

**388. Theodor Curtius und Thomas Callan:
Über Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Durch neuere Untersuchungen von Curtius und seinen Mitarbeitern ist nachstehende Reihe von Diazoestern der Polypeptide bekannt geworden:

Diazoacetyl-glycinäthylester, $N_2CHCO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ¹⁾,

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester,

$N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ²⁾,

Diazoacetyl-bisglycyl-glycinäthylester,

$N_2CHCO.(NHCH_2CO)_2.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ³⁾.

Diese Verbindungen entstehen ganz analog dem Diazoessigester, N_2CHCO_2R , durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester der zugehörigen Polypeptide und lassen sich dazu verwenden, um die Anzahl der mit einander verbundenen Glycinreste zu ermitteln: Die Länge der Kette ergibt sich nämlich unmittelbar aus der Bestimmung des Verhältnisses von Diazostickstoff zu Gesamtstickstoff⁴⁾.

Während obige Diazokörper gegen Ammoniak das gleiche Verhalten zeigen wie Diazoessigester, indem sich zunächst durch Austausch der Äthoxyl- gegen die Amidogruppe die entsprechenden Diazoamide bilden, die sich unter dem Einfluß von Alkalien leicht in 5-Triazolone bzw. 5-Oxy-1.2.3-triazole umlagern⁵⁾, nimmt nach den Beobachtungen von Curtius und Welde⁶⁾ die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycinester einen ganz anderen Verlauf, als nach den Untersuchungen von Curtius, Darapsky und Bockmühl⁷⁾ über das Verhalten des Diazoessigesters zu erwarten war. Letzterer tritt mit Hydrazinhydrat überhaupt nicht, sondern nur mit wasserfreiem Hydrazin in Reaktion; dabei entsteht

¹⁾ Curtius und Darapsky, diese Berichte **39**, 1373 [1906].

²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1379 [1906].

³⁾ Curtius, diese Berichte **37**, 1295 [1904].

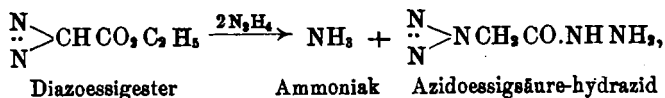
⁴⁾ Curtius, diese Berichte **37**, 1296 [1904]; Curtius und Darapsky, diese Berichte **39**, 1374 [1906].

⁵⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 1383, 3398; Curtius, Darapsky und Müller, ebenda 3782; Curtius und Thompson, ebenda 4140.

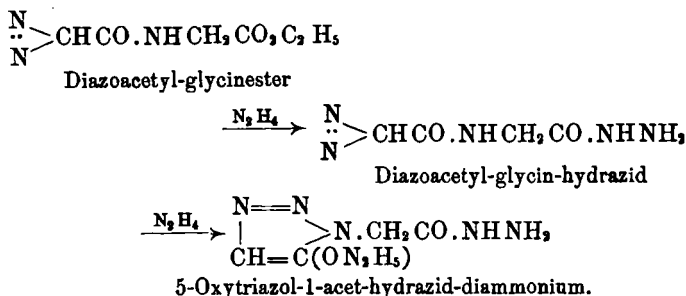
⁶⁾ Diese Berichte **43**, 862 [1910].

⁷⁾ Diese Berichte **41**, 344 [1908].

aber nicht das Hydrazid der Diazoessigsäure, sondern unter Austritt von Ammoniak das Hydrazid der Azido-essigsäure,

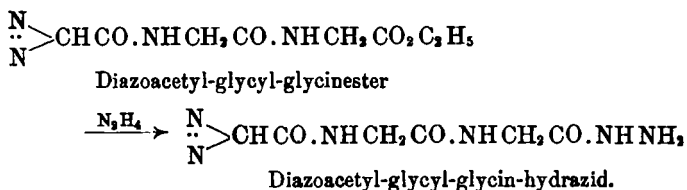


Diazoacetyl-glycinester dagegen liefert mit Hydrazinhydrat zunächst in normaler Weise Diazoacetyl-glycin-hydrazid, das sodann bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Umlagerung in das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acet-hydrazids übergeht:



Dies gänzlich verschiedene Verhalten des einfachen Diazoessigesters und der verlängerten Kette des Diazoacetyl-glycinesters gegen Hydrazin hat uns veranlaßt, auch das nächst höhere Homologe, den Diazoacetyl-glycyl-glycinester, nach der gleichen Richtung hin zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke bereiteten wir zunächst nach den Angaben von Curtius und Thompson¹⁾ durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Diglycyl-glycinester-chlorhydrat Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester; dieser lieferte beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung das in schönen, gelben Nadeln krystallisierende Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid:



Letzteres zeigte einerseits alle Eigenschaften eines echten Diazokörpers und andererseits die Reaktionen eines Säurehydrazids: So entwickelt

¹⁾ Diese Berichte 39, 1379 [1906].

es beim Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren lebhaft Stickstoff und reduziert wäßrige Silbernitratlösung schon in der Kälte. Beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung von Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid mit Benzaldehyd wird sofort ein voluminöser Niederschlag des schwer löslichen Diazoacetyl-glycyl-glycin-benzalhydrazids, $N_2 \cdot CHCO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHN : CHC_6H_5$, erhalten, das gleich dem Diazohydrazid selbst, wenn auch weniger leicht, mit verdünnten Säuren Stickstoff entwickelt.

Beim Kochen von Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid in wäßriger Lösung oder durch Einwirkung von sehr verdünnter Salzsäure in der Kälte entsteht unter Stickstoffentwicklung Oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(HO)CH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHNH_2$.

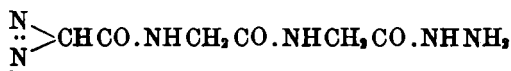
Dieses Oxyhydrazid ist in Wasser so außerordentlich leicht löslich, daß es nur schwierig in fester Form gewonnen werden kann; auch die zugehörige Benzalverbindung ist in Wasser überraschend leicht löslich. Durch Behandlung mit Eisessig wird Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid in das gut krystallisierende Acetyl-oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $(CH_3 \cdot CO \cdot O)CH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHNH_2$, übergeführt.

Bei längerem Kochen von Diazoacetyl-glycyl-glycinester mit Hydrazinhydrat in Alkohol geht das zuerst ausgeschiedene gelbe Diazohydrazid wieder in Lösung; gleichzeitig beginnen sich ölige Tropfen abzuscheiden, während die gelbe Farbe der Flüssigkeit allmählich verschwindet. Alle Bemühungen, das so erhaltene schwere, farblose Öl zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd entsteht ein Gemenge von Benzaldazin und von 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzal-hydrazid,

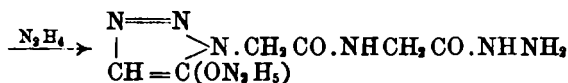


die sich mit Äther von einander trennen lassen.

Das bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Diazohydrazid zunächst erhaltene Öl stellt also das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids dar:



Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid



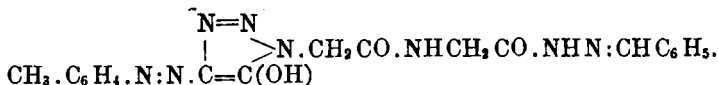
5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazid-diammonium.

Erwärmt man Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid statt mit Hydrazinhydrat mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, so tritt die Umlagerung zum Oxytriazolderivat viel leichter ein. Die Lösung wird rasch entfärbt, und nach dem Eindampfen erhält man eine weiße, sehr zerfließliche Substanz. Diese liefert nach dem Wiederaufnehmen in angesäuertem Wasser mit Benzaldehyd dieselbe Benzalverbindung, die auch aus obigem Diammoniumsalz erhalten wurde.

Die weiße Substanz ist daher das Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-hydrazids, $C_2HN_3(OK).CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

Dimroth¹⁾, sowie Curtius und Thompson²⁾ haben gezeigt, daß sich Oxytriazolderivate in alkalischer Lösung leicht mit Diazobenzolsalzen kondensieren und dabei Azofarbstoffe liefern.

Wir untersuchten daher auch die Einwirkung von *p*-Diazotoluolsulfat auf die aus dem oben als Diammoniumsalz beschriebenen schweren Öl erhaltene Benzalverbindung: In alkalischer Lösung bildete sich in der Tat leicht der erwartete, aus Alkohol in feinen, roten Nadeln krystallisierende Farbstoff, 4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzalhydrazid,



Derselbe Versuch wurde dann auch mit einem unzweifelhaften Oxytriazolabkömmling, dem von Curtius und Welde³⁾ beschriebenen Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid, ausgeführt. Diese Verbindung lieferte mit *p*-Diazotoluolsulfat ebenfalls äußerst leicht einen orangefarbenen Azokörper, das 4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetbenzal-hydrazid, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_2\text{N}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.

Nach früheren Beobachtungen werden Säurehydrazide durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen in Azide übergeführt⁴⁾; eine derartige Reaktion tritt aber in den beiden obigen Fällen nicht ein, da die Hydrazidgruppe durch den Benzalrest geschützt ist.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß Hydrazinhydrat auf Diazoacetyl-glycyl-glycinester in gleicher Weise einwirkt, wie auf das vorhergehende Glied der Reihe, den Diazoacetyl-glycinester: Es entsteht zuerst das normale Diazohydrazid; letzteres

¹⁾ Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4141 [1906].

³⁾ Diese Berichte **43**, 879 [1910].

⁴⁾ Struve und Radenhausen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 227 [1895].

wird durch weitere Einwirkung von Hydrazinhydrat in das Oxytriazolderivat umgewandelt.

Experimentelles.

Zur Gewinnung von Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester bereiteten wir zunächst nach den Angaben von Curtius und Welde¹⁾ Methyleneamido-acetonitril; dieses wurde in salzsauren Glycinester und letzterer in Glycinanhydrid übergeführt²⁾.

Durch Kondensation von Glycinanhydrid in alkalischer Lösung mit Chloracetylchlorid nach der neuen, verbesserten Methode von E. Fischer³⁾ wurde sodann Chloracetyl-glycyl-glycin dargestellt.

Wir fanden es dabei zweckmäßig, vor dem Ansäuern die alkalische Reaktionsflüssigkeit und auch die Säure stark abzukühlen, da in diesem Falle die Mischung sofort zu einem dicken Brei erstarrt. Aus 39 g rohem Glycinanhydrid wurden 51 g reines umkrystallisiertes Chloracetyl-glycyl-glycin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 71 %.

Die Umwandlung in Diglycyl-glycin⁴⁾ und Diglycyl-glycinäthylester⁵⁾ erfolgte nach den Angaben von E. Fischer. Bei der Veresterung des Diglycylglycins muß man längeres Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure vermeiden, da sonst die Glycylkette unter Bildung von salzsaurem Glycinester gespalten wird; wir verfahren folgendermaßen:

20 g Diglycyl-glycin wurden in einer Reibschale mit etwas alkoholischer Salzsäure zu einem dicken Brei angerieben; dieser wurde in die warme Mischung von 1250 ccm absolutem Alkohol und 250 ccm kalt mit Chlorwasserstoff gesättigtem, absolutem Alkohol langsam eingegossen und gut geschüttelt. Das Gemisch wurde dann 5 Minuten auf dem Wasserbad auf 70—80° erwärmt, wobei viel Unlösliches zurückblieb. Nach raschem Abkühlen wurde der Ester abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf Zusatz von etwas frischer alkoholischer Salzsäure kann man das Filtrat nochmals zur Veresterung verwenden.

0.3549 g Sbst.: 0.2055 g AgCl.

$C_8H_{16}O_4N_2Cl$ (253.5). Ber. Cl 14.00. Gef. Cl 14.31.

Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester wurde genau nach der Vorschrift von Curtius und Thompson⁶⁾ dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren fanden wir den Schmelzpunkt bei 156—158°; Curtius und Thompson geben 159—160° an.

0.1509 g Sbst.: 33.1 ccm N (17°, 736 mm) (nach Dumas).

$C_8H_{12}O_4N_4$ (228). Ber. N 24.56. Gef. N 24.52.

1) Diese Berichte 43, 868 [1910].

2) Ebenda.

3) Diese Berichte 39, 2931 [1906].

4) Diese Berichte 37, 2500 [1904].

5) Diese Berichte 36, 2984 [1903].

6) Diese Berichte 39, 1379 [1906].

Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrasid,
 $N_2 \cdot CHCO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHNH_2$.

7.5 g Diazoacetyl-glycyl-glycinäthylester wurden in 120 ccm absolutem Alkohol suspendiert, 4 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und das Gemisch möglichst schnell auf dem Wasserbad zum Kochen gebracht, wobei momentan eine klare Lösung entsteht. Da das Hydrasid in heißem Alkohol viel schwerer löslich ist als der Ester, scheidet es sich schnell aus; die Lösung wird immer dickflüssiger, bis sie ganz breiartig geworden ist. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wird gut abgekühlt, das Hydrasid abgesaugt und mit kaltem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Erhalten 5.1 g, entsprechend einer Ausbeute von 72 % der Theorie.

Zum Umkrystallisieren kocht man das Hydrasid mit der fünfzigfachen Menge absoluten Alkohols und gibt tropfenweise Wasser zu, bis eine klare Lösung entsteht, die sofort filtriert werden muß, da Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrasid sich in heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Aus der heißen Lösung krystallisiert das Hydrasid beim Erkalten in glänzenden, gelben Nadeln, die sich zu rosettenartigen Krystallgruppen vereinigen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt die Substanz bei 160° sich zu zersetzen und schmilzt plötzlich unter Aufschäumen bei 167°.

I. 0.1001 g Sbst.: 0.1250 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1120 g Sbst.: 38.0 ccm N (13°, 736 mm). — II. 0.1984 g Sbst.: 0.2488 g CO_2 , 0.0876 g H_2O . — 0.0905 g Sbst.: 31.0 ccm N (14°, 738 mm). — III. 0.1233 g Sbst.: 0.1540 g CO_2 , 0.0570 g H_2O .

	I.	II.	III.
$C_8H_{10}O_3N_6$ (214). Ber. C 33.65. Gef. C 34.05, 34.20, 34.06.			
» H 4.67.	» H 5.14, 4.92, 5.17.		
» N 39.25.	• N 38.63, 38.93, — .		

Bestimmung des Diazostickstoffs: I. 0.1058 g Sbst. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) gekocht: 11.4 ccm N (8°, 738 mm). — II. 0.1016 g Sbst.: 10.9 ccm N (9°, 738 mm).

Ber. für 1 Mol. N: 13.08. Gef. I. 12.58, II. 12.47.

In heißem, absolutem Alkohol ist das Hydrasid schwer löslich, in kaltem Alkohol und in Äther unlöslich. Dagegen wird es von Wasser äußerst leicht aufgenommen; die gelbe, wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat schon in der Kälte und zersetzt sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung. Auf Zusatz von verdünnten Säuren entfärbt sich die wäßrige Lösung unter stürmischem Entweichen von Stickstoff; auch mit Natronlauge tritt Entfärbung ein, aber ohne Gasentwicklung.

Diazoacetyl-glycyl-glycin-benzal-hydrazid,
 $N_2CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5.$

1.2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid werden in 35 ccm Wasser gelöst, mit einer klaren Lösung von 0.6 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 150 ccm Wasser versetzt und die Mischung 5 Minuten kräftig geschüttelt. Es entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1 g.

Für die Analyse wurde die Substanz zweimal mit heißem Alkohol und einmal mit Äther ausgezogen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.1492 g Sbst.: 0.2833 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — 0.1052 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 756 mm). — II. 0.0940 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_6$ (302). Ber. C 51.65, H 4.63, N 27.81.

Gef. » 51.79, » 5.16, » I. 27.50, II. 27.43.

Benzal-diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid bildet ein gelblich weißes, scheinbar amorphes Pulver, das bei 180—181° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Eisessig, Äther, in der Kälte wie in der Hitze fast unlöslich. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Zersetzung und Gasentwicklung.

Oxyacetyl-glycyl-glycin-hydrazid,
 $(HO)CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2.$

1.5 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid werden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und Wasser tropfenweise zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Beim Kochen wird die gelbe Lösung unter Stickstoff-Entwicklung langsam entfärbt. Man setzt das Kochen 15 Minuten fort, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Oxyhydrazid als feines, weißes Pulver aus. Erhalten 0.6 g. Beim Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum bei 40—50° und schließlich im Exsiccator hinterblieb eine klebrige Masse, die nicht zu reinigen war.

Zur Analyse wurde die zuerst erhaltene Krystallisation mit absolutem Alkohol ausgekocht.

I. 0.0892 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 749 mm). — II. 0.1043 g Sbst. 24.5 ccm N (16°, 759 mm).

$C_6H_{13}O_4N_4$ (204). Ber. N 27.45. Gef. N I. 27.03, II. 27.24.

Oxyacetyl-glycyl-glycinhydrazid bildet ein leichtes, weißes Pulver, welches in Wasser äußerst leicht löslich ist. In Alkohol und Äther ist es, auch in der Hitze, fast unlöslich. Auf Zusatz von viel Alkohol zur wässrigen Lösung scheidet es sich nur sehr schwierig wieder aus.

In Schmelzröhrchen beginnt es sich bei 230° zu schwärzen; bei 240° ist es vollständig verkohlt, aber noch nicht geschmolzen.

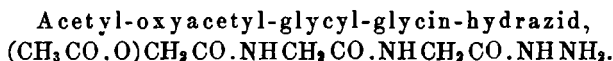


Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid wurde in wäßriger Lösung durch Kochen in das Oxyhydrazid übergeführt. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung wurde die Lösung mit Benzaldehyd tüchtig geschüttelt, von einer kleinen Menge Niederschlag abfiltriert und im Vakuum bei 40–50° stark eingeengt. Die so erhaltene weiße, krystallinische Substanz wurde abgesaugt und mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

0.0973 g Sbst.: 17.4 ccm N (24°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ (292). Ber. N 19.18. Gef. N 19.63.

Die Substanz bildet kleine, farblose Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich sind. Aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung läßt sich die Verbindung durch Zusatz von Alkohol nur schwierig wieder ausfällen. In Schmelzröhrchen ist sie bei 240° verkohlt, aber noch nicht geschmolzen.

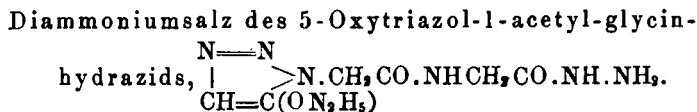


Zu 2 g Eisessig wurden allmählich 2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid hinzugefügt. Der unter Stickstoff-Entwicklung entstehende dicke Sirup wurde mit noch 1 g Eisessig bis zur klaren Lösung gut verrieben. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator über Ätzkali hinterblieb ein weißer, krystallinischer Rückstand. Dieser wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol suspendiert und heißes Wasser tropfenweise zugegeben, bis er sich eben auflöste. Nach nochmaligem Zusatz von etwas Alkohol schied sich beim Abkühlen die Acetylverbindung als feines, weißes Pulver aus.

0.1112 g Sbst.: 22.8 ccm N (21.5°, 758 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ (246). Ber. N 22.78. Gef. N 23.11.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, stellt die Verbindung ein leichtes, mikrokrySTALLINES Pulver dar. Dieses ist in Wasser und in Eisessig sehr leicht, in heißem Alkohol dagegen nur schwer löslich; in Äther, Ligroin und Chloroform ist es fast unlöslich. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich von 180° an unter Verkohlungs.



2.3 g fein gepulverter Diazoacetyl-glycyl-glycinester wurden in 20 ccm absolutem Alkohol suspendiert, 3 g Hydrazinhydrat zugegeben und

das Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt. Das zunächst ausgeschiedene feste, gelbe Hydrazid wandelte sich allmählich in ölige, farblose Tropfen um, die an den Wänden des Gefäßes hafteten. Nach 5—6-stündigem Kochen war die gelbe Farbe der Flüssigkeit gänzlich verschwunden, während sich zugleich eine Schicht von farblosem Öl am Boden des Kolbens gebildet hatte. Nach dem Abkühlen wurde die alkoholische Lösung von dem Öl abgegossen und dieses mit Alkohol und Äther gewaschen. Obgleich das Öl 2 Wochen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen und oft stark gekühlt wurde, gelang es nicht, dasselbe zum Krystallisieren zu bringen.

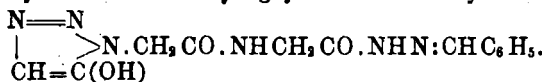
Das so dargestellte Diammoniumsalz des Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazids ist nicht ganz rein, sondern enthält Spuren von Hydrazinhydrat. Es ist in Wasser sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion; von heißem Alkohol wird es dagegen nur wenig aufgenommen und scheidet sich beim Abkühlen in öligen Tropfen wieder aus. In Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Da die Substanz nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde von einer Analyse abgesehen.

Kaliumsalz des 5-Oxytriazol-1-acetyl-glycinhydrazids,
 $C_2H_5N_3(OK).CH_2CO.NHCH_2CO.NHNH_2$.

2 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid wurden mit 50 cem absolutem Alkohol aufgeköcht und mit einer klaren Lösung von 0.6 g Kalihydrat in 25 cem absolutem Alkohol versetzt. Das Gemisch wurde 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die Flüssigkeit rasch entfärbte. Die Hauptmenge des Alkohols wurde schnell abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator völlig eingedampft. Es hinterließ eine weiße, krystallinische Masse, die mehrfach mit kleinen Mengen absolutem Alkohol gewaschen wurde, um überschüssiges Kalihydrat zu entfernen.

Das so erhaltene Kaliumsalz zieht an der Luft begierig Wasser an und zerfließt infolgedessen sehr schnell. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. In heißem Alkohol ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Äther unlöslich.

5-Oxytriazol-1-acetyl-glycin-benzalhydrazid,



I. Darstellung aus Oxytriazol-acetyl-glycinhydrazid-diammonium.

Eine wäßrige Lösung des oben beschriebenen Diammoniumsalzes wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit einem Überschuß von Benzaldehyd versetzt und tüchtig geschüttelt. Es bildete sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser ge-

In heißem Alkohol und Eisessig ist die Substanz leicht, in Äther, Chloroform und Aceton nur schwer löslich, in Benzol, Ligroin und Wasser beinahe unlöslich.

4-Azotoluol-5-oxytriazol-1-acetyl-benzal-hydrazid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{N}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NHN} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.8 g Benzal-5-oxytriazol-1-acet-hydrazid, das nach der Vorschrift von Curtius und Welde¹⁾ bereitet war, wurde in Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser eine gleichfalls stark gekühlte wäßrige Lösung von 0.8 g *p*-Diazotoluolsulfat hinzugefügt. Die Mischung färbte sich sehr stark gelbrot, aber es schied sich nur wenig Farbstoff aus; erst beim Ansäuern mit Essigsäure fiel die Hauptmenge des Azokörpers als orange gefärbtes Pulver nieder. Erhalten 1 g.

Dieser Farbstoff krystallisiert im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen nur schwierig aus heißem Alkohol, ist aber in verdünnter Natronlauge viel leichter löslich. Zur Reinigung wurde er mit kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure wieder gefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

0.0851 g Sbst.: 19.7 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_7$ (363). Ber. N 27.00. Gef. N 26.66.

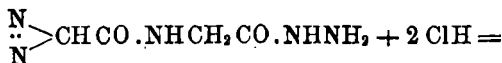
Die Substanz bildet ein orange gefärbtes Pulver, welches bei 149.5° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung schmilzt. In Wasser ist es nicht, in heißem Alkohol nur schwer löslich.

389. Theodor Curtius und Thomas Callan: Die Umwandlung von Diazohydraziden in Monohalogen- hydrazide und Azide.

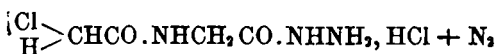
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. August 1910.)

Vor kurzem haben Curtius und Welde²⁾ in dem Chloracetyl-glycin-hydrazid-chlorhydrat den ersten Vertreter der Klasse der Halogen-fettsäurehydrazide beschrieben; sie erhielten dasselbe durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Diazoacetyl-glycinhydrazid:



Diazoacetyl-glycinhydrazid



Chloracetyl-glycinhydrazid-hydrochlorid.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 879 [1910].

²⁾ Diese Berichte **43**, 863 [1910].