Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

143. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung
der Carbonsäureazide;

von

Theodor Curtius.

(Fortsetzung.)¹⁾

VII. Hydrazide und Azide von Alkylätherglykolsäuren.

[Bearbeitet von Bernhard van der Laan.²⁾]

Äthyl-glykolsäure-äthylester, $C_2H_5.O.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Dieser und die im folgenden beschriebenen Ester von Alkylätherglykolsäuren wurden nach dem Verfahren von Curtius³⁾ aus Diazoessigester und den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, die Reaktion durch Zusatz einer Spur Schwefelsäure einzuleiten.

100 g absoluter Alkohol, der vorher über gebrannten Kalk destilliert worden ist, werden mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Man entfernt nun das Wasserbad und gießt durch den Kühler 30 g Diazoessigester in kleinen Portionen zu. Es beginnt alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nach einer Viertelstunde erhitzt man das Gemisch auf dem Wasserbade noch so lange, bis es farblos erscheint und die

¹⁾ Vgl. die erste Mitteilung, dies. Journ. [2] 94, 273—382 (1916).

²⁾ Bernhard van der Laan, „Über die Hydrazide und Azide von Alkylglykolsäuren“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von Hörning u. Berkenbusch.

³⁾ Dies. Journ. [2] 38, 424 (1888); Curtius und Schwan, dies. Journ. [2] 51, 358 (1895).

Gasentwicklung aufhört. Die ganze Operation nimmt etwa zwei Stunden in Anspruch. Nach Zusatz der der angewandten Schwefelsäure entsprechenden Menge Ätzkalk wird der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei gingen 24 g Äthylglykolsäureäthylester als wasserhelle Flüssigkeit bei 52° unter 12 mm Druck über, entsprechend einer Ausbeute von 69 %.

0,1728 g gaben 0,3426 g CO_2 und 0,1388 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ (132):		Gefunden:
C	54,54	54,07 %
H	9,09	8,92 „ .

Mit dem Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 18° der Brechungswinkel $\vartheta = 53^{\circ} 2'$ gefunden, woraus sich der Brechungsindex

$$n = \sqrt{1,6157^2 - \sin 53^{\circ} 2'{}^2} = 1,404$$

berechnet. Auf Schreibpapier gibt der Ester einen Fettfleck, welcher an der Luft sehr bald wieder verschwindet. Im übrigen zeigte die Verbindung die schon bekannten Eigenschaften.

Äthylätherglykolsäuren und ihre Ester sind zuerst von Heintz näher untersucht worden. Er gewann aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat die Äthylglykolsäure¹⁾ und aus deren Natriumsalz durch Einwirkung von Äthyljodid Äthylglykolsäureäthylester.²⁾ Schreiner³⁾ erhielt denselben Ester unmittelbar aus Chloressigester und Natriumalkoholat. In ähnlicher Weise wurden Propylglykolsäureester von Schreiner⁴⁾ und Isoamylglykolsäureester von Siemens⁵⁾ dargestellt.

n-Propyl-glykolsäure-äthylester, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

80 g n-Propylalkohol (Kahlbaum) und 30 g Diazoessigester wurden unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure auf freier Flamme vorsichtig bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt, die Schwefelsäure mit Kalk neutralisiert, der überschüssige Propylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 21 g Propylglykolsäure-

¹⁾ Jahresbericht d. Chem. 1860, S. 314.

²⁾ Ann. Chem. 129, 41 (1864).

³⁾ Ann. Chem. 197, 8 (1879).

⁴⁾ Ebenda.

⁵⁾ Jahresbericht d. Chem. 1861, S. 451.

170 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

äthylester, entsprechend 54 % der Theorie. Siedep. 76—80° bei 13 mm.

0,1630 g gaben 0,3452 g CO₂ und 0,1440 g H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₁₄ O ₃ (146):		Gefunden:
C	57,53	57,76 %
H	9,59	9,81 „ .

Propylglykolsäureäthylester zeigte die bekannten Eigenschaften. Der von dem Ester auf Schreibpapier hervorgerufene Fettfleck verschwindet langsamer als der von der Äthylverbindung erzeugte.

Isoamyl-glykolsäure-äthylester, C₆H₁₁.O.CH₂.CO₂C₂H₅.

Von pyridinfreiem Amylalkohol (Kahlbaum) werden die bei 131° konstant siedenden Anteile aufgefangen, 50 g mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und am Rückflußkühler auf freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Man läßt nun in langsamem Strome 20 g Diazoessigester in kleinen Portionen zufließen. Wegen der Heftigkeit der Reaktion ist es dabei zweckmäßig, im Anfang mit dem Erhitzen von Zeit zu Zeit aufzuhören. Ist aller Ester eingetragen, so erwärmt man weiter bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Die Weiterbehandlung des braungelben Produktes geschieht wie die der vorhergehenden Ester. Erhalten wurden nur 17 g Isoamylglykolsäureäthylester; berechnet 30 g. Siedep. 122 bis 123° bei 12 mm, bzw. 130° bei 16 mm. Isoamylglykolsäureäthylester wird als eine farblose, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit beschrieben. Siemens¹⁾ gibt als Siedepunkt des Esters unter gewöhnlichem Druck 212° an. Der nach obigem Verfahren erhaltene Ester siedet von 240—245° unter geringer Zersetzung und Gelbfärbung. Diese Fraktion ist als rein zu betrachten, wie aus der Analyse und aus der völligen Reinheit des daraus dargestellten Hydrazids hervorgeht.

0,1544 g gaben 0,3499 g CO₂ und 0,1469 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₈ O ₃ (174):		Gefunden:
C	62,07	61,80 %
H	10,34	10,57 „ .

¹⁾ Jahresbericht d. Chem. 1861, S. 451.

Isoamylglykolsäureäthylester ist in Wasser unlöslich. Auf Schreibpapier erzeugt er einen Fettfleck, dessen völlige Verflüchtigung an der Luft langsamer eintritt, als die von den Estern der Äthyl- und Propylglykolsäure hervorgebrachten Flecken.

Benzyl-glykolsäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CO_2C_2H_5$.

40 g Benzylalkohol werden mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, vom abgeschiedenen Harz abgegossen und wegen der leichten Selbstzersetzung des Diazoessigesters im Ölbad am Rückflußkühler auf nur 110° erhitzt. Man läßt nun 15 g Diazoessigester in kleinen Mengen langsam zufließen. Nach Aufhören des ersten stürmischen Aufsiebens wird das Ölbad mehrere Stunden lang langsam bis auf 125° erhitzt. Die Reaktion ist ihrem Ende nahe, wenn das Gemisch eine braunrote Farbe annimmt und aus dem Kühler wasserhelle Tropfen zurückfallen. Nach Hinzufügen von kleinen Stücken Ätzkalk wird über Nacht stehen gelassen, dann der überschüssige Benzylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 9 mm Druck und $149\text{--}151^\circ$ geht Benzylglykolsäureäthylester über. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck $285\text{--}287^\circ$. Erhalten wurden nur 4 g Ester oder 15% der Theorie. Der so gewonnene Ester zeigte die schon früher angegebenen Eigenschaften.¹⁾

Curtius und Schwan²⁾ haben vergeblich versucht, aus Phenol und Diazoessigester Phenylglykolsäureester darzustellen. Auch wir hatten dabei trotz mehrfacher Wiederholung keinen Erfolg. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum ging unter 10 mm Druck von $115\text{--}125^\circ$ nur wenig gelbliches Öl über; der größte Teil blieb als schwarze Schmiere im Rückstand.

Äthyl-glykolsäure-hydrazid, $C_2H_5.O.CH_2.CO.NH.NH_2$.

15 g Äthylglykolsäureäthylester werden in 9 g Hydrazinhydrat eingetragen. Beim Umschwenken tritt starke Erwärmung ein. Das Gemisch wird schon nach kurzer Zeit homogen, doch ist die Reaktion erst nach mehrstündigem Stehen beendet.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 357 (1895).

²⁾ Ebenda.

Der entstandene Alkohol und das überschüssige Hydrazinhydrat werden im Vakuum durch längeres Erhitzen im Wasserbade bis schließlich 80° entfernt. Der Rückstand erstarrt beim Kühlen mit Eis zu einer strahlig krystallinischen Masse. Letztere wird auf Ton abgepreßt und sogleich über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene, leichte, schneeweiße Hydrazid ist so gut wie rein. Man krystallisiert noch einmal aus Äther um. Erhalten wurden 11 g, entsprechend 82% der Theorie.

I. 0,2354 g gaben 0,3472 g CO_2 und 0,1746 g H_2O .

0,1756 g gaben 37 ccm N bei 22° und 750 mm.

II. 0,1804 g gaben 38 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (118):	I.	II.
C	40,68	40,22	— %
H	8,47	8,24	— „
N	23,73	23,56	23,42 „.

Äthylglykolsäurehydrazid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther weiße Blättchen, die bei 32° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und so hygroskopisch sind, daß sie an der Luft zerfließen. Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, absolutem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen, ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung reduziert. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wird sehr leicht Hydrazinsalz abgespalten.

Auch bei mehrstündigem Erhitzen von Äthylglykolsäure-äthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat ($2\frac{1}{2}$ Mol.) im Rohr auf 100° oder 150° entsteht nur obiges Hydrazid.

Hydrochlorid. Eine Lösung des Hydrazids in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit überschüssiger ätherischer Salzsäure versetzt. Unter starker Erwärmung erstarrt die Mischung zu einem Brei des Hydrochlorids. Das schneeweiße Produkt wird mit salzsäurehaltigem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Weiße, glänzende Krystallblättchen, welche bei 102 — 103° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Das Salz ist weniger hygroskopisch als das freie Hydrazid.

0,4635 g gaben 0,4332 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_2$, HCl (154,5):	Gefunden:
Cl	22,97
	23,12 %.

Benzalverbindung. Entsteht als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln von Äthylglykolsäurehydrazid und Benzaldehyd in wäßriger Lösung und bildet, aus auf 50° erwärmtem Wasser umkrystallisiert, weiße Blättchen vom Schmp. 82°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. Wird durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte in die Komponenten gespalten.

0,0960 g gaben 0,2242 g CO_2 und 0,0606 g H_2O .
0,1610 g gaben 18,8 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (206):	Gefunden:
C	64,08
H	6,80
N	13,59
	63,70 %
	7,01 „
	13,52 „.

o-Oxybenzalverbindung. Wird aus Äthylglykolsäurehydrazid und Salicylaldehyd in analoger Weise erhalten und krystallisiert aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln, welche in Äther, absolutem Alkohol und Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich sind und bei 99 bis 100° schmelzen.

0,0765 g gaben 8,7 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):	Gefunden:
N	12,61
	12,86 %.

Acetessigester und Äthylglykolsäurehydrazid. Das Hydrazid löste sich in der äquimolekularen Menge Acetessigester unter Erwärmen auf. Das sirupdicke Gemisch erstarrte im Exsiccator nach längerer Zeit zu einer schwach gelblichen, amorphen Masse. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden kleine, weiße, durchsichtige Tafeln erhalten vom Schmp. 215°. Dieser Körper ist nicht das erwartete Kondensationsprodukt des Hydrazids mit Acetessigester, sondern 3-Methylpyrazolon.¹⁾

¹⁾ Curtius und Jay, dies. Journ. [2] 39, 51 (1889).

- I. 0,0890 g gaben 22,2 ccm N bei 24° und 748 mm.
 II. 0,1714 g gaben 41 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_4H_6ON_2$ (98):		I.	II.
N	28,57	27,51	27,03 %.

Diese Entstehung von 3-Methylpyrazolon ist so zu erklären, daß das leicht zersetzliche Hydrazid Hydrazin abspaltet, welch letzteres sodann mit Acetessigester in bekannter Weise unter Ringschluß zusammentritt.

Äthyl-glykolsäure-azid, $C_2H_5.O.CH_2.CO.N_3$.

1,5 g Äthylglykolsäurehydrazid werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung von 1 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das Gemisch wird mit dem mehrfachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung gestellt. Man läßt nun langsam die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zufließen. Das sich ölig abscheidende Azid löst sich beim Umschwenken im Äther auf. Die wäßrige Flüssigkeit wird noch einige Mal mit Äther ausgezogen, die vereinigten Auszüge durch ein trockenes Filter in eine Glasschale filtriert und der Äther im Vakuum verdunstet. Äthylglykolsäureazid hinterbleibt als schweres, schwach gelbliches, zu Tränen reizendes Öl von stechendem Geruche, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. In kaltem Wasser sinkt es zu Boden und bleibt beim Schütteln darin in Form kleiner, weißer Öltropfen suspendiert. Mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. Durch Erhitzen auf dem Spatel verpufft es. Das Azid enthält nach dem Verdunsten des Äthers immer noch etwas Wasser. Dadurch zersetzt es sich beim Trocknen im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur rasch unter Gasentwicklung. Es wurde darum nicht analysiert.

Man kann das Azid ebensogut auch aus dem salzsauren Hydrazid darstellen. Letzteres wird in Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung behandelt. Des weiteren verfährt man wie oben.

Äthoxy-methyl-urethan, $C_2H_5.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Die ätherische Azidlösung wird mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es beginnt

eine lebhafte Gasentwicklung. Stickstoff und wenig Kohlensäure entweichen. Nach einstündigem Kochen wird der Äther und der überschüssige Alkohol abdestilliert. Es hinterbleibt eine gelbe, sauer reagierende, ölige Flüssigkeit von esterähnlichem, angenehmen Aroma. Läßt man den Rückstand mehrere Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so erstarrt er zu einer zähen Masse. Letztere ist im absoluten Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die konzentrierte alkoholische Lösung wird durch Wasser milchig gefällt. Auf die Reindarstellung des Urethans mußte verzichtet werden.

Hydrolyse. Die alkoholische Lösung des Urethans wurde mit verdünnter Schwefelsäure in einem Erlenmeyer erhitzt. Das Kölbchen war mit zwei Pélignetvorlagen verbunden, von denen die erste Barytwasser, die andere Wasser enthielt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure, die in der ersten Vorlage als Baryumcarbonat zurückgehalten wurde, destillierte Formaldehyd über, der sich durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar machte. Nach dem Abdestillieren blieb eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit zurück, aus der sich beim Erkalten ein sauer reagierendes Salz in rhombischen Krystallen ausschied. Diese entwickelten, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak. Die wäßrige Lösung gab mit Baryumchlorid Baryumsulfat. Beim Erhitzen im Reagenzrohr verflüchtigte sich das Salz, ohne vorher zu schmelzen. Die Krystalle erwiesen sich als saures schwefelsaures Ammonium. Der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit Alkali und Auffangen des frei gewordenen Ammoniaks in $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bestimmt.

0,1720 g $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ erfordern zur Sättigung 14,96 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl; es wurden gebraucht 14,37 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Urethan mit konzentrierter Salzsäure übergossen. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Kali hinterblieb eine zähe, gelbe Masse. Diese war bis auf geringe Mengen von Chlorammonium in wenig absolutem Alkohol löslich. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit trockenem Äther fiel ein weißer Körper aus, der stark hygroskopisch war. Er wurde abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei Ströme von

Kohlensäure und Formaldehyd entweichen. Nach beendeter Gasentwicklung gab die schwefelsaure Lösung beim Übersättigen mit Natronlauge Ammoniak aus. Der in der Kälte durch Einwirkung von Salzsäure auf das Urethan gewonnene Körper ist also sehr wahrscheinlich als das salzsaure Salz des Urethans anzusprechen.

Setzt man p-Toluidin zu der ätherischen Lösung von Äthylglykolsäureazid und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht unter Gasentwicklung eine klare Lösung, aus der sich beim Einengen feine, weiße Nadelchen abscheiden. Die Krystalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Man erhält so obigen Harnstoff als weiße, filzige Masse.

0,1132 g gaben 13 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (208):	Gefunden:
N 13,46	13,39 %.

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und schmilzt unter Schwärzung bei 84°.

n-Propyl-glykolsäure-hydrazid, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.

Wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad von 10 g Propylglykolsäureäthylester mit 5,2 g Hydrazinhydrat und Entfernen des überschüssigen Hydrazins in der beim Äthylglykolsäurehydrazid (s. S. 172) angegebenen Weise als gelbliche, sirupartige Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 8 g, entsprechend 88% der Theorie. Da die Substanz nicht krystallisiert und auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert, wurde das Rohprodukt nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure analysiert. Der Kohlenstoffgehalt wurde stets zu niedrig gefunden, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt stimmten dagegen genau.

- I. 0,1746 g gaben 0,2815 g CO_2 und 0,1454 g H_2O .
0,1232 g gaben 24,1 ccm N bei 22° und 740 mm.
- II. 0,2244 g gaben 0,3594 g CO_2 und 0,1822 g H_2O .
0,0954 g gaben 19 ccm N bei 26° und 748 mm.
- III. 0,1630 g gaben 31,6 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_6H_{12}O_2N_2$ (132):		I.	II.	III.
C	45,45	43,97	43,68	— %
H	9,09	9,25	9,02	— „
N	21,21	21,56	21,74	21,61 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wäßrigen Lösung bestimmt.

I.	0,3716 g	gaben in 15,76 g Wasser	0,379° Depression.
II.	0,6084 g	„ „ „ „	0,602° „
III.	0,8814 g	„ „ „ „	0,868° „

Berechnet für		Gefunden:		
$C_6H_{12}O_2N_2$:		I.	II.	III.
M	132	115	119	119

Propylglykolsäurehydrazid erstarrt weder in einer Kältemischung, noch bei monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure wird es nicht krystallinisch, sondern bildet nur einen harten, durchsichtigen, von Rissen durchzogenen Lack. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen rasch reduziert. Mit verdünnten Säuren spaltet das Hydrazid schon in der Kälte leicht Hydrazinsalz ab.

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd als flockiger Niederschlag aus. Durch Umlösen aus schwach erwärmtem Wasser erhält man silberglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

0,1822 g gaben 0,4352 g CO_2 und 0,1204 g H_2O .
0,0942 g gaben 10,5 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220):		Gefunden:
C	65,45	65,14 %
H	7,27	7,34 „
N	12,73	13,00 „ .

m-Nitrobenzalverbindung. Wird analog durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd dargestellt und bildet nach

178 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Nadeln, die bei 118—119° schmelzen und in Alkohol und Äther schwer löslich sind.

0,2050 g gaben 29,5 ccm N bei 23° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N_3$ (265):	Gefunden:
N	16,21 %.
15,85	

n-Propyl-glykolsäure-azid, $C_3H_7.O.CH_2.CO.N_3$.

Wird ganz analog Äthylglykolsäureazid (s. S. 174) aus Propylglykolsäurehydrazid, Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum als schwach gelbliches Öl von stechendem, die Augen zu Tränen reizenden Geruch. Das Azid enthält immer noch Spuren von Wasser und zersetzt sich bei längerem Stehen unter Gasentwicklung. Es erstarrt noch nicht bei -20° . In Wasser sinkt es zu Boden, ohne sich zu lösen. Mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. In die Flamme gebracht, verpufft es heftig.

n-Propyloxy-methyl-urethan, $C_3H_7.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Erwärmt man eine Lösung von Propylglykolsäureazid in absolutem Alkohol, so beginnt bei 55° lebhafte Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und wenig Kohlendioxyd. Nach halbstündigem Kochen wird die sauer reagierende alkoholische Lösung eingedampft. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim längeren Stehen im Vakuum zu einer zähen Masse erstarrt. Das ölige Produkt ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit Äther eine weiße, ölige Fällung. Die Substanz ließ sich nicht weiter reinigen und wurde darum nicht analysiert.

Hydrolyse. Das rohe Urethan wurde in der beim Äthoxy-methylurethan (s. S. 175) angegebenen Weise mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Auch hier entwickelte sich Kohlensäure und Formaldehyd, aus der rückständigen Flüssigkeit fiel beim Erkalten saures schwefelsaures Ammon aus.

Wird das Urethan in der Kälte mit wenig konzentrierter Salzsäure verrieben, so entsteht eine rosafarbene Lösung, die beim Eindunsten im Vakuum über Kali einen zähen Sirup

hinterläßt. Dieser wird von wenig absolutem Alkohol leicht aufgenommen. Auf Zusatz von trockenem Äther fällt ein weißer, krystallinischer Körper nieder. Letzterer entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gleichzeitig Formaldehyd und Kohlensäure. Das Einwirkungsprodukt von kalter Salzsäure auf das Urethan ist daher als das salzsaure Salz des unveränderten Urethans zu betrachten.

Isoamyl-glykolsäure-hydrazid, $C_5H_{11}.O.CH_2.CO.NH.NH_2$.

Isoamylglykolsäureäthylester und Hydrazinhydrat reagieren in der Kälte nur langsam miteinander. Das Gemisch wird darum 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und weiter, wie beim Äthylglykolsäurehydrazid (s. S. 172), verfahren. Man erhält so Isoamylglykolsäurehydrazid als eine schwer bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, die in dünner Schicht farblos erscheint und beim längeren Stehen sich dunkler färbt. Das Rohprodukt ist, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, rein.

- I. 0,1556 g gaben 0,2994 g CO_2 und 0,1444 g H_2O .
 0,1553 g gaben 25,1 ccm N bei 28° und 754 mm.
 II. 0,1260 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_2$ (160):	Gefunden:	
		I.	II.
C	52,50	52,47	— %
H	10,00	10,31	— „
N	17,50	17,60	17,85 „.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer wäßrigen Lösung des Hydrazids bestimmt.

- I. 0,4280 g gaben in 16,28 g Wasser $0,318^\circ$ Depression.
 II. 0,5616 g „ „ „ „ „ $0,410^\circ$ „

	Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
M	160	153	156

Mit dem Pulfrichschen Refraktometer wurde bei 18° der Brechungswinkel $\vartheta = 42^\circ 28'$ gefunden, der dem Brechungsindex

$$n = \sqrt{1,6157^2 - \sin 42^\circ 28' ^2} = 1,468$$

entspricht.

Isoamylglykolsäurehydrazid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol unlöslich. Es reagiert neutral. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte rasch reduziert. Durch verdünnte Säuren wird sehr leicht Hydrazin abgespalten. Das Hydrazid kann auf keine Weise krystallisiert erhalten werden. Selbst in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure erstarrt es nur zu einem harten, durchsichtigen Lack.

Aus 10 g Ester und 5 g Hydrazinhydrat wurden 7,5 g reines Isoamylglykolsäurehydrazid erhalten; berechnet 9,2 g.

Pikrat. 1 g Hydrazid wird in kaltem Wasser gelöst und eine ätherische Lösung von 1,43 g Pikrinsäure darüber geschichtet. Nach einigem Stehen scheiden sich an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten feine, gelbe Nadelchen ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 113° . Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

0,0966 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_2$, $C_6H_3O_7N_3$ (389):	Gefunden:
N	18,00
	17,80 %.

Benzalverbindung. Wird in üblicher Weise durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus schwach erwärmtem Wasser scheidet sich die Substanz in Öltröpfchen ab. Sie schmilzt bei 64° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,1371 g gaben 0,3388 g CO_2 und 0,1036 g H_2O .

0,1502 g gaben 15,6 ccm N bei 24° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248):	Gefunden:
C	67,74
H	8,07
N	11,29
	67,39 %
	8,39 „
	11,56 „ .

p-Methylbenzalverbindung. Entsteht in analoger Weise durch Vereinigung äquimolekularer Mengen des Hydrazids und p-Tolylaldehyds und bildet ein hellgelbes Pulver, das bei $77,5^{\circ}$ schmilzt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des vorigen Körpers sehr ähnlich.

0,1774 g gaben 16,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (262):	Gefunden:
N 10,68	10,87 %.

Isoamyl-glykolsäure-azid, $C_5H_{11}.O.CH_2.CO.N_3$.

Wird nach dem beim Äthylglykolsäureazid (s. S. 174) angegebenen Verfahren gewonnen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als gelbliches, in Wasser zu Boden sinkendes Öl. Es besitzt einen betäubenden Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein.

Isoamyloxy-methyl-urethan, $C_5H_{11}.O.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$.

Kocht man Isoamylglykolsäureazid mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und läßt hierauf die alkoholische Lösung verdunsten, so bleibt ein dickes, zähes Öl zurück von angenehmem, fruchtartigem Aroma. Seine gelb gefärbte, alkoholische Lösung reagiert sauer; beim Versetzen mit Wasser fällt ein weißes Öl aus, das in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Wird das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so treten auch hier Kohlensäure und Formaldehyd gleichzeitig auf. Mit konzentrierter Salzsäure gibt das rohe Urethan in der Kälte einen weißen, sehr hygroskopischen Körper, der beim Erwärmen mit Säuren ebenfalls noch Kohlensäure neben Formaldehyd entwickelt und somit das Hydrochlorid des Urethans darstellt.

VIII. Hydrazid und Azid der α - und β -Oxypropionsäure.

[Bearbeitet von David Aufhäuser.¹⁾]

Milchsäure-hydrazid (α -Oxypropionsäure-hydrazid),

20 g Milchsäureäthylester (Kahlbaum) werden allmählich in 12 g warmes Hydrazinhydrat eingetragen und das Gemisch

¹⁾ David Aufhäuser, „Über die Hydrazide der beiden Oxypropionsäuren“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.