

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

145. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung  
der Carbonsäureazide;

von

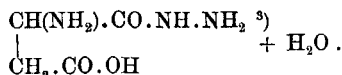
Theodor Curtius.

(Schluß.) <sup>1)</sup>

XIV. Hydrazid der Asparaginsäure und der  
p-Aminobenzoesäure.

[Bearbeitet von Johannes Jansen. <sup>2)</sup>]

Asparaginsäure-monohydrazid,



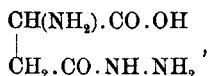
I. Darstellung aus Asparagin und Hydrazinhydrat.

Fein gepulvertes Asparagin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat längere Zeit auf dem Wasserbade auf 80—85° erwärmt. Hierbei löst sich das Asparagin allmählich unter starker Ammoniakentwicklung auf.

<sup>1)</sup> Vgl. die früheren Mitteilungen, dies. Journ. [2] 94, 273—382 (1916); 95, 168—256 (1917).

<sup>2)</sup> Johannes Jansen, „Über das Hydrazid der Asparaginsäure und der p-Amidobenzoesäure“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von J. Hörning.

<sup>3)</sup> Über die weiter mögliche, isomere Formel,



vgl. dies. Journ. [2] 94, 294 (1916).

Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen, sich fettig anführenden Brei von Asparaginsäuremonohydrazid. Das Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, von etwa unverändert gebliebenem Asparagin abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Sollte sich dabei die Substanz ölig abscheiden, so wiederholt man die Operation, indem man nach längerem Stehen den Alkohol abgießt, den Rückstand wieder mit wenig Wasser aufnimmt und nochmals mit Alkohol ausfällt. Man erhält so ein weißes, feinkrystallinisches Pulver. Zuweilen scheidet sich aus den Mutterlaugen noch etwas Hydrazid in schönen, langen Nadeln ab. Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen unscharf gegen  $174^{\circ}$ .

Das Hydrazid enthält 1 Mol. Krystallwasser, von dem es die Hälfte bei  $105^{\circ}$  verliert. Bei weiterem Erhitzen bleibt das Gewicht bis  $127^{\circ}$  konstant und sinkt erst wieder, und zwar bedeutend, bei  $132^{\circ}$ , wobei jedoch unter starker Braunfärbung schon teilweise Zersetzung eintritt. Das Krystallwasser kann also nicht unmittelbar bestimmt werden.

0,1789 g gaben 0,1888 g  $\text{CO}_2$  und 0,1033 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1355 g gaben 29,3 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (165):		Gefunden:
C	29,09	28,78 %
H	6,67	6,42 „
N	25,45	25,44 „

Asparaginsäuremonohydrazid ist ungemein leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, Fehlingsche Lösung erst bei längerem Erwärmen. Schon mit verdünnten Säuren und Alkalien wird es beim Kochen in Asparaginsäure und Hydrazin gespalten.

## II. Darstellung aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester und Hydrazinhydrat.

Salzsaurer Asparaginsäuremonoäthylester<sup>1)</sup>, mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (2 Mol.) übergossen, löst sich

<sup>1)</sup> Curtius u. Koch, Ber. 18, 1293 (1885); Curtius, dies. Journ. [2] 38, 472 (1888).

darin unter Wärmeentwicklung auf. Die Flüssigkeit erstarrt nach längerem Stehen zu einer breiigen, sehr hygroskopischen Krystallmasse, einem Gemenge von Diammoniumchlorid und salzsaurem Asparaginsäuremonohydrazid. Diese beiden Körper voneinander zu trennen, gelingt nicht, da beide nur in Wasser und zwar sehr leicht löslich sind. Das Gemisch wird darum in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Aus dem so entstehenden Niederschlag von Benzaldazin und der Benzalverbindung des Hydrazids läßt sich ersteres durch Schütteln mit Äther oder Chloroform ausziehen. Vgl. S. 330.

Ammoniumsalz. Löst man Asparaginsäuremonohydrazid in wäßrigem Ammoniak und dunstet die Flüssigkeit im Vakuum-exsiccator ein, so bleibt unverändertes Hydrazid zurück. Das Ammoniumsalz ist also nur in Lösung beständig.

Silbersalz. Fällt als weißer, käsiger Niederschlag aus, wenn man zu der wäßrigen Lösung des Hydrazids zuerst einige Tropfen Ammoniak und dann Silbernitratlösung zufügt. Bei der kleinsten Spur überschüssigen Ammoniaks zersetzt sich das Silbersalz augenblicklich unter Bildung eines prachtvollen Silberspiegels. Das trockene Salz hält sich, vor Licht geschützt, einige Tage unverändert. Die Verbindung ist jedoch kein einheitliches Produkt; die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung gaben wechselnde Zahlen und zwar immer einen bedeutend zu hohen Wert für Silber.

Dihydrochlorid. Man löst Asparaginsäuremonohydrazid in möglichst wenig Wasser, fügt Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzu und leitet unter guter Kühlung trockenes Salzsäuregas ein. Wenn sich die Lösung trübt, vermischt man mit einer reichlichen Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure, wobei das Hydrochlorid als weißes, krystallinisches Pulver ausfällt. Man saugt rasch ab, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und überaus hygroskopisch. An feuchter Luft verschmiert es fast augenblicklich.

0,2306 g gaben 0,2964 g AgCl.

Berechnet für  $C_4H_9O_3N_3$ , 2HCl (220): Gefunden:

Cl	32,27	31,80 %.
----	-------	----------

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung von Asparaginsäuremonohydrazid mit der be-

rechneten Menge Benzaldehyd als flockiger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Der Körper löst sich nur in kochendem Wasser, wobei er sich jedoch zum Teil zersetzt. Die Analysen wurden darum mit Rohprodukt ausgeführt.

0,0567 g gaben 0,1165 g  $\text{CO}_2$  und 0,0282 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1517 g gaben 22,2 ccm N bei  $8^\circ$  und 761 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (235):		Gefunden:
C	56,17	56,03 %
H	5,53	5,52 „
N	17,87	17,70 „

Die gleiche Verbindung wurde auch aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf salzsauren Asparaginsäuremonoäthylester nach S. 329 erhalten. Sie zeigte dieselben Eigenschaften; nur lag der Zersetzungspunkt etwas höher gegen  $219\text{--}225^\circ$ , während er bei der aus Asparagin dargestellten Substanz bei  $215\text{--}220^\circ$  gefunden wurde.

0,1974 g gaben 0,4057 g  $\text{CO}_2$  und 0,1004 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1457 g gaben 22,5 ccm N bei  $15^\circ$  und 752 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ (235):		Gefunden:
C	56,17	56,05 %
H	5,53	5,65 „
N	17,87	17,89 „

o-Oxybenzalverbindung. Entsteht analog aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd als voluminöser, etwas gelblich gefärbter Niederschlag. Die Kondensation erfordert längere Zeit. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei  $226^\circ$ .

0,2842 g gaben 0,5469 g  $\text{CO}_2$  und 0,1330 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ (251):		Gefunden:
C	52,59	52,48 %
H	5,18	5,20 „

m-Nitrobenzalverbindung. Wird durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Die gleiche Substanz wurde auch aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf salzsauren Asparaginsäuremonoäthylester erhalten; das so zunächst entstehende

Gemenge von m-Nitrobenzaldazin<sup>1)</sup> und der m-Nitrobenzalverbindung des Hydrazids wurde mit heißem Alkohol, worin ersteres unlöslich, voneinander getrennt. Beide Kondensationsprodukte waren etwas gelblich gefärbt, hatten denselben Schmp. (191°) und gaben auch bei der Analyse übereinstimmende Zahlen.

I. Aus Asparagin dargestellt.

0,0950 g gaben 17,2 ccm N bei 18° und 736 mm.

II. Aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester dargestellt.

0,1500 g gaben 26,4 ccm N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{11}H_{12}O_5N_4$ (280):		I.	II.
N	20,00	20,24	20,06 %.

Acetessigesterverbindung. Schüttelt man eine wäßrige Lösung des Hydrazids mit Acetessigester, so erfolgt keine Einwirkung. Eine Lösung des festen Hydrazids in überschüssigem Acetessigester dagegen erstarrt nach kurzer Zeit gallertartig. Die Masse wird auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; mit Wasser spaltet er sich wieder in die Komponenten. Schmp. 168°.

0,2182 g gaben 31,6 ccm N bei 18° und 741 mm.

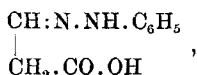
Berechnet für $C_{10}H_{17}O_5N_3$ (259):		Gefunden:
N	16,21	16,30 %.

Asparaginsäuremonohydrazid und salpetrige Säure.

10 g Hydrazid wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure (2 Mol. HCl) versetzt und mit Äther überschichtet. Die Flüssigkeit wurde mit Eis gekühlt und unter Umschütteln eine Lösung von 8,3 g Natriumnitrit allmählich zugegeben, wobei stürmische Stickstoffentwicklung eintrat. In dem entweichenden Gase wurde auch Kohlensäure mittels Barytwasser nachgewiesen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Äther abgehoben und die wäßrige, braun gefärbte Schicht, die ziemlich stark nach Stickstoffwasserstoffsäure roch, noch mehrere Male mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung

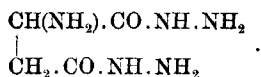
<sup>1)</sup> Curtius u. Lublin, Ber. **33**, 2462 (1900); Curtius u. Melsbach, dies. Journ. [2] **81**, 528 (1910).

wurde dann, ohne sie vorher zu trocknen, mit Alkohol am Rückflußkühler längere Zeit zum lebhaften Sieden erhitzt; es war nur geringe Stickstoffentwicklung zu bemerken. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum hinterblieb ein brauner Sirup, aus dem sich bei längerem Stehen einzelne nadelförmige Kryställchen abschieden. Der Sirup wurde mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin<sup>1)</sup> versetzt. Die Mischung trübte sich sofort. Bei längerem Erwärmen auf 40—45° schieden sich bräunliche, spießige Nadeln ab. Die Menge dieses Phenylhydrazons — erwartet wurde das Phenylhydrazon des Halb-aldehyds der Malonsäure<sup>2)</sup>,



— war jedoch so gering, daß eine nähere Charakterisierung leider unmöglich war.

Asparaginsäure-dihydrazid,



Salzsaurer Asparaginsäurediäthylester<sup>3)</sup> wird mit überschüssigem Hydrazinhydrat (etwa gleiche Gewichtsteile) versetzt. Der Ester löst sich unter Erwärmen auf. Nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich Asparaginsäuredihydrazid als Krystallkuchen aus, während das gleichzeitig gebildete salzsaure Hydrazin in Lösung bleibt. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Zur Reinigung wird es, wie das Monohydrazid, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Alkohol wieder abgeschieden. Das umgefällte Produkt ist meist etwas rosa gefärbt; diese Farbe verschwindet jedoch nach einiger Zeit. Es schmilzt unter Zersetzung bei 135°.

0,1856 g gaben 0,2023 g CO<sub>2</sub> und 0,1152 g H<sub>2</sub>O.

0,0950 g gaben 35 ccm N bei 15° und 762 mm.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 17, 573 (1884).

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 94, 294 (1916).

<sup>3)</sup> Curtius u. Koch, Ber. 18, 1293 (1885); Curtius, dies. Journ. [2] 38, 472 (1888).

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5$ (161):		Gefunden:
C	29,81	29,73 %
H	6,83	6,89 „
N	43,48	43,26 „

Asparaginsäuredihydrazid ist etwas hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Das Hydrazid ist leicht verseifbar; so enthält seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure schon nach kurzem Stehen Hydrazinsalz.

Trihydrochlorid. Wird gleich dem Dihydrochlorid des Monohydrazids (S. 329) dargestellt und ist wie dieses überaus hygroskopisch. Das weiße, krystallinische Pulver zerfließt an feuchter Luft fast augenblicklich.

0,2104 g gaben 0,3334 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{11}O_2N_5, 3HCl$ (270,5):		Gefunden:
Cl	39,37	39,20 %

Dibenzalverbindung. Schüttelt man die wäßrige Lösung des Dihydrazids mit Benzaldehyd, so bleibt dieselbe auch nach längerem Schütteln vollkommen klar. Säuert man aber mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt sofort die Dibenzalverbindung aus. Mit Essigsäure tritt keine Kondensation ein. Das Produkt ist nur in siedendem Wasser etwas löslich, wird aber dabei zum größten Teil zersetzt. Es schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,1834 g gaben 33,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_5$ (337):		Gefunden:
N	20,77	21,00 %

Di-m-nitrobenzalverbindung. Entsteht unmittelbar beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Dihydrazids mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd, falls die Lösungen ziemlich konzentriert waren. In verdünnter Lösung tritt auch hier die Kondensation erst auf Zusatz von Schwefelsäure ein. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol. Schmp. 188°.

0,1496 g gaben 29,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_6N_7$ (427):		Gefunden:
N	22,95	22,62 %

Beim Versuche, Anisaldehyd mit dem Dihydrazid zu kondensieren, entstand erst nach Zusatz von ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure und sehr langem Schütteln ein Niederschlag, der aber nicht aus der erwarteten Anisaldehydverbindung bestand. Es hatte sich vielmehr Hydrazin abgespalten, und der erhaltene Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbliche Nadelchen bildete, war Anisaldazin.<sup>1)</sup>

0,0759 g gaben 7 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  (268):

N 10,45

Gefunden:

10,52 %.

### Asparaginsäuredihydrazid und salpetrige Säure.

[Bildung von Aminoacetaldehyd.<sup>2)</sup>]

Das Dihydrazid (1 Mol.) wird in n-Salzsäure (3 Mol. HCl) gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther überschichtet. Dann läßt man unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitritlösung (3 Mol.  $NaNO_2$ ) allmählich unter Umschütteln zufließen, wobei stürmische Gasentwicklung stattfindet. Wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln, wird der Äther abgehoben und der Rückstand noch mehrere Male mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird, ohne vorheriges Trocknen, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler mit Alkohol gekocht und dann im Vakuum eingedunstet. Es bleibt ein dunkelgefärbter Sirup zurück. Er wird in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Sofort entsteht eine Trübung und nach längerem Erwärmen im Wasserbade auf 45° ein orange gefärbter Niederschlag sternförmig gruppiert Nadeln; er wird abgesaugt und getrocknet. Sein Schmelzpunkt charakterisiert ihn als Glyoxalphenylosazon.<sup>3)</sup> Säuert man die Lösung vor dem Hinzufügen des Phenylhydrazins an, so fällt ein ganz dunkel gefärbter Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt beträchtlich niedriger liegt. Auf die Analyse dieser Substanzen mußte wegen der Schwierigkeit, sie durch

<sup>1)</sup> Curtius, dies. Journ. [2] 85, 438 (1912).

<sup>2)</sup> Vgl. dies. Journ. [2] 94, 295 (1916).

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ber. 26, 96 Anm. 1 (1893).



Umkristallisieren vollkommen zu reinigen, bei der geringen Menge an Material verzichtet werden.

p-Amino-benz-hydrazid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

Der erforderliche p-Aminobenzoesäureäthylester wurde folgendermaßen dargestellt: 25 g käufliche p-Aminobenzoesäure werden mit ca. 300 ccm absolutem Alkohol, der 3% Chlorwasserstoff mehr, als zur Bildung des salzsauren Salzes der Säure erforderlich ist, gelöst enthält, mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von salzsaurem p-Aminobenzoesäureäthylester. Er wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Beim Eindampfen der Mutterlauge scheiden sich weitere Mengen des salzsauren Esters ab; die Ausbeute ist quantitativ. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther erhält man prächtige, stark glänzende Blätter, die bei 207—208° schmelzen und in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Die Verbindung wurde inzwischen auch von Johnston<sup>1)</sup> beschrieben, der den Schmp. 206—207° fand.

0,3114 g gaben 0,2218 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , HCl (201,5):	Gefunden:
Cl	17,62
	17,62 %.

Der salzsaure Ester spaltet schon mit Wasser Chlorwasserstoff ab und geht in den freien Ester über. Versetzt man den salzsauren Ester mit sehr viel Wasser, so löst er sich zunächst auf, dann scheidet sich freier p-Aminobenzoesäureäthylester als weißes, krystallinisches Pulver aus. Um die Zersetzung zu vollenden, wird noch so lange Natriumbicarbonatlösung zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Dann wird abgesaugt und getrocknet. Der Ester ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn als feinkrystallinisches Pulver, aus Wasser krystallisiert er in langen, haarförmigen Nadeln. Er schmilzt bei 92° und destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei ca. 310°.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 1906, II, S. 1006.

## 336 Curtius: Die besonderen Reaktionen etc.

0,1901 g gaben 0,4560 g  $\text{CO}_2$  und 0,1140 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2632 g gaben 20 ccm N bei  $20^\circ$  und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (165):		Gefunden:
C	65,45	65,42 %
H	6,66	6,66 „
N	8,49	8,62 „ .

Die Substanz wurde inzwischen auf gleichem Wege von Salkowski<sup>1)</sup> sowie von Vorländer und Meyer<sup>2)</sup> und ferner durch Reduktion von p-Nitrobenzoesäureäthylester von Limpricht<sup>3)</sup> dargestellt.

Zur Überführung in das Hydrazid werden 15 g p-Aminobenzoesäureäthylester (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) in einem Schliffkolben 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit scheiden sich schon während des Kochens Kristalle von p-Aminobenzhydrazid aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Sie wird im Mörtel zerdrückt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist befriedigend. Das Hydrazid krystallisiert aus Wasser in kurzen Prismen, die etwas schmutzig-grau gefärbt sind, aus Alkohol in prachtvollen, langen Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp.  $220^\circ$ . Die wäßrige Lösung des Hydrazids reduziert ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich, Fehlingsche Lösung bereits bei gelindem Erwärmen.

0,2991 g gaben 0,6096 g  $\text{CO}_2$  und 0,1591 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1206 g gaben 28,4 ccm N bei  $12^\circ$  und 760 mm.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_3$ (151):		Gefunden:
C	55,63	55,58 %
H	5,96	5,91 „
N	27,81	27,96 „ .

Dihydrochlorid. Wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung des Hydrazids in viel absolutem Alkohol als feiner, weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und mehrere Tage im Vakuum über Kali stehen gelassen. Das Salz ist in

<sup>1)</sup> Ber. 28, 1921 Anm. (1895).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 320, 135 (1902).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 303, 278 (1898).

Wasser leicht löslich, in Alkohol fast, in Äther ganz unlöslich. Es färbt sich bei 260° etwas gelb, schmilzt aber noch nicht.

0,2753 g gaben 0,3514 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_5ON_3$ , 2 HCl (224):	Gefunden:
Cl 31,70	31,58 %.

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids (1 Mol.) mit der berechneten Menge Benzaldehyd (1 Mol.) als weißer, flockiger Niederschlag aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, weiche, seidenglänzende Nadelchen. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmp. 210°.

0,2158 g gaben 33,5 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ON_3$ (239):	Gefunden:
N 17,57	17,70 %.

o-Oxybenzalverbindung. Entsteht analog durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man feine, farblose, stark glänzende Blättchen, die sich beim Aufbewahren zunächst gelblich, später orangerot färben. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in Äther nur spurenweise löslich. Er schmilzt bei 220°.

0,2114 g gaben 30,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255):	Gefunden:
N 16,47	16,57 %.

p-Amino-benz-azid,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$ .

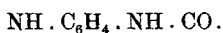
Das Hydrazid (1 Mol.) wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und dann die berechnete Menge p-Diazotoluolsulfat (1 Mol.) in wäßriger Lösung zugegeben. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einigem Stehen, und allmählich scheiden sich farblose, prächtige Nadeln von p-Aminobenzazid aus; diese färben sich aber schon nach kurzer Zeit dunkelbraun. In der Flüssigkeit steigen fortwährend kleine Gasblasen auf. Beim Versetzen mit einer Lösung von essigsaurem Natrium fällt die Hauptmenge des Azids als flockige, voluminöse Krystallmasse aus, die aber auch bald ihre helle Farbe verliert und dunkel wird. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das Azid ist unlöslich in Wasser,

ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es nur schwach.

0,0593 g gaben 17,4 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_4$ (162):	Gefunden:
N 34,57	34,34 %.

p-Phenylen-harnstoff,



(Aus p-Aminobenzazid.)

Das Azid wird mit viel Wasser am Rückflußkühler gekocht. Schon bei gelindem Erwärmen erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Das entweichende Gas erzeugt in vorgelegtem Barytwasser nur eine ganz geringe Trübung, ist also so gut wie frei von Kohlensäure. Seine Menge entspricht dem erwarteten Austritt von 2 Atomen Stickstoff aus 1 Mol. Azid. Letzteres löst sich im Wasser beim Kochen auf, bald aber scheidet sich ein braunroter, krystallinischer Körper ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Bei sehr langem Kochen färbt sich die Lösung dunkelblau und der Niederschlag blaugrau. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das schokoladenbraune Pulver wird in ganz geringen Spuren von heißem Alkohol und Eisessig aufgenommen, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es völlig unlöslich. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und kann daraus mit Wasser scheinbar unverändert wieder gefällt werden. Der Körper färbt sich bei 260° blau, ohne zu schmelzen, auf dem Platinblech verkohlt er, unter vorheriger Blaufärbung. Er zeigt alle Eigenschaften des von Lossen<sup>1)</sup> und von Davidis<sup>2)</sup> auf anderen Wegen dargestellten p-Phenylen-harnstoffs.

0,1652 g gaben 0,3790 g  $\text{CO}_2$  und 0,0758 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0924 g gaben 17 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4$ (268):	Gefunden:
C 62,69	62,57 %
H 4,48	5,09 „
N 20,90	21,07 „ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 281, 230 (1894).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 54, 87 (1896).

Kocht man p-Aminobenzazid mit ganz absolutem Alkohol, so spaltet sich ebenfalls glatt Stickstoff ab. Statt des erwarteten Urethans entsteht auch hier p-Phenylharnstoff. Das Produkt scheidet sich aus dem siedenden Alkohol etwas gallertartig aus, liefert jedoch nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ein gleiches rotbraunes Pulver wie das beim Kochen mit Wasser erhaltene. Die Analyse ergab allerdings etwas weniger Stickstoff und etwas mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als der Formel des p-Phenylharnstoffs entspricht (Analyse I). Erst nach einmaligem Aufkochen des Produktes mit Wasser wurden bei der Analyse stimmende Zahlen erhalten (Analyse II).

- I. 0,2736 g gaben 0,6369 g  $\text{CO}_2$  und 0,1309 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2034 g gaben 34 ccm N bei  $20^\circ$  und 767 mm.  
 II. 0,2106 g gaben 0,4829 g  $\text{CO}_2$  und 0,0875 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1457 g gaben 27 ccm N bei  $18^\circ$  und 754 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (268):	I.	II.
C	62,29	63,48	62,54 %
H	4,48	5,32	4,62 „
N	20,90	19,30	21,23 „

Zur Charakterisierung wurde der erhaltene p-Phenylharnstoff in salzsaures p-Phenylendiamin übergeführt. Kocht man den Harnstoff mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler, so wird er nur spurenweise zersetzt. 2 g Harnstoff wurden deshalb mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure ungefähr 10 Stunden lang im Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich sehr starker Druck. Die Flüssigkeit war angefüllt mit prächtigen, tafelförmigen Kristallen von salzsaurem p-Phenylendiamin. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

0,2616 g gaben nach Carius 0,4137 g AgCl.

Berechnet für	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2, 2\text{HCl}$ (181):	Gefunden:
Cl	39,23	39,10 %

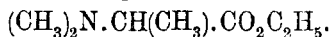
Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des erhaltenen Salzes fielen auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge feine Nadelchen der freien Base aus. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit geglühter Pottasche getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb p-Phenylendiamin

in weißen, tafelförmigen Krystallen zurück. Diese schmolzen bei  $140^{\circ}$  zu einer rotbraunen Flüssigkeit, waren leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser und färbten sich an der Luft unter Oxydation braun. Die Base zeigte auch alle übrigen bekannten Eigenschaften.

### XV. Hydrazid der $\alpha$ - und $\beta$ -Dimethylamino-propionsäure, Dimethylaminobernsteinsäure und Dimethylantranilsäure.

[Bearbeitet von Richard Colosser.<sup>1)</sup>]

$\alpha$ -Dimethylamino-propionsäure-äthylester.



Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung wurde nach dem allgemeinen Verfahren von Willstätter<sup>2)</sup> zur Darstellung von Estern tertiärer Aminosäuren folgendermaßen gewonnen:

$\alpha$ -Brompropionsäureäthylester wurde langsam in eine gut gekühlte 20 prozent. Benzollösung von Dimethylamin (2 Mol.) eintropfen gelassen, wobei rasch ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert, die saure wäßrige Lösung von dem Benzol getrennt und einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde die Flüssigkeit mit frischem Äther überschichtet und zur Abscheidung des freien Esters so viel feste Pottasche unter starker Kühlung zugegeben, daß ein dicker Brei entstand und der Äther bequem abgossen werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging  $\alpha$ -Dimethylaminopropionsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck bei  $156,5^{\circ}$  als farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch über. Der Ester ist mit Wasser mischbar und schon mit Ätherdämpfen flüchtig. Ausbeute 68%.

<sup>1)</sup> Leider war Herr Colosser nicht in der Lage, die Untersuchung vollständig durchzuführen, da er kurz vor Abschluß der Promotionsarbeit als Opfer eines beklagenswerten Jagdunfalls am 13. Oktober 1905 starb. Curtius.

<sup>2)</sup> Ber. 35, 594 (1902).