

Hydraziessigsäures Silber spaltet beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht Hydrazinsulfat ab.

Die freie Säure aus dem Silbersalz darzustellen gelang nicht.

Die kalt reducirte, frisch filtrirte, schwach alkalische Lösung des Diazoessigesters enthält noch kein Hydrazin, sondern nur Hydraziessigsäure, wie man leicht durch Zusatz von Benzaldehyd nachweisen kann. Es entsteht nämlich kein Benzalazin, welches sich bekanntlich ebensowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung bildet. Sobald man dagegen die Emulsion ansäuert, fällt Benzalazin sofort aus.

Nachweis der Glyoxylsäure. Versetzt man die durch Benzaldehyd von Hydrazinsalzen befreite, angesäuerte Lösung mit Natriumacetat, giebt Phenylhydrazin zu und erwärmt die röthlich sich färbende Flüssigkeit unter Schütteln einige Minuten gelinde, so scheidet sich alle Glyoxylsäure in Gestalt ihres charakteristischen Hydrazons, $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, in prächtigen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137° aus¹⁾.

Analyse: Ber. für $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.18.

Leipzig und Kiel, im Juli 1892.

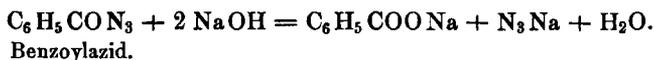
136. Th. Curtius: Umlagerung von Säureaziden, R. CON_3 , in Derivate alkylirter Amine (Ersatz von Carboxyl durch Amid).

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel].

(Eingegangen am 5. März.)

Säureazide, R. CON_3 , verhalten sich Alkalien oder alkali-ähnlich wirkenden Substanzen gegenüber bekanntlich²⁾ wie Säureester des Stickwasserstoffs. Unter Abspaltung von stickwasserstoffsäuren Salzen entstehen Derivate derjenigen Säure, welche dem angewandten Azid zu Grunde gelegen hat.

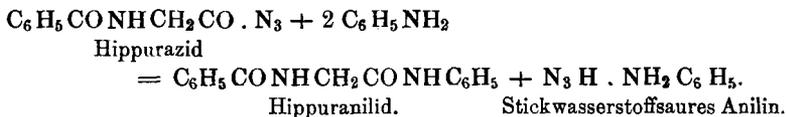
So z. B. zerfällt Benzoylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$, beim Erwärmen mit Natronlauge in benzoësaures und stickwasserstoffsäures Salz:



¹⁾ Diese Berichte 17, 577.

²⁾ Diese Berichte 24, 3343.

So liefert Hippurazid, $C_6H_5CO NHCH_2CO \cdot N_3$ ¹⁾ und Anilin im Sinne der Gleichung:



Hippuranilid und stickwasserstoffsäures Anilin u. s. w.

Ganz anders aber wirken Körper, wie z. B. Wasser, Alkohol oder Halogene auf Säureazide ein, indem durch diese Mittel mit grösster Leichtigkeit der Rest (N_3)¹ unter Abspaltung von Stickstoff zerlegt wird, und das eine Stickstoffatom der Verbindung erhalten bleibt.

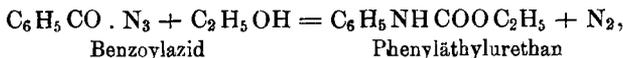
Hierbei vollzieht sich aber eine totale und sehr charakteristische Umlagerung der Substanz: das Stickstoffatom wandert an den Kohlenwasserstoffrest und vermittelt nunmehr in dem neuen Product die Verbindung mit dem Carbonyl resp. dessen Derivat und dem eigentlichen Kern.

Ich habe diese Untersuchungen zuerst am Hippurazid ausgeführt²⁾. Dieselben sind nun mit Benzoylazid und den Aziden der nitrirten Benzoesäuren wiederholt worden und haben überall zu den analogen Körpern geführt.

Als Beispiel soll hier das Benzolazid, $C_6H_5CON_3$, aufgeführt werden, dessen Umlagerungsproducte mit Alkohol, Wasser oder Brom bereits sämmtlich auf anderen Wegen dargestellt und bekannt waren, so dass jeder Zweifel an der Constitution der erhaltenen Verbindungen ausgeschlossen erscheint.

I. Säureazide und Alkohol.

Erwärmt man ein Säureazid gelinde in alkoholischer Lösung, so beginnt eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem letztere beendet, enthält die alkoholische Lösung gemäss der Gleichung:



die berechnete Menge Phenyläthylurethan, $C_6H_5NH \cdot CO_2 C_2H_5$.

Wie Benzoylazid verhielten sich die Nitrobenzoylazide, $C_6H_4(NO_2)CON_3$, Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CO \cdot N_3$, Fumarazid,

¹⁾ Ich habe diese Verbindung früher (diese Berichte 24, 3343) als »Diazohippuramid«, $C_6H_5CONHCH_2CONH \cdot N_2OH$ erklärt. Nach neueren Untersuchungen enthält die sehr schwer rein zu gewinnende Substanz doch ein Molekül Wasser weniger und muss daher als gewöhnliches Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CO \cdot N_3$, bezeichnet werden. Es wird über das Hippurazid noch ausführlich berichtet werden.

²⁾ Diese Berichte 24, 3343.

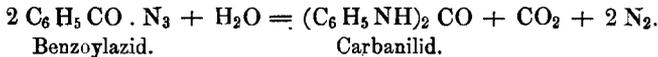
$C_2H_2 \cdot (CON_3)_2$,¹⁾ gegen beliebige Alkohole. Auf anderem Wege erhalten worden ist bisher ausser Phenyläthylurethan *p*-Nitrophenylurethan, $C_6H_4(NO_2)NHCO \cdot OC_2H_5$. Beide Körper erwiesen sich mit den aus Benzoylazid, oder *p*-Nitrobenzoylazid durch Kochen mit Alkohol erhaltenen vollkommen identisch. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120^0 C zerfallen diese Urethane glatt in salzsaures Anilin, Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung:



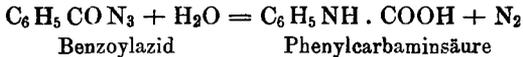
II. Säureazide und Wasser.

Wasser wirkt auf viele Säureazide schon bei gelindem Erwärmen, auf alle bei anhaltendem Kochen ein. Das Säureazid zerfällt unter Wasseraufnahme in Dialkylharnstoff, Kohlensäure und Stickstoff.

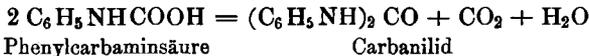
So entsteht aus Benzoylazid, $C_6H_5CO N_3$, der bekannte symmetrische Diphenylharnstoff, $(C_6H_5NH)_2CO$, des Carbanilid, nach der Gleichung:



Mischt man Alkohol und Wasser in beliebigen Verhältnissen und kocht damit Benzoylazid, so wird stets ein Theil der Substanz in Phenylurethan umgewandelt. Wasser allein reagirt daher wohl zweifellos zunächst analog der Einwirkung des Alkohols auf Benzoylazid nach der Gleichung:



unter Bildung von Phenylcarbaminsäure. Letztere liefert bekanntlich spontan Diphenylharnstoff, Kohlensäure und Wasser.



Das so erhaltene Carbanilid erwies sich mit dem bekannten als vollkommen identisch. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120^0 zerfiel es in salzsaures Anilin und Kohlensäure.



Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lieferte es die berechnete Menge Acetanilid.

III. Säureazide und Brom.

Benzoylazid und Brom setzen sich beim Kochen in Chloroformlösung in das schon bekannte Dibromcarbanil und Stickstoff um:



¹⁾ Diese Berichte 26, 406; vergl. auch R. Radenhausen: »Ueber Acidylamidossäurehydrazide«. Dissertat. Kiel, 1893. Die Verbindung ist dort als Diazofumaramid, $C_2H_2(CONHN_2OH)_2$, beschrieben. Vergl. Anm. 2.

