylendiamin geben E. Fischer und Koch¹⁾ den Sdp. 135—136° bei 738 mm Druck an, was mit obigem Befund nahezu übereinstimmt.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Base durch Eindampfen mit Salzsäure in Trimethylendiamin-dihydrochlorid übergeführt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz bildete lange, farblose Prismen vom Schmp. 112° und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.2001 g Sbst.: 0.1831 g CO₂, 0.1499 g H₂O. — 0.1079 g Sbst.: 0.0981 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 20.5 ccm N (30°, 734 mm). — 0.1203 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 756 mm) — 0.2322 g Sbst.: 0.4513 g AgCl. — 0.2459 g Sbst.: 0.4775 g AgCl.

C₃H₁₀N₂, 2HCl (147).

Ber. C 24.49, H 8.16, N 19.05, Cl 48.31.

Gef. » 24.96, 24.80, » 8.49, 8.49, » 19.30, 18.73, » 48.08, 48.04.

Endlich wurde der bei der Zersetzung des γ -Azidopropyl-amins mit Salzsäure erhaltene Stickstoff auf event. Beimengungen von Sauerstoff, Stickoxydul und Kohlenoxyd untersucht.

Ein Teil des Gases wurde mit Wasserstoff vermischt und in eine Explosionspipette übergeführt. Beim Überspringen des Funkens trat keinerlei Kontraktion ein — Abwesenheit von Stickoxydul bzw. Sauerstoff. Bei einem zweiten Versuch wurde das Gas über Quecksilber mit alkalischer Pyrogallollösung geschüttelt. Auch hierbei zeigte das Volumen keine Abnahme; ebenso trat bei Überführung des Gases in eine Phosphorpipette keine Kontraktion ein — Abwesenheit von Sauerstoff.

Zur Prüfung auf Kohlenoxyd wurde eine Probe des Gases in der Absorptionspipette mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geschüttelt. Angewandt 56.3 ccm Gas, zurückgehalten 55.2 ccm Gas; also absorbiert 1.1 ccm, entsprechend 2.0% Kohlenoxyd.

¹⁾ B. 17, 1800 [1884].

Endlich wurde noch die Kalilauge, über welcher bei der Zersetzung des Azidoamins mit Salzsäure das entstehende Gas aufgefangen war, auf event. darin gelöstes Stickoxydul geprüft. Zu diesem Zweck wurde die Lauge in einen Kolben gebracht und dieser völlig damit angefüllt. Alsdann wurde der Kolben mit einem Gummistopfen mit Gasentbindungsrohr verschlossen, so daß auch letzteres völlig von der Lauge angefüllt war. Nun wurde allmählich im Ölbad erwärmt und das in geringer Menge entweichende Gas in einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer aufgefangen. Das Gas unterhielt die Verbrennung nicht, wie sich bei der Prüfung mit einem glimmenden Span ergab — Abwesenheit von Stickoxydul.

Hydrolyse des Azidoäthylen-diurethans,

Selbstzersetzung beim Aufbewahren. Feuchtes Azidoäthylen-diurethan¹⁾ (Rohprodukt) erstarrt nach 8—10-tägigem Stehen zum Teil krystallinisch. Auf dem Tonteller verschwindet die bräunliche Mutterlauge nach einiger Zeit, während fast weiße Krystallnadeln zurückbleiben. Dieselben wurden in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt; dabei scheidet sich zunächst ein dunkles, öliges Produkt ab. Die abgeessene Flüssigkeit hinterließ nach dem Eindunsten farblose Nadelchen, die bei 60—65° schmolzen und sich schon im Vakuumexsiccator zum Teil verflüchtigten. Letzteres ist die Eigenschaft des gewöhnlichen Carbaminsäureäthylesters, welcher aber bei 47—50° schmilzt.

Spaltung mit Baryt. 2.5 g frisch bereitetes Urethan wurden mit 8 g Barythydrat in 60 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt, bis die Öltropfen verschwunden waren, und dann der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert. Gasentwicklung war dabei nicht zu beobachten. Mit den Wasserdämpfen ging Ammoniak über; das Destillat verschwand im Vakuum vollständig. In der rückständigen Flüssigkeit hatte sich Bariumcarbonat abgeschieden: das Filtrat von letzterem gab beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen Stickstoffwasserstoff.

Spaltung mit Säuren. I. Eine Probe Urethan wurde mit verdünnter Schwefelsäure eingekocht. Zunächst entwickelte sich Stickstoffwasserstoff, dann auch Stickstoff. Nachdem die Gasentwicklung einige Zeit angehalten hatte, wurde abgekühlt und mit Natriumacetat und essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Es trat auch bei längerem Erwärmen auf 60° keine Trübung ein.

II. Eine Probe Urethan wurde mit konzentrierter Salzsäure zur Trockne verdampft (Gasentwicklung). Der Rückstand wurde mit al-

¹⁾ Vergl. die auf S. 1050 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

koholischer Salzsäure aufgekocht, der ungelöst bleibende Salmiak über Glaswolle abgesaugt und das Filtrat durch Eindunsten im Exsiccator über Kali von Salzsäure völlig befreit. Der dunkle Rückstand wurde in wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt und das Filtrat von neuem zur Trockne gebracht. Dann wurde das Produkt in wenig Wasser aufgenommen und unter Kühlung Nitrillösung zugegeben; dabei schied sich gelber Diazoessigester mit seinem charakteristischen Geruch aus. Die ätherische Lösung des Esters entwickelte auf Zusatz von Jod lebhaft Gas.

Bei der Ausführung einer Reihe von Versuchen, welche im Vorstehenden beschrieben worden sind, habe ich mich der sachkundigen Hilfe meiner Privatassistenten, der HHrn. Dr. Rimele, Dr. Hofmann und Dr. Ammann zeitweilig zu erfreuen gehabt.

140. O. Fischer und P. Neber:

Beitrag zum Verhalten der Monohalogen-aniline, besonders der *ortho*-Halogen-Verbindungen.

[Mitteil. aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Es ist seit langem bekannt, daß *o*-Chlor-anilin bei manchen Reaktionen ein anomales Verhalten zeigt. Grosch¹⁾ konnte z. B. bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff keinen Sulfoharnstoff erhalten. Ferner teilte P. Friedländer²⁾ mit, daß *o*-Chlor-dimethylanilin mit salpetriger Säure keine *p*-Nitrosobase, mit Diazobenzolsulfosäure keinen Azofarbstoff liefert; auch stellte er fest, daß »alle *o*-substituierten Dialkyl-aniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden reagieren«.

Wir haben nun Versuche angestellt, ob diese Reaktionsbeeinflussung auch bei andern Reaktionen eintritt, z. B. bei der Bildung von Benzylidenverbindungen, ferner bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Halogen-monomethyl-aniline oder auf Acet-*o*-chloranilid. Es sei hier gleich bemerkt, daß in dieser Beziehung kein erheblicher Unterschied gegenüber z. B. *m*-Chlor-anilin zu bemerken war. Die Nitrosamin-Umlagerung des *o*-Chlor-methyl-phenyl-nitrosamins gibt allerdings schlechte Ausbeuten, dies ist jedoch auch bei der *m*-Chlorverbindung der Fall, so daß man hier nur insofern von Beeinflussung reden kann, als das negative Chlor die Basizität beeinflußt.

¹⁾ B. 32, I, 1088 [1899].

²⁾ M. 19, 625 [1898].