Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

V. Abhandlung.

27. Ueber substituirte Glycolsäureester und das Glycol- hydrazid;

von

Th. Curtius und N. Schwan.¹⁾

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns²⁾ gefunden, dass, wenn man Benzoylglycolsäureester der Einwirkung von 2 Mol. Diammoniumhydrat aussetzt, unter Abspaltung von Wasser und Alkohol Benzhydrazid und Amidoglycocolle entsteht.

Diese merkwürdige Reaction ergab die ersten Repräsentanten zweier bisher unbekannten Klassen von organischen Körpern, der primären Acidylhydrazide und der Hydrazinsäuren.

Nachdem sich durch spätere Untersuchungen ergeben hatte, dass prim. Acidylhydrazide ganz allgemein durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester entstehen, hätte man auch erwarten sollen, dass Benzoylglycolsäureester zunächst mit 1 Mol. Hydrazinhydrat Benzoylglycolhydrazid im Sinne der Gleichung:

liefern würde. Letzteres zerfiel dann durch Einwirkung eines zweiten Moleküls der Base in Benzhydrazid und Glycolhydrazid:

¹⁾ Vergl. N. Schwan, Hydrazinhydrat und substituirte Glycolsäureester, Dissert. Kiel 1892. Druck von H. Fiencke.

²⁾ Ber. 23, 3023.

Der eine von uns hatte aber früher die Ansicht ausgesprochen, dass der zuletzt genannte Körper der Constitutionsformel $\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ entspräche, dass also neben Benzhydrazid bei der Spaltung der Benzoylglycolsäureester Hydrazinessigsäure oder Amidoglycocoll entstände.

Wir haben festgestellt, dass unsere hier oben aufgestellte Ansicht die richtige ist, und dass der genannte Körper das Hydrazid der Glycolsäure von der Formel $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CONHNH}_2$ repräsentirt.

In der Einwirkung von Alkoholen oder Säuren auf Diazoessigester¹⁾ hat der eine von uns bekanntlich eine Methode gefunden, um substituirte Glycolsäureester beliebiger Art herzustellen. Wir haben nach diesem Verfahren eine Reihe von solchen Körpern gewonnen, und zwar Hippurylglycolsäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, Oxalylglycolsäureester $\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{COOR}$, Succinylglycolsäureester $\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{COOR}$, Benzylglycolsäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{OCH}_2\text{COOR}$, $\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, und Glycolsäureester $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ selbst.

Die organischen Säuren wirken zum Theil schon in der Kälte explosionsartig auf Diazoessigester ein, namentlich Oxalsäure. Mit andern Säuren vollzieht sich die Reaction erst in der Hitze, dann aber ebenfalls sehr energisch.

Reines Wasser oder Alkohol wirken auf ganz reinen Diazoessigester nur ausserordentlich schwierig ein, sodass es hierbei nicht möglich war, gute Ausbeuten von Glycolestern zu erzielen.

Was die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf diese Ester anbelangt, so konnte die Reaction entweder ebenso verlaufen wie bei gewöhnlichen Estern, sodass also Glycolhydrazide ent-

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 38, 416.

stehen, in denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch eine Alkyl- oder Acidylgruppe substituiert ist, oder es konnten, da man²⁾ die substituierten Glycolsäureester gleichsam als Doppel-ester auffassen kann, gleichzeitig 2 Mol. Hydrazin einwirken, indem das eine die esterifizierte Carboxyl-, das andere die ätherifizierte Hydroxylgruppe angriff.

Die Untersuchung hat ergeben, dass auf die Alkylglycolsäureester nur ein Mol. Hydrazinhydrat einwirkt unter Bildung von Alkylglycolhydrazid und Abspaltung von Alkohol, z. B. $(C_6H_5CH_2)OCH_2COOC_2H_5 + N_2H_4 \cdot H_2O = C_2H_5OH +$
Benzylglycolester
 $(C_6H_5CH_2)OCH_2CO \cdot NH \cdot NH_2$, (X)¹⁾ dass dagegen bei den
Benzylglycolhydrazid

Acidylglycolsäureestern stets zwei Mol. Hydrazinhydrat eingreifen. Man kann sich vorstellen, dass zuerst das entsprechende Acidylglycolhydrazid entsteht, welches unter dem Einfluss eines zweiten Moleküles Hydrazinhydrat in das betreffende Acidylhydrazid und in Glycolhydrazid zerfällt. Mit demselben Rechte kann man aber annehmen, dass Hydrazinhydrat zuerst die substituierte Hydroxylgruppe angreift unter Abspaltung von Acidylhydrazid und Rückbildung von Glycolsäureester, z. B. entsprechend der Gleichung:

und dass dann auf den Glycolsäureester das zweite Molekül Hydrazinhydrat einwirkt unter Bildung des bisher als Hydrazinessigsäure (Amidoglycocol) angesprochenen Glycolhydrazids $CH_2 \cdot OH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.

Für den Erfolg sind beide Auffassungen über den Verlauf der Reaction gleichgültig. (IX.)

Was die Constitution der sog. Hydrazinessigsäure anbelangt, so spricht für die Auffassung derselben als Hydrazid der Glycolsäure, $CH_2(OH)CONHNH_2$, in erster Linie die Bildung aus Glycolsäureester. Hydrazinhydrat wirkt auf letzteren schon in der Kälte heftig ein; beim Eindunsten bleibt das

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 275.

Hydrazid in derben Krystallen zurück. Wendet man aber an Stelle der Glycolsäure alkylierte Glycolsäuren an, so müsste, falls der fragliche Körper als Hydrazinessigsäure angesprochen werden soll, unter Abspaltung von Alkohol ebenfalls Hydrazinessigsäure gebildet werden; statt dessen erhält man aber alkyliertes Glycolhydrazid.

Hätten wir es ferner mit einem Amidoglycocoll zu thun, so müsste sich dasselbe auch vor allen Dingen esterificiren lassen; dies gelingt jedoch nicht, da selbst beim Einleiten von Salzsäure in eine heisse alkoholische Lösung der sog. Hydrazinessigsäure stets nur das salzsaure Salz des unveränderten Hydrazids entsteht.

Für die Auffassung als Glycolsäurederivat spricht ferner der Umstand, dass es gelungen ist, durch Erhitzen des fraglichen Körpers auf 170° — 175° ein Anhydrid von ausgesprochenem basischen Charakter darzustellen. Die Analyse, die Molekulargewichtsbestimmung, und besonders die Analyse des salzsauren Salzes haben erwiesen, dass hierbei 2 Mol. Glycolhydrazid unter Austritt von Wasser zusammengetreten sind. Die Verbindung stellt also das Anhydrid des Glycolhydrazids dar; die Bildung entspricht vollkommen der Entstehung von Glycolid aus Glycolsäure und ihren Salzen. Da ferner dieses Anhydrid sich weder mit Benzaldehyd condensirt, noch mit Quecksilberoxyd in Wechselwirkung tritt, so kann man annehmen, dass in ihm keine Amidogruppen mehr vorhanden sind. Dem Körper kommt deshalb sehr wahrscheinlich die Formel:

zu, und man kann ihn daher als Hydraziglycolid bezeichnen.

Schliesslich zwingt uns auch die ausserordentliche Unbeständigkeit des sog. Amidoglycocolls in wässriger Lösung gegen verdünnte Mineralsäuren, welche sofort, unter Bildung des betreffenden Hydrazinsalzes, Glycolsäure abspalten, zu der Annahme, die Verbindung als Glycolhydrazid aufzufassen; denn wäre in ihr der Stickstoff unmittelbar mit dem Methylkohlenstoffatom verbunden, wie z. B. im Glycocoll, so müsste auch dieser Körper, ebenso wie jenes und ähnliche Verbindungen gegen Säuren beständig sein.

Substituirte Glycolsäureester aus Diazoessigester.

I. Glycolsäureester, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Reines Wasser kann man mit Diazoessigester nicht in Reaction bringen, wenn man dieselbe nicht durch Zusatz einer Spur Säure einleitet.

Trägt man Diazoessigester in viel verdünnte Schwefelsäure 1:100 ein, so erhält man statt Glycolsäureester nur Glycolsäure.

Bringt man dagegen zu 30 Grm. Diazoessigsäureäthylester in 100 Grm. Aether die berechnete Menge Wasser und giebt zwei Tropfen Schwefelsäure 1:5 unter starkem Umschwenken zu, so beginnt eine sehr regelmässige Stickstoffentwicklung. Sobald dieselbe nachlässt, werden nach und nach 4 Grm. Wasser und 14 Tropfen Schwefelsäure 1:5 zugefügt. Durch Zusatz einer genügenden Menge Chlorcalcium wird das Wasser abgeschieden und die ätherische Lösung im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute würde befriedigend sein, wenn nicht bei wiederholtem Fractioniren selbst unter stark vermindertem Druck ein grosser Theil des Glycolsäureesters in Glycolid und Alkohol zerfiel.

II. Phenylglycolsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

26 Grm. Phenol und 40 Grm. Diazoessigäther wirken in kleinen Portionen in Reagensgläsern auf freier Flamme erhitzt, energisch auf einander ein, während auf dem Wasserbade keine Reaction eintritt. Destillirt man das Produkt im Vacuum, so geht von 180° — 245° etwa die Hälfte über; der Rückstand bildet eine schwarze Schmiere. Trotz sorgfältigen Fractionirens liess sich kein einheitliches Produkt isoliren.

III. Benzylglycolsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Je 5 Grm. Diazoessigester und 4,75 Grm. Benzylalkohol wurden bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung vorsichtig erhitzt, und das erhaltene rothbraune Oel im Vacuum bei 12 Mm. Druck destillirt. Bei 153° — 154° geht der gebildete Benzylglycolsäureester über. Aus 44 Grm. Diazoessigester

und 36 Grm. Benzylalkohol wurden nur 10 Grm. Ester erhalten. Derselbe ist eine wasserhelle Flüssigkeit, färbt sich jedoch bei längerem Stehen gelb.

0,1872 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4676 Grm. CO₂ und 0,1274 Grm. H₂O; entsprechend 0,1275 Grm. C und 0,0130 Grm. H.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₃ :			Gefunden:
C ₁₁	132	68,04 C	68,12 % C
H ₁₄	14	7,22 H	7,56 „ H
O ₃	48	24,74 O	24,32 „ O
M	194	100,00	100,00 %.

IV. Aethylglycolsäureester, C₂H₅OCH₂CO₂C₂H₅.

Roher Diazoessigester kann, wie der eine von uns¹⁾ bereits früher gezeigt hat, auf absoluten Alkohol energisch unter Bildung von Aethylglycolsäureester einwirken. Die ganz reinen Componenten lassen sich dagegen so schwierig miteinander in Reaction bringen — selbst bei 100° im Rohre noch nicht —, dass es unzweckmässig erscheint, Aethylglycolsäureester aus Diazoessigester darzustellen.

V. Benzoylglycolsäureester, C₆H₅CO.O.CH₂CO₂C₂H₅.

Die Darstellung des Körpers aus Diazoessigester ist schon früher beschrieben worden.²⁾

50 Grm. diazoessigsäures Aethyl gaben 72 Grm. im Vacuum gereinigten Benzoylglycolsäureester.

VI. Hippurglycolsäureester, C₆H₅CONH.CH₂CO.O.CH₂COOC₂H₅.³⁾

In je 2,5 Grm. Diazoessigester werden nach und nach 3,92 Grm. Hippursäure (berechnete Menge) unter schwachem Erwärmen eingetragen. Man wartet mit dem weiteren Eintragen stets, bis die vorhergehende Menge in dem Ester gelöst ist, da sonst die Reaction zu heftig und die ganze Masse aus dem Reagensrohre geschleudert wird. Aus demselben Grunde ist es zweckmässig, bei beginnender Gasentwicklung mit dem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 424.

²⁾ Das. S. 427.

³⁾ Daselbst.

Erhitzen einige Zeit aufzuhören, resp. die Reagensröhren in stets bereit zu haltendem Eiswasser zu kühlen.

Ist alle Säure eingetragen, so erwärmt man noch bis zur vollständigen Lösung, wobei sich das Produkt stets kastanienroth färbt.

Längeres Erhitzen bis zum Aufhören der Gasentwicklung hat auf die Ausbeute keinen Einfluss, ebenso wenig ein Ueberschuss eines der beiden Reagentien.

Die rothe Flüssigkeit wird nun in Aether aufgenommen und zur Entfernung der stets noch vorhandenen freien Hippursäure mit Sodalösung gewaschen. Der ätherische Auszug wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether zum grossen Theil abgedampft und die conc. Lösung in eine Kältemischung gestellt, wobei sich der Hippurylglycolsäureester in schwach gelb gefärbten Krystallen ausscheidet, die zur vollständigen Reinigung aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt werden.

In der Erwartung, aus diesem Ester die freie Hippurylglycolsäure darstellen zu können, wurden 8,15 Grm. desselben mit so viel absolutem Alkohol übergossen, dass die Masse davon bedeckt war; hierzu wurde die berechnete Menge Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Nach wenigen Augenblicken löste sich alles unter schwacher Erwärmung zu einer goldgelben, vollständig klaren Flüssigkeit auf. Dieselbe reagirte noch alkalisch und wurde deshalb über Nacht in einem mit Kaliröhrchen verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Hierbei schieden sich einige sternförmig gruppirte Krystallbüschel aus. Ohne dieselben einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, wurde der ganze Kolbeninhalt im Vacuum und ohne Anwendung von Wärme zur Trockne eingedampft. Es blieb eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück, die sich fettig anfühlte. Diese wurde mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess nach dem Verdampfen im Vacuum nicht Hippurylglycolsäureester, sondern Hippursäureester. Ebenso erwies sich die beim Ausziehen mit Aether zurückbleibende Krystallmasse als hippursäures Natron.

Die Analyse des so erhaltenen Hippursäureesters gab folgende Zahlen.

0,1400 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3256 Grm. CO₂ und 0,0804 Grm. H₂O; entsprechend 0,0888 Grm. C und 0,00893 Grm. H.

360 Curtius u. Schwan: Ueb.substit. Glycolsäureester etc.

0,1277 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 13° und 767 Mm. 7,4 Ccm. N; entsprechend 0,008827 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:				Gefunden:	
C_{11}	132	63,76	C	63,48	% C
H_{13}	13	6,28	H	6,38	„ H
O_3	48	23,20	O	23,28	„ O
N_1	14	6,76	N	6,91	„ N
M	207	100,00		100,00	%.

Durch Essigsäure wird Hippurylglycolsäureester selbst bei mehrstündigem Kochen nicht verseift.

In conc. Salzsäure löst er sich dagegen schon in der Kälte leicht unter Zersetzung auf, und nach einiger Zeit erstarrt die ganze Lösung zu einem Krystallbrei von Hippursäureester.

Es scheint also, dass die Hippurylglycolsäure in freiem Zustande sehr unbeständig ist. Es erklärt sich auch hieraus, weshalb der eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippurylamidoessigsäure keine Hippurylglycolsäure erhalten hat.¹⁾

Darstellung. In einem Reagensrohr werden in 8 Grm. Diazoessigester 3,15 Grm. entwässerte Oxalsäure in ganz kleinen Antheilen bei Zimmertemperatur eingetragen. Jedesmal beginnt stürmische Stickstoffentwicklung, wobei sich der Diazoessigester je nach der eingetragenen Menge mehr oder weniger stark erwärmt. Trägt man zuviel Oxalsäure auf einmal ein, so übersteigt die Temperatur den Siedepunkt des Diazoessigäthers, der dann in weissen Nebeln, welche sich leicht entzünden, entweicht. So oft die Temperatur merklich steigt, bringt man das Reagensrohr schnell in Eiswasser. Nachdem alle Oxalsäure eingetragen ist, werden noch etwa 2—4 Grm. Diazoessigäther allmählich zugegeben, wobei jedesmal wieder stürmische Gasentwicklung eintritt. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur sich kein Gas mehr entwickelt, wird das Rohr über freier Flamme noch bis zur vollständig klaren Lösung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 26, 196.

des Produktes erwärmt und sich dann selbst überlassen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer farblosen Krystallmasse. Dieselbe wird abgesaugt und zur Entfernung etwa noch vorhandenen Diazoessigesters mit Aether ausgewaschen. Die Krystalle werden pulverisirt, mit viel Aether übergossen und im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die ätherische, noch sauer reagirende Flüssigkeit wird mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bis auf ein kleines Volumen verdunstet. Oxalylglycolsäureester scheidet sich als weisses Krystallmehl aus.

Aus 16 Grm. Oxalsäure und 40, resp. 60 Grm. Diazoessigäther wurden so nach einmaligem Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Aether 50 Grm. Oxalylglycolsäureester erhalten; die Theorie erfordert 56 Grm.

Oxalylglycolsäureäthylester krystallisirt aus Aether und Alkohol in feinen, weissen Nadeln, welche bei 58° schmelzen, jedoch schon bei 54° erweichen. Er ist schwer löslich in kaltem Aether, etwas leichter in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2345 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3910 Grm. CO_2 und 0,1140 Grm. H_2O ; entsprechend 0,10663 Grm. C und 0,01266 Grm. H.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$:				Gefunden:	
C_{10}	120	45,80	C	45,47	% C
H_{14}	14	5,34	H	5,40	„ H
O_8	128	48,86	O	49,13	„ O
M	262	100,00		100,00	%.

VIII. Succinylglycolsäureester,

Succinylglycolsäureester wird in derselben Weise dargestellt, jedoch muss man hier von Anfang an erhitzen, da die Reaction in der Kälte sehr langsam vor sich geht.

Aus 54 Grm. Diazoessigester und 28 Grm. Bernsteinsäure wurden 29 Grm. Ester erhalten.

Succinylglycolsäureäthylester bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. $72,5^{\circ}$, ist in heissem Aether und Alkohol leicht löslich und krystallisirt hieraus in langen Nadeln oder in Blättchen.

0,1902 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3446 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O ; entsprechend 0,09445 Grm. C und 0,01216 Grm. H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$:			Gefunden:
C_{12}	144	49,65 C	49,66 % C
H_{18}	18	6,21 H	6,39 „ H
O_3	128	44,14 O	43,95 „ O
M	290	100,00	100,00 %.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die substituirten Glycolsäureester.

Hippurylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

Zu 5,3 Grm. Hippurylglycolsäureester wurden 2 Grm. Hydrazinhydrat gegeben, wobei sehr starke Erwärmung eintrat. Das Gemisch erstarrte zu einem fast farblosen Krystallbrei. Derselbe wurde abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich zuerst Hippurhydrazid, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$, aus, welches sich identisch erwies mit dem von Curtius¹⁾ aus Hippursäureester und Hydrazinhydrat erhaltenen Körper.

0,1677 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3450 Grm. CO_2 und 0,0886 Grm. H_2O ; entsprechend 0,09409 Grm. C und 0,00984 Grm. H.

0,0812 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 758 Mm. 15,7 Cem. N; entsprechend 0,0180 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$:			Gefunden:
C_9	108	55,96 C	56,10 % C
H_{11}	11	5,69 H	5,87 „ H
N_3	42	21,76 N	22,15 „ N
O_2	32	16,59 O	15,88 „ O
M	193	100,00	100,00 %.

Durch Schütteln von Hippurhydrazid mit Benzaldehyd in wässriger Lösung wurde das bei 182° schmelzende Benzalhippurhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CO.NH.N:CHC_6H_5$ ²⁾, und mittelst Natriumnitrit und Eisessig Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$ ³⁾ gewonnen.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hippurylglycolsäureester verläuft demnach im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Ber. 23, 3025.

²⁾ Das.

³⁾ Das.

Das andererseits entstehende Glycolhydrazid bleibt in dem verdünnten Alkohol gelöst und beim Eindampfen des letzteren als schmierige Masse zurück. Dasselbe wird zur Reinigung zuerst aus einem Gemenge von Benzol und absolutem Alkohol, und wenn es einigermaassen farblos geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Oxalylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

5,35 Grm. Oxalylglycolsäureester werden mit 4,5 Grm. Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt, wobei unter sehr starker Erwärmung eine äusserst stürmische Reaction eintritt, sodass zur Milderung derselben etwas Alkohol zu dem Ester hinzugefügt werden muss. Nachdem das Hydrazinhydrat eingetragen ist, entsteht eine weisse, äusserst voluminöse Masse, welche sich auch beim Kochen mit Alkohol nicht auflöst. Dieselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfiel. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in schönen Krystallen fast vollständig wieder ab. Dieselben sind unlöslich in Aether, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Chloroform und werden am besten aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 235° unter Zersetzung.

Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Schöfer und Schwan¹⁾ aus Oxalester und Hydrazinhydrat gewonnenen Oxalhydrazid, $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 \end{array}$, überein. Der Process vollzieht sich demnach im Sinne der Gleichung:

Die vollständig farblose Mutterlauge schied nach einiger Zeit noch sehr geringe Mengen Oxalhydrazid ab. Letztere wurden abfiltrirt, die Lauge auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure gestellt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 194.

Dieselbe erstarrte zu schönen, farblosen Krystallen von Glycolhydrazid.

Da die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Oxalylester fast quantitativ verläuft, so besitzen wir in dieser Reaction die beste Darstellungsweise des Glycolhydrazids.

Succinylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

Es ist zweckmässig den Ester mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat 6 Stunden lang im Rohr auf dem Wasserbade zu erhitzen, wobei man eine fast quantitative Ausbeute erzielt, während nach dem zur Darstellung des Oxalylglycolesters beschriebenen Verfahren der grösste Theil verschmiert. Beim Erhitzen im Rohr erstarrt der Inhalt zu einer schneeweissen Krystallmasse.

Im übrigen wird ganz wie beschrieben verfahren, einerseits Succinhydrazid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CONH}\cdot\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CONH}\cdot\text{NH}_2 \end{array}$, andererseits Glycolhydrazid isolirt.

Die Reaction vollzieht sich daher im Sinne der Gleichung:

Das erhaltene Succinhydrazid entsprach in seinen Eigenschaften ganz dem von Schöfer und Schwan¹⁾ aus Bernsteinester dargestellten Produkt. Wir haben ausserdem die Benzaldehydcondensationsprodukte sowohl vom Oxalhydrazid wie vom Succinhydrazid hergestellt und ihre Identität mit den auf dem andern Wege erhaltenen Produkten nachgewiesen. Unsere Analysen finden sich in der Arbeit von Schöfer und Schwan²⁾ aufgeführt.

Benzylglycolsäureester und Hydrazinhydrat.

10,5 Grm. Benzylglycolsäureester wurden mit 5,4 Grm. Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr 8 Stunden lang auf 120° erhitzt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 190.

²⁾ Das. S. 191 u. 195.

Die erhaltene homogen gewordene Flüssigkeit wurde mit einem grossen Ueberschuss Aether versetzt, wobei sich der grösste Theil löste, während eine schmierige, noch hydrazinhaltige Masse ausgefällt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen ein klares, in einer Kältemischung erstarrendes Oel. Da dasselbe jedoch selbst im Vacuum sich nicht unzersetzt destilliren liess, so musste von einer Reindarstellung Abstand genommen werden.

Das erhaltene Oel ist Benzylglycolhydrazid, $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot CH_2CONHNH_2$. Denn beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung liefert es ein Produkt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, das in weissen Blättchen krystallisirende Benzalbenzylglycolhydrazin, $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot CH_2CO \cdot NH \cdot N : CHC_6H_5$, repräsentirt.

0,1140 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2972 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O ; entsprechend 0,081055 Grm. C und 0,0071 Grm. H.

0,0998 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 742 Mm. 9 Ccm. N; entsprechend 0,01047 Grm. N.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:				Gefunden:
C_{16}	192	71,64	C	71,10 % C
H_{16}	16	5,97	H	6,23 „ H
N_2	28	10,44	N	10,49 „ N
O_2	32	11,95	O	12,18 „ O
M	268	100,00		100,00 %.

Benzalbenzylglycolhydrazin schmilzt bei 95° . Es ist in heissem Wasser kaum löslich, leicht löslich dagegen in heissem, absolutem Alkohol, aus welchem es am besten umkrystallisirt wird.

Glycolhydrazid, $CH_2OHCONHNH_2$.

Zu den von dem einen von uns¹⁾ unter Amidoglycocoll beschriebenen Eigenschaften des Glycolhydrazids haben wir nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Die beste Darstellungsmethode ist bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalylglycolsäureester, welcher letzterer ebenfalls leicht zu gewinnen ist, beschrieben worden.

Dem Glycolhydrazid kommt, wie nachfolgende mit dem Beckmann'schen Apparate durch Erniedrigung des Gefrier-

¹⁾ Ber. 23, 3029.

punktes einer wässrigen Lösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab, die einfache Forme $\text{CH}_2\text{OHCO.NHNH}_2$ zu.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 17,618 Grm. Wasser durch aufgelöstes Glycolhydrazid.

A = angewandte Substanz,

E = Gefrierpunkt des Wassers,

E' = Gefrierpunkt der Lösung,

C = beobachtete Depression,

D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm.

Wasser berechnete Depression,

M = Molekulargewicht.

A	E	E'	C	D	M
0,2763	5,42	5,08	0,34	0,2167	87,6
0,2763	5,42	5,08	0,34	0,2167	87,6
0,2763	5,42	5,08	0,34	0,2167	87,6
0,5201	5,42	4,78	0,64	0,2168	87,6
0,5201	5,42	4,775	0,645	0,2185	86,9
0,5201	5,52	4,775	0,645	0,2185	86,9
0,9097	5,42	4,42	1,00	0,1937	98,0
0,9097	5,42	4,42	1,00	0,1937	98,0

Berechnet M = 90.

Spaltung des Glycolhydrazids in saurer Lösung.

In wässriger Lösung wird Glycolhydrazid durch Salzsäure schon in der Kälte in Hydrazinsalz und Glycolsäure gespalten. Nachdem ersteres durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin ausgefällt war, wurde die Glycolsäure durch Digeriren mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd in das Kupfersalz übergeführt. Nachdem das überschüssige Kupferhydroxyd abfiltrirt war, wurde das Filtrat eingedampft, wobei sich wasserfreies glycolsaures Kupfer abschied.

0,1610 Grm. gaben beim Glühen 0,0590 Grm. CuO, entsprechend 0,0471 Grm. Cu.

0,2212 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1821 Grm. CO_2 und 0,0628 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0496 Grm. C und 0,0069 Grm. H.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Cu}$:				Gefunden:
C ₄	48	22,49	C	22,42 % C
H ₆	6	2,81	H	3,12 „ H
Cu	63,4	29,71	Cu	29,22 „ Cu
O ₆	96	44,99	O	45,24 „ O
M	213,4	100,00		100,00 %.

Salzsaures Glycolhydrazid,
 $\text{CH}_2\text{OHCONHNH}_2, 2\text{HCl}^1)$ (VI.)

Leitet man Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Glycolhydrazid, so fällt sofort ein Salz von der Zusammensetzung: $\text{CH}_2\text{.}(\text{OH}).\text{CO.NH.NH}_2, 2\text{HCl}$ aus. Kleine weisse Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp. $145^\circ\text{—}160^\circ$.

0,3196 Grm. gaben, mit AgNO_3 in saurer Lösung gefällt, 0,5660 Grm. AgCl ; entsprechend 0,14002 Grm. Cl .

Berechnet für $\text{CH}_2\text{.OHCO.NH.NH}_2.2\text{HCl}$:			Gefunden:
Cl	35,5	43,6 Cl	43,8 % Cl.

Glycolhydrazidnatriumalkolat,
 $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO.NH.NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

Glycolhydrazid und Natriumalkoholat addiren sich in alkoholisch-ätherischer Lösung unter Bildung eines weissen Natriumsalzes, das ausserordentlich unbeständig ist und an der Luft zerfliesst.

0,3674 Grm. gaben beim Glühen 0,1207 Grm. Na_2CO_3 ; entsprechend 0,0262 Grm. Na .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}$:			Gefunden:
Na	23	14,5 Na	14,2 % Na.

**Verbindungen des Glycolhydrazids mit Aldehyden und
Ketokörpern.**

Benzalglycolylhydrazin²⁾,
 $\text{CH}_2\text{.OH.CO.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$,

entsteht beim Schütteln von Glycolhydrazid und Benzaldehyd in wässriger Lösung.

0,1316 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2933 Grm. CO_2 und 0,0694 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0799 Grm. C und 0,0071 Grm. H .

0,1105 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 755 Mm. 15 Cem. N ; entsprechend 0,017767 Grm. N .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$:			Gefunden:
C_9	108	60,68 C	60,78 % C
H_{10}	10	5,62 H	5,85 „ H
N_2	28	15,73 N	16,07 „ N
O_2	32	17,97 O	17,30 „ O
M	178	100,00	100,00 %.

¹⁾ In wässriger Lösung konnte nur das Salz $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CONH.NH}_2, \text{HCl}$ gewonnen werden. Curtius.

²⁾ Ber. 23, 3013.

o-Oxybenzalglycolylhydrazin,
 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$,

entsteht analog der Benzalverbindung und bildet aus Alkohol umkrystallisirt weissgelbe, filzartige Nadeln vom Schmelzpt. 220° — 221° .

0,1183 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2424 Grm. CO_2 und 0,0560 Grm. H_2O ; entsprechend 0,06610 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

0,1003 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 756 Mm. 12,2 Ccm. N; entsprechend 0,01447 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$:				Gefunden:
C ₉	108	55,67	C	55,88 % C
H ₁₀	10	5,15	H	5,26 „ H
N ₂	28	14,43	N	14,42 „ N
O ₃	48	24,75	O	24,44 „ O
M	194	100,00		100,00 %.

p-Oxybenzalglycolylhydrazin,
 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OH})$,

wird ebenso dargestellt und krystallisirt aus Wasser in goldgelben, aus absolutem Alkohol in fleischfarbigen, aus verdünntem Alkohol in weissgelben Nadeln vom Schmelzpt. 215° — 216° .

0,1161 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 759 Mm. und $10,5^\circ$ 14,1 Ccm. N; entsprechend 0,01682 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$:			Gefunden:
N ₂	28	14,43	14,49 % N.

Acetophenonglycolylhydrazin,

bildet sich beim Erhitzen von Acetophenon mit Glycolhydrazid auf 130° . Durch Erhitzen auf höhere Temperatur bilden sich Zersetzungsprodukte. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung aus, welche aus Alkohol in weissgelben Krystallen sich abscheidet.

0,0994 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 12° und 760 Mm.; entsprechend 0,01448 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$:			Gefunden:
N ₂	28	14,58	14,57 % N.

Erhitzt man gleiche Moleküle Acetessigester und Glycolhydrazid bis zur Lösung des letzteren, so scheidet sich beim Erkalten das Produkt krystallinisch aus. Dasselbe hat einen bittersüssen Geschmack, ist leicht löslich und wird aus absolutem Alkohol, Benzol oder sehr viel Aether umkrystallisirt. Schmelzpt. 112°.

0,063 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1104 Grm. CO₂ und 0,0391 Grm. H₂O; entsprechend 0,0301 Grm. C und 0,00434 Grm. H.

0,1024 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,3 Ccm. N bei 13,5° und 758,5 Mm.; entsprechend 0,01447 Grm. N.

Berechnet für C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ :			Gefunden:
C ₈	96	47,52 C	47,79 % C
H ₁₄	14	6,93 H	6,89 „ H
N ₂	28	13,86 N	14,13 „ N
O ₄	64	31,69 O	31,19 „ O
M	202	100,00	100,00 %.

Glycolhydrazid-Anhydrid (Hydraziglycolid),

Erhitzt man Glycolhydrazid etwa 10 Stunden lang im Oelbade auf 170°—175°, so entweicht Wasser und etwas Ammoniak. Das zurückbleibende Produkt erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die aus 90procentigem Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann.

Das beim Erhitzen entweichende Ammoniak wurde quantitativ bestimmt. Erhitzt man nämlich Glycolhydrazid nur einige Grade über 175°, so verharzt der grösste Theil, und die Ammoniakbildung, welche, wie aus zwei Versuchen hervorgeht, nur secundär ist, wird bedeutend stärker.

Bei Versuch I, bei welchem die Temperatur 175° nicht überstieg, wurden aus 10 Grm. Glycolhydrazid 0,2257 Grm. Pt, entsprechend 0,039 Grm. NH₃, erhalten; bei Versuch II, bei welchem die Temperatur bis 185° stieg, wurden 0,8064 Grm. Pt, entsprechend 0,138 Grm. NH₃, erhalten.

Glycolhydrazidanhydrid bildet feine Nadeln oder Blättchen, vom Schmelzp. 205° — 206° . Dieselben sind in Wasser von etwa 20° noch sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Wasser von 0° ; leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Das Anhydrid sublimirt nicht unzersetzt. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, erleidet es stürmische, spontane Gasentwicklung. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Hydraziglycolid verhält sich wie eine Base; es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren; es ist ferner löslich in Natronlauge, unlöslich jedoch in Soda, verhältnissmässig schwer löslich in heissem Eisessig. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten wieder aus.

Hydraziglycolid ist beim Kochen mit Alkalien und verdünnten Säuren beständig, conc. Schwefelsäure zersetzt es. Mit Sublimat oder Silberlösung entsteht in wässriger Lösung keine Fällung; auch beim Kochen mit neutraler Silberlösung tritt keine Veränderung ein. Die wässrige Lösung wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd nicht verändert. Benzaldehyd giebt kein Condensationsprodukt.

Wie aus der Bestimmung des Molekulargewichts und der Analyse des salzsauren Salzes hervorgeht, kommt dem Anhydrid die doppelte Molekulargrösse der einfachsten Zusammensetzung zu.

0,1829 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2236 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O ; entsprechend 0,06098 Grm. C und 0,010122 Grm. H.

0,1072 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 35,5 Ccm. N bei $10,5^{\circ}$ und 748 Mm.; entsprechend 0,04174 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$:				Gefunden:	
C_4	48	33,33	C	33,34	% C
H_8	8	5,55	H	5,53	„ H
N_4	56	38,88	N	38,94	„ N
O_2	32	22,24	O	22,19	„ O
M	144	100,00		100,00	%

Erniedrigung des Gefrierpunktes von 18,81 Grm. Wasser durch aufgelöstes Hydraziglycolid.

A = angewandte Substanz,

E = Gefrierpunkt des Wassers,

E' = Gefrierpunkt der Lösung,

C = beobachtete Depression,

D = die für 1 Grm. Substanz in 100 Grm.

Wasser berechnete Depression,

M = Molekulargewicht.

A	E	E'	C	D	M
0,2481	2,50	2,31	0,19	0,1440	130
0,2481	2,50	2,32	0,18	0,1364	139.

Berechnet M = 144.

Salzsaures Hydraziglycolid,

scheidet sich beim Verdunsten einer salzsauren Lösung von Hydraziglycolid in grossen, derben Krystallen aus, die bei 40° bis 42° schmelzen und sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen.

Beim Erhitzen im Reagensrohr entweicht Salzsäuregas und Wasserdampf.

0,5830 Grm. gaben, mit Silberlösung in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,4140 Grm. AgCl; entsprechend 0,10241 Grm. Cl.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$:	Gefunden:
Cl	35,5 17,88	17,56 % Cl.

Kiel, im März 1892.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

VI. Abhandlung.

28. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure- und Maleinsäureanhydrid;

von

H. A. Foersterling.¹⁾

Lässt man Hydrazinhydrat auf Phtalsäureanhydrid wirken, so entsteht nach der Gleichung: (Ia.)

¹⁾ Vergl. H. A. Foersterling, „Hydrazinhydrat und Anhydride zweibasischer Säuren“, Dissert. Kiel 1894. Druck von Schmidt und Klaunig.