

klang steht, denn im Allgemeinen werden nur je 2 Theilchen gleichzeitig gegen einander stossen.

Wenn Hr. Jahn seine Erörterungen auf das persönliche¹⁾ Gebiet ausdehnt, bedauere ich, ihm bei dieser Grenzüberschreitung nicht folgen zu können.

Organ. Laboratorium. Technische Hochschule Berlin.

26. Wilhelm Traube und E. Hoffa: Ueber die Hydrazinoessigsäure. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Januar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. W. Traube.)

Wie vor einiger Zeit mitgetheilt wurde²⁾, haben wir die Isositraminessigsäure, $\text{HO}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, vermittelst Natriumamalgam in Hydrazinoessigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, übergeführt.

Wir beschrieben damals das in zwei Modificationen auftretende Condensationsproduct dieser Säure mit Salicylaldehyd, welches zur Abscheidung derselben aus wässriger Lösung diente, sowie ihr Jodhydrat.

Wir haben nunmehr auch die Hydrazinoessigsäure, das Amidoglycocoll, selbst in freiem Zustande, als eine gut krystallisirende, jedoch ziemlich leicht veränderliche Substanz erhalten. Durch Behandeln mit Salzsäuregas und Alkohol gewinnt man aus ihr das sehr beständige, schön krystallisirende Chlorhydrat des Aethylsters. Der aus diesem durch Alkalien abgeschiedene freie Hydrazinoessigester ist ein schwer flüchtiges, alkalisch reagirendes Liquidum, das durch Benzoylchlorid in eine Dibenzoylverbindung übergeführt wird.

Das Chlorhydrat des Esters diente als Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen Versuche zur Darstellung von Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten der Hydrazinoessigsäure.

Die Einwirkung der Cyansäure auf den Ester führt zur gleichzeitigen Entstehung dreier verschiedener Derivate. Zwei von diesen sind isomer, beide durch directe Vereinigung eines Moleküls Cyansäure mit einem Molekül des Esters entstanden.

Diese beiden Isomeren unterscheiden sich, ausser durch Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w., in charakteristischer Weise von einander durch ihr Verhalten gegenüber dem Benzaldehyd und der Fehling'schen Lösung.

¹⁾ Vgl. H. Jahn, S. 2983, Zeile 11 und S. 2993, Zeile 15.

²⁾ Diese Berichte 29, 2729.

Wir haben ferner die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Hydrazinoessigester untersucht, in der Erwartung, zu einem Derivate des Stickstoffwasserstoffs zu gelangen. Unter den zunächst gewählten Versuchsbedingungen — Behandeln des salzsauren Esters mit Natriumnitrit in wässriger Lösung und Ansäuern mit Mineralsäuren — verlief jedoch die Reaction in anderer Richtung. Es resultirte beim Ausäthern ein gelbes Oel, das durch Ueberführung in Dijodacetamid und gelbes diazoessigsäures Natron als Diazoessigester charakterisirt war.

Die Entstehung desselben aus dem Hydrazinoessigester ist wohl auf eine durch die salpetrige Säure veranlasste Oxydation zurückzuführen.

Hydrazinoessigsäure, Amidoglycocoll, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Durch Zersetzen der Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit Wasserdampf und Eindampfen der Lösung konnte die Hydrazinoessigsäure nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Man gelangt zum Ziel, wenn man die aus Benzol umkrystallisirte Verbindung in wenig Wasser suspendirt, mit 1 Mol. Schwefelsäure versetzt und so lange Wasserdampf durchleitet, bis kein Salicylaldehyd mehr entweicht. Die Lösung wird durch Barythydrat von Schwefelsäure befreit, und das überschüssige Barythydrat in der Siedehitze durch Ammoniumcarbonat gefällt. Beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum hinterbleibt die ziemlich unreine Säure als dicker Syrup, der durch Anreiben mit absolutem Alkohol nach einiger Zeit, durch Eintragen eines Kryställchens der krystallisirten Säure sofort zu einer harten, weissen Krystallmasse erstarrt. Durch Eintropfen der wässrigen Lösung in absoluten Alkohol und mehrfache Wiederholung dieser Operation kann die Hydrazinoessigsäure, in Nadelchen krystallisirt, rein erhalten werden. Sie schmilzt bei 152° unter Zersetzung.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 26.66, H 5.66, N 31.11.

Gef. » 26.43, » 5.06, » 30.96.

In Wasser ist die Säure sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol unlöslich. Die nicht zu verdünnte wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Salze der Hydrazinoessigsäure mit Basen konnten so wenig wie von andern Hydrazinosäuren erhalten werden. Kupferacetat giebt im ersten Augenblick einen bläulichen Niederschlag, der sich aber sofort zersetzt.

Dagegen bildet die Hydrazinoessigsäure mit Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze. Beim Zersetzen von Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit 1 Mol. Salzsäure und Wasserdampf und Eindampfen der von Salicylaldehyd freien Lösung im Vacuum hinterbleibt das Chlorhydrat als ein in absolutem Alkohol unlöslicher dicker Syrup,

der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Verwendet man statt Chlorwasserstoff Jodwasserstoff, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung prismatische Krystalle des schon von uns beschriebenen Jodhydrats.

Hydrazinoessigsäureäthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$.

Zur Esterificirung wurde die Hydrazinosäure in absolutem Alkohol suspendirt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es trat zuerst unter Erwärmung Lösung ein. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse zu einem aus feinen Blättchen bestehenden Krystallbrei von salzsaurem Hydrazinoessigester. Derselbe wird so gut wie möglich abgesaugt, auf Thon gestrichen und in einem mit Natronkalk beschickten Exsiccator von Salzsäure befreit. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt bildet der Körper starkglänzende Blättchen, durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man hexagonale Tafeln. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 153° . In Wasser ist das Chlorhydrat des Hydrazinoessigsäureesters sehr leicht löslich und zwar unter beträchtlicher Abkühlung.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers empfiehlt es sich, den durch Zersetzen der Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit Salzsäure und Wasserdampf und Eindampfen im Vacuum erhaltenen Syrup direct zu verarbeiten. Derselbe wird mit absolutem Alkohol übergossen (bei Verarbeitung von 10 g Oxybenzalhydrazinoessigsäure ca. 150 ccm Alkohol) und wie oben weiter behandelt. — Die Ausbeute an salzsaurem Hydrazinoessigester war beim Arbeiten mit kleinen Mengen Oxybenzalhydrazinoessigsäure fast quantitativ.

Das direct aus Alkohol auskrystallisirende Product war für die meisten Reactionen, auch wenn das Ausgangsmaterial nicht umkrystallisirt war, von genügender Reinheit.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. C 31.07, H 7.12, N 18.12, Cl 22.98

Gef. » 31.55, » 7.45, » 28.28, » 23.12.

Der freie Ester scheidet sich in gelben Tröpfchen ab, wenn man die möglichst concentrirte Lösung seines salzsauren Salzes mit einer höchst concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser versetzt. Da er in Wasser etwas löslich ist, geht er beim Ausschütteln mit Aether nur unvollständig in diesen über. Beim Verdampfen der durch Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung bleibt der Ester als schwerflüchtiges Oel zurück, dessen Dämpfe Lakmus bläuen und mit Salzsäure und Essigsäure weisse Nebel geben. Aus der ätherischen Lösung wurde das salzsaure Salz des Esters durch Salzsäure als äusserst voluminöser Niederschlag gefällt.

{ Fehling'sche Lösung wird durch den Ester schon in der Kälte reducirt.

Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester,
 $(C_6H_5CO)_2N.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Zur Darstellung des Körpers löst man 2 g salzsauren Hydrazinoessigsäureester in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit 1 g (circa 1 Mol.) Benzoylchlorid und giebt auf einmal eine Lösung von 3 Mol. Kalihydrat zu, worauf man einige Minuten kräftig durchschüttelt. Es scheidet sich gleich nach dem Zusetzen des Kalihydrats ein farbloser, anfangs weicher, bald erhärtender Niederschlag ab.

Dieser wurde zur Entfernung etwa anhaftender Benzoësäure längere Zeit mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Berührung gelassen. Nach hierauf folgendem, zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem, absolutem Alkohol zeigte die neue Verbindung den constanten Schmp. 113°.

$C_{18}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 66.25, H 5.52, N 8.59.
 Gef. » 66.07, » 5.95, » 8.49.

In Alkohol ist der Dibenzoylhydrazinoessigester ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Verdunsten in Nadeln. Beim Kochen in Wasser erweicht er etwas, ohne in Lösung zu gehen. In Aether und Benzol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich.

Gegen Fehling'sche Lösung ist der Körper völlig indifferent.

Beim Erwärmen mit Alkalien löst sich der Ester unter Verseifung zu Salzen der Dibenzoylhydrazinoessigsäure. Säuren fällen aus dieser Lösung die freie Säure als nicht krystallisirende Masse.

Carbonamidohydrazoessigsäureäthylester,
 $NH_2.CO.NH.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydrazinoessigsäureäthylester und Kaliumcyanat tritt Erwärmung ein. Zur Darstellung der unten beschriebenen Verbindungen wurde stets mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Kaliumcyanat gearbeitet, etwa 3 g Kaliumcyanat auf 2 g des salzsauren Esters. Die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen bei mässiger Wärme im Vacuum völlig zur Trockne eingedampft und der Rückstand solange mit Alkohol ausgekocht, als die Auszüge noch Fehling'sche Lösung reducirten. Die vereinigten Lösungen wurden hierauf auf dem Wasserbade, besser im Vacuum, eingedampft. Der anfangs schleimige Rückstand erstarrte bald zu einer harten Masse.

Diese wurde nun solange mit grösseren Mengen Benzol ausgekocht, als sich beim Erkalten noch Krystalle ausschieden. Dieselben bestanden aus feinen Nadelchen vom Schmp. 122° und stellten den Carbonamidohydrazoessigester dar.

In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich. Beim Verdampfen des Wassers zersetzt sich der Ester nicht; er krystallisirt

von Kaliumcyanat zur Verseifung der dabei vorwiegend gebildeten Ester ca. $\frac{1}{2}$ Std. mit verdünnter Schwefelsäure kocht, auf dem Wasserbade eindampft und die Lösung des Rückstandes mit Benzaldehyd schüttelt. Der dabei sofort entstehende Niederschlag ist so voluminös, dass die nicht allzu verdünnte Lösung nach Zusatz von 3–4 Tropfen Benzaldehyd zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und das Filtrat so lange mit Benzaldehyd behandelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Ausbeute aus 2 g Hydrazinoessigesterchlorhydrat betrug ca. 2 g der Benzalverbindung. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper beim Erkalten wieder vollständig in Nadeln aus, doch scheint hierbei eine geringe Zersetzung stattzufinden.

Zur Analyse wurde das Benzalamidohydantoïn aus heissem absolutem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt.

$C_{10}H_9N_3O_2$. Ber. N 20.69. Gef. N 20.71.

Die Benzalverbindung ist ziemlich schwer wieder in ihre Componenten zu spalten. Wurde 1 Mol. derselben mit 1 Mol. Salzsäure versetzt und Wasserdampf durchgeleitet, so verschwand der Geruch nach Benzaldehyd erst nach einer Stunde. Nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung auf ein sehr geringes Volumen und Zusatz von concentrirter Salzsäure schieden sich beim Reiben glänzende harte Kryställchen ab, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind und durch wiederholtes Fällen mit Salzsäure und Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden. Der Körper, das Chlorhydrat des Amidohydantoïns, schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Er reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

$C_3H_5N_3O_2 \cdot HCl$. Ber. C 23.77, H 3.96, N 27.78.

Gef. » 23.62, » 4.12, » 27.77.

Phenylthioamidohydantoïnsäure,

$H_5C_6 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot CH_2 \cdot COOH$.

NH_2

Zu der wässrigen Lösung von 1 Mol. Hydrazinoessigsäure und 1 Mol. Kalihydrat oder von 1 Mol. salzsaurem Hydrazinoessigester und 2 Mol. Kalihydrat (in letzterem Fall nach kurzem Erhitzen, um den Ester zu verseifen) giebt man eine Lösung von 1 Mol. Phenylsenfölin wenig absolutem Alkohol. Es tritt beim Mischen deutliche Erwärmung ein; man unterstützt die Reaction durch zehn Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbad und giebt schliesslich absoluten Alkohol zu. Wenn die angewandten Lösungen genügend concentrirt waren, so krystallisirt, namentlich bei starker Abkühlung ein Kaliumsalz vom Schmp. 190° aus.

In $\frac{2}{3}$ Wasser ist es äusserst leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Salzsäure die Phenylthioamidohydantoïnsäure ge-

