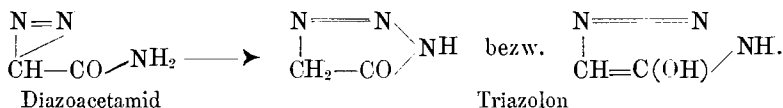


60. Th. Curtius, August Darapsky und August Bockmühl: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester¹⁾.

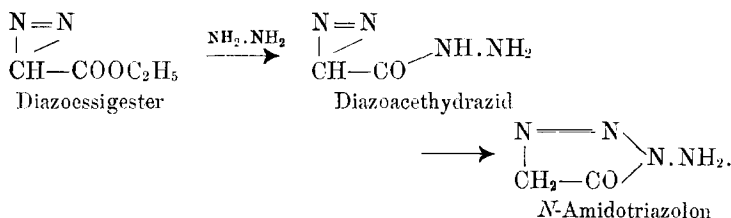
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingeg. am 13. Januar 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Curtius und Thompson²⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetamid mit Alkalien infolge einer eigentümlichen, intramolekularen Umlagerung in 5-Triazolol bzw. 5-Oxy-1.2.3-triazol übergeht:



Man durfte darnach erwarten, durch Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester unter Zwischenbildung von Diazoacethydrazid in analoger Weise *N*-Amidotriazolol zu erhalten:



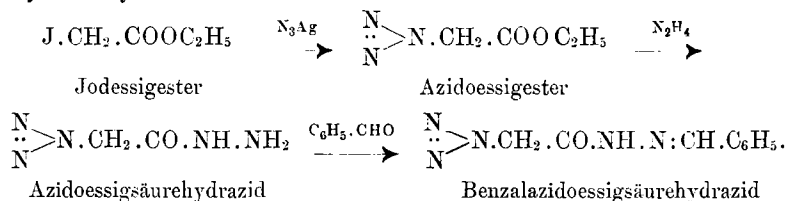
Trotz wiederholter Versuche unter den verschiedensten Bedingungen gelang es indessen nicht, aus Diazoessigsäureäthylester oder -methylester und Hydrazinhydrat Diazoacethydrazid zu gewinnen. Überhaupt wirkte Hydrazinhydrat auf Diazoessigester selbst bei anhaltendem Erhitzen gar nicht ein.

Da die Säurehydrazide ebenso leicht wie aus den Estern, aus den Säureamiden durch Einwirkung von Hydrazinhydrat erhalten werden können, liessen wir letzteres auf das verhältnismäßig leicht zugängliche Diazoacetamid einwirken. In der Tat entwickelt Diazoacetamid mit Hydrazinhydrat beim Erwärmen lebhaft Ammoniak; der im Vakuum von überschüssigem Hydrat befreite sirupöse Rückstand lieferte in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd reichliche Mengen einer prächtig krystallisierenden Benzalverbindung vom Schmp. 149°. Die-

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft vom 15. November 1907; vergl. Chem.-Ztg. 1907 Nr. 99, 1232 und Zeitschr. für angew. Chem. 1907 Nr. 50, 2202.

²⁾ Diese Berichte 39, 4140 [1906].

Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch die Synthese der gleichen Verbindung auf folgendem Wege bewiesen: Aus Jodessigester und Stickstoffsilber wurde zunächst der noch unbekannte Azidoessigester dargestellt und dieser in sein Hydrazid übergeführt; letzteres lieferte mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt, das sich als völlig identisch erwies mit dem Benzalderivat der aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat bereiteten Substanz:

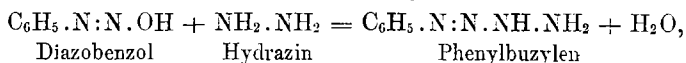


Die auf beiden Wegen gewonnenen, äußerlich in jeder Weise identischen Präparate lieferten in gleicher Weise beim Erhitzen mit mäßig starker Schwefelsäure neben Hydrazinsulfat Stickstoff. Bekanntlich erhält man auch aus Benzylazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$, bei der Einwirkung von Schwefelsäure Stickstoff und nicht Stickstoffwasserstoff¹⁾.

Es gelang uns endlich auch, dasselbe Azidoessigsäurehydrazid aus Diazoessigester darzustellen, aber nur durch Einwirkung von überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin. Dabei machten wir die überraschende Beobachtung, daß, wie bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetamid, unter spontaner Erwärmung lebhaft Ammoniakentwicklung eintrat. Die aus der homogenen Mischung leicht erhaltene Benzalverbindung erwies sich als vollkommen identisch mit den vorher beschriebenen. Es wurde dementsprechend auch festgestellt, daß bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetamid sich bedeutend mehr als ein Molekül Ammoniak entwickelt.

Die Bildung von Azidoessigsäurehydrazid bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diazoessigester bzw. Diazoacetamid findet eine sichere Erklärung in folgender Betrachtung.

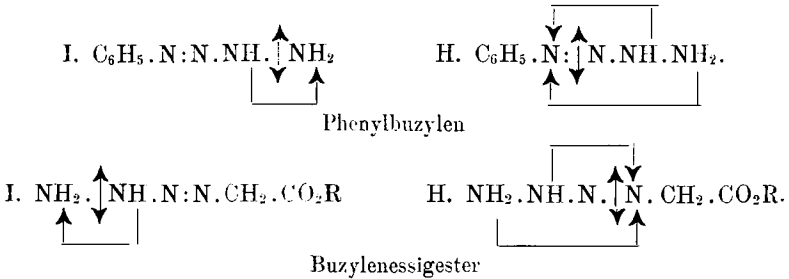
Es handelt sich um den interessanten Übergang einer Diazoverbindung der Fettreihe in ein Diazoimid oder Azid, einen Übergang, welchen Curtius²⁾ schon vor geraumer Zeit bei der Einwirkung von Hydrazin auf aromatische Diazoverbindungen festgestellt hat. In ähnlicher Weise nämlich, wie dort z. B. Diazobenzol und Hydrazin zu einem unbeständigen sogenannten Buzylderivat zusammentreten,



¹⁾ Curtius und Darapsky, Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 429 [1901].

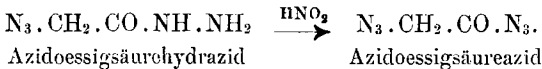
²⁾ Diese Berichte 26, 1263 [1893].

des Buzylenessigesters, so daß auch hier die Reaktion I die bevorzugte sein muß:



Benzalazidoessigsäurehydrazid ging mit kalter, konzentrierter Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd in das äußerst hygroskopische Chlorhydrat des Azidoessigsäurehydrazids über, dessen wäßrige Lösung auf Zusatz von Benzaldehyd die charakteristischen weißen Nadeln der zuerst erhaltenen Benzalverbindung wiedergab.

Aus dem Chlorhydrat des Hydrazids der Azidoessigsäure haben wir auch deren Azid gewonnen als farbloses, in Wasser unlösliches, explosives Öl von ungemein stechendem Geruch:



Diese Verbindung spaltete bei der Einwirkung verdünnter Alkalien natürlich nur eine Azidgruppe als Stickstoffwasserstoff ab und lieferte bei der Behandlung mit Hydrazin wieder Azidoessigsäurehydrazid zurück.

Wir haben ferner auch der bisher noch nicht untersuchten Azidoessigsäure¹⁾ unsere Aufmerksamkeit zugewandt. Von den schön krystallisierenden Salzen der Azidoessigsäure wurden das Natrium-, Silber- und Bariumsalz näher untersucht und aus letzterem durch Zerlegung mit Schwefelsäure die freie Azidoessigsäure bereitet.

Wir haben weiter das analoge Verhalten der Azidoessigsäure mit dem von Wohl und Oesterlin²⁾ und von Curtius und Darapsky³⁾ dargestellten Benzylazid, welches wie jene die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ enthält, festgestellt. Durch Einwirkung von Mineralsäuren wird, wie beim Benzalazidoessigsäurehydrazid schon erwähnt, kein

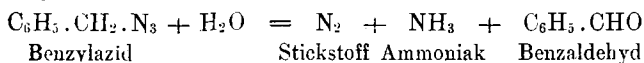
¹⁾ Im Schlußheft Nr. 52 der Zeitschr. für angew. Chem. 1907, 2265 findet sich eine Notiz, daß M. O. Forster und H. E. Fierz Azidoessigester bzw. Azidoessigsäure aus Natriumazid und Chloressigsäureester erhalten haben.

²⁾ Diese Berichte 33, 2741 [1900].

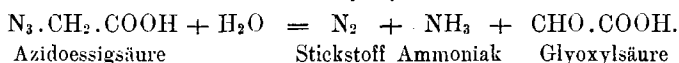
³⁾ Diese Berichte 33, 2562 [1900]; Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 428 [1901].

Stickstoffwasserstoff abgespalten, sondern Stickstoff entwickelt; daneben bildet sich Ammoniumsalz. Auch mit Alkali spaltet Azidoessigsäure kein Stickstoffmetall ab. Während aber Benzylazid bei der Einwirkung von starkem Alkali überhaupt unverändert bleibt, liefert Azidoessigsäure dabei, wie mit Mineralsäuren, Stickstoff und Ammoniak.

Benzylazid zerfällt mit Säuren ¹⁾ nach der Gleichung



in Stickstoff, Ammoniak und Benzaldehyd, Azidoessigsäure mußte also bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien in analoger Weise neben Stickstoff und Ammoniak Glyoxylsäure liefern:



Wir erhielten statt letzterer mit starker Kalilauge, entsprechend dem bekannten Verhalten der Glyoxylsäure bei der Einwirkung von Alkalien ²⁾, Oxalsäure und Glykolsäure neben einander.

Forster und Fierz ³⁾ haben schon früher gefunden, daß Camphorylazoimid C_8H_{14} $\begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{N}_3 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, das die Gruppe $\begin{array}{l} -\text{CH} \cdot \text{N}_3 \\ | \\ -\text{CO} \end{array}$ enthält, bei

der Einwirkung von Alkali leicht einen ganz analogen Zerfall unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak erleidet; nur entsteht dort statt des Aldehyds bzw. der Aldehydsäure ein Keton bzw. Diketon, das Campherchinon.

Ob bei der Zersetzung der Azidoessigsäure mit Säuren auch die Reaktionen eintreten, die der früher von Curtius und Darapsky ⁴⁾ beobachteten Spaltung des Benzylazids nach anderen Richtungen hin entsprechen, wurde noch nicht näher untersucht.

Experimentelles.

Darstellung von Diazoacetamid.

Diazoacetamid wurde schon vor geraumer Zeit von Curtius ⁵⁾ durch mehrmonatliches Stehenlassen von Diazoessigsäureäthylester oder besser -methylester mit der 8—10-fachen Menge 25-proz. wäßrigen Ammoniaks gewonnen. Wir versuchten zunächst, durch Erhitzen

¹⁾ Curtius und Darapsky, Journ. für prakt. Chem. [2] **63**, 429 [1901].

²⁾ Böttinger, diese Berichte **13**, 1932 [1880].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 832 [1905].

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Diese Berichte **17**, 958 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 411 [1888].

in der Bombe auf 100° die Reaktion zu beschleunigen, erhielten aber beim nachherigen Eindunsten im Vakuum nur Zersetzungsprodukte in Form einer braunen, zähen Masse, die zwar mit Säuren die für eine fette Diazoverbindung typische Stickstoffentwicklung deutlich, wenn auch nur schwach zeigte, aus der sich aber in keiner Weise durch Behandeln mit Alkohol das erwartete Diazoacetamid isolieren ließ. Als wir weiter Diazoessigsäuremethylester mit etwa der 10-fachen Menge stärksten (30-proz.) Ammoniaks überschichteten und unter Eiskühlung gasförmiges Ammoniak einleiteten, ging der Ester in Verlauf von 2—3 Stunden zunächst klar in Lösung; die so erhaltene dunkelgelbe Flüssigkeit schied unter Rotfärbung bei mehrtägigem Stehen gelbe Krystalle ab, die sich aber als Pseudodiazoacetamidammonium¹⁾ erwiesen. Das Filtrat lieferte beim Eindunsten im Vakuum zunächst noch eine weitere Menge der gleichen Substanz und schließlich bei völligem Verdunsten eine amorphe, braune, klebrige Masse. Letztere entwickelte mit Säuren lebhaft Stickstoff; es gelang aber nicht, daraus reines Diazoacetamid zu erhalten. Erst durch Anwendung von schwächerem, nur 10-proz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur konnten wir reines Diazoacetamid, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, darstellen.

150 g Diazoessigsäuremethylester wurden mit 1 l 10-proz. Ammoniak bei Zimmertemperatur geschüttelt; hierbei erfolgte rasch völlige Lösung zu einer klaren, weingelben Flüssigkeit. Die Mischung ward 3 Monate stehen gelassen; Pseudodiazoacetamidammonium schied sich hierbei nicht ab. Beim Eindunsten im Vakuum fiel zunächst reines Diazoacetamid aus in Form prachtvoller dicker Tafeln; die Mutterlauge färbte sich bei weiterem Einengen dunkelrot und lieferte neben einem unreineren Produkt schließlich eine braune klebrige Masse von den oben angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute an reinem Diazoacetamid betrug 40 g, entsprechend 26.6 % der Theorie.

0.0697 g Sbst.: 30.2 ccm N (18° , 756 mm) nach Dumas.

$C_2H_3ON_3$ (85). Ber. N 49.41. Gef. N 49.53.

Azidoessigsäure-benzaldehydrazid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

I. Azidoessigsäure-hydrazid aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat.

Diazoacetamid ist gegen Hydrazinhydrat merkwürdig beständig und läßt sich bei vorsichtigem Erwärmen unverändert daraus umkrystallisieren; bei längerem Digerieren dagegen auf $60-70^{\circ}$ entwickeln sich Ströme von Ammoniak, und beim Erkalten fällt kein Diazoacetamid mehr aus. Läßt man die erhaltene, dicke, bräunliche Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mehrere Tage

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3410 [1906].

im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so hinterbleibt ein bräunlicher, auch beim Abkühlen nicht krystallisierender Sirup. Derselbe ist in Wasser leicht löslich. Säuert man die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Benzaldehyd, so scheidet sich zunächst noch etwas gelbes Benzaldazin ab, sodann aber eine davon verschiedene weiße Benzalverbindung in Form einer leichten, flockigen Masse. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton wird das Produkt zur Entfernung des Benzaldazins mit wenig Äther gewaschen und sodann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fällt reines Benzalazidoessigsäurehydrazid aus in langen, äußerst leichten, filzigen, weißen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 149° und entwickeln bei dieser Temperatur langsam, aber anhaltend Gas.

0.2899 g Sbst.: 0.5603 g CO₂, 0.1135 g H₂O. — 0.0969 g Sbst.: 29.2 ccm N (17°, 752 mm).

C₉H₉ON₃ (203). Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.

Gef. » 52.71, » 4.38, » 34.42.

Benzalazidoessigsäurehydrazid ist in Wasser unlöslich, in Äther und kaltem Benzol schwer löslich; von warmem Alkohol wird die Verbindung leicht aufgenommen. Beim Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure geht mit den Wasserdämpfen zunächst Benzaldehyd über, bei hinreichender Konzentration entwickelt sich sodann lebhaft Stickstoff, und beim Erkalten fällt Hydrazinsulfat aus; mit Alkali übersättigt gibt die schwefelsaure Lösung Ammoniak.

II. Azidoessigsäure-hydrazid aus Diazoessigester und wasserfreiem Hydrazin.

Schüttelt man Diazoessigsäuremethylester oder -äthylester mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin, so erhält man sofort unter spontaner Erwärmung und heftiger Ammoniakentwicklung eine homogene Mischung. Nach kurzem Stehen wurde die gelbe Mischung unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und hierdurch die Hauptmenge des unverbrauchten Hydrazins in Form des schwer löslichen Hydrazinsulfats entfernt. Das Filtrat zeigte stechenden Geruch. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde eine Probe der Destillation unterworfen; das Destillat gab mit Silbernitrat nur Spuren vom explosivem Stickstoffsilber. Die Hauptmenge der sauren Lösung wurde mit wenig Benzaldehyd versetzt; dabei entstand eine vorwiegend aus Benzaldazin bestehende Fällung. Letztere wurde rasch abfiltriert und aus dem Filtrat durch weiteren Benzaldehyd fast reines Benzalazidoessigsäurehydrazid abgeschieden. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert; leichte, weiße Nadeln vom Schmp. 149°.

0.2151 g Sbst.: 0.4183 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 50.2 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1523 g Sbst.: 46.6 ccm N (20°, 751 mm).

C₅H₅ON₃ (203). Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.
Gef. » 53.04, 53.19, » 4.72, 4.69, » 34.52, 34.58.

III. Azidoessigsäure-hydrazid aus Azidoessigester und Hydrazinhydrat.

Azidoessigsäure-äthylester, N₃.CH₂.COOC₂H₅.

Trägt man in eine ätherische Lösung von Jodessigester überschüssiges Stickstoffsilber ein, so färbt sich letzteres unter Bildung von Azidoessigester und Jodsilber rasch gelb. Es gelingt aber auch bei mehrstündigem Digerieren bei 40—50° nicht, eine völlige Umsetzung zu erzielen. Der so erhaltene Azidoessigester enthielt stets noch unveränderten Jodessigester und konnte infolge des nahe liegenden Siedepunkts der beiden Ester auch durch fraktionierte Destillation im Vakuum nicht davon befreit werden, so daß die Analyse der so gewonnenen Produkte meist einen Mindergehalt von 2—7 % Stickstoff ergab. Nach mehreren vergeblichen Versuchen fanden wir endlich in der von Willstätter¹⁾ untersuchten Einwirkung sekundärer Basen auf halogenierte Säureester eine Methode zur Abtrennung des beigemengten Jodessigesters und zur Darstellung ganz reinen jodfreien Azidoessigesters.

6 g Stickstoffkalium (1½ Mol.) wurden in Wasser gelöst und 80 ccm Normal-Silbernitratlösung hinzugefügt. Das abgeschiedene Stickstoffsilber wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in eine Lösung von 10.7 g (1 Mol.) Jodessigester in 50 ccm Äther eingetragen. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Mischung noch 6 Stdn. bei 50° am Rückflußkühler digeriert, vom Jodsilber und unverbrauchten Stickstoffsilber abfiltriert und das Filtrat bis zur Hälfte abdestilliert, darauf mit 7.3 g (2 Mol.) Diäthylamin versetzt und 12 Stdn. sich selbst überlassen. Die ätherische Lösung wurde darauf zuerst mit Wasser, dann mit ganz verdünnter Salzsäure und endlich wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 75° unter 21 mm Druck ging der reine Azidoessigester als farbloses, leicht bewegliches Öl über von einem an Chloressigester erinnernden Geruch, gänzlich verschieden von dem äußerst stechenden Geruch des Jodessigesters. Ausbeute: 2.8 g, entsprechend 43.4%.

0.2298 g Sbst.: 66.6 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1692 g Sbst.: 49.3 ccm N (19°, 747 mm).

C₄H₇O₂N₃(129). Ber. N 32.56. Gef. N 32.80, 32.91.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 594 [1902].

Für reinen Jodessigester fanden wir bei 20 mm Druck einen Siedepunkt von 78°; derselbe siedet mithin fast bei der gleichen Temperatur, wie Azidoessigester.

Azidoessigsäure-hydrazid aus Azidoessigester.

Versetzt man den oben beschriebenen Azidoessigester mit überschüssigem Hydrazinhydrat, so macht sich der Eintritt der Reaktion sofort durch lebhaftere Erwärmung bemerkbar. Die erhaltene klare Lösung wird zur Entfernung des unverbrauchten Hydrazins einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Hierbei hinterbleibt Azidoessigsäurehydrazid als dicker, klarer, farbloser Sirup, der auch bei längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigt. Durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Schütteln mit Benzaldehyd wurde leicht Benzalazidoessigsäurehydrazid vom Schmp. 149° erhalten.

0.2085 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 39.9 ccm N (19°, 757 mm).

C₉H₉ON₅ (203). Ber. C 53.20, H 4.43, N 34.48.

Gef. » 53.02, » 4.87, » 34.25.

Die Verbindung gab beim Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure, genau wie die aus Diazoacetamid oder Diazoessigester erhaltene Substanz, Benzaldehyd, Stickstoff, Hydrazin- und Ammoniumsulfat

Chlorhydrat des Azidoessigsäure-hydrazids.

Benzalazidoessigsäure-hydrazid wird mit kalter, konzentrierter Salzsäure verrieben und der abgespaltene Benzaldehyd durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entfernt. Die salzsaure Lösung hinterläßt bei völligem Verdunsten über Kali im Vakuum einen strahligkrystallinischen Rückstand von Azidoessigsäurehydrazidchlorhydrat. Dieses Salz ist äußerst hygroskopisch und zerfließt schon nach kurzem Stehen an der Luft. Die wäßrige Lösung lieferte auf Zusatz von Benzaldehyd wieder die charakteristischen, weißen Nadeln der obigen Benzalverbindung, die sofort scharf bei 149° schmolzen.

Beim Wiederholen des Versuchs mit einer größeren Menge Benzalazidoessigsäurehydrazid (10 g) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure schieden sich beim Eindunsten der sauren Lösung große oktaedrische Krystalle aus. Diese erwiesen sich als reines Hydrazinbichlorhydrat; sie waren in Wasser spielend löslich, die wäßrige Lösung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd reines Benzaldazin vom Schmp. 93°. Die Bildung von Hydrazinchlorhydrat erklärt sich durch eine sekundäre Spaltung des primär entstandenen Azidoessigsäurehydrazids in Hydrazin und freie Azidoessigsäure. Beim völligen Eindunsten der salzsauren Lösung hinterblieb neben den Krystallen von Hydrazinchlorhydrat ein bräunlicher, sirupöser Rückstand. Die wäßrige Lösung desselben wurde

mit Äther ausgeschüttelt; der ätherische Auszug gab beim Verdunsten eine rötliche, scharf riechende, saure Flüssigkeit (2.5 g). Letztere ging beim Schütteln mit Wasser bis auf einen geringen Rest in Lösung; das klare Filtrat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert und hinterließ beim Verdunsten zur Trockne ein weißes, in Wasser spielend lösliches Natriumsalz. Beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der beim Erhitzen verpuffte und auch alle übrigen Eigenschaften des unten näher beschriebenen azidoessigsäuren Silbers besaß. Auch die Analyse ergab hierfür stimmende Zahlen.

0.1520 g Sbst.: 26.8 ccm N (13.5°, 736 mm).

$C_2H_2O_2N_3Ag$ (208). Ber. N 20.19. Gef. N 20.03.

Azidoessigsäure-azid, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$.

Versetzt man die wäßrige, eiskalte Lösung des salzsauren Azidoessigsäurehydrazids mit Natriumnitrit, so trübt sich die Mischung sofort unter Bildung von Azidoessigsäureazid. Letzteres wird mit Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ungemein scharf und stechend riechendes, in Wasser unlösliches Öl. Beim Erwärmen desselben mit Alkali erfolgt rasch Verseifung zu azidoessigsäurem und stickstoffwasserstoffsäurem Alkali.

Eine Probe der ätherischen Lösung des Azids wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Die hierbei entstehende, gelbliche, flockige Fällung gab beim Behandeln mit kaltem Äther an diesen Benzaldazin ab, das beim Verdunsten der gelben, ätherischen Lösung in spießigen Krystallen vom Schmp. 93° zurückblieb; der in Äther schwer lösliche Anteil erwies sich durch seinen Schmp. 149°, sowie durch die charakteristische Form weißer, leichter Nadeln beim Umkrystallisieren aus Alkohol als Benzalazidoessigsäurehydrazid. Das Filtrat des mit Benzaldehyd erhaltenen Niederschlags wurde mit Natronlauge neutralisiert und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft; der Rückstand gab, in Wasser gelöst, beim Destillieren nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure, die im Destillat als Stickstoffsilber identifiziert wurde.

Salze der Azidoessigsäure.

Azidoessigsäures Natrium. Entsteht leicht durch kurzes Kochen von reinem Azidoessigester mit der berechneten Menge *n*-Natronlauge bis zur Lösung und hinterbleibt beim Eindunsten im Vakuum zur Trockne als schön krystallinischer, in Wasser spielend löslicher Rückstand von neutraler Reaktion.

Azidoessigsäures Barium wird in ähnlicher Weise durch Kochen von Azidoessigester mit überschüssigem Barytwasser gewonnen. Die vom unveränderten Baryt mit Kohlensäure in der Siedehitze befreite Lösung liefert bei starkem Einengen im Vakuum weiße, lang gestreckte, radialförmig angeordnete, dünne Tafeln des Bariumsalzes.

Azidoessigsäures Silber, $N_3.CH_2.COOAg$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der konzentrierten Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat fast in berechneter Menge ab als weißer krystallinischer Niederschlag. Beim raschen Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält man weiße, glänzende Nadeln. Azidoessigsäures Silber verpufft beim Erhitzen und färbt sich am Lichte langsam dunkel.

0.1697 g Sbst.: 30.4 ccm N (19°, 743 mm). — 0.3138 g Sbst.: 0.2151 g AgCl. — 0.3747 g Sbst.: 0.2573 g AgCl.

$C_2H_2O_2N_3Ag$ (208). Ber. N 20.19, Ag 51.92.

Gef. » 20.12, » 51.60, 51.69.

Azidoessigsäure, $N_3.CH_2.COOH$.

Dieselbe wurde bis jetzt in reinem Zustande nur in geringer Menge erhalten durch Zerlegung von azidoessigsäurem Barium in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb eine scharf riechende, farblose Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, die freie Azidoessigsäure. Dieselbe lieferte nach dem Lösen in wenig Wasser und Neutralisieren mit Ammoniak auf Zusatz von Silbernitrat das oben beschriebene, schwer lösliche azidoessigsäure Silber.

0.2337 g Sbst.: 40.3 ccm N (16°, 766 mm).

$C_2H_2O_2N_3Ag$ (208). Ber. N 20.19. Gef. N 20.27.

Spaltung von Azidoessigester mit starken Säuren.

Erwärmt man Azidoessigester mit Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser), so tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein; zugleich macht sich deutlich Geruch nach Formaldehyd bemerkbar (Spaltung der Azidoessigsäure in Formaldehyd und Carbaminsäure). Nach beendigter Reaktion gab eine Probe der schwefelsauren Lösung beim Übersättigen mit Alkali Ammoniak. Der übrige Teil wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat versetzt und eine wäßrige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat hinzugefügt; beim Erwärmen der Flüssigkeit auf 40° schied sich indessen kein Glyoxylsäurephenylhydrazon aus.

Spaltung von Azidoessigester mit starken Alkalien.

Beim Erhitzen von Azidoessigester mit überschüssiger, 50-prozentiger Kalilauge löst sich derselbe zunächst auf unter Bildung des Kaliumsalses der Säure, bei weiterem Erwärmen aber entweichen unter

Aufbrausen Stickstoff und Ammoniak. Verdünnt man die alkalische Lösung mit Wasser, fügt verdünnte Salzsäure bis zur neutralen Reaktion und darauf überschüssiges, essigsaures Phenylhydrazin hinzu. so entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag. Letzterer ist in Natronlauge leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren nicht wieder gefällt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man weiße, glänzende Blättchen, die bei 176° unter lebhafter Zersetzung schmelzen; die alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium eine weiße Fällung von oxalsaurem Kalk. Die erhaltene Substanz ist sonach kein Glyoxylsäurephenylhydrazon, sondern identisch mit dem bereits bekannten, schwer löslichen Phenylhydrazinsalz der Oxalsäure¹⁾, dessen Schmelzpunkt an einem aus Oxalsäure und essigsaurem Phenylhydrazin bereiteten Vergleichspräparat ebenfalls bei 176° gefunden wurde.

**61. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:
Über Nitroso-diglykolamidsäure-ester und Nitroso-diglykol-
amidsäure-hydrazid.**

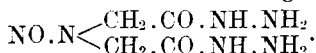
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Januar 1908.)

Wie aus der vorhergehenden Mitteilung von Curtius, Darapsky und Bockmühl: »Über die Einwirkung von Hydrazin auf Diazoacetamid und Diazoessigester«²⁾ ersichtlich, wird Diazoessigester von Hydrazinhydrat selbst bei anhaltendem Erhitzen nicht angegriffen.

Wir haben bei unseren Arbeiten einmal eine Beobachtung gemacht, welche dagegen zu sprechen schien. Der aus einem käuflich bezogenen Präparat von salzsaurem Glycinmethylester in der üblichen Weise bereitete, aber nicht fraktionierte rohe Diazoester reagierte lebhaft mit Hydrazinhydrat und gab nach dem Abkühlen einen schön krystallisierten Körper. Wir hielten letzteren anfangs für das ge-

suchte Diazoessigsäurehydrazid, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$. Dasselbe erwies sich aber unzweifelhaft als das Hydrazid der Nitroso-diglykolamidsäure von der Zusammensetzung



¹⁾ Emil Fischer, Ann. d. Chem. **190**, 85 [1878].

²⁾ Diese Berichte **41**, 344 [1908].