

135. Th. Curtius und August Bockmühl: Azidomethylurethan aus Azido-essigsäure¹⁾.

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

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Folgende Angaben bilden die Ergänzung der Untersuchungen von Th. Curtius, August Darapsky und August Bockmühl²⁾ über das Hydrazid und Azid der Azido-essigsäure. Ersteres wird am besten als Aceton-Verbindung, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, isoliert.

Die Darstellung der Kondensationsprodukte aus Aceton und Hydraziden ist in solchen Fällen empfehlenswert, in welchen sirupöse, nicht krystallisierende Hydrazide erhalten werden, welche sich beim völligen Verjagen des überschüssigen Hydrazinhydrats im Exsiccator erfahrungsgemäß unter Gasentwicklung allmählich zersetzen. Man erhält gut charakterisierte, feste, beim Aufbewahren haltbare Körper, aus welchen sich die Chlorhydrate der Hydrazide und daraus die Azide, wie auch andere Derivate deswegen leicht gewinnen lassen, weil der Aceton-Rest überaus leicht verdrängt wird.

Zur Darstellung der Aceton-Verbindung läßt man das sirupöse Hydrazid nur so lange im Vakuum stehen, bis die ersten Anzeichen einer freiwilligen Zersetzung sich bemerkbar machen und versetzt dann mit Aceton; noch vorhandenes Hydrazinhydrat wird dabei in das flüssige Bis-[dimethyl-azimethylen]³⁾ (Dimethylketazin) verwandelt, das in Aceton, Alkohol und Äther leicht löslich ist und darum durch Waschen unschwer entfernt werden kann.

Aceton-[azidoacet-hydrazid], $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$.

Das aus 129 g Azidoessigester, der nach den Angaben von Forster und Fierz⁴⁾ aus Chloressigester und Natriumazid gewonnen war, und 75 g Hydrazinhydrat erhaltene sirupöse Azidoacet-hydrazid wurde mit 500 ccm reinem Aceton allmählich versetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark. Beim Abkühlen schied sich aus der anfangs klaren Lösung Aceton-azidoacet-hydrazid in weißen Blättern ab. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Das Filtrat lieferte bei längerem Stehen in der Kälte eine weitere, reich-

¹⁾ Vgl. August Bockmühl, »Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazoessigester und Diazoacetamid«. Inaug.-Diss., Heidelberg 1909. Druck von Rößler & Herbert.

²⁾ B. 41, 344 [1908].

³⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 164 [1891].

⁴⁾ Soc. 93, 79 [1908].

liche Menge der gleichen Substanz. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 82 g. Durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Aceton wurden feine, weiße Nadelchen erhalten vom Schmp. 114°. Ausbeute an reiner Substanz 71 g, entsprechend 46 %.

0.1315 g Sbst.: 0.1878 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 0.2150 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.0965 g Sbst.: 39.7 ccm N (24°, 749 mm). — 0.1042 g Sbst.: 41.7 ccm N (20°, 756 mm).

C₅H₉ON₅ (155). Ber. C 38.71, H 5.81, N 45.16.
Gef. » 38.95, 38.53, » 6.04, 5.92, » 45.21, 45.30.

Bildet bei langsamem Verdunsten der Lösung in Aceton prachtholle, fingerlange Prismen. Diese fühlen sich fettig an und lösen sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger leicht in Äther und Wasser, von welchem letzterem sie nur schwierig benetzt werden. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Schütteln mit Benzaldehyd das bereits früher beschriebene Benzal-[azidoacet-hydrazid]¹⁾ vom Schmp. 149° aus.

p-Methylbenzal-[azidoacet-hydrazid],
N₃.CH₂.CO.NH.N:CH.C₆H₄.CH₃.

Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung obiger Aceton-Verbindung mit *p*-Toluylaldehyd als leichte, flockige Masse aus und krystallisiert aus Alkohol in weichen, filzigen, weißen Nadeln. Schmp. 157°.

0.1195 g Sbst.: 35.9 ccm N (29°, 753 mm).

C₁₀H₁₁ON₅ (217). Ber. N 32.26. Gef. N 32.30.

Leicht löslich in Äther und Benzol, sowie in warmem Alkohol.

Acetophenon-[azidoacet-hydrazid], N₃.CH₂.CO.NH.N:C(CH₃).C₆H₅.

Eine Mischung des sirupösen Azidoacet-hydrazids mit dem gleichen Volumen Acetophenon wird kurze Zeit gelinde erwärmt, die erstarrte Schmelze auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 162°.

0.0894 g Sbst.: 25.6 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₀H₁₁ON₅ (217). Ber. N 32.26. Gef. N 32.35.

Ziemlich schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Äther und Wasser. Verpufft bei raschem Erhitzen in der Flamme.

Benzoyl-[azidoacet-hydrazid], N₃.CH₂.CO.NH.NH.CO.C₆H₅.

Fällt aus der Lösung der Aceton-Verbindung in Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat beim Schütteln mit Benzoylchlorid allmählich als weißer, flockiger Niederschlag aus. Das Rohprodukt wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, feine, filzige Nadeln vom Schmp. 145°.

0.0934 g Sbst.: 25.6 ccm N (15°, 763 mm).

C₉H₉O₂N₅ (219). Ber. N 31.96. Gef. N 32.07.

Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

¹⁾ B. 41, 350 [1908].

Azidoacet-hydrazid-Chlorhydrat, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, HCl.

Dieses Salz wurde früher durch Spaltung des Benzal-azidoacet-hydrazids mit kalter, konzentrierter Salzsäure dargestellt¹⁾; dasselbe wird einfacher aus der Acetonverbindung folgendermaßen gewonnen:

Aceton-azidoacet-hydrazid wird mit soviel reinem Aceton versetzt, bis bei gelindem Erwärmen Lösung erfolgt, und das gleiche Volumen gewöhnlichen Äthers hinzugefügt. Eine etwa entstehende Trübung wird abfiltriert und in die klare Lösung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich zunächst milchig, nach einiger Zeit scheidet sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes ein schwach gelblicher, schwer beweglicher Sirup ab. Nach viertelstündigem Stehen in Eis hat sich die Emulsion völlig festgesetzt und die Lösung geklärt. Der Sirup erstarrt meist noch unter dem Äther zu einer weißen, strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Anderenfalls gießt man die darüberstehende Aceton-Äther-Lösung ab und spült zur Entfernung noch anhaltender Salzsäure mehrmals mit wenig absolutem Äther nach, wodurch der Sirup zum Erstarren gebracht wird. Das so bereitete, äußerst hygroskopische Salz enthält meist noch etwas unveränderte Aceton-Verbindung, die beim Aufnehmen mit wenig Wasser ungelöst bleibt.

Zur völligen Reinigung wird das Salz mit der zwanzigfachen Menge absolutem Äther überschichtet, ganz fein zerrieben, wobei noch vorhandene Aceton-Verbindung in Lösung geht, und der Äther einige Male erneuert. Nach dieser Behandlung war das Salz wenig in kaltem Wasser völlig löslich und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen

0.2877 g Sbst.: 0.2576 g AgCl.

$C_2H_5ON_3Cl$ (151.5). Ber. Cl 23.43. Gef. Cl 22.24.

Azido-essigsäure, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Wurde von Forster und Fierz²⁾, sowie von Curtius, Darapsky und Bockmühl³⁾ aus ihrem Äthylester durch Verseifung mit Alkalien gewonnen; wir erhielten dieselbe ferner aus Benzal-azidoessigsäure-hydrazid durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure.

10 g Benzal-azidoessigsäure-hydrazid wurden mit 70 ccm verdünnter Schwefelsäure erhitzt und der gebildete Benzaldehyd im Wasserdampfstrom abdestilliert. Beim Erkalten der sauren Lösung fiel Hydrazinsulfat aus; dieses wurde abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des gelösten Hydrazins und etwa noch ungespaltenen Azidoacet-hydrazids mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Nach erneutem Filtrieren wurde der überschüssige Benzaldehyd mit Äther ausgezogen, die Schwefelsäure heiß mit Barytwasser gefällt und der im Überschuß zugesetzte Baryt durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat, das nur noch azidoessigsäures Barium enthielt, wurde eingeeengt und in der Siedehitze mit der eben erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt:

¹⁾ B. 41. 353 [1908]. ²⁾ Soc. 93, 76 [1908]. ³⁾ B. 41, 355 [1908].

Beim Eindunsten des Filtrats vom Bariumsulfat im Vakuum blieb die Azidoessigsäure als klare Flüssigkeit zurück.

Azidoessigsäure ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Sdp. 116° bei 12 mm. Die so erhaltene farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit erstarrte im Kältegemisch zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, die schon bei Zimmertemperatur wieder schmolz; Forster und Fierz¹⁾ fanden den Schmelzpunkt bei ungefähr 16° . Die Säure zeigt einen scharfen, etwas an Buttersäure erinnernden Geruch.

Azidoessigsäures Diammonium, $N_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot N_2 H_5$, hinterbleibt beim Eindunsten der Azidoessigsäure mit Hydrazinhydrat im Vakuum über Schwefelsäure als kompakte, sich fettig anfühlende Masse von strahlig-krySTALLINISCHER Struktur. Aus heißem Alkohol erhält man prachtvolle, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 111° .

0.0718 g Sbst.: 31.15 ccm N (8.5° , 768 mm).

$C_2 H_7 O_2 N_5$ (133). Ber. N 52.63. Gef. N 52.63.

Azidomethyl-urethan, $N_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$.

Eine gut mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung von Azidoessigsäure-azid²⁾ wird am nicht laufenden Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdampfen des Äthers setzt eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein, während zugleich geringe Mengen Stickstoffwasserstoff entweichen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung im Vakuum hinterbleibt das Urethan als gelbliches, leicht bewegliches, in Wasser unlösliches Öl von kaum wahrnehmbarem, nicht unangenehmem Geruch und schwach saurer Reaktion. Es hat die stark explosiven Eigenschaften des Azids völlig verloren und brennt an der Flamme ruhig ab. Da sich das Urethan beim Destillieren unter Gasentwicklung zersetzt, wurde das Rohprodukt nach zweitägigem Trocknen im Vakuum zur Analyse verwandt; Proben verschiedener Darstellung zeigten trotzdem recht genau den erwarteten Stickstoffgehalt.

0.1358 g Sbst.: 46 ccm N (15° , 749 mm). — 0.1642 g Sbst.: 55.8 ccm N (16° , 752 mm). — 0.1236 g Sbst.: 41.8 ccm N (18° , 758 mm).

$C_4 H_8 O_2 N_4$ (144). Ber. N 38.88. Gef. N 38.92, 39.01, 38.75.

Überschichtet man Azidomethyl-urethan mit Wasser, fügt zuerst etwas Ammoniak und dann Silbernitratlösung hinzu, so entsteht sofort ein dicker, weißer Niederschlag von explosivem Stickstoffsilber.

¹⁾ Soc. 93, 76 [1908].

²⁾ B. 41, 354 [1908].