

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.

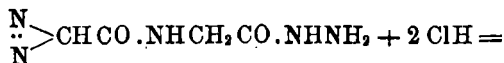
Die Substanz bildet ein orange gefärbtes Pulver, welches bei 149.5° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung schmilzt. In Wasser ist es nicht, in heißem Alkohol nur schwer löslich.

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

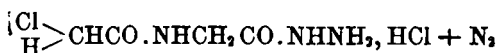
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(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].

Diese Verbindungen können nicht direkt aus Halogen-fettsäureestern durch Behandlung mit Hydrazinhydrat gewonnen werden, da letzteres hierbei mit dem Halogen der angewandten Ester in Reaktion tritt. So erhielt z. B. Hussong¹⁾ aus Chloressigester und Hydrazinhydrat neben anderen Substanzen Derivate der asymmetrischen Hydrazino-diessigsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$.

Wir hatten zuerst beabsichtigt, die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das von uns in der vorhergehenden Abhandlung näher beschriebene Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, $\text{N}_2 \cdot \text{CHCO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$, zu untersuchen. Da dieser Körper aber nur schwierig in größeren Mengen zu beschaffen war, haben wir nach einigen orientierenden Versuchen mit ihm uns darauf beschränkt, das Verhalten des leichter zugänglichen Diazoacetyl-glycin-hydrazids von Curtius und Welde²⁾ gegen Halogenwasserstoffe einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff in eine alkoholische Suspension von Diazoacetyl-glycin-hydrazid erhielten wir, analog der bereits von Curtius und Welde³⁾ beobachteten Bildung von Chloracetyl-glycinhydrazid-chlorhydrat, die in Wasser leicht löslichen halogenwasserstoffsäuren Salze der entsprechenden Brom- und Jodhydrazide, die sich mit Benzaldehyd leicht zu schwer löslichen Benzalverbindungen kondensieren.

Während Bromacetyl-glycin-hydrazid-hydrobromid, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2$, HBr , eine sehr beständige Verbindung darstellt, gelang es nicht, das entsprechende Jodderivat in ganz reinem Zustande zu erhalten, da es sich sehr leicht unter Abscheidung von Jod zersetzt. Beim Aufnehmen des rohen Jodacetyl-glycinhydrazidhydrojodids mit kaltem Wasser trat keine völlige Lösung ein; das Filtrat gab aber mit Benzaldehyd reines Jodacetyl-glycin-benzalhydrazid, $\text{JCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5$. Der Rückstand erwies sich als ein Gemenge zweier Körper, die sich mit heißem Alkohol von einander trennen ließen. Der in Alkohol unlösliche Anteil war nur gering und zeigte einen sehr hohen Schmelzpunkt; diese Verbindung wurde zwar noch nicht näher untersucht, ist aber wahrscheinlich als das symmetrische, sekundäre Hydrazid des Jodacetyl-glycins, $\text{JCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{J}$, zu betrachten, das

¹⁾ L. Hussong: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester. Inaug.-Diss., Heidelberg. Druck von K. Rössler, 1904.

²⁾ Diese Berichte 43, 862 [1910]. ³⁾ Ebenda 863.

seine Entstehung der oxydierenden Wirkung des vorhandenen freien Jods auf das primäre Hydrazid¹⁾ verdankt.

Aus dem heißen, alkoholischen Filtrat schied sich beim Erkalten eine davon verschiedene Verbindung in Nadeln ab, die bei 147—148° schmolzen. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_6H_{12}O_2N_2J$; diese Zusammensetzung entspricht dem Eintritt einer Äthylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Molekül des freien Jodacetyl-glycinhydrazids, $C_4H_8O_2N_2J$. Beim Kochen mit Wasser löste sich die Substanz langsam auf. Diese Lösung hinterließ, im Vakuum zur Trockne gebracht, einen weißen Rückstand, die bei 102—104° schmolz und in Wasser viel leichter löslich war, als die ursprüngliche Verbindung; beim Schütteln mit Benzaldehyd lieferte die wäßrige Lösung dasselbe Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, das nach dem Obigen auch aus dem rohen Jodhydrazid-hydrojodid erhalten wurde. Es geht somit beim Kochen mit Wasser die Äthylgruppe merkwürdigerweise wieder verloren; die vollständigen, sorgfältigen Analysen zwingen zu dieser Annahme. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff unter gleichen Bedingungen auf Diazoacetyl-glycin-amid, $N_2CHCO.NHCH_2CO.NH_2$ ²⁾, wurde keine entsprechende Äthylverbindung, sondern nur das normal zusammengesetzte, gut krystallisierende Jodacetyl-glycin-amid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$, gewonnen. Danach scheint in obigem Körper vom Schmp. 147—148° die Äthylgruppe in den Hydrazinrest eingetreten zu sein; die Konstitution bedarf aber noch der näheren Untersuchung.

Durch Behandlung der konzentrierten, wäßrigen Lösung der halogenwasserstoffsäuren Salze der Halogenacetyl-glycinhydrazide mit Natriumnitrit erhielten wir die festen, in Äther löslichen Halogenacetyl-glycin-azide, die ersten Vertreter der Klasse der Halogenfettsäureazide, z. B.:



Chloracetyl-glycin-hydrazid-hydrochlorid ·



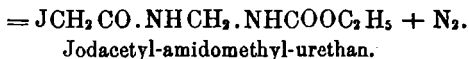
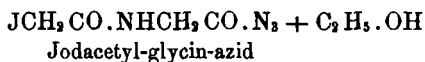
Chloracetyl-glycin-azid.

Diese Halogenazide zeigen alle charakteristischen Eigenschaften der Säureazide. Beim Erhitzen schmelzen sie zunächst und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Explosion. Mit Anilin entstehen in ätherischer Lösung schon in der Kälte die entsprechenden, gut krystallisierenden Anilide, z. B. Bromacetyl-glycinanilid, $BrCH_2CO$

¹⁾ Vergl. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 281 [1894].

²⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1384 [1906].

$\text{NHCH}_2\text{CO.NHC}_6\text{H}_5$. Durch Kochen mit Alkohol werden unter Stickstoffentwicklung Urethane erhalten, z. B.:



Diese Urethane lassen sich auch als Derivate des Methylendiamins, $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, betrachten, in dessen beide Amidogruppen je ein Halogenacetyl- und Carbäthoxylrest eingetreten sind. Sie krystallisieren aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die im Aussehen mit den aus Äther erhaltenen Krystallen der zugehörigen Azide große Ähnlichkeit haben.

Die Schmelzpunkte der im Folgenden näher beschriebenen Verbindungen zeigen einige bemerkenswerte Regelmäßigkeiten: Bei den halogenwasserstoffsauren Salzen der Hydrazide und bei deren Benzalverbindungen, sowie bei den Aniliden fällt der Schmelzpunkt vom Chlor zum Jod; bei den Urethanen dagegen steigt er vom Chlor zum Jod.

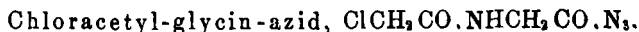
Experimentelles.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid.

1 g Diazoacetyl-glycyl-glycinhydrazid¹⁾ wurde in 20 ccm Alkohol suspendiert und Salzsäuregas vorsichtig eingeleitet. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung wandelte sich das gelbe Diazohydrazid in eine weiße Substanz um. Diese wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g. Weißes, bei 172—174° schmelzendes Pulver, das in Wasser leicht, in Alkohol dagegen schwer löslich ist.

Der Chlorgehalt der Verbindung ließ merkwürdigerweise nicht auf die erwartete Zusammensetzung des Chloracetyl-glycyl-glycinhydrazid-chlorhydrats schließen. Vielleicht wird durch die Einwirkung der Salzsäure der Chloracetylrest teilweise abgespalten.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-hydrazid.



1 g salzsaures Chloracetyl-glycinhydrazid, aus dem Diazoacetyl-glycinhydrazid nach der Vorschrift von Curtius und Welde²⁾ dar-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 43, 871 [1910].

gestellt, wurde in 3 ccm Eiswasser gelöst, die wäßrige Lösung mit Äther überschichtet und stark gekühlt. Dann wurden 0.4 g Natriumnitrit in möglichst konzentrierter, wäßriger Lösung tropfenweise unter gleichzeitigem Schütteln zugegeben. Es entsteht sofort eine Trübung und etwas Gasentwicklung. Die ätherische Lösung wurde abgegossen, von neuem Natriumnitrit (0.2 g) zugegeben, und noch zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Exsiccator verdampft. Mit zunehmender Konzentration scheidet sich das Azid in prachtvollen, weißen Blättchen aus. Ausbeute 0.6 g.

Zur Analyse wurde das Azid sehr vorsichtig mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt. Um Explosion zu vermeiden, wird das Schiffchen anfangs nur mit den erhitzten Kacheln erwärmt, bis die Hauptmenge des Stickstoffs entwichen ist.

0.0801 g Sbst.: 22.9 ccm N (17°, 747 mm).

$C_4H_5O_2N_4Cl$ (176.5). Ber. N 31.73. Gef. N 32.46.

Chloracetyl-glycinazid krystallisiert aus Äther in prachtvollen, weißen, glänzenden Blättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Auf dem Spatel verpufft es in der Flamme. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung scheidet sich ein weißes, unlösliches Pulver aus, das bei 184—185° schmilzt und nicht näher untersucht wurde.

Chloracetyl-glycin-anilid, $ClCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

0.5 g reines Chloracetyl-glycinazid wurden in 30 ccm trockenem Äther aufgelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Anilin in 20 ccm Äther versetzt. Nach viertelstündigem Stehen in der Kälte beginnt das Anilid sich auszuscheiden in Form zentimeterlanger, weißer Nadeln, die fächerförmige Gruppen bilden. Nach einigen Stunden saugt man die Krystalle ab, wäscht mit Äther und trocknet an der Luft. Ausbeute 0.4 g.

0.0898 g Sbst.: 9.3 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ (226.5). Ber. N 12.36. Gef. N 12.15.

Schmp. 170—171°. In heißem Alkohol ist die Substanz leicht löslich und krystallisiert beim Abkühlen in weißen, filzigen Nadeln wieder aus. In Äther und Wasser ist sie fast unlöslich.

Chloracetyl-amidomethyl-urethan,

$ClCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_6H_5$.

2.5 g salzsaures Chloracetyl-glycinhydrazid wurden in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, stark gekühlt und mit 0.1 g Natriumnitrit in konzentrierter, wäßriger Lösung, wie oben angegeben, versetzt. Zu der getrockneten, ätherischen Lösung des Azids wurden 15 ccm absoluten Alkohols zugegeben und die Flüssigkeit am Rück-

flußkühler 20 Minuten gekocht. Das Kühlwasser wurde anfangs warm gehalten, so daß der Äther allmählich abdampfte und die alkoholische Lösung zurückblieb. Beim Erkalten krystallisierte das Urethan in weißen Blättern aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten 1.1 g.

0.1382 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1015 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.0805 g AgCl (nach Carius).

C₆H₁₁O₂N₂Cl (194.5). Ber. C 37.01, H 5.65, N 14.40, Cl 18.25.

Gef. » 36.31, » 5.39, » 15.90¹⁾, » 18.29.

Das Urethan krystallisiert aus heißem Alkohol beim Abkühlen in prachtvollen, seidenglänzenden Blättern vom Schmp. 149—150°. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzt.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-hydrazid.

Bromacetyl-glycin-hydrazid-hydrobromid,
BrCH₂CO.NHCH₂CO.NHNH₂, HBr.

3 g fein pulverisiertes Diazoacetyl-glycinhydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Kühlung mit Eiswasser Bromwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Das gelbe Hydrazid löste sich rasch auf unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung und völliger Entfärbung. Die saure, alkoholische Lösung schied beim Einengen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali unter schwacher Violett-färbung feste, krystallinische Krusten aus. Diese wurden abgetrennt, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich mit reinem Äther gewaschen. Erhalten 5.4 g, entsprechend einer Ausbeute von 97 %.

Zur Analyse wurde die fein pulverisierte Substanz mehrere Tage über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum stehen gelassen.

0.1554 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1216 g Sbst.: 0.1588 g AgBr (nach Carius).

C₄H₉O₂N₂Br₂ (291). Ber. N 14.43, Br 54.98.

Gef. » 14.08, » 55.57.

Das Salz bildet ein schweres, krystallinisches Pulver. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und zerfließt bald in der Luft. Im Schmelzröhrchen beginnt es, sich bei 115° allmählich zu zersetzen unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

Bromacetyl-glycin-benzal-hydrazid,
BrCH₂CO.NHCH₂CO.NHN:CHC₆H₅.

Die wäßrige Lösung von 0.5 g des obigen Hydrobromids wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd (0.25 g) kräftig ge-

¹⁾ Die N-Bestimmungen lieferten bei den Urethanen immer zu hohe Zahlen.

schüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet ward. Erhalten 0.4 g. Zur Reinigung wurde die Substanz mehrfach mit Äther ausgekocht.

0.1236 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N_3Br$ (298). Ber. N 14.09. Gef. N 14.22.

In Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes, scheinbar amorphes Pulver, welches nur schwer verbrennlich ist. Es schmilzt bei 187—190° unter Zersetzung.

Bromacetyl-glycin-azid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

1 g Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid wurde in 2 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, durch Eis und Kochsalz stark gekühlt und eine konzentrierte Lösung von 0.3 g Natriumnitrit unter kräftigem Schütteln zugetropf. Die Flüssigkeit trübt sich sofort ohne wesentliche Gasentwicklung.

Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther wurde das Azid aufgenommen, der Äther zweimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterließ das Azid in Form prachtvoller, weißer Blättchen. Erhalten 0.5 g, entsprechend einer Ausbeute von 66 % der Theorie.

Zur Verbrennung wurde das Azid mit viel feinem Kupferoxyd gemischt.

0.0904 g Sbst.: 20.2 ccm N (15.5°, 743 mm).

$C_4H_5O_2N_4Br$ (221). Ber. N 25.34. Gef. N 25.39.

Bromacetyl-glycinazid krystallisiert aus Äther in farblosen, seidengläänzenden Blättchen. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es; dann verpufft es.

Bromacetyl-glycin-anilid, $BrCH_2CO.NHCH_2CO.NHC_6H_5$.

Eine Lösung von 0.5 g Bromacetyl-glycinazid in trockenem Äther wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (0.5 g) versetzt. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte schied sich aus der braunen Flüssigkeit das Anilid in kleinen, etwas bräunlich gefärbten Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert und mit Äther gut gewaschen. Erhalten 0.5 g.

0.1017 g Sbst.: 9.3 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_2Br$ (271). Ber. N 10.33. Gef. N 10.88.

Die Substanz krystallisiert aus Äther und Alkohol in kleinen, büschelförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 161—162°.

Bromacetyl-amidomethyl-urethan,

$BrCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

2.5 g Bromacetyl-glycinhydrazid-hydrobromid wurden in der früher beschriebenen Weise mit 0.7 g Natriumnitrit in das Azid übergeführt

und die ätherische Lösung des letzteren nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mit 10 ccm absolutem Alkohol gemischt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad bis zur Verjagung des Äthers vorsichtig erwärmt und die zurückbleibende alkoholische Lösung noch eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Schon in der Hitze fiel das Urethan als weißes, krystallinisches Pulver aus. Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge in schönen, weißen Blättern. Erhalten 1 g.

0.1239 g Sbst.: 13.2 ccm N (9°, 751 mm). — 0.1688 g Sbst.: 0.1338 g AgBr (nach Carius).

$C_6H_{11}O_2N_2Br$ (239). Ber. N 11.71, Br 33.48.
Gef. » 12.59¹⁾, » 33.73.

Aus heißem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen Blättern, die bei 154—155° schmelzen.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoacetyl-glycinhydrazid.

Jodacetyl-glycin-hydrazid-hydrojodid.

2 g fein pulverisiertes Diazoacetyl-glycinhydrazid wurden in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert, in Eiswasser gekühlt und Jodwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Das gelbe Diazohydrazid ging fast vollständig in Lösung unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung und starker Rotfärbung durch ausgeschiedenes Jod. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali zur Trockne eingedampft, wobei ein sehr schweres, durch Jod stark verunreinigtes Pulver hinterblieb. Es konnte von Jod durch Ausziehen mit Äther nicht vollständig befreit werden. Beim Übergießen mit Äther geht zwar Jod in Lösung, aber beim Wiederholen der Operation nimmt der Äther immer wieder neues Jod auf unter allmählicher Zersetzung des Salzes. In Wasser löste sich das mit Äther behandelte Hydrojodid nicht vollständig auf; es hinterblieb eine kleine Menge eines weißen, unlöslichen Pulvers, dessen Untersuchung weiter unten (S. 2465) beschrieben wird.

Das Hydrojodid wurde nicht analysiert, da es sich als unmöglich erwies, es in reinem Zustand zu erhalten.

Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NHN:CHC_6H_5$.

1.5 g rohes Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid wurden mit 50 ccm kaltem Wasser behandelt, von dem unlöslichen Rückstand abfiltriert,

¹⁾ Siehe Anmerkung auf S. 2462.

eine Lösung von 0.6 g Benzaldehyd in 100 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch kräftig geschüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser, schwach gelb gefärbter Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurde das Produkt mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und schließlich mit reinem Äther ausgekocht. Erhalten 1.2 g.

0.1462 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2J$ (345). Ber. N 12.18. Gef. N 12.07.

Fast weißes, scheinbar amorphes Pulver, das bei 177—179° schmilzt. In Wasser und in Äther ist es unlöslich. Durch Kochen mit heißem Alkohol wird es langsam unter Zersetzung aufgelöst.

Jodacetyl-glycin-azid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$.

4 g frisch bereitetes Hydrojodid wurden in wenig Wasser gelöst, die trübe, tiefbraune Flüssigkeit stark gekühlt, mit Äther überschichtet und mit 1 g Natriumnitrit in wässriger Lösung versetzt. Die Lösung färbte sich durch das gebildete Jod noch tiefer braun, während sich gleichzeitig das Azid ausschied. Es wurde möglichst schnell mit Äther mehrfach ausgezogen, die tiefbraune ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein mit freiem Jod stark verunreinigter, krystallinischer Rückstand. Dieser wurde zur Entfernung des Jods im Vakuum über Ätzkali stehen gelassen und so das Azid in rein weißen Blättchen erhalten. Ausbeute 0.5 g. Auf dem Spatel schmilzt das Azid in der Flamme zunächst, dann verpufft es.

Jodacetyl-amidomethyl-urethan,

$JCH_2CO.NHCH_2.NHCO_2C_2H_5$.

Eine Lösung von 0.5 g reinem Jodacetyl-glycinazid in 10 ccm trockenem Äther wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen fiel das gebildete Urethan in Form prachtvoller, weißer Blättchen aus. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmp. 171° unter Gasentwicklung. Erhalten 0.5 g.

0.1170 g Sbst.: 0.1052 g CO_2 , 0.0408 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 0.0925 g AgJ (nach Carius).

$C_6H_{11}O_2N_2J$ (286). Ber. C 25.17, H 3.85, J 44.40.

Gef. » 24.52, » 3.90, » 45.29.

Verbindung $C_6H_{12}O_2N_3J$ (Jodacetyl-glycin-äthyl-hydrazid?).

I. Versuch.

2 g rohes Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid wurden mit kaltem Wasser behandelt; dabei blieben 0.5 g ungelöst. Die ungelöste Sub-

stanz wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol blieben bei diesem Versuch nur Spuren einer hochschmelzenden Verbindung zurück (vergl. Versuch II); aus dem alkoholischen Filtrat schied sich die Substanz wieder aus in weißen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 147—148°.

II. Versuch.

Nach der Einwirkung von Natriumnitrit auf das rohe Jodacetyl-glycinhydrazid-hydrojodid und nach dem Ausziehen des gebildeten Azids mit Äther blieb in der wäßrigen Salzlösung ein weißes, schwer lösliches Pulver zurück. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 4 g Hydrojodid waren ungefähr 1 g dieser Substanz entstanden. In kochendem absolutem Alkohol löste sich die Substanz zum größten Teil auf. Der geringe Rückstand zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich unter Verkohlung von 200° an: Er wurde nicht näher untersucht. Aus dem heißen alkoholischen Filtrat krystallisierten beim Abkühlen weiße, mikroskopische Nadeln von Schmp. 147—148° aus. Diese waren völlig identisch mit dem bei Versuch I. erhaltenen Präparat.

Präparat aus Versuch I.

0.1234 g Sbst.: 0.1162 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 0.0843 g AgJ (nach Carius).

Präparat aus Versuch II.

0.1196 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 15.9 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1208 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 726 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.1166 g AgJ (nach Carius).

Berechnet für	Gefunden:	
C ₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ J (285):	I.	II.
C 25.27	25.68	26.11
H 4.21	3.94	4.23
N 14.73	—	14.55, 14.31
J 44.56	44.42	44.61

Dieses, wie wir gesehen haben, um ein C₂H₄ reichere Derivat des Jodacetyl-glycinhydrazids¹⁾ ist in warmem Alkohol leicht löslich, in kaltem dagegen schwer; in Äther ist es unlöslich. Von kaltem Wasser wird es sehr schwer benetzt; mit viel heißem Wasser kräftig geschüttelt, geht es allmählich in Lösung: Beim Abkühlen scheidet sich aber die Substanz dann nicht wieder aus; die klare wäßrige Lösung hinterließ nach dem Verdunsten im Vakuum einen Rückstand, welcher nunmehr bei 102—104° unter vollständiger Zer-

¹⁾ Vergl. den theoretischen Teil.

setzung schmolz und in Wasser bedeutend leichter löslich war als die ursprüngliche Substanz.

0.7 g des Körpers $C_6H_{12}O_2N_2J$ wurden durch kräftiges Schütteln mit 150 ccm kochendem Wasser in Lösung gebracht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Es entstand sofort ein voluminöser weißer Niederschlag, der abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 0.7 g. Um die Substanz möglichst rein zu erhalten, wurde sie mehrfach mit Äther ausgekocht. Diese Benzalverbindung schmolz bei $177-180^\circ$ unter Zersetzung und erwies sich mit dem vorher beschriebenen Jodacetyl-glycin-benzal-hydrazid, $C_{11}H_{12}O_2N_2J$, als identisch.

0.1530 g Sbst.: 0.2128 g CO_2 , 0.0506 g H_2O . — 0.1354 g Sbst.: 14.6 ccm N (15° , 741 mm). — 0.1322 g Sbst.: 0.0909 g AgJ (nach Carius).

$C_{11}H_{12}O_2N_2J$ (345). Ber. C 38.26, H 3.48, N 12.18, J 36.81.
Gef. » 37.93, » 3.70, » 12.24, » 37.17.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazoacetyl-glycin-amid.

Jodacetyl-glycin-amid, $JCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$.

1 g reines Diazoacetyl-glycinamid¹⁾ wurde in der 25-fachen Menge absoluten Alkohols suspendiert und Jodwasserstoffgas vorsichtig eingeleitet. Unter Stickstoff-Entwicklung ging das gelbe Diazoamid zum größten Teil in Lösung, und die Flüssigkeit wurde gleichzeitig durch freies Jod stark gefärbt. Beim Eindampfen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali hinterblieb ein braunes, schweres Pulver, welches durch freies Jod verunreinigt war. Das letztere konnte hier durch wiederholtes Ausziehen mit Äther völlig entfernt werden. Der so von Jod befreite Rückstand löste sich beinahe vollständig in 50 ccm kochendem absolutem Alkohol auf; nach dem Abfiltrieren und Erkalten schieden sich schöne, glitzernde, weiße Nadeln und Blättchen ab. Erhalten 0.9 g umkrystallisiertes Produkt.

0.1135 g Sbst.: 0.0854 g CO_2 , 0.0337 g H_2O . — 0.1992 g Sbst.: 0.1915 g AgJ (nach Carius).

$C_4H_7O_2N_2J$ (242). Ber. C 19.83, H 2.89, J 52.48.
Gef. » 20.52, » 3.32, » 51.97.

Bei raschem Erhitzen schmilzt Jodacetyl-glycinamid bei $173-175^\circ$.

¹⁾ Curtius und Thompson, diese Berichte 39, 1384 [1906].