

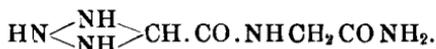
543. Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester. (Ueber Isodiazoacetyl-amidoessigsäure).

(II. Abhandlung.)

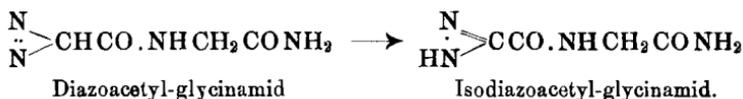
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Wir haben in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester,  $N_2:CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ , bezw. Diazoacetyl-glycinamid,  $N_2:CHCO.NHCH_2.CONH_2$ , beschrieben. Der hierbei entstehende Körper zeigt in seiner Zusammensetzung die Addition von 1 Mol. Ammoniak an 1 Mol. Diazoacetyl-glycinamid. Wir glaubten auf Grund der sauren Eigenschaften dieser Substanz schliessen zu sollen, dass das Ammoniakmolekül sich in den Azomethanring eingeschoben habe unter Bildung einer Triimidoverbindung von der Zusammensetzung



Dieser Schluss hat sich als falsch erwiesen. Das entstandene Product ist das Ammoniumsalz eines Isodiazoacetyl-glycinamids von der Zusammensetzung  $NH_3, HN \left\langle \begin{array}{c} N \\ \cdot \end{array} \right\rangle CCO.NHCH_2CONH_2$ , welches aus dem Diazoester wie aus dem Diazoamid unter dem Einfluss von wässrigem Ammoniak dadurch entsteht, dass eine Verschiebung des Wasserstoffatoms der Methingruppe zu einem der beiden benachbarten Stickstoffatome unter Desmotropie erfolgt:



Aus dem früher beschriebenen Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinamid, das, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, unzweifelhaft das Ammoniumsalz des Isodiazoacetyl-glycinamids (Azimidoacetyl-glycinamids) ist, erhält man über das Silbersalz leicht mit Schwefelwasserstoff das farblose, mässig wasserlösliche,

krystallinische Isodiazoacetyl-glycinamid,  $HN \left\langle \begin{array}{c} N \\ \cdot \end{array} \right\rangle CCO.NHCH_2CONH_2$ .

Isodiazoacetyl-glycinamid ist eine gut charakterisirte, einbasische Säure. Kocht man dieselbe mit verdünntem Alkali, so entweicht 1 Mol. Am-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1383 [1906].

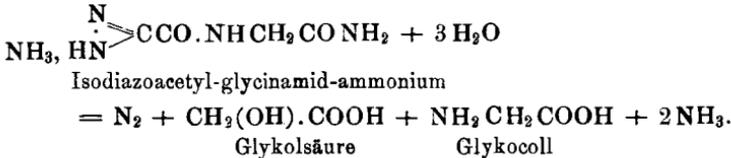
moniak, und auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu der erkalteten alkalischen Flüssigkeit fällt die Isodiazoacetyl-amidoessigsäure,



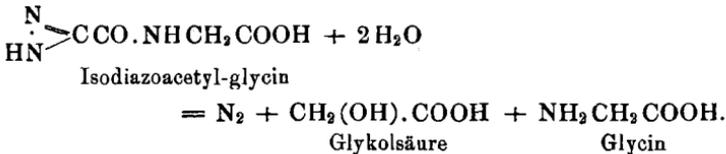
in schwer löslichen, farblosen Prismen aus.

Isodiazoacetyl-amidoessigsäure verhält sich wie eine kräftige, zwei-basische Säure, welche Kohlensäure aus Salzen lebhaft austreibt.

Wir haben schon in der früheren Abhandlung gezeigt, dass die nunmehr als Ammoniumsalz des Isodiazoacetyl-glycinamids erkannte Verbindung bei der Einwirkung von Mineralsäuren niemals Hydrazin durch Hydrolyse abspaltet. Diese Beobachtung hat sich auch wieder bei allen Derivaten dieser Isodiazo Verbindung bestätigt. Dagegen erwies sich unsere frühere Angabe, dass die Verbindung beim Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure weder Stickstoff, noch Kohlensäure entwickelt, bei genauerer Untersuchung als irrig: es entweicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren ausserordentlich langsam, beim Kochen mit concentrirteren Mineralsäuren schneller, reiner Stickstoff, während gleichzeitig Glykolsäure neben einem Molekül Glykocoll und zwei Molekülen Ammoniak entsteht:



Das Isodiazoacetyl-glycinamid selbst verhält sich gegen Säuren ebenso wie sein Ammoniumsalz, nur entsteht ein Molekül Ammoniak; die freie Isodiazoacetyl-amidoessigsäure endlich zerfällt bei der Hydrolyse glatt ohne jede Bildung von Ammoniak in Stickstoff, Glykolsäure und Glykocoll:



Man kennt also zwei isomere Verbindungen, das Diazoacetyl-glycinamid und das Azimidoacetyl-glycinamid, Derivate des Diazo-

methans  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{>CH}_2$  bzw. des noch nicht isolirten Azimidomethans

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array} \text{>CH}$ , welche bei der Hydrolyse mit Mineralsäuren identische Zersetzungsproducte liefern; nur entweicht in dem ersten Falle der

Stickstoff auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte unter Aufbrausen, während es bei der Azimidoverbindung anhaltenden Kochens mit starken Mineralsäuren bedarf, um den Stickstoff, dann aber ebenso glatt, zu eliminieren. Wir nennen dabei die farblosen Derivate des Azimidomethans einfach Isodiazoverbindungen. Wir geben hiermit den von uns entdeckten isomeren Diazoverbindungen eine Constitution und eine Bezeichnung, welche Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup>, wie Silberrad<sup>2)</sup> schon früher für von ihnen dargestellte Derivate

einer isomeren Diazoessigsäure von der Formel  $\text{HN}=\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{COOH}$ , der »Isodiazoessigsäure«, gewählt haben. Aus den Untersuchungen der genannten Forscher geht hervor, dass ihre Isodiazoverbindungen bei der Hydrolyse keinen Stickstoff, sondern Hydrazin abspalten. Diejenigen isomeren Diazomethanderivate, welche Stickstoff bei der Hydrolyse entwickeln, sind aber als die wirklichen Isodiazokörper zu bezeichnen. Selbstverständlich muss man annehmen, dass, wenn diese Isodiazoverbindungen Stickstoff entwickeln, sie unter dem Einfluss von Mineralsäuren zunächst in die echten Azomethanverbindungen umlagern, aus denen sie unter dem Einfluss von Alkalien ursprünglich hervorgegangen sind.

Es war natürlich, dass bei dem Widerspruch zwischen dem Verhalten der schon bekannten Isodiazoessigsäurederivate und der von uns entdeckten wir zunächst daran dachten, dass unseren Körpern nicht die einfache Molekulargröße eines Azimidomethanderivates zukomme. Dies war um so eher anzunehmen, als bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazpessigester unter veränderten Bedingungen ja die Doppelmoleküle des Bisdiazacetamids und Pseudodiazoacetamids in der That entstehen. Wir haben aber mit voller Sicherheit nachweisen können, dass unserem Isodiazoacetyl-glycinamid die einfache Molekularformel zukommt. Ob die von den obengenannten Forschern beschriebenen Isodiazomethanderivate nicht etwa in die Reihe der Bisdiazomethanderivate bzw. deren Isomeren gehören oder wenigstens in naher Beziehung dazu stehen, wie der Eine von uns für die Alkalisalze des Diazoessigesters schon vor längerer Zeit vermuthet hat<sup>3)</sup>, ist noch nicht entschieden. Ueber die Einwirkung von Ammoniak bzw. Alkalien auf Diazoessigester selbst wird in einer späteren Abhandlung noch weiteres berichtet werden.

In Bezug auf Diazoacetyl-glycinester haben wir festgestellt, dass derselbe beim Erwärmen mit zwei Molekülen Normalalkali in das Alkali-

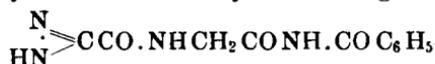
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2506 u. ff. [1901].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 603 [1902].

<sup>3)</sup> Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 410 [1889].

salz der Isodiazoacetyl-amidoessigsäure übergeht, indem wir auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit dieselbe Isodiazoacetyl-amidoessigsäure fällten, welche wir aus dem Isodiazoacetyl-glycinamid wie beschrieben erhalten haben.

Zur Bestimmung der einfachen Molekulargrösse des Isodiazoacetyl-glycinamids sind wir auf zweierlei Wegen gelangt. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf das Isodiazoamid wie auf dessen Ammoniumsalz erhält man die schön krystallisirten Mono-benzoyl- bzw. Monoacetyl-Verbindungen



Diese Verbindungen enthalten die Säuregruppe im Amid, denn aus freier Isodiazoacetyl-amidoessigsäure lassen sich keine Acyl-derivate erhalten. Die Siedepunktserhöhung einer Acetonlösung der Acetylverbindung zeigte das einfache Molekül. Dasselbe Resultat konnte durch die Gefrierpunkterniedrigung einer wässrigen Lösung von Isodiazoacetyl-glycinamid bestätigt werden.

Die Abspaltung der freien Isodiazoessigsäure bzw. eines ihrer Salze aus der Glycinverbindung ist uns bisher nicht gelungen. Ob die Hydrolyse der Isodiazoacetyl-glycinverbindung mit Säuren in irgend einer Art ohne Stickstoffentwicklung möglich ist, muss noch festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Alkalien darf man dagegen damit rechnen, dass wenigstens der Isodiazomethanring erhalten bleibt. Denn nach dem Erhitzen mit stärkstem, wässrigem Kali giebt die wieder gelöste Schmelze auf Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure noch jene von tiefer Violettfärbung begleitete Reaction, nach welcher, wie wir in unserer ersten Abhandlung angegeben haben, sich aus Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium eine prächtig krystallisirte, violette Verbindung bildet. Mit der Untersuchung der Letzteren sind wir zur Zeit noch beschäftigt; es wird darüber in einer späteren Abhandlung besonders berichtet werden.

#### Experimentelles.

Diazoacetyl-glycinamid,  $\text{N}_2\text{:CHCO} \cdot \text{NHCH}_2 \text{CO NH}_2$ .

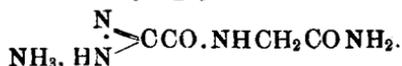
Das von uns<sup>1)</sup> bereits beschriebene Diazoacetyl-glycinamid wird am vortheilhaftesten folgendermaassen gewonnen: 12 g fein zerriebener Diazoacetyl-glycinester<sup>2)</sup> werden in 100 ccm Wasser suspendirt und unter guter Eisküh-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1384 [1906].

<sup>2)</sup> Th. Curtius und A. Darapsky, diese Berichte 39, 1374 [1906].

lung mit Ammoniakgas gesättigt. Der Ester löst sich dabei zunächst völlig auf zu einer tiefgelben Flüssigkeit; unmittelbar darauf beginnt die Abscheidung des schwer löslichen Amids in Form goldgelber, glänzender Blättchen. Nach einstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 6.5 g.

Isodiazaoacetyl-glycinamid-ammonium,



Die Darstellung erfolgte nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup>. Beim Verdunsten der Lösung grösserer Mengen Diazoamid in Ammoniak im Vacuum erhielten wir prismatische, stark doppelbrechende Säulen mit schräg abgeschnittenen Endflächen, die wahrscheinlich monoklin oder triklin sind. Den Grund für eine manchmal auftretende rosa bis rothe Färbung an der Luft konnten wir nicht auffinden.

Das trockne Ammoniumsalz verliert beim Aufbewahren keine Spur Ammoniak. In wässriger Lösung dissociirt es dagegen so stark, dass auf Zusatz von Natriumbicarbonat Kohlensäure entweicht.

Bestimmung des Isodiazostickstoffs.

0.2484 g Sbst. gaben, mit Schwefelsäure (1 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 1 Vol. Wasser) gekocht, 38.8 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. 1 Mol. N 17.63. Gef. N 17.57.

Die Substanz liefert mit Salzsäure in kalter, wässriger Lösung ein Molekül Ammoniak; beim Erhitzen mit concentrirter Säure im Rohr dagegen werden zwei Moleküle Ammoniak abgespalten.

0.2720 g Sbst. gaben, in der Kälte mit PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub> gefällt, nach dem Glühen 0.1276 g Pt.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. 1 Mol. NH<sub>3</sub> 10.71. Gef. NH<sub>3</sub> 8.22.

0.1912 g Sbst. gaben, 8 Stunden mit 5 ccm concentrirter Salzsäure auf 120° erhitzt und mit PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub> gefällt, nach dem Glühen 0.2018 g Pt.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. 2 Mol. NH<sub>3</sub> 21.42. Gef. NH<sub>3</sub> 18.49.

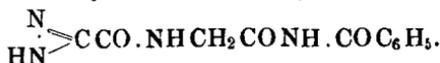
Auch beim Kochen mit Alkalien erhält man aus Isodiazaoacetyl-glycinamid-ammonium genau zwei Moleküle Ammoniak. Letzteres wurde bei diesen, wie auch bei den späteren Versuchen durch Abdestilliren mit *n*-KOH und Titration des Destillates mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Anwendung von Methylorange als Indicator bestimmt.

0.2710 g Sbst. verbrauchten 31.8 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-*n*. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. 2 Mol. NH<sub>3</sub> 21.42. Gef. NH<sub>3</sub> 20.02.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1385 [1906].

## Benzoyl-isodiazaoacetyl-glycinamid,



1 g Isodiazaoacetyl-glycinamid-ammonium wird in ca. 5 ccm Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid (3 g) und Natriumbicarbonat (7 g in 40 ccm Wasser) geschüttelt. Der zunächst klebrige Niederschlag wird bald krystallinisch. Derselbe wird abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Benzoylchlorids zuerst mit Wasser, dann mit Aether ausgewaschen. Beim Umkrystallisiren aus viel Aceton entstehen feine, weisse, biegsame, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 185° unter Braunfärbung und Zersetzung. Ausbeute: 1.6 g.

0.1190 g Sbst.: 0.2328 g CO<sub>2</sub>, 0.0516 g H<sub>2</sub>O. — 0.1258 g Sbst.: 0.2456 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O. — 0.1827 g Sbst.: 36.7 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1394 g Sbst.: 28 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.60, H 4.09, N 22.80.  
Gef. » 53.35, 53.25, » 4.85, 4.41, » 23.06, 22.80.

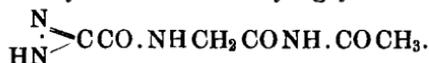
Bestimmung der Molekulargrösse durch Siedepunkterhöhung.

0.2364 g Sbst., 20.5 g Aceton: 0.069° Erhöhung. — 0.1908 g Sbst., 24.4 g Aceton: 0.058° Erhöhung.

Ber. Mol. 246.3. Gef. Mol. 279, 232.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in langen Nadeln, erleidet aber dabei bei längerem Erhitzen Zersetzung unter Abspaltung von Benzoësäure bezw. Benzoësäureester. In Chloroform ist die Substanz mässig, in Benzol noch schwerer, in Aether am schwersten löslich. Bei längerem Stehen mit Natronlauge in der Kälte entweicht Ammoniak. Die gleiche Verbindung entsteht auch ohne Natriumbicarbonat direct beim Schütteln der wässrigen Lösung des Ammoniumamids mit Benzoylchlorid.

## Acetyl-isodiazaoacetyl-glycinamid,



2 g fein gepulvertes Ammoniumsalz werden mit 5 g Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung versetzt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Der krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 2 g. Die Substanz ist in heissem Alkohol und Aceton leicht löslich, schwerer in Essigester, in Benzol kaum, in Aether oder Chloroform gar nicht. Das Rohproduct wurde aus der 30-fachen Menge siedenden Alkohols schnell umkrystallisirt, da sonst ebenso wie beim Kochen mit Wasser Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt. Die so erhaltenen

weissen Nadeln (1.6 g) schmolzen bei 158° unter Aufschäumen und Zersetzung. Alkalien liefern bereits in der Kälte Ammoniak.

0.1668 g Sbst.: 0.2384 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O. — 0.1624 g Sbst.: 44.4 ccm N (22°, 750 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 39.07, H 4.37, N 30.47.

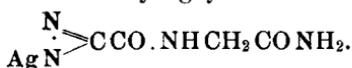
Gef. » 38.98, » 4.52, » 30.57.

Bestimmung der Molekulargrösse durch Siedepunktserhöhung.

0.4580 g Sbst., 24.5 g Aceton: 0.160° Erhöhung. — 0.2424 g Sbst., 24.2 g Aceton: 0.100° Erhöhung. — 0.4750 g Sbst., 24.2 g Aceton: 0.195° Erhöhung.

Ber. Mol. 184.1. Gef. Mol. 200.5, 172.5, 173.4.

Isodiazoacetyl-glycinamid-silber,



Aus einer concentrirten, wässrigen Lösung des Ammoniumamids mit der berechneten Menge Silbernitratlösung bilden sich allmählich kleine Büschel weisser Nadeln. Das Silbersalz wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig Wasser, darauf mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, reagirt deutlich sauer und entwickelt mit Alkalien schon in der Kälte Ammoniak. Beim Erhitzen verpufft dasselbe schwach. Der Stickstoffgehalt wurde immer etwas zu hoch, der Silbergehalt durch directes Erhitzen, wie nach Carius, zu niedrig gefunden.

Isodiazoacetyl-glycinamid,  $\text{HN} \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \\ \text{>} \end{array} \text{CCO.NHCH}_2\text{CONH}_2.$

8 g Silbersalz wurden in 150 ccm Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Absaugen des Schwefelsilbers wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom entfernt und die Lösung im Vacuum stark eingengt. Dabei schieden sich farblose, bisweilen auch röthlich gefärbte, glitzernde Täfelchen aus, welche, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, kurze Prismen lieferten. Schmp. 154—155° unter Braunfärbung und Aufschäumen. Verpufft bei raschem Erhitzen. Die Substanz ist sehr hygroskopisch.

0.1444 g Sbst.: 0.1812 g CO<sub>2</sub>, 0.0578 g H<sub>2</sub>O. — 0.1400 g Sbst.: 0.1750 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.1174 g Sbst.: 41.0 ccm N (21.5°, 756 mm). — 0.1140 g Sbst.: 41.8 ccm N (29°, 753 mm). — 0.0986 g Sbst.: 34.4 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 33.75, H 4.25, N 39.49.

Gef. » 34.22, 34.09, » 4.48, 4.43, » 39.46, 39.64, 39.29.

Bestimmung der Molekulargrösse durch Gefrierpunkts-  
erniedrigung.

0.2916 g Subst., 14.13 g Wasser: 0.294° Erniedrigung. — 0.1852 g Subst., 15.0 g Wasser: 0.178° Erniedrigung. — 0.3044 g Subst., 15.0 g Wasser: 0.280° Erniedrigung. — 0.4944 g Subst., 15.0 g Wasser: 0.420° Erniedrigung.

Ber. Mol. 142.2. Gef. Mol. 130.2, 128.7, 134.4, 145.6.

Bestimmung der Basicität durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -*n.* NaOH.

0.2420 g Subst. verbrauchten 17.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n.* NaOH. — 0.2888 g Subst. verbrauchten 20.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n.* NaOH.

Äquivalentgewicht für  $C_4H_6O_2N_4$  (einbasisch). Ber. 142.2. Gef. 142.4, 141.6.

Isodiazoacetyl-glycinamid ist in Wasser leicht, in Alkohol aber ziemlich schwer löslich; Aether, Aceton, Chloroform und Essigester lösen es garnicht. Die Verbindung färbt blaues Lackmuspapier stärker roth als das Ammoniumsalz. Eine wässrige Lösung entfärbt Bromwasser unter Abscheidung einer weissen, krystallinischen Substanz. Die wässrige Lösung spaltet erst nach dem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure ein Molekül Ammoniak ab unter gleichzeitiger, ganz allmählicher Entwicklung von einem Molekül Stickstoff.

## Bestimmung des Isodiazostickstoffs.

a) mit Salzsäure (2 Vol. conc. HCl zu 1 Vol.  $H_2O$ ): 0.3432 g Subst. gaben nach  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen 52.0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_4H_6O_2N_4$ . Ber. für 1 Mol. N 19.75. Gef. N 17.11.

b) mit Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  zu 1 Vol.  $H_2O$ ): 0.2590 g Subst. gaben nach halbstündigem Kochen 46.2 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2134 g Subst. gaben ebenso 38.6 ccm N (20°, 753 mm).

$C_4H_6O_2N_4$ . Ber. für 1 Mol. N 19.75. Gef. N 20.30, 20.49.

## Bestimmung des Ammoniaks.

a) mit concentrirter Salzsäure: 0.2526 g Subst. gaben, nach dem Erhitzen mit conc. HCl mit  $PtCl_5H_2$  gefällt, 0.1638 g Pt.

$C_4H_6O_2N_4$ . Ber. für 1 Mol.  $NH_3$  11.99. Gef.  $NH_3$  11.36.

b) mit *n.* KOH: 1.42 g Subst. verbrauchten, mit *n.* KOH destillirt, 9.6 ccm *n.* HCl. — 1.42 g Subst. verbrauchten ebenso 9.9 ccm *n.* HCl.

$C_4H_6O_2N_4$ . Ber. für 1 Mol.  $NH_3$  11.99. Gef.  $NH_3$  11.48, 11.85.

Die wässrige Lösung des Amids färbt sich mit Natriumnitrit direct tief violett. Ein Zusatz von Eisessig wie beim Ammoniumsalz ist hier nicht erforderlich. Mit Silbernitrat liefert die violette Flüssigkeit eine hellgrüne Fällung. Eine Mischung gleicher Moleküle Amid und Natriumnitrit in wässriger Lösung hinterliess beim Verdunsten im Vacuum einen violetten, in Wasser spielend löslichen Rückstand; die wässrige Lösung desselben wurde beim Schütteln mit Natriumamalgam entfärbt.

Aus Isodiazoacetyl-glycinamid entstehen mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid in der bei dem Ammoniumsalz beschriebenen Weise das gleiche Benzoyl- bzw. Acetyl-Derivat.

**Benzoyl-isodiazoacetyl-glycinamid**  
(aus freiem Amid), Schmp. 185°.

0.0792 g Subst.: 16.5 ccm N (25.5°, 755 mm).

$C_{11}H_{10}O_3N_4$ . Ber. N 22.80. Gef. N 23.02.

**Acetyl-isodiazoacetyl-glycinamid**,  
(aus freiem Amid), Schmp. 155°.

0.1330 g Subst.: 36.4 ccm N (21°, 750 mm).

$C_6H_8O_3N_4$ . Ber. N 30.57. Gef. N 30.73.

**Spaltung des Isodiazoacetyl-glycinamid-ammoniums mit Salzsäure.**

10 g röthlich gefärbtes Ammoniumsalz wurden mit 50 ccm concentrirter Salzsäure übergossen. Unter Temperaturerhöhung erfolgte zunächst Lösung unter Entfärbung und unmittelbar darauf Abscheidung reichlicher Mengen Salmiak. Die Mischung wurde in der Bombe 9 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Beim Oeffnen war starker Druck vorhanden (Stickstoffspaltung). Der Rohrinhalt wurde im Vacuum bei 40—50° zur Trockne verdampft und durch mehrtägiges Stehen über Kali im Vacuumexsiccator von den letzten Spuren Wasser und Salzsäure befreit. Der ganz trockne Rückstand wurde drei Mal mit je 200 ccm absolutem Aether ausgekocht. Die ätherischen Auszüge gaben nach völligem Eindunsten im Vacuum eine strahlig-krystallinische Masse. Dieselbe zeigte deutlichen Geruch nach Chloressigsäure und zerfloss beim Stehen an der Luft. Die wässrige Lösung gab nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat keine Spur von Chlorsilber. Zwischen Fliesspapier abgepresst, wurden rein weisse und geruchlose Krystalle erhalten vom Schmp. 75.5°. Reine Glykolsäure schmilzt bei 79—80°. In wässriger Lösung entstand nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat eine aus schönen, glänzenden Blättchen bestehende Fällung von glykolsaurem Silber. Auch die übrigen Eigenschaften der erhaltenen Säure stimmten mit den von der Glykolsäure angegebenen überein. Zur weiteren Charakterisirung wurde die Rohsäure durch halbstündiges Kochen mit überschüssigem Calciumcarbonat in das Calciumsalz übergeführt. Letzteres schied sich nach starkem Einengen der filtrirten Lösung beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten, feinen, seiden-glänzenden Nadeln ab. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe enthält in Uebereinstimmung mit den Angaben von C. Böttinger<sup>1)</sup> 3 Mol. Krystallwasser.

0.2258 g Subst. verloren, auf 120° erhitzt, 0.0494 g  $H_2O$ .

$(C_2H_3O_3)_2Ca + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  22.13. Gef.  $H_2O$  21.88.

0.1764 g wasserfreie Subst. gaben, mit  $H_2SO_4$  abgeraucht, 0.1250 g  $CaSO_4$ .

$(C_2H_3O_3)_2Ca$ . Ber. Ca 21.10. Gef. Ca 20.88.

Die Mutterlauge des Calciumsalzes gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat eine reichliche Fällung von Chlorsilber.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 465 [1879].

Die Rohsäure enthält nämlich Chloressigsäure, welche letztere beim Kochen mit Calciumcarbonat in wässriger Lösung unter Bildung von Chlorcalcium in Glykolsäure übergeht.

Der beim Auskochen mit Aether hinterbleibende Rückstand gab, im Soxhlet-Apparat nochmals bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt, nur noch 0.1 g des Gemenges von Chloressigsäure und Glykolsäure. Derselbe wurde mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen, mit Salzsäuregas gesättigt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Der heiss abgesaugte Niederschlag bestand aus reinem Chlorammonium; das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einem dicken Brei schöner, glänzender Nadeln vom salzsaurem Glycinester. Schmp. 142°.

Angewandt:

10 g Isodiazaoacetyl-glycinamid-ammonium.

Erhalten:

Ber. für 1 Mol. Glykolsäure 4.8 g. Gef. 1.8 g.

» » Gemenge von 2 Mol. Salmiak und 1 Mol. salzsaures Glycin.

Ber. 13.7 g. Gef. 13.0 g.

Ber. für 2 Mol. Salmiak 6.7 g.  
Gef. 5.8 g.

Ber. für 1 Mol. salzsauren Glycin-  
ester 8.8 g. Gef. 7.2 g.

Der bedeutende Fehlbetrag an Glykolsäure erklärt sich durch die beträchtliche Flüchtigkeit der gleichzeitig gebildeten Chloressigsäure mit Wasserdampf<sup>1)</sup>.

Isodiazaoacetyl-amidoessigsäure,  $\begin{matrix} \text{N} \\ | \\ \text{HN} \end{matrix} \text{>CCO.NHCH}_2\text{COOH}$

3.3 g Isodiazaoacetyl-glycinamid-ammonium wurden mit der für 2 Mol. NaOH berechneten Menge *n*. Natronlauge (42 ccm) am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Die alkalische Flüssigkeit wurde im Vacuum bei 40° auf ca. 10 ccm eingeengt und dann unter Eiskühlung mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure (4.2 ccm) versetzt. Beim Reiben entstand ein weisser, schön krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Seine Menge betrug 2.7 g. Die so erhaltene Säure ist direct analysenrein.

0.2526 g Sbst.: 0.3092 g CO<sub>2</sub>, 0.0910 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 46.0 ccm N (24°, 749 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 33.53, H 3.52, N 29.41.

Gef. » 33.39, » 4.03, » 29.21.

Bestimmung des Isodiazostickstoffs durch Zersetzung mit Schwefelsäure (1:1):

<sup>1)</sup> R. Fittig, Ann. d. Chem. 200, 76 [1880].

0.2014 g Sbst.: 35.8 ccm N (24.5°, 747 mm).

$C_4H_5O_3N_3$ . Ber. 1 Mol. N 19.61. Gef. N 19.54.

Bestimmung der Basicität durch Titration:

(a) mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH: 0.2068 g Sbst. verbrauchten 28.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

(b) mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ : 0.2014 g Sbst. verbrauchten 27.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $Ba(OH)_2$ .

Aequivalentgewicht für  $C_4H_5O_3N_3$ , zweibasisch:

Ber. 71.6. Gef. (a) 72.3, (b) 73.2.

Isodiazoacetyl-glycin ist in kaltem Wasser mässig, in warmem dagegen sehr leicht löslich. Von Alkohol wird es in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser entstehen anisotrope Prismen, welche parallel der Längsrichtung auflösen und wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Substanz ist noch stärker sauer als ihr Amid. Merkwürdiger Weise aber scheint die freie Säure auch basische Eigenschaften zu besitzen und löst sich z. B. in verdünnter Salzsäure spielend auf; beim Verdunsten im Vacuum hinterblieb ein stralig krystallinisches Chlorhydrat vom Schmp. 151°. Dasselbe wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat ohne Ammoniak eine weisse, krystallinische Fällung des Silbersalzes, die sich auf Zusatz von Ammoniak noch vermehrt. Aus der Lösung des Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak scheidet sich ersteres bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure wieder ab. Isodiazoacetyl-glycin verpufft beim Erhitzen; im Schmelzröhrchen zersetzt es sich bei langsamem Erhitzen gegen 169—170° unter Gelbfärbung und lebhaftem Aufschäumen.

Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium wurde mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem, reinem Kali in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eingedampft, und der krystallinische Rückstand über freier Flamme vorsichtig so lange geschmolzen, bis eine von der Tiegelwandung aus nach innen zu vorschreitende Dunkelfärbung und das Auftreten eines brenzlichen Geruches eine tiefergehende Zersetzung anzeigten. Die erkaltete Schmelze löste sich in wenig Wasser unter Dunkelfärbung auf. Auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure entwickelte sich reichlich Blausäure. Der gleichzeitig entstehende Niederschlag war Chlorkalium. Das Filtrat gab selbst in starker Verdünnung mit Natriumnitrit noch sehr deutlich die für die Isodiazoverbindungen charakteristische, tief violette Färbung. Ob dieselbe von Spuren entstandenen Isodiazoacetyl-glycins oder aber von der durch Hydrolyse daraus hervorgegangenen Isodiazoessigsäure selbst bezw. Isodiazomethan herrührt, lässt sich nicht entscheiden. Die reichliche Bildung von Blausäure lässt vermuthen, dass beim Schmelzen mit Kali Glykocoll abgespalten wurde, da wir uns durch einen besonderen

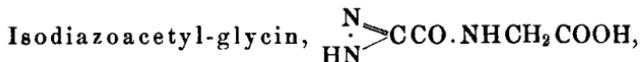
Versuch überzeugten, dass letzteres, der gleichen Behandlung unterworfen, reichliche Mengen Cyankalium liefert.

Wir versuchten endlich, Isodiazoacetyl-glycinamid durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Barytwasser zu hydrolysiren, gleichfalls bis jetzt ohne Erfolg.

1.42 g Isodiazoamid wurden mit 50 ccm kalt gesättigtem Barytwasser unter Zusatz von 10 g festen Barythydrats 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt und nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats im Vacuum eingedampft. Der krystallinische Rückstand zeigte alle Eigenschaften des Isodiazoacetyl-glycins. Eine Abspaltung von Glykocoll war also noch nicht eingetreten.

Mit Natriumnitrit in wässriger Lösung verhält sich Isodiazoacetyl-amidoessigsäure ähnlich ihrem Amid und dessen Ammoniumsalz: Die Mischung färbt sich sofort tief violett.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid entstand keine Fällung; beim Ansäuern schied sich Benzoëssäure ab vom Schmp. 122°. Aus dem Filtrat liess sich nach dem Eindunsten im Vacuum durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser alles angewandte Isodiazoacetyl-glycin unverändert wieder zurückerhalten.



aus Diazoacetyl-glycinester und Alkali.

0.34 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) Diazoester wurden mit 4 ccm ( $\frac{4}{1000}$  Mol.) n. Natronlauge ca. 10 Minuten gekocht. Dabei färbte sich die anfangs dunkelgelbe Lösung bedeutend heller. Nach starkem Einengen wurde unter Eiskühlung mit 0.4 ccm concentrirter Salzsäure (ber. Menge) angesäuert. Dabei trat noch deutliche Stickstoffentwicklung auf, offenbar von der Zersetzung noch unangegriffener Diazoverbindung herührend. Beim Impfen der sauren Lösung mit etwas Isodiazoacetyl-glycin entstand sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag. Derselbe erwies sich in allen Eigenschaften als völlig identisch mit der aus dem Diazoester auf dem Umweg über sein Amid, das Isodiazoacetyl-glycinamid-ammonium bzw. Isodiazoacetyl-glycinamid gewonnenen Substanz. Ausbeute 0.14 g.

Diese Möglichkeit, Isodiazoacetyl-amidoessigsäure aus Diazoacetyl-glycinester durch Erwärmen mit Natronlauge darzustellen, vereinfacht natürlich die Gewinnung des Isodiazoacetyl-glycins bedeutend.

Heidelberg, 20. August 1906.