

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.**

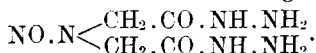
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(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].

Nitroso-diglykolamidsäuremethylester, $\text{NO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \langle \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3 \end{array}$

Als der aus demselben Präparat von salzsaurem Glycinmethylester hergestellte rohe Diazoester der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde, erhielt man nur einen geringen Vorlauf von Diazoessigsäuremethylester; die Hauptmenge bildete eine über 100° höher siedende Substanz, die unter 17 mm Druck erst bei 162° als gelbes, zähes Öl unzersetzt überging. Letzteres lieferte mit Hydrazinhydrat die gleiche Verbindung wie der rohe Diazoester und erwies sich bei der Analyse als der seither noch nicht beschriebene Nitroso-diglykolamidsäuremethylester.

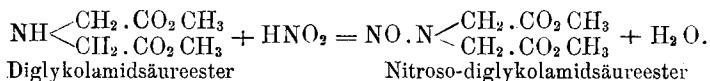
0.3222 g Sbst.: 0.4377 g CO_2 , 0.1492 g H_2O . — 0.1441 g Sbst.: 18.3 ccm N (20° , 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ (190). Ber. C 37.90, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 37.05, » 5.18, » 14.43.

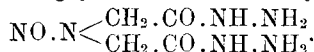
Die Verbindung zeigt hervorragend schön die Liebermannsche Reaktion.

Die Bildung von Nitroso-diglykolamidsäureester aus dem erwähnten Präparat von sogenanntem salzsaurem Glycinmethylester ist darauf zurückzuführen, daß dasselbe zum größten Teil aus salzsaurem Diglykolamidsäureester bestand, welcher letzterer mit salpetriger Säure die entsprechende Nitrosoverbindung lieferte im Sinne der Gleichung:



Da bei der Darstellung von Glykokoll aus Chloressigsäure und Ammoniak immer leicht nebenbei Di- und Triglykolamidsäure entstehen, so dürfte bei der großen Löslichkeit des salzsauren Glycinmethylesters zur Gewinnung eines reinen Präparats die einfache und ohne Nebenreaktionen verlaufende Darstellung aus dem leicht zugänglichen Methyleuamidoacetonitril¹⁾ der älteren Methode vorzuziehen sein.

Nitroso-diglykolamidsäure-hydrazid,



Eine Mischung äquimolekularer Mengen Nitroso-diglykolamidsäureester und Hydrazinhydrat erstarrt rasch unter lebhafter Erwärmung zu einem weißen Brei von Krystallen. Nach dem Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Alkohol ist die Verbindung sofort rein. Nitroso-diglykolamidsäurehydrazid ist in warmem Wasser leicht lös-

¹⁾ Jay und Curtius, diese Berichte **27**, 59 [1894]; Klages, diese Berichte **36**, 1506 [1903].

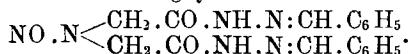
lich und scheidet sich beim Erkalten in großen, glänzenden, stark doppelbrechenden Tafeln größtenteils wieder ab, die parallel der einen Krystallkante auslöschten und dem rhombischen oder monoklinen System angehören. Die Verbindung schmilzt bei 175° unter Zersetzung und zeigt die Liebermannsche Reaktion.

0.2675 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.1272 g H₂O. — 0.2052 g Sbst.: 0.1893 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 40 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1830 g Sbst.: 71 ccm N (21°, 757 mm).

C₄H₁₀O₃N₆ (190). Ber. C 25.26, H 5.26, N 44.21.
Gef. » 25.37, 25.16, » 5.31, 5.37, » 44.20, 43.99.

Kocht man Nitroso-diglykolamidsäurehydrazid mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Stickstoffwasserstoff, indem das abgespaltene Hydrazin mit der gleichzeitig aus der Nitrosogruppe durch Hydrolyse entstehenden salpetrigen Säure in Reaktion tritt.

Dibenzal-Nitroso-diglykolamidsäure-hydrazid,



Beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Nitroso-diglykolamidsäurehydrazid mit Benzaldehyd scheidet sich Dibenzal-Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag in berechneter Menge ab. Da die Substanz auch von kochendem Alkohol kaum gelöst wird, wurde das Rohprodukt nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und nach dem Trocknen im Vakuum direkt der Analyse unterworfen. Schmp. 215° unter Zersetzung.

0.3033 g Sbst.: 60 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₈H₁₈O₃N₆ (366). Ber. N 22.95. Gef. N 22.53.

Die Verbindung gibt gleichfalls sehr schön die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Nitroso-diglykolamidsäure-azid, $\text{NO} \cdot \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{cases}$

Versetzt man eine essigsäure Lösung von Nitrosodiglykolamidsäurehydrazid mit salpetrigsäurem Natrium, so tritt keine Veränderung ein. Setzt man dagegen unter guter Kühlung etwas Salzsäure zu, so scheidet sich sofort das Azid der Nitrosodiglykolamidsäure als gelbliches, in Äther lösliches Öl von eigentümlichem Geruch aus.

Wir gedenken, die beschriebenen Verbindungen der Diglykolamidsäure, ebenso das Hydrazid und Azid der Triglykolamidsäure näher zu untersuchen.