Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

137. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXXII. Abhandlung.

Hydrazide und Azide der Bernsteinsäure.

Von Hydraziden und Aziden der Bernsteinsäure wurden bisher Succindihydrazid¹⁾ und Succindiazid²⁾,

beschrieben. Außer diesen neutralen Verbindungen durfte man auch die Bildung saurer Hydrazide und Azide, nämlich von Bernsteinsäuremonohydrazid und Bernsteinsäuremonoazid,

erwarten. Derartige saure Azide zweibasischer Säuren besaßen um so größeres Interesse, als dieselben bei der Umlagerung Aminosäuren liefern sollten. Aus Bernsteinsäuremonoazid oder Succinazidsäure konnte so β -Aminopropionsäure oder β -Alanin entstehen nach dem Schema:

Ich habe darum schon vor einer Reihe von Jahren Herrn Muckermann veranlaßt, zunächst durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester Bernstein-

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

²⁾ Curtius, dies. Journ. [2] 52, 221 (1895).

säuremonohydrazid oder Succinhydrazidsäure darzustellen. Diese wird so in Form ihres Diammoniumsalzes erhalten:

Letzteres gibt mit Aldehyden einerseits das betreffende Aldazin, andererseits das entsprechende Hydrazidkondensationsprodukt, z. B. mit Benzaldehyd neben Benzaldazin Benzalsuccinhydrazidsäure,

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammoniumsalz wird außer der Hydrazidogruppe auch das salzartig gebundene Hydrazin angegriffen; man erhält so, neben Stickstoffwasserstoff, Bernsteinsäuremonozid oder Succinazidsäure,

Als weiteres Produkt entsteht dabei, wie auch in anderen Fällen¹⁾, durch Zusammentritt der Azidsäure mit unveränderter Hydrazidsäure unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff ein sekundäres Hydrazid, die Hydrazidibernsteinsäure,

Hydrazidibernsteinsäure zeigt das Verhalten einer zweibasischen Säure. Von ihren Salzen wurden das Ammonium- und das Silbersalz näher untersucht. Aus letzterem, das in Wasser schwer löslich ist, wurde mittels Jodäthyl Hydrazidibernsteinsäurediäthylester bereitet. Dieser gab in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat statt des zugehörigen Hydrazids unter Spaltung des Moleküls Succindihydrazid:

Da Bernsteinsäuremonoäthylester nur umständlich zu bereiten ist, schien es zur Darstellung von Bernsteinsäuremono-

¹⁾ Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 416 (1915).

hydrazid bequemer, statt von dem sauren Ester, von dem leichter zugänglichen sauren Amid, der Succinamidsäure, auszugehen. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinamidsäure nimmt je nach den Bedingungen einen verschiedenen Verlauf. In alkoholischer Lösung und in der Kälte entsteht einfach succinamidsaures Diammonium, versetzt man dagegen fein gepulverte Succinamidsäure direkt mit Hydrazinhydrat, so erhält man das isomere Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure:

In letzterem Falle wird also die Amidogruppe aus ihrer Stellung durch den Hydrazinrest verdrängt und das so entstehende Ammoniak von dem anderen freien Carboxyl gebunden. Wird endlich die alkoholische Lösung von Succinamidsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhitzt, so entsteht unter Ammoniakentwicklung Succindihydrazid:

Mit Alkalien spaltet succinhydrazidsaures Ammonium sofort Ammoniak ab. Durch Kondensation mit Benzaldehyd bzw. Benzoylchlorid wurden daraus dargestellt Benzal- bzw. Benzoylsuccinhydrazidsäure,

Bei Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Ammoniumsalz ähnlich obigem Diammoniumsalz außer Succinazidsäure Hydrazidibernsteinsäure. Als sekundäres Hydrazid läßt sich letztere aus dem Ammoniumsalz auch mittels Jod gewinnen.

Das aus der ätherischen Lösung der Succinazidsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol entstehende Urethan wurde nur in unreinem Zustande als eigentümlich riechendes Öl er-

halten. Dieses sollte bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure β -Alaninäthylesterchlorhydrat liefern:

Das rohe Urethan wurde zuerst mit alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Eindunsten der klaren Lösung hinterblieb eine braune Krystallmasse. Diese wurde mit Chloroform, in dem β -Alaninäthylesterchlorhydrat spielend löslich ist, extrahiert. Der Chloroformauszug gab beim Verdunsten einen rotbraunen Sirup, der nicht zum Erstarren zu bringen war. Durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge wurde daraus in geringer Menge ein Produkt erhalten, das unscharf bei 173—175° schmolz, aber sich als verschieden erwies von dem von v. Pechmann¹⁾ beschriebenen Benzolsulfoderivat des β -Alanins vom Schmp. 111 bis 112°. Der in Chloroform unlösliche Anteil bestand aus einem Gemenge von Chlorammonium und einer in schönen Prismen krystallisierenden Substanz, das sich nicht trennen ließ und mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung neben Benzolsulfamid wiederum ein Produkt vom Schmp. 175° lieferte.

Bei weiteren Versuchen wurde das rohe Urethan mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte stehen gelassen und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand enthielt nur wenig Chlorammonium und gab mit Benzolsulfochlorid abermals obige bei 175° schmelzende Verbindung.

Zum Vergleich wurde β -Alanin nach dem Verfahren von Mulder²⁾ aus Ammoniak und β -Jodpropionsäure dargestellt und unter den gleichen Bedingungen wie obiges Urethan mit gesättigter alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt; dabei wurde kein Ammoniak abgespalten, und der gebildete salzsaure Äthylester gab mit Benzolsulfochlorid und Alkali sofort das erwartete Benzolsulfon- β -alanin vom Schmp. 111—112°. Die Natur des davon verschiedenen aus dem Urethan erhaltenen Körpers vom Schmp. 175° konnte bisher nicht ermittelt werden.

Wenn es somit auch zunächst nicht gelang, Bernsteinsäure mittels der Azidreaktion in β -Alanin überzuführen, so lassen

¹⁾ Ann. Chem. 264, 289 (1891).

²⁾ Ber. 9, 1903 (1876).

sich doch, wie ich neuerdings gefunden habe, auf diesem Wege aus Malonsäure und substituierten Malonsäuren die entsprechenden α -Aminosäuren in ebenso einfacher Weise wie vorzüglicher Ausbeute gewinnen. Man geht dabei von den Esterkaliumsalzen aus und führt diese mit Hydrazinhydrat in die Hydrazidkaliumsalze über; letztere liefern mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff spontan die Chlorhydrate der Aminosäuren¹⁾:

Ob auch β -Aminosäuren nach diesem modifizierten Verfahren aus den zugehörigen Dicarbonsäuren leicht erhältlich sein werden, ist noch nicht sichergestellt. Über neuerdings zu diesem Zwecke eingeleitete Versuche wird später an anderer Stelle näher berichtet werden, besonders auch über den oben beschriebenen Körper vom Schm. 175°. Ferner ist das Bernsteinsäurediazid einer neuen Untersuchung unterzogen worden.

Herr Muckermann hat endlich auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Succinimid näher untersucht. Eine alkoholische Lösung von Succinimid liefert mit Hydrazinhydrat in der Kälte unter Öffnung des Ringes und Anlagerung von 1 Mol. Hydrazin Succinamidhydrazid, während in der Wärme mit einem weiteren Mol. Hydrazin unter Ammoniakentwicklung Succindihydrazid erhalten wird:

Succinamidhydrazid gibt mit 2 Mol. Chlorwasserstoff ein unbeständiges Dihydrochlorid, das schon im Exsiccator über Kali Chlorwasserstoff verliert. Zur weiteren Charakterisierung

¹⁾ Curtius, Z. angew. Chem. 27, III, 613 (1914); Chem. Ztg. 38, 1121 (1914).

des Amidhydrazids wurden die Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und Benzoylchlorid, Benzal- und Benzoylsuccinamidhydrazid,

dargestellt.

Als zweibasische Säure konnte die Bernsteinsäure gleich obigem Amidhydrazid auch ein Esterhydrazid liefern. Bei Versuchen, dieses aus Bernsteinsäurediäthylester in gleicher Weise darzustellen, wie Oxalsäureesterhydrazid¹⁾, die Herr Hochschwender auf meine Veranlassung unternahm, wurde indessen merkwürdigerweise statt des erwarteten Esterhydrazids eine um 1 Mol. Alkohol ärmere Verbindung erhalten. Für diese kommen zwei Formeln in Betracht:

Es liegt also ein cyclisches Hydrazid vor, das sich entweder von einem fünfgliedrigen oder einem sechsgliedrigen Ring ableitet. Enthielte die Substanz nach Formel II eine Hydrazigruppe $\text{NH}-\text{NH}$, so sollte sie analog den cyclischen sekundären Hydraziden der Maleinsäure²⁾ und Phtalsäure³⁾ saure Eigenschaften besitzen. Nun liefert die Verbindung aber umgekehrt ein beständiges salzsaures Salz. Mit Benzaldehyd entsteht ferner leicht schon beim Schütteln in wäßriger Lösung ein schwer lösliches Kondensationsprodukt. Läßt man endlich auf die Lösung des salzsauren Salzes Natriumnitrit einwirken, so wird unter Abspaltung von einem Stickstoffatom Succinimid gebildet. Aus diesem Verhalten geht mit Sicherheit hervor, daß die Substanz eine freie, an Stickstoff gebundene Amino-Gruppe enthält und somit im Sinne von Formel I als cyclisches asymmetrisches Hydrazid der Bernsteinsäure oder als N-Aminosuccinimid zu betrachten ist:

¹⁾ Stollé, Ber. 44, 776 (1911); Curtius, dies. Journ. [2] 91, 431 (1915).

²⁾ Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 371 (1895).

³⁾ Davidis, dies. Journ. [2] 54, 66 (1896).

Mit dieser Auffassung steht auch die Bildung eines Diacetylderivates bei der Behandlung der Substanz mit Essigsäureanhydrid im Einklang. Von Quecksilberoxyd wird N-Aminosuccinimid in alkoholischer Lösung, auch beim Kochen, kaum angegriffen; dagegen tritt bei direktem Zusammenbringen der stark hygroskopischen, an der Luft rasch zerfließenden Substanz mit Quecksilberoxyd nach einiger Zeit Gasentwicklung und Rotfärbung ein. Löst man endlich die Verbindung in starker Natronlauge und säuert alsdann mit verdünnten Säuren an, so scheidet sich ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, der beim Kochen mit Säuren Hydrazinsalz abspaltet. Diese sehr hoch schmelzende Substanz wurde noch nicht näher untersucht, stellt aber vielleicht ein cyclisches sekundäres Hydrazid dar,

Aus dem dem Bernsteinsäureester homologen Glutarsäurediäthylester konnte mit Hydrazinhydrat weder ein Esterhydrazid noch ein obigem N-Aminosuccinimid entsprechendes cyclisches Hydrazid, sondern nur das bereits bekannte Glutarsäuredihydrazid¹⁾ erhalten werden.

Im Anschluß an interessante Beobachtungen über die Hydrazide der symm. Äthantetracarbonsäure hat dann Herr Thiemann im hiesigen Institut N-Aminosuccinimid noch auf anderem Wege erhalten.

Beim Kochen mit Wasser geht das normale Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid unter Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin in ein monocyclisches Trihydrazid über, während durch Ein-

¹⁾ Curtius u. Clemm, dies. Journ. [2] 62, 194 (1900).

wirkung von Halogenen unter Austritt von 2 Mol. Hydrazin ein bicyclisches Dihydrazid erhalten wird:

Da nun Succindihydrazid gewissermaßen die Hälfte obigen Tetrahydrazids darstellt, so konnte man auch hier ein analoges Verhalten, also die Bildung eines cyclischen Monohydrazids, des N-Aminosuccinimids, erwarten. In der Tat liefert Succindihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung N-Aminosuccinimid, das hierbei in Form seiner Benzalverbindung isoliert wurde; umgekehrt addiert N-Aminosuccinimid beim Verreiben mit Hydrazinhydrat glatt 1 Mol. Hydrazin und wird so in Succindihydrazid zurückverwandelt:

Außer N-Aminosuccinimid liefert Succindihydrazid beim Kochen der wäßrigen Lösung Succinhydrazidsäure; diese entsteht wahrscheinlich unmittelbar durch partielle Verseifung,

nicht aber aus zuerst gebildetem N-Aminosuccinimid durch hydrolytische Ringsprengung,

da es nicht gelang, aus fertigem N-Aminosuccinimid auch bei längerer Einwirkung von Wasser Succinhydrazidsäure zu erhalten.

Versuche, Succindihydrazid mittels Brom oder Jod in N-Aminosuccinimid überzuführen, verliefen ohne Ergebnis. Bei schwächerer Einwirkung von Brom erhält man neben unver-

änderter Substanz einen in Wasser sehr schwer löslichen Körper, der wohl als cyclisches sekundäres Hydrazid,

zu betrachten sein dürfte. Bei Anwendung von sehr viel Jod wird alles Hydrazid angegriffen unter Bildung von jodwasserstoffsäurem Hydrazin und einer hoch schmelzenden Substanz, die zwar noch eine Benzalverbindung liefert, aber in ihren Eigenschaften von N-Aminosuccinimid gänzlich verschieden ist.

Experimentelles.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester, Succinamidsäure und Succinimid.

[Nach Versuchen von Ernst Muckermann.¹⁾]

Succin-hydrazid-saures Diammonium,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{ON}_2\text{H}_5$.

Der erforderliche Bernsteinsäuremonoäthylester wurde nach den Angaben von Heintz²⁾ dargestellt. Man verfährt am zweckmäßigsten in folgender Weise:

In einem Rundkolben mit langem Steigrohr werden 100 g Bernsteinsäureanhydrid mit 400 g frisch über Kalk destilliertem, absolutem Alkohol gekocht, bis der größte Teil desselben entwichen ist. Nach Zusatz von wenig Wasser wird der sich abscheidende zugleich gebildete Diäthylester (Siedep. 109—110° unter 20 mm Druck) abgehoben, der Bernsteinsäuremonoäthylester bleibt in Lösung. Die wäßrige Lösung des Monoesters wird mit Barytwasser neutralisiert, der Überschuß des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit filtriert und eingedampft. Den Rückstand zieht man mehrere Male mit Alkohol aus und gewinnt aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten im Vakuum das Baryumsalz der Ätherbernsteinsäure. Dieses wird in Wasser gelöst, mit etwas weniger

¹⁾ Ernst Muckermann, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bernsteinsäuremonoäthylester, Succinaminsäure und Succinimid“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

²⁾ Pogg. Ann. 108, 83 (1859).

als der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und das Wasser im Vakuum bei 10–15 mm Druck und einer Badtemperatur von 50–55° völlig abdestilliert. Den Rückstand zieht man mit Äther aus, filtriert das schwefelsaure Baryum ab und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Der Siedepunkt des Bernsteinsäuremonoäthylesters lag bei 138,5 bis 140° bei 10 mm Druck und einer Badtemperatur von 160°.

0,1929 g gaben 0,3462 g CO₂ und 0,1172 g H₂O.

0,1818 g gaben 0,3278 g CO₂ und 0,1136 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₈ H ₁₀ O ₄ (146):	I.	II.
C	49,81	48,95	49,17 %
H	6,85	6,76	6,94 „

Nach einer Angabe von Heintz¹⁾ soll der Ester bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar sein. Dieselbe konnte indessen nicht bestätigt werden, denn bei einem Versuch ging bei 248–249° unter 737 mm eine Flüssigkeit über, die zum Teil schon im Ansatzrohr des Fraktionskolbens erstarrte. Der im Destillat ausgeschiedene feste Körper schmolz gegen 115°, welcher Schmelzpunkt auf Bernsteinsäureanhydrid schließen läßt. Im übrigen zeigte der Ester die angegebenen Eigenschaften.

Zur Überführung in succinhydrazidsaures Diammonium werden 8 g Bernsteinsäuremonoäthylester in einem Erlenmeyerkölbchen mit 6 g Hydrazinhydrat versetzt, wobei unter starker Wärmeentwicklung Mischung eintritt. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins zeigen sich an der Wandung des Kölbchens einige kleine Krystalle. Die dicke Flüssigkeit erstarrt nach längerem Aufbewahren an einem kühlen Ort zu einem festen Krystallbrei. Die hygroskopische Masse wird in einem Mörtel zerkleinert, auf ein kleines Filter gebracht, mit Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton ausgestrichen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt (Schmp. 102–103°) wird am besten aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert; beim Erkalten scheidet sich dann der Körper in feinen Nadeln aus. Aus 90 prozent. Alkohol erhält man derbe, harte Krystalle. Die reine Substanz schmilzt bei 104°.

¹⁾ Pogg. Ann. 108, 86 (1859).

84 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

- I. 0,1529 g gaben 0,1642 g CO₂ und 0,1026 g H₂O.
 0,0851 g gaben 24,7 ccm N bei 15° und 761 mm.
 II. 0,0998 g gaben 31,2 ccm N bei 27° und 754 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₄ H ₁₀ O ₃ N ₄ (164):		I.	II.
C	29,27	29,28	— %
H	7,32	7,45	— "
N	34,14	34,08	34,23 „

Succinhydrazidsaures Diammonium ist in Wasser spielend löslich, leicht in verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Versetzt man dieselbe mit Benzaldehyd, so scheidet sich ein Gemenge von Benzaldazin und der Benzalverbindung der Succinhydrazidsäure ab.

0,1997 g Salz gaben 0,2518 g Benzaldazin.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,2533 g	0,2518 g.

Bei dem Versuche, Succinhydrazidsäure statt aus dem freien Monoäthylester aus dessen leichter erhältlichem Baryumsalz durch Umsetzung mit Diammoniumsemisulfat nach der Gleichung:

darzustellen, wurde nur Succindihydrazid erhalten.

5 g ätherbernsteinsaures Baryum wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Diammoniumsulfat, das durch genaue Neutralisation von Hydrazinsulfat mit Hydrazinhydrat bereitet war, versetzt, bis kein Baryumsulfat sich mehr abschied. Nach dem Abfiltrieren ward die Flüssigkeit vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Der schmierige Rückstand wurde auf Ton im Vakuumexsiccator möglichst getrocknet und darauf mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen, aus dem sich kleine Krystalle abschieden. Zur Reinigung wurden dieselben aus Eisessig umkrystallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 157°, während reines Succinhydrazid bei 167° schmilzt.¹⁾ Das Produkt wurde in wenig Wasser gelöst und mit Benz-

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

aldehyd geschüttelt. Es fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 223—224° schmolz, während Benzalsuccinhydrazidsäure nach S. 88 schon bei 164° schmilzt. Auch die Analyse ergab auf Dibenzalsuccindihydrazid stimmende Zahlen.

I. 0,0847 g gaben 12,8 ccm N bei 21° und 759 mm.

II. 0,0984 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für

Benzalsuccinhydrazidsäure

$C_{11}H_{12}O_3N_2$ (220):

N 12,73

Dibenzalsuccindihydrazid

$C_{18}H_{18}O_3N_4$ (322):

17,39 %

Gefunden:

I. II.

17,18 16,89 %.

Succin-amid-saures Diammonium,

$NH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.ON_2H_5$.

3 g reine Succinamidsäure vom Schmp. 157°, die nach dem von Serda und Wiedemann¹⁾ angegebenen Verfahren aus Succinimid dargestellt wird, werden fein gepulvert, durch schwaches Erhitzen in 95prozent. Alkohol gelöst und 1,3 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) hinzugefügt. Aus der klaren Lösung fallen bereits nach einigen Stunden kleine Krystalle aus, die am nächsten Tage abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt die Substanz bei 113°.

0,1120 g gaben 27,3 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_4H_{11}O_3N_3$ (149):

N 28,19

Gefunden:

28,29 %.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, und ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung zeigt neutrale Reaktion und gibt mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin.

0,2083 g Substanz wurden in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Das erhaltene Benzaldazin wurde abfiltriert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnet:

Benzaldazin 0,2908 g

Gefunden:

0,2880 g.

¹⁾ Ber. 23, 3284 (1890).

Succin-hydrazid-saures Ammonium,

5 g fein pulverisierte Succinamidsäure werden mit 4,27 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) übergossen. Das Gemisch erwärmt sich stark, und gleichzeitig macht sich deutlicher Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach kurzer Zeit ist völlige Lösung der Säure eingetreten. Einige Tage später haben sich wohlausgebildete, durchsichtige Krystalle abgesetzt, die bei ruhiger Krystallisation bis zentimeterlang und 4—5 mm dick werden. Die Krystalle werden abfiltriert, mit wenig absolutem Alkohol abgespült, dann zwischen Fließpapier getrocknet und durch mehrtägliches Liegenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure von den letzten Anteilen Hydrazinhydrat befreit. Aus der Mutterlauge erhält man nach längerem Stehen noch geringe Mengen derselben Substanz. Auch durch nur geringe Verunreinigungen der angewandten Succinamidsäure und des Hydrazinhydrats wird die Ausbeute an succinhydrazidsaurem Ammonium stark beeinträchtigt, unter Umständen sogar die Bildung ganz verhindert.

Zur Analyse wurde das fein gepulverte Salz im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- I. 0,1308 g gaben 0,1553 g CO_2 und 0,0842 g H_2O .
 0,0988 g gaben 25,5 ccm N bei 27° und 748 mm.
 II. 0,0970 g gaben 24,9 ccm N bei 26° und 749 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ (149):		I.	II.
C	82,21	32,38	— %
H	7,38	7,15	— „
N	28,19	28,03	28,06 „.

Succinhydrazidsaures Ammonium schmilzt bei 122—123°. Die derben Krystalle verwittern leicht an der Luft; im Exsiccator über Schwefelsäure oder in gut verschlossenem Gefäß kann man sie lange unverändert aufbewahren. Das Salz löst sich spielend in kaltem Wasser, aber nur wenig in heißem verdünntem Alkohol; in allen anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Sie bleibt mit Silbernitrat klar, selbst auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak; bei gelindem Erhitzen jedoch trübt sich die Mischung, wird

braun und zersetzt sich unter Abscheidung eines schönen Silberspiegels.

Kocht man die wäßrige Lösung des Salzes kurz auf, so bleibt es unverändert; auf Zusatz von Benzaldehyd entsteht reine Benzalsuccinhydrazidsäure vom Schmp. 164°. Bei längerem Kochen mit verdünntem Alkohol wird jedoch Hydrazin abgespalten, das als Benzaldazin (Schmp. 93°) nachgewiesen wurde.

Beim Versetzen einer kleinen Probe des Salzes mit Kalilauge tritt bald, zumal nach gelindem Erwärmen, deutlicher Geruch nach Ammoniak auf.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Ammoniak wurde das Salz in Wasser gelöst und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure so lange Benzaldehyd unter Umschütteln zugefügt, bis keine Fällung von Benzalsuccinhydrazidsäure mehr bemerkbar war. Letztere wurde abfiltriert, das Filtrat durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von Benzaldehyd befreit, und der Äther aus der Flüssigkeit durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Die so erhaltene Lösung von schwefelsaurem Ammonium wurde mit Natronlauge übersättigt, das frei werdende Ammoniak in überschüssige Normalsalzsäure abdestilliert und der Säureüberschuß mit Normalkalilauge zurücktitriert.

0,9661 g verbrauchten 6,4 ccm n-HCl.

	Berechnet:	Gefunden:
NH ₃	0,1103 g	0,1088 g.

I. Aus succinhydrazidsaurem Diammonium.

Man löst einen Teil Diammoniumsalz in 15—20 Teilen Wasser und fügt etwa zwei Teile Benzaldehyd zu. Nach kräftigem Schütteln scheidet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen der Mischung zum Teil in Lösung geht; gelbes Benzaldazin bleibt ungelöst und wird heiß abfiltriert. Sobald das Filtrat erkaltet ist, fügt man nochmals wenig Benzaldehyd zu und filtriert nach abermaligem Umschütteln und Aufkochen, um auf diese Weise das Benzaldazin möglichst vollständig zu entfernen. Aus dem heißen Filtrat von Benzaldazin scheidet sich Benzalsuccinhydrazidsäure als weiße, voluminöse Masse ab, die nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther von den letzten Spuren Benzaldazin befreit

wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 158°. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wird die Substanz in Form zarter, weißer Blättchen vom Schmp. 164° rein erhalten.

- I. 0,0983 g gaben 0,2160 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.
 0,060 g gaben 6,5 ccm N bei 13° und 758 mm.
 II. 0,070 g gaben 8,2 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₁ H ₁₂ O ₈ N ₂ (220):		I.	II.
C	60,00	59,93	— %
H	5,45	5,44	— „
N	12,73	12,77	13,01 „

Man kann das zunächst erhaltene Gemenge von Benzaldazin und obiger Benzalverbindung auch unmittelbar mit Äther trennen, in welchem letztere nur wenig löslich ist.

II. Aus succinhydrazidsaurem Ammonium.

1 g Ammoniumsalz wird in 20 ccm Wasser gelöst und 1 g Benzaldehyd hinzugefügt. Auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure fällt nach kräftigem Schütteln das Kondensationsprodukt als gelblich weiße, voluminöse Masse aus. Die Verbindung wird abgesaugt und zur Entfernung von Spuren Benzaldazin mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält so ein rein weißes Pulver vom Schmp. 164°.

- I. 0,1284 g gaben 0,2834 g CO₂ und 0,0616 g H₂O.
 0,0972 g gaben 11,7 ccm N bei 29° und 750 mm.
 II. 0,0961 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₁ H ₁₂ O ₈ N ₂ (220):		I.	II.
C	60,00	60,19	— %
H	5,45	5,33	— „
N	12,73	12,96	12,84 „

Benzalsuccinhydrazidsäure ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso in heißem Alkohol; in Äther ist die Verbindung schwer löslich. Aus letzterem krystallisiert sie in feinen Nadeln. Aus absolutem Alkohol erhält man weiße, glänzende Blättchen.

Bei längerem Erhitzen mit Alkohol wird die Benzalverbindung in Benzaldazin und Bernsteinsäure gespalten. 5 g wurden mit verdünntem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, und alsdann die Lösung heiß filtriert. Nach

dem Erkalten schieden sich gelbe, feine Kryställchen ab, die nach dem Absaugen völlig löslich in Äther waren und nach dem Verdunsten des letzteren 0,2 g Benzaldazin vom Schmp. 93° hinterließen. Das Filtrat wurde eingedampft, und der Rückstand, eine zähe, gelbe Krystallmasse, aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen farblosen Krystalle waren offenbar Bernsteinsäure; ihr Schmp. lag bei 185°.

Durch konzentrierte Säuren wird Benzalsuccinhydrazidsäure unter Zersetzung gelöst; auch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird sie in ihre Komponenten, Benzaldehyd, Hydrazin und Bernsteinsäure, zerlegt.

Wird durch Schütteln und gelindes Erwärmen der wäßrigen Lösung von succinhydrazidsaurem Diammonium mit Salicylaldehyd als gelber, flockiger Niederschlag zusammen mit o-Oxybenzaldazin erhalten und geht beim Kochen in Lösung.

Das ungelöst bleibende o-Oxybenzaldazin wird abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Nadeln, die bei 211°¹⁾ schmelzen.

0,0538 g gaben 5,4 ccm N bei 12° und 764 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (240):	Gefunden:
N 11,67	11,97 %.

Aus dem heißen, wäßrigen Filtrat vom Salazin fällt nach dem Erkalten ein weißer, flockiger Niederschlag von o-Oxybenzalsuccinhydrazidsäure aus, der nach dem Abfiltrieren aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. 193°. Die Substanz ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in siedendem, wenig in Alkohol und Äther.

0,1182 g gaben 0,2436 g CO_2 und 0,056 g H_2O .

0,0704 g gaben 7,3 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ (236):	Gefunden:
C 55,93	56,20 %
H 5,08	5,26 „
N 11,87	12,05 „

¹⁾ Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] 81, 546 (1910).

m-Nitrobenzal-succin-hydrazid-säure,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}.$

Versetzt man die wäßrige Lösung des succinhydrazidsauren Diammoniums mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd, so fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Durch Kochen der Mischung geht das Kondensationsprodukt der Succinhydrazidsäure in Lösung, das nebenbei gebildete m-Nitrobenzaldazin bleibt ungelöst und wird abfiltriert. Letzteres schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 192°. ¹⁾

0,0785 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ (298):	Gefunden:
N 18,78	18,91 %.

Die aus dem Filtrat beim Erkalten abgeschiedene hellgelbe m-Nitrobenzalsuccinhydrazidsäure wird mit Alkohol und Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 207°. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol.

0,060 g gaben 7,8 ccm N bei 11° und 756 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ (265):	Gefunden:
N 15,85	15,42 %.

Aceton-succin-hydrazid-säure,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}.$

Succinhydrazidsaures Diammonium wurde in siedendem Aceton gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung fiel ein fein krystallines Pulver aus vom Schmp. 145°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmolz der Körper bei 161°. Das Produkt war nicht rein.

0,0664 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ (172):	Gefunden:
N 16,28	18,03 %.

Benzoyl-succin-hydrazid-säure,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}.$

Eine wäßrige Lösung von 2 g rohem succinhydrazidsaurem Ammonium wird mit 2 g Benzoylchlorid versetzt und unter

¹⁾ Curtius u. Lublin, Ber. 33, 2462 (1900).

Zusatz von Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion kräftig geschüttelt. Dabei fällt wenig einer schmierigen Masse aus, die sich zu kleinen Kügelchen zusammenballt. Diese werden nach dem Abfiltrieren auf Ton getrocknet; der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 195° . Durch Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol werden weiße, filzige Nadelchen gewonnen vom Schmp. 234° . Die alkoholische Lösung gibt mit Wasser eine schwammige Fällung. Diese Substanz ist Dibenzoylhydrazin.¹⁾

0,0650 g gaben 6,9 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_2$ (240):	Gefunden:
N 11,66	11,85 %.

Die filtrierte alkalische Flüssigkeit enthält Ammoniak, das durch einen Luftstrom in eine mit Wasser gefüllte Waschflasche übergetrieben und darin mit Nessler's Reagens nachgewiesen wurde.

Hierauf wird die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich Benzoylsuccinhydrazidsäure als weißer Niederschlag ab. Um etwas noch vorhandene Benzoesäure zu entfernen, wird das abgesaugte und wohl getrocknete Produkt mit Äther wiederholt ausgezogen und dann aus wenig heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 175° . Unter dem Mikroskop erkennt man säulenförmige, rissige Krystalle. Diese sind nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Natronlauge.

0,1658 g gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0732 g H_2O .

0,1035 g gaben 10,9 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (236):	Gefunden:
C 55,93	55,96 %
H 5,08	4,91 „
N 11,87	11,92 „

Succin-azid-säure, $N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$.

I. Aus dem Diammoniumsalz der Succinhydrazidsäure.

3 g Diammoniumsalz werden in etwa 15 ccm Wasser gelöst und 1,5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugesetzt; die Flüssigkeit wird mit Äther überschichtet und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt. Unter

¹⁾ Curtius, Ber. 23, 3029 (1890).

fortwährendem Umschwenken läßt man langsam die berechnete Menge Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt und ebenfalls abgekühlt ist, zutropfen. Sofort tritt stümische Gasentwicklung auf; gleichzeitig macht sich der unerträgliche Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar. Nach kurzem Stehen in Eiswasser wird die ätherische Lösung des Azids von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Azids wird durch ein trockenes Doppelfilter filtriert. Beim Verdunsten hinterblieben nur Spuren einer farblosen Substanz, die nicht mehr lebhaft verpufft.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit scheidet sich ein weißer, voluminöser Körper in geringer Menge aus, der nach dem Umkrystallisieren bei 212° schmolz und sich als die später S. 96 näher beschriebene Hydrazidbernsteinsäure erwies.

II. Aus dem Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure.

10 g Ammoniumsalz werden in wenig Wasser gelöst, 5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugegeben, die Flüssigkeit mit Äther überschichtet und wie bei I. unter starker Kühlung die berechnete Menge Schwefelsäure langsam unter Umschwenken zufließen gelassen. Die Temperatur ist dabei stets unter Null Grad zu halten. Nach Zusatz eines jeden Tropfens Säure tritt lebhafte Gasentwicklung auf. Man läßt $\frac{1}{4}$ Stunde lang in Eiswasser stehen, gießt dann den Äther ab und zieht noch einige Male mit frischem Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden durch ein zuvor getrocknetes Doppelfilter abfiltriert und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand von Succinazidsäure verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Erwärmt man eine Probe gelinde mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag von Stickstoffsilber.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit fällt auch hier Hydrazidbernsteinsäure voluminös aus.

2,0074 g Ammoniumsalz gaben, ebenso behandelt, 0,2844 g festes Azid. Dieses wurde in Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, die freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure mit Wasserdampf übergetrieben und mit Natronlauge von bekanntem Gehalt titriert.

	Berechnet:	Gefunden:
N ₃ H	0,0855 g	0,1313 g.

Mit der Stickstoffwasserstoffsäure ist also wahrscheinlich auch Bernsteinsäure übergegangen.

Urethan aus Succinazidsäure und Äthylalkohol,
 $C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CH_2.CO.OH?$

Die sorgfältig getrocknete ätherische Lösung des Azids wird mit etwa 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und im Wasserbad am Rückflußkühler allmählich erwärmt. Schon bei gelindem Erhitzen entwickelt sich lebhaft Gas. Dieses enthält Spuren von Kohlensäure, wie mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Nach mehrstündigem Kochen ist die Gasentwicklung beendet. Man destilliert den Äther auf dem Wasserbade ab und läßt, da bei weiterem Erhitzen beträchtliche Mengen Urethan mit den Alkoholdämpfen übergehen, im Vakuum verdunsten. Der Rückstand bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl von aromatischem Geruch. Dieses ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich sofort Kohlensäure.

Die Ausbeute ist sehr gering; aus 10 g succinhydrazidsaurem Ammonium erhält man durchschnittlich nur 0,75 g Urethan. Verarbeitet wurden in dieser Weise ca. 75 g Ammoniumsalz. Geht man statt von dem Ammonium- von dem Diammoniumsalz aus, so ist die Ausbeute noch viel schlechter. Aus 8–10 g wurden höchstens 0,25 g Urethan erhalten.

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure. 0,75 g Urethan (aus 10 g succinhydrazidsaurem Ammonium) wurden in salzsäuregesättigtem Alkohol aufgelöst und im Rohr 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Drei weitere Portionen wurden in derselben Weise behandelt. Beim Öffnen der Röhren entwich mit großer Gewalt Kohlensäure. Der Bombeninhalt bestand aus zwei Schichten; die obere, etwas gelb gefärbte enthielt Chloräthyl und war nach kurzer Zeit verdunstet. Die untere Flüssigkeit, die salzsauren β -Aminopropionsäureäthylester enthalten sollte, wurde im Vakuum über Kali verdunstet. Anfangs schieden sich lange Krystalle ab, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Sie erwiesen sich als Chlorammonium, das mit geringen Mengen organischer Substanz

vermengt war; beim Erhitzen einer Probe im Glühröhrchen sublimierte die Substanz größtenteils unzersetzt unter Hinterlassung von wenig kohligem Rückstand.

Die Mutterlauge gab beim Verdunsten eine braune, krystallinische Masse. Da zum Vergleich auf anderem Wege¹⁾ dargestellter salzsaurer β -Aminopropionsäureäthylester spielend in Chloroform löslich war, wurde der Rückstand zweimal mit diesem Lösungsmittel ausgezogen.

Das rotbraune Filtrat wurde zunächst auf dem Wasserbade eingengt, und der Rest des Chloroforms im Vakuum verdunstet. Der Rückstand, ein dicker, rotbrauner Sirup, war selbst durch längeres Stehenlassen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Der Sirup wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, Benzolsulfochlorid zugefügt und unter Erwärmen auf 40–50° geschüttelt, bis der Geruch des Chlorschwefels verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert und, als sich nichts festes abschied, mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten hinterließ letzterer wenig eines festen Körpers. Im Kapillarrohr erhitzt, begann derselbe bei 145° zu erweichen und schmolz gegen 173–175°. Wegen der erhaltenen geringen Menge konnte das Produkt leider nicht umkrystallisiert und analysiert werden.

Die durch zweimaliges Ausziehen mit Chloroform erhaltene weiße Krystallmasse (0,5 g) erwies sich bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge zweier Körper; die Hauptmenge bestand aus Chlorammonium mit seinen charakteristischen Krystallformen, andererseits waren lange, breite, optisch anisotrope Prismen zu erkennen. Auf dem Objektträger schoß aus der wäßrigen Lösung zunächst der letztere Körper in langen, spießigen Krystallen an, die sich in Kreuzform übereinanderlegten, dann erst das Chlorammonium. Eine Trennung war nicht möglich. Ein kleiner Teil wurde in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag war Ammoniumplatinchlorid.

0,0975 g gaben geglüht 0,0414 g Pt.

Berechnet für $\text{PtCl}_5(\text{NH}_4)_2$ (444):
Pt 43,92

Gefunden:
42,46 %.

¹⁾ Lengfeld u. Stieglitz, Am. Chem. Journ. 15, 509 (1893).

Der Rest der obigen Krystallmasse wurde in konzentrierter, wäßriger Lösung mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid versetzt. Schon aus der alkalischen Flüssigkeit fiel beim Schütteln ein weißer, schwammiger Körper aus, der sich zu kleinen Klumpen zusammenballte. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton wurde die Substanz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schönen, weißen Nadeln schmolzen bei 156° und erwiesen sich als Benzolsulfamid.

0,0504 g gaben 4,2 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2NS$ (157):
N 8,92

Gefunden:
9,50 %.

Das alkalische Filtrat von Benzolsulfamid wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrere Male ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein weißer Körper, der wegen seiner geringen Menge nicht umkrystallisiert werden konnte. Das Rohprodukt schmolz unscharf gegen 170° , war also vermutlich mit der aus dem Rückstande des Chloroformauszuges erhaltenen Substanz identisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das Urethan in der Kälte mit alkoholischer Salzsäure behandelt. Urethan (aus 15 g succinhydrazidsaurem Ammonium) wurde in Alkohol gelöst und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verdunsten der Lösung im Fraktionierkolben unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand, der kaum nachweisbare Mengen Chlorammonium enthielt, unmittelbar mit Benzolsulfochlorid, wie angegeben, behandelt. Auch hier wurden nur geringe Mengen eines Körpers erhalten, der in rohem Zustand gegen 175° schmolz. In dem Hals des Fraktionierkolbens hatte sich eine äußerst dünne Schicht blättriger Krystalle abgesetzt, die nach dem Aufnehmen mit Alkohol ebenfalls mit Benzolsulfochlorid behandelt wurden, aber ein bereits gegen 80° schmelzendes Produkt lieferten. Auch dieses konnte wegen der erhaltenen minimalen Menge nicht genauer untersucht werden.

Zum Vergleich wurde β -Alanin nach dem Verfahren von Mulder¹⁾ aus Ammoniak und β -Jodpropionsäure dargestellt

¹⁾ Ber. 9, 1903 (1876).

und in gleicher Weise wie obiges Urethan mit alkoholischer Salzsäure im Rohr erhitzt. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb salzsaurer β -Alaninäthylester vom Schmp. 55—56°; Lengfeld und Stieglitz¹⁾ fanden 65,5°, Weidel und Roithner²⁾ 69—71°. Durch Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Alkali wurde daraus Benzolsulfo- β -alanin erhalten, das in Übereinstimmung mit den Angaben von v. Pechmann³⁾ bei 111—112° schmolz.

Hydrazidibernsteinsäure,

Scheidet sich, wie Seite 92 beschrieben, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diammonium- oder Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure aus der wäßrigen Flüssigkeit als weißes, voluminöses Pulver aus, das, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, bei 205° schmilzt. Aus 10 g Ammoniumsalz werden etwa 4 g Säure erhalten. In kaltem Wasser ist das Rohprodukt wenig löslich, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol und Äther. Zur Reinigung wird es aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen, glänzenden Blättchen schmelzen bei 212° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1778 g gaben 0,2699 g CO₂ und 0,0839 g H₂O.

0,1254 g gaben 13,4 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für C₈H₁₂O₆N₂ (232):

C	41,38
H	5,17
N	12,07

Gefunden:

41,40 %
5,24 „
12,40 „

Hydrazidibernsteinsäure löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Auch von kalter konzentrierter Salzsäure wird die Substanz nahezu völlig gelöst. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung wird Hydrazinsalz abgespalten.

Etwa 0,5 g wurden mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 110—120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar. Aus der hellgelben Flüssigkeit waren kleine, derbe Krystalle ausgefallen. Diese wurden abfiltriert; der Schmelzpunkt lag bei 195—196°. Eine Probe gab,

¹⁾ Am. Chem. Journ. 15, 509 (1893).

²⁾ Mon. 17, 179 (1896).

³⁾ Ann. Chem. 264, 289 (1891).

in Wasser gelöst, mit Benzaldehyd Benzaldazin, das nach dem Umkrystallisieren bei 93° schmolz. Danach waren die Krystalle offenbar Hydrazinbichlorid.

Außer auf obigem Wege wird Hydrazidibernsteinsäure aus succinhydrazidsaurem Ammonium auch mittels Jod erhalten.

Man löst 3 g Ammoniumsalz in wenig Wasser und setzt eine Lösung von 2,55 g Jod in absolutem Alkohol in kleinen Portionen zu. Unter heftiger Stickstoffentwicklung nimmt die Mischung eine hellbraune Färbung an, die aber nach kurzer Zeit, zumal nach gelindem Erwärmen, verschwindet. Beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt eine körnig krystalline Masse, die im Schmelzröhrchen bei 185° braun wird und bei 203° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man eine Hydrazidibernsteinsäure vom Schmp. 212°.

0,0989 g gaben 10,5 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für $C_3H_{11}O_6N_2$ (232):

Gefunden:

N 12,07

12,27 %.

Die wäßrige Mutterlauge liefert beim Einengen eine zweite Krystallisation. Diese wird aber schon bei 180° gelb und schmilzt bei 192° und ist durch jodwasserstoffsäures Hydrazin verunreinigt.

Ammoniumsalz. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung der Säure in Ammoniak im Exsiccator über Schwefelsäure in radialstrahlig angeordneten, zierlichen Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz. Fällt auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zu der konzentrierten Lösung des Ammonsalzes als weißes, amorphes Pulver aus und wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure und dann bei 70° völlig getrocknet; dabei färbt sich das Salz leicht bräunlich.

I. 0,2217 g gaben geglüht 0,1049 g Ag.

II. 0,2087 g gaben geglüht 0,0988 g Ag.

Berechnet für

Gefunden:

$C_8H_{10}O_6N_2Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (455):

I.

II.

Ag 47,47

47,32

47,34 %.

Hydrazidibernsteinsäure-diäthylester,

$NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5$,

$NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5$.

5 g des getrockneten Silbersalzes werden mit etwa 10 g Jodäthyl und 20—30 g absolutem Äther mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und der Rückstand dreimal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Eindampfen der Filtrate vom Jodsilber auf dem Wasserbade erhält man eine weiße Masse vom Schmp. 125°. Diese liefert, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, den reinen Ester, der bei 127—128° schmilzt.

0,0861 g gaben 0,1575 g CO₂ und 0,0523 g H₂O.

0,0896 g gaben 7,6 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ O ₆ N ₂ (288):		Gefunden:
C	50,00	49,89 %
H	6,94	9,75 „
N	9,73	9,88 „

Hydrazidbernsteinsäurediäthylester ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heißem Alkohol. In Äther ist der Ester wenig löslich und krystallisiert daraus in feinen Nadeln.

Umwandlung in Succindihydrazid. Versetzt man die alkoholische Lösung von 5 g obigen Esters (1 Mol.) mit 1,7 g Hydrazinhydrat (2 Mol.), so tritt sofort eine milchige Trübung auf. Nach mehreren Stunden scheiden sich kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther zeigt das Rohprodukt den Schmp. 166°. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte die Substanz in weißen, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 167° und erwies sich auch durch ihre übrigen Eigenschaften sowie durch die Analyse als Succindihydrazid.¹⁾

0,0950 g gaben 0,1152 g CO₂ und 0,0580 g H₂O.

0,1049 g gaben 34,2 ccm N bei 12° und 751 mm.

Berechnet für C ₄ H ₁₀ O ₂ N ₄ (146):		Gefunden:
C	32,88	33,07 %
H	6,85	6,78 „
N	38,36	38,24 „

Zur weiteren Charakterisierung wurde das so gewonnene Succindihydrazid noch in das salzsaure Salz und in die Dibenzalverbindung übergeführt; ersteres schmolz, wie angegeben, bei 203° unter Gasentwicklung, letztere, deren Schmelzpunkt bisher noch nicht bestimmt worden war, bei 224°.

¹⁾ Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

Succin-amid-hydrazid, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Kocht man 5 g Succinimid mit 4,3 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) längere Zeit in alkoholischer Lösung, so entwickelt sich Ammoniak. Die beim Erkalten ausfallende Substanz zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung des Succindihydrazids.

0,1105 g gaben 38 ccm N bei 25° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ (146):	Gefunden:
N 38,36	38,00 %.

Werden dagegen 10 g fein gepulvertes Succinimid in etwa 40 ccm absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln gelöst und mit 4,3 g Hydrazinhydrat (1 Mol.), ohne zu erwärmen, versetzt, so fallen bereits nach einigen Stunden aus der klaren Flüssigkeit kleine Krystalle aus, die am nächsten Tage den ganzen Kolbeninhalt als leichte Masse durchsetzen. Letztere wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol erhält man feine Nadeln, die bei 138° zusammensintern und bei 145° unter Gasentwicklung ²schmelzen. Diese erwiesen sich als Succinamidhydrazid.

0,2507 g gaben 0,3378 g CO_2 und 0,1528 g H_2O .

0,2122 g gaben 60,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ (131):	Gefunden:
C 36,64	36,75 %
H 6,87	6,77 „
N 32,06	32,19 „ .

Succinamidhydrazid ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, wenig löslich in Äther oder Benzol. Bei mehrstündigem Kochen mit starker Schwefelsäure zerfällt die Substanz in Bernsteinsäure, Ammoniumsulfat und Hydrazinsulfat.

0,3786 g wurden in wenig Wasser gelöst, konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, und die Mischung mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde so lange mit Benzaldehyd geschüttelt, als sich noch Benzaldazin bildete. Letzteres wurde abfiltriert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,6012 g	0,6001 g.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 1,9712 g in wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure mehrere Stunden lang gekocht. Die er-

100 Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren.

kaltete Flüssigkeit wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, das Filtrat vom Benzaldazin durch Ausziehen mit Äther vom überschüssigen Benzaldehyd befreit, durch Kochen mit Natronlauge das Ammoniak in eine Vorlage mit überschüssiger Normal-Salzsäure übergetrieben und der Inhalt der Vorlage mit Normal-Kalilauge zurücktitriert. Verbraucht wurden 14,6 ccm Normal-Salzsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
NH ₃	0,2558 g	0,2482 g.

Salzsaures Succinamidhydrazid. Scheidet sich aus der kaltesättigten, wäßrigen Lösung des Amidhydrazids auf Zusatz von konzentrierter alkoholischer Salzsäure als dicker, weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Salz enthält 2 Mol. HCl.

0,1605 g gaben 28,7 ccm N bei 17° und 752 mm.

0,1943 g gaben 0,2714 g AgCl.

	Berechnet für C ₆ H ₆ O ₂ N ₄ , 2HCl (204):	Gefunden:
N	20,58	20,53 %
Cl	34,80	34,55 „

Schmp. 115—116° unter heftigem Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in heißem, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Im Exsiccator über Kali verliert die Verbindung schon nach kurzer Zeit Salzsäure, wie durch Bestimmungen des Chlorgehaltes nachgewiesen wurde.

Succinamidhydrazid wird in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Nach gelindem Erwärmen fällt das Kondensationsprodukt als weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther wird die Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 194°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

I. 0,2011 g gaben 0,4442 g CO₂ und 0,1060 g H₂O.

0,1450 g gaben 24,9 ccm N bei 18° und 748 mm.

II. 0,1879 g gaben 0,4137 g CO₂ und 0,0980 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N ₃ (219):	Gefunden:	
		I.	II.
C	60,27	60,24	60,05 %
H	5,94	5,86	5,79 „
N	19,18	19,52	— „

Fällt aus der wäßrigen Lösung von Succinamidhydrazid auf Zusatz der berechneten Menge Benzoylchlorid und einiger Tropfen Natronlauge in weißen Klumpen aus. Das Rohprodukt schmilzt nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton bei 162° . Aus absolutem Alkohol krystallisiert die Verbindung in glänzenden Blättchen, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser und Alkohol in der Wärme löslich, in Äther und Benzol dagegen unlöslich sind.

0,1276 g gaben 0,2626 g CO_2 und 0,0615 g H_2O .

0,1194 g gaben 19 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (235):		Gefunden:
C	56,17	56,13 %
H	5,53	5,36 „
N	17,87	18,19 „

50 g Alkohol wurden mit 32,6 g konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die heiße Flüssigkeit noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden Eisstücke eingetragen, mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Die unlöslichen Baryumsalze wurden durch ein doppeltes Filter abfiltriert und das Filtrat so lange mit Diammoniumsemisulfatlösung versetzt, bis kein Baryumsulfat mehr ausfiel. Nach langsamem Eindampfen des alkalischen Filtrates auf dem Wasserbade blieb ein dicker Sirup zurück, der stark alkalisch reagierte. Dieser war nach 3 Tagen erstarrt und die Schale von langen, farblosen, stark hygroskopischen Nadeln von äthylschwefelsaurem Diammonium durchsetzt. Das Salz schmolz bei 51° . Die wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin.

0,5006 g gaben 0,6394 g Benzaldazin; berechnet 0,6591 g.

0,5035 g gaben 0,6445 g Benzaldazin; berechnet 0,6628 g.

II. N-Aminosuccinimid.

[Nach Versuchen von **Karl Hochschwender** und
Hermann Thiemann.¹⁾

N-Amino-succin-imid,

60 g Bernsteinsäurediäthylester werden mit 90 ccm absolutem Alkohol und 9 g Hydrazinhydrat im Rohr 4 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Die ausgeschiedene blättrige, weiße Masse (8—9 g) wird abgesaugt; diese erwies sich als Succindihydrazid vom Schmp. 167°. Das Filtrat wird im Vakuum bei 40° abdestilliert, und der Rückstand, der sich gegen Ende rosarot färbt, mit Äther versetzt. Dabei fällt N-Aminosuccinimid als schwerflüssige, an den Glaswänden haftende Masse aus. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, nimmt das Produkt mit Chloroform auf und fügt in einem Kölbchen die doppelte Menge Ligroin hinzu. Dabei entsteht wiederum eine zähe Fällung, die aber nach dem Abgießen des Chloroform-Ligroin-Gemisches und mehrtägigen Aufbewahren im Vakuum fest wird. Die erstarrte Substanz ist äußerst hygroskopisch und zerfließt rasch an der Luft. Sie wurde darum nicht als solche, sondern in Form ihrer beständigen, gut krystallisierenden Benzalverbindung analysiert.

N-Aminosuccinimid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform. Auch nach längerem Kochen der wäßrigen Lösung entsteht auf Zusatz von Benzaldehyd nur die später beschriebene Benzalverbindung vom Schmp. 172—173°. Löst man dagegen N-Aminosuccinimid in starker Natronlauge (1:4), so erhält man beim nachherigen Ansäuern einen amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der bei 255° schmilzt und beim Kochen mit Schwefelsäure Hydrazinsalz abspaltet. Eine wahrscheinlich damit identische Verbindung wird auch beim Erhitzen der Substanz erhalten; die Schmelze entwickelt bei 125° schwach Gas und wird bei 160—170° fest, das Produkt ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 258° und

¹⁾ Hermann Thiemann, „Über die Hydrazide der s-Äthantetracarbonsäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1911. Druck von Rössler & Herbert.

spaltet mit Säuren gleichfalls Hydrazinsalz ab. Vielleicht stellt dieser hochschmelzende Körper ein symmetrisches, sekundäres Hydrazid der Bernsteinsäure dar (vgl. S. 80). Von Quecksilberoxyd wird N-Aminosuccinimid in alkoholischer Lösung auch bei mehrstündigem Kochen so gut wie gar nicht angegriffen; gibt man dagegen auf einem Uhrglase zu der Substanz selbst Quecksilberoxyd hinzu, so tritt nach einiger Zeit Gasentwicklung und Rotfärbung ein.

Salzsaures Salz. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung von N-Aminosuccinimid auf Zusatz der doppelten Menge ätherischer Salzsäure als krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz zersetzt sich bei 150° unter Aufblähen und färbt sich gegen 250° gelb, gibt aber bei 280° noch keine klare Schmelze. Mit Benzaldehyd entsteht die gleiche Benzalverbindung vom Schmp. 172° , wie aus der ursprünglichen Substanz.

Umwandlung in Succinimid. 4 g obigen salzsauren Salzes werden in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis eine wäßrige Lösung von 2 g Natriumnitrit allmählich hinzugefügt. Dabei tritt sofort starke Gasentwicklung ein. Die klare Flüssigkeit wird im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei das gebildete Chlornatrium ungelöst bleibt. Aus dem alkoholischen Filtrat scheidet sich beim Einengen Succinimid teils als weißes Pulver, teils in Form breiter Nadeln aus. Das Rohprodukt schmolz bei $120\text{--}121^{\circ}$; seine Menge betrug 1,2 g. Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 123° . Nach den Angaben der Literatur schmilzt reines Succinimid bei $125\text{--}126^{\circ}$. Mit Natronlauge entwickelte die Substanz Ammoniak.

Umwandlung in Succindihydrazid. Dickflüssiges N-Aminosuccinimid wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Eiskühlung angerieben. Dabei erstarrt plötzlich die ganze Masse unter spontaner Erwärmung. Nach der Entfernung des überschüssigen Hydrazins im Vakuum über Schwefelsäure schmolz das Produkt bei $165\text{--}166^{\circ}$ und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 167° , dem Schmelzpunkt des reinen Succindihydrazids. Auch das zur weiteren Charakterisierung daraus mit Benzaldehyd dargestellte Dibenzalsuccindihydrazid zeigte den erwarteten Schmp. 224° (vgl. S. 98).

Benzal-N-amino-succin-imid,

Scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des N-Amino-succinimids beim Schütteln mit Benzaldehyd als weißer Niederschlag aus und bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, lange, spießige Nadeln vom Schmp. 172—173°. Die Substanz ist auch in heißem Äther löslich.

I. 0,1526 g gaben 0,3644 g CO₂ und 0,0735 g H₂O.

0,1700 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

II. 0,1598 g gaben 19,6 ccm N bei 14° und 742 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ N ₂ (202):	I.	II.
C	65,35	65,13	— %
H	4,95	5,39	— „
N	13,86	14,06	14,01 „

Diacetyl-N-amino-succin-imid,

1,3 g N-Aminosuccinimid werden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gelinde unter Rückfluß erhitzt. Nach viermaligem Abdampfen mit absolutem Alkohol wird der braune, schmierige Rückstand mit warmem Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung gibt beim Verdunsten abermals eine sirupöse Masse, die aber nach längerem Verreiben eine krystallinische Abscheidung zeigt. Das Ganze wird auf Ton abgepreßt und das nunmehr rein weiße Produkt vom Schmp. 62 bis 63° aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so feine Nadelchen, die bei 69—70° schmelzen.

0,1592 g gaben 20,3 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₁₂ O ₄ N ₂ (200):	Gefunden:
N	14,00	14,32 %

Glutarsäurediäthylester und Hydrazinhydrat.

17 g Glutarsäurediäthylester wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol und 2,5 g Hydrazinhydrat im Rohr 5 Stunden lang auf 125° erhitzt. Der abgeschiedene feste, weiße Körper wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Seine Menge betrug 2,8 g. Das Produkt schmolz bei 170° und erwies sich hier-

durch und durch seine sonstigen Eigenschaften als Glutarsäuredihydrazid, das rein bei 176° schmilzt.¹⁾ Das Filtrat wurde im Vakuum abdestilliert; eine dabei auftretende klebrige Abscheidung enthielt gleichfalls nur Dihydrazid. Die Mutterlauge gab auf Zusatz von Äther nur eine minimale flockige Fällung.

N-Aminosuccinimid aus Succindihydrazid.

Succindihydrazid gibt beim Erwärmen mit Wasser sehr rasch eine alkalisch reagierende Lösung, welche abgespaltenes Hydrazin enthält. Schüttelt man nach längerem Kochen die Flüssigkeit mit Benzaldehyd aus, so erhält man neben der Benzalverbindung des unveränderten Succindihydrazids und Benzaldazin Benzal-N-aminosuccinimid und Benzalsuccinhydrazidsäure. Zur Trennung behandelt man das Gemenge der vier Benzalverbindungen zunächst mit Sodalösung, welche nur die vorhandene Benzalsuccinhydrazidsäure löst, und scheidet diese aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern ab; Schmp. 164° (vgl. S. 88). Aus dem Rückstand wird mit kaltem Äther vorwiegend gelbes Benzaldazin vom Schmp. 93° ausgezogen. Kocht man alsdann mit Äther auf, so geht alles Benzal-N-aminosuccinimid in Lösung und wird nach dem Umkrystallisieren in langen Nadeln erhalten vom Schmp. $172\text{--}173^{\circ}$. Zurück bleibt Dibenzalsuccindihydrazid, das bei 224° schmilzt.

Brom und Succindihydrazid.

Succindihydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und kalt mit so viel Bromwasser versetzt, daß die Lösung farblos blieb, also kein Brom im Überschuß vorhanden war. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Da kein schwer löslicher Körper ausfiel, wurde die Lösung im Vakuum eingedunstet. Es blieb ein weißes Produkt zurück, das beim Wiederaufnehmen in Wasser zum größten Teil in Lösung ging. Der geringe Rückstand bestand wohl aus sekundärem Succinhydrazid (vgl. S. 82); derselbe war in keinem der gebräuchlichen Mittel löslich, dagegen leicht in einer Spur verdünnter Natronlauge. Der in Wasser lösliche Körper gab mit Benzaldehyd einen Niederschlag, aus dem durch Äther gelbes Benzaldazin isoliert werden konnte. Die rückständige weiße Benzalverbindung schmolz bei

¹⁾ Curtius u. Clemm, dies. Journ. [2] 62, 195 (1900).

217° und war also Dibenzalsuccindihydrazid, das rein bei 224° schmilzt.

Bei einem zweiten Versuche wurde so viel Bromwasser zugesetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Aus dieser Lösung wurde mit Benzaldehyd nur Benzaldazin erhalten.

Jod und Succindihydrazid.

I. Versuch. 1 g Hydrazid wurde auf dem Wasserbade so lange mit alkoholischer Jodlösung unter Zusatz von wenig Wasser versetzt, bis die Jodfarbe eben bestehen blieb. Bis auf einen geringen Teil, der auch nachher nur durch verdünnte Natronlauge in Lösung gebracht werden konnte, war alles gelöst. Nach starkem Verdünnen mit Wasser fiel aus der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Benzaldehyd ein gelblicher Niederschlag aus, aus dem mittels Äther geringe Mengen Benzaldazin ausgezogen werden konnten. Die rückständige Benzalverbindung zeigte den Schmp. 215° und erwies sich als Dibenzalsuccindihydrazid.

II. Versuch. Succindihydrazid (1 Mol.) wurde mit Jod (2 Mol.) wie oben behandelt. Nach vierstündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde von einem geringen, flockigen Niederschlag abgesaugt. Beim Eindunsten der braunen Lösung schied sich eine reichliche Menge eines in weißen, langen Nadeln krystallisierenden Körpers aus. Dieser war in Wasser spielend löslich mit saurer Reaktion. Beim Erhitzen verpuffte er unter Entwicklung von Joddämpfen und ohne Kohle zu hinterlassen. Er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 127° und erwies sich als Diammonium-monojodid.¹⁾

III. Versuch. 3 g Hydrazid wurden mit absolut alkoholischer Jodlösung so lange erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entwich. Eine sichtbare Lösung trat nicht ein. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Da der Rückstand noch hellgelb aussah, wurde er mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das farblose alkoholische Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten keinen Rückstand.

Erhalten: 1,2 g vom Schmp. 227—228°. Durch Kochen mit Wasser ging die Substanz zum größten Teil in Lösung.

¹⁾ Curtius u. Schulz, dies. Journ. [2] 42, 538 (1890).

Der unlösliche, geringe Rückstand hatte die Eigenschaften des sekundären Succinhydrazids.

Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung blieb ein weißer Körper vom Schmp. 233—234° zurück, der beim vorsichtigen Erhitzen im Reagenrohr unter Bräunung lebhaft Stickstoff entwickelte. Das ursprüngliche Succindihydrazid dagegen schmilzt ohne Gasentwicklung und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Die wäßrige Lösung reagierte sauer und gab mit Benzaldehyd ein weißes Produkt.

Aus der rohen Benzalverbindung konnten durch Äther Spuren von Benzaldazin ausgezogen werden. Beim Kochen der Benzalverbindung mit absolutem Alkohol ging ein geringer Teil in Lösung, der den Schmp. 217—218° besaß und also aus Dibenzalsuccindihydrazid bestand. Die Hauptmenge der Benzalverbindung wurde durch weiteres wiederholtes Kochen mit Alkohol nicht gelöst. Sie sinterte bei 223°, war bei 230° geschmolzen und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,1684 g gaben 29,3 ccm N bei 15° u. 769 mm, entsprechend 20,51% N.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXI. Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. II;

von

R. Frh. von Walther und K. Demmelmeyer.¹⁾

p-Cl-m-Kresolsulfonsäure
(6-Cl-3-Oxy-1-Methylbenzol-4-Sulfonsäure,

p-Cl-m-Kresol wurde schon früher sulfoniert, doch geschah die Sulfonierung nicht zur näheren Identifizierung der Sulfon-

¹⁾ Vgl. hierzu Karl Demmelmeyer, Dissertation 1914.