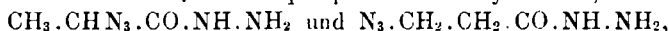


136. Th. Curtius und Hans Franzen: Über das Hydrazid und Azid der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azidopropionsäure<sup>1)</sup>.

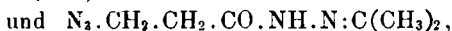
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

$\alpha$ - und  $\beta$ -Azidopropionsäure-hydrazid,



erhält man als dicke, farblose, nicht krystallisierende Sirupe, wenn man  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azidopropionsäure-ester<sup>2)</sup> mit Hydrazinhydrat eindunstet. Bei der Einwirkung des Hydrates unterscheiden sich die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Verbindung insofern, als der  $\alpha$ -Azidopropionsäure-äthylester unter heftiger Wärmeentwicklung reagiert, während der  $\beta$ -Ester mit dem Hydrat erhitzt werden muß. Da die sirupösen Hydrazide sich bei längerem Stehen im Exsiccator zu zersetzen beginnen, indem langsam anhaltende Gasentwicklung auftritt, wurden sie in Form ihrer beständigeren Aceton-Verbindungen,



nach dem Verfahren von Curtius und Bockmühl<sup>3)</sup> isoliert.

Durch Behandeln der Aceton-Verbindungen mit Benzaldehyd wurden die beiden Benzal-Verbindungen,



dargestellt.

Die beiden Chlorhydrate der Azidopropionsäure-hydrazide,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  und  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , werden durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Aceton-Verbindungen erhalten. Beide scheiden sich anfangs milchig aus, erstarren dann aber und zwar die  $\alpha$ -Verbindung zu farblosen, luftbeständigen Krystallen, die  $\beta$ -Verbindung zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist. Aus den Chlorhydraten können obige Benzal-Verbindungen ebenfalls leicht durch Schütteln mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung erhalten werden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen aus den Chlorhydraten der beiden Azidopropionsäure-hydrazide die Azide der

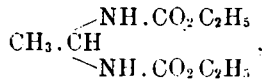
<sup>1)</sup> Vergl. Hans Franzen, »Über die Hydrazide und Azide der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azidopropionsäure«. Inaug.-Diss., Heidelberg 1912. Druck von Klohe & Silber.

<sup>2)</sup> Forster und Fierz, Soc. 93, 669 [1908].

<sup>3)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung von Curtius und Bockmühl.

Azido-propionsäuren,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$  und  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ . Die Azide wurden sofort in ätherischer Lösung mit Alkohol auf die Urethane verarbeitet zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azidoäthyl-urethan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ .

Die beiden Azidoäthyl-urethane sind gelbe, bewegliche Öle. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, und haben beide den unangenehmen Geruch und die hochgradig explosiven Eigenschaften der Azide verloren. Während aber das  $\beta$ -Azidoäthyl-urethan haltbar ist, beginnt die  $\alpha$ -Verbindung beim Stehen im Vakuumexsiccator nach einiger Zeit unter Gasentwicklung einen krystallinen Niederschlag abzusetzen, der aus Äthyliden-diurethan,



besteht, wie später gezeigt werden wird<sup>1)</sup>.

$\alpha$ -Azidopropionsäure-hydrazid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

$\alpha$ -Azidopropionsäure-äthylester wurde nach den Angaben von Forster und Fierz<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Brompropionsäure-äthylester dargestellt. Er erwies sich nach einmaligem Behandeln mit Natriumazid als völlig bromfrei und zeigte die von Forster und Fierz angegebenen Eigenschaften.

0.1558 g Sbst.: 38.75 ccm N (12°, 741.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$  (143). Ber. N 29.3. Gef. N 28.7.

Auch aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-äthylester läßt sich der Azidoester darstellen. Man muß aber die Behandlung mit Natriumazid mehrmals durchführen, wodurch die Ausbeute verschlechtert wird.

100 g  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-äthylester werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung zu 50 g mit Wasser zu einem dünnen Brei verriebenen Natriumazids gegeben. Dann wird das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt und das Natriumazid durch Zugabe von Wasser bis auf einen geringen Rest zur Lösung gebracht. Nach 20-stündigem Kochen wird mit viel Wasser versetzt, der Ester mit Wasserdampf übergetrieben und im Scheidetrichter getrennt. Eine Chlorprobe durch Erhitzen mit Kalk (Vorsicht!) ergab noch ziemlich viel Chlorsilber. Die Behandlung mit je 45 g Natriumazid wurde noch dreimal wiederholt; dann war der Ester chlorfrei. Nach der letzten Operation wird er aus dem wäßrigen Destillat mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Unter 11 mm Druck gingen bei 59° 40.7 g über.

<sup>1)</sup> Siehe die auf S. 1037 folgende Abhandlung von Curtius über die Hydrolyse der Azido-urethane.

<sup>2)</sup> Soc. 93, 672 [1908].

0.2545 g Sbst.: 56.9 ccm N (15°, 760 mm). — 0.2370 g Sbst.: 60.9 ccm N (15°, 760 mm).

$C_3H_5O_2N_3$  (143). Ber. N 29.3. Gef. N 27.98, 27.89.

Es wurden aus 260 g  $\alpha$ -Brompropionsäure-äthylester 176 g und aus 277 g  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-äthylester 116 g Azido-ester im ganzen dargestellt.

75 g  $\alpha$ -Azidopropionsäure-äthylester werden in 27.5 g (ber. 26.2 g) reines Hydrazinhydrat gegeben. Beim andauernden Schütteln entsteht eine homogene Mischung, welche sich bis zum Sieden erhitzt. Die Mischung färbte sich anfangs grüngelb, wurde aber im weiteren Verlauf der Reaktion wieder farblos. Die entstandene wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit wird abgekühlt und zur Entfernung des überschüssigen wäßrig-alkoholischen Hydrazinhydrates in einer flachen Schale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Nach mehrtägigem Stehen erstarrt die klare, sirupdicke Flüssigkeit auch in einer Kältemischung nicht; beim Verreiben mit Äther erfolgt ebenfalls keine Krystallabscheidung. Da das sirupöse Hydrazid, ohne zu erstarren, sich schon nach wenigen Tagen unter sehr allmählicher Stickstoff-Entwicklung zu zersetzen beginnt, führt man das frisch bereitete Produkt in die haltbare Aceton-Verbindung über.

Aceton- $\alpha$ -azidopropionsäure-hydrazid,  
 $CH_3.CHN_3.CO.NH.N:C(CH_3)_2$ .

Das frisch bereitete sirupöse Hydrazid wird nach zweitägigem Stehen im Exsiccator mit reinem Aceton im Überschuß verrieben. Die Lösung erwärmt sich dabei sehr stark und zeigt den stechenden Geruch nach Dimethylketazin. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingeeengt, wobei allmählich farblose, büschelförmige Krystalle sich auszuscheiden beginnen. Verreibt man letztere mit dem umgebenden Sirup, so erstarrt alles alsbald zu einer farblosen Krystallmasse, die im Vakuumexsiccator schließlich vollständig trocken wird. Erhalten: 86 g; berechnet auf 75 g angewandten Azidoester: 97 %. Das so erhaltene Produkt ist fast rein.

Zur Reinigung größerer Mengen löst man das Rohprodukt in heißem, absolutem Äther, wobei eventuell dunkel gefärbte Verunreinigungen zurückbleiben. Bei dem Verdunsten der filtrierten Lösung scheidet sich die Substanz in Gestalt loser, glänzender Blättchen ab, die zur Entfernung von Acetonketazin schließlich noch mit wenig kaltem Äther ausgewaschen werden.

0.3066 g Sbst.: 0.4828 g  $CO_2$ , 0.1883 g  $H_2O$ . — 0.1364 g Sbst.: 49.55 ccm N (17.5°, 755 mm).

$C_6H_{11}ON_5$  (169). Ber. C 42.6, H 6.5, N 41.42.

Gef. » 42.95, » 6.87, » 41.69.

Farblose, glänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen, vom Schmp.  $70^\circ$ ; leicht löslich in kaltem Aceton oder Alkohol, weniger leicht in Äther und Wasser; von letzterem werden sie in der Kälte nur wenig benetzt.

Benzal- $\alpha$ -azidopropionsäure-hydrazid,  
 $CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Entsteht am besten durch Schütteln der verdünnten, wäßrigen Lösung der Aceton-Verbindung mit der berechneten Menge Benzaldehyd. Die farblosen Flocken werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, nochmals mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert.

0.2358 g Sbst.: 0.4823 g  $CO_2$ , 0.1111 g  $H_2O$ . — 0.1469 g Sbst.: 40.9 ccm N ( $10^\circ$ , 744 mm).

$C_{10}H_{11}ON_5$  (217). Ber. C 55.29, H 5.06, N 32.26.

Gef. » 55.78, » 5.27, » 32.48.

Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp.  $92^\circ$ . In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Äther. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser findet keine Zersetzung statt.

$\alpha$ -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat,  
 $CH_3 \cdot CHN_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ .

40 g Aceton- $\alpha$ -azidopropionsäure-hydrazid werden in reinem Äther gelöst und von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert. Auf das klare, farblose Filtrat wird unter Umschwenken ein trockener Salzsäurestrom geleitet. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat anfangs milchig aus. Das abgeschiedene Öl erstarrt nach einiger Zeit zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und über Kali getrocknet wird. Erhalten 35.5 g.

0.1727 g Sbst.: 63.75 ccm N ( $10^\circ$ , 739 mm). — 0.4605 g Sbst.: 0.4080 g AgCl.

$C_3H_5ON_3Cl$  (165.5). Ber. N 42.30, Cl 21.45.

Gef. » 42.54, » 21.94.

$\alpha$ -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat bildet glänzende Nadeln, welche bei  $107^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol. Aus der alkoholischen Lösung fällt es auf Zusatz von Äther wieder aus. Aus der wäßrigen Lösung entsteht beim Schütteln mit Benzaldehyd das oben beschriebene Benzal- $\alpha$ -azidopropionsäure-hydrazid vom Schmp.  $92^\circ$ . Das Salz ist nur wenig hygroskopisch.

$\alpha$ -Azidopropionsäure-azid,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHN}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$ .

Bequemer als aus dem Chlorhydrat des Hydrazids läßt sich das Azid direkt aus der Aceton-Verbindung darstellen.

5 g Aceton- $\alpha$ -azidopropionsäure-hydrazid werden in der berechneten Menge (29.6 ccm) *n*-Salzsäure kalt gelöst. Die Lösung wird mit Äther überschichtet und unter starker Kühlung und Rühren mit der Turbine tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von 3 g (ber. 2.4 g) Natriumnitrit versetzt. Jeder Tropfen bewirkt eine ölige Fällung, die sofort vom Äther aufgenommen wird. Nach Zugabe des Nitrits wird noch 5 Minuten lang gerührt, die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgetrennt, die Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge einmal mit Wasser gewaschen und oberflächlich, da Gasentwicklung eintritt, mit Chlorcalcium getrocknet.

$\alpha$ -Azidopropionsäure-azid hinterbleibt beim schnellen Abdunsten der ätherischen Lösung als gelbes, leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch; es ist beim Erhitzen außerordentlich explosiv. Die ätherische Lösung gibt, mit Anilin versetzt, in der Kälte ohne Gasentwicklung einen farblosen Niederschlag. Eine Analyse des Azids wurde wegen der Explosionsgefahr nicht ausgeführt.

 $\alpha$ -Azidoäthyl-urethan,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHN}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Die oberflächlich getrocknete ätherische Lösung des aus 40 g salzsaurem Hydrazid gewonnenen  $\alpha$ -Azidopropionsäure-azids wird mit 400 ccm absolutem Alkohol versetzt. Der Äther wird dann durch einen nicht laufenden Rückflußkühler langsam auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei setzt Stickstoff-Entwicklung ein, die mit zunehmender Alkohol-Konzentration stärker wird. Ist aller Äther verdampft, so wird noch eine halbe Stunde lang am laufenden Rückflußkühler gekocht, bis kein Gas mehr entweicht. Letzteres gab beim Durchleiten durch Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag von Stickstoffsilber. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vakuum hinterbleibt das  $\alpha$ -Azidoäthyl-urethan als ziemlich dunkel gefärbtes, bewegliches Öl. Ausbeute 20 g.

Da das Urethan unter 15 mm Druck gegen 100° nur unter starker Zersetzung siedet, mußte das bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknete Rohprodukt analysiert werden. Trotzdem ergab der Körper verhältnismäßig recht gute Zahlen.

0.1783 g Sbst.: 0.2469 g  $\text{CO}_2$ , 0.0994 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1250 g Sbst.: 38.5 ccm N (17°, 753.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$  (158). Ber. C 37.90, H 6.33, N 35.44.  
Gef. » 37.77, » 6.24, » 35.28.

Da das rohe  $\alpha$ -Azidoäthyl-urethan nach einiger Zeit im Exsiccator unter geringer Gasentwicklung Krystalle abzuscheiden beginnt, wurde versucht, es auf folgende Weise zu reinigen und haltbar zu machen. Es ging in ziemlich wenig warmem Wasser fast vollständig und mit schwach saurer Reaktion in Lösung. Die filtrierte, erkaltete Lösung wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Körper hinterblieb als gelbes, leicht bewegliches Öl, das aber, wie das Roh-urethan, nach einiger Zeit ebenfalls Krystalle abzuscheiden begann. Über dieses Produkt, das Äthyliden-diurethan, wird später berichtet werden<sup>1)</sup>.

$\beta$ -Azidopropionsäure-hydrazid,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ .

$\beta$ -Azidopropionsäure-äthylester wurde nach den Angaben von Forster und Fierz<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Jodpropionsäureester dargestellt. Das Produkt gab nach dem Glühen mit Kalk (Vorsicht!) keine Jod-Reaktion mehr. Sdp. bei 13 mm Druck 75.5°.

Es wurden im ganzen aus 198 g  $\beta$ -Jodpropionsäure-äthylester 61.6 g  $\beta$ -Azidopropionsäure-äthylester gewonnen. Der erhaltene Ester zeigte die von Forster und Fierz angegebenen Eigenschaften.

Beim Fraktionieren des Azidoesters bleiben nicht unbedeutliche Mengen eines hoch siedenden Öles zurück, das seine Entstehung einer noch nicht aufgeklärten Nebenreaktion verdankt. Beim Kochen des  $\beta$ -Jodpropionesters mit Stickstoffnatrium entweicht nämlich auch Stickstoff, und im Kühler setzt sich Stickstoffammonium,  $N_3 \cdot NH_4$ , ab.

Eine analoge Erscheinung beobachtet man, wie später gezeigt werden wird, bei der Einwirkung von Stickstoffnatrium auf Brombernsteinsäureester<sup>3)</sup>, nicht aber bei der Einwirkung von Stickstoffnatrium auf  $\alpha$ -Brompropionsäureester oder  $\gamma$ -Chlorbuttersäureester<sup>4)</sup>.

22 g  $\beta$ -Azidopropionsäure-äthylester werden in 8 g (ber. 7.5 g) reines Hydrazinhydrat gegeben. Das Gemisch erwärmt sich nicht von selbst und läßt sich auch nicht durch Schütteln zur vollständigen Reaktion bringen. Erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht nach einiger Zeit eine klare, leicht bewegliche Lösung. Dieselbe wird abgekühlt und in einer flachen Schale im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Wie beim  $\alpha$ -Hydrazid tritt keine Krystallisation

<sup>1)</sup> Siehe die auf S. 1057 folgende Abhandlung von Curtius über die Hydrolyse der Azido-urethane.

<sup>2)</sup> Soc. 93, 674 [1908].

<sup>3)</sup> Vergl. die auf S. 1050 folgende Abhandlung von Curtius und Hartmann.

<sup>4)</sup> Vergl. die auf S. 1045 folgende Abhandlung von Curtius und Giuliani.

ein; es beginnt aber, wie jenes, nach einigen Tagen im Exsiccator unter langsamer Gasentwicklung sich zu zersetzen.

Das frische  $\beta$ -Azidopropionsäure-hydrazid bildet einen wasserhellen, dicken Sirup, der in Alkohol und Wasser leicht löslich ist.

Aceton- $\beta$ -azidopropionsäure-hydrazid,  
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ .

Wird wie die  $\alpha$ -Verbindung dargestellt und gereinigt. Das Gemisch des Hydrazids mit Aceton erwärmt sich dabei viel schwächer als das der  $\alpha$ -Verbindung.

0.1955 g Sbst.: 0.3039 g  $CO_2$ , 0.1257 g  $H_2O$ . — 0.1906 g Sbst.: 0.2973 g  $CO_2$ , 0.1260 g  $H_2O$ . — 0.1399 g Sbst.: 49.9 ccm N (17.5°, 775.5 mm). — 0.1190 g Sbst.: 42.95 ccm N (19°, 759.5 mm).

$C_6H_{11}ON_5$  (169). Ber. C 42.60, H 6.50, N 41.42.  
 Gef. » 42.40, 42.50, » 7.20, 7.40, » 41.08, 41.18.

Farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 73°; sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, weniger leicht in Äther und kaltem Wasser.

Benzal- $\beta$ -azidopropionsäure-hydrazid,  
 $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

Wird wie die  $\alpha$ -Verbindung gewonnen. Farblose, seidenglänzende Nadeln aus Alkohol, die unter schwacher Bräunung bei 117° schmelzen und in Äther und heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind.

0.1541 g Sbst.: 0.3148 g  $CO_2$ , 0.0712 g  $H_2O$ . — 0.2655 g Sbst.: 0.5419 g  $CO_2$ , 0.1197 g  $H_2O$ . — 0.1100 g Sbst.: 30.5 ccm N (13°, 747.5 mm). — 0.1436 g Sbst.: 32.2 ccm N (17°, 747.5 mm).

$C_{10}H_{11}ON_5$  (217). Ber. C 55.29, H 5.06, N 32.26.  
 Gef. » 55.7, 55.69, » 5.17, 5.04, » 32.09, 32.20.

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

Entsteht wie die  $\alpha$ -Verbindung. Der ausgeschiedene Sirup erstarrt nach mehrmaligem Behandeln mit absolutem Äther zu einer strahlig-kristallinischen Masse, die außerordentlich hygroskopisch ist. Erhalten 18 g aus 22 g Aceton-Verbindung.

$\beta$ -Azidopropionsäure-azid,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ .

Wird am besten aus der Aceton-Verbindung des Hydrazids genau wie das  $\alpha$ -Azid bereitet.

$\beta$ -Azidopropionsäure-azid bildet ebenfalls ein gelbes, leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch; es ist beim Erhitzen außerordentlich explosiv.

$\beta$ -Azidopropionsäure-anilid fällt als weißer, kristallinischer Körper ohne Gasentwicklung aus, wenn man das Azid mit einer 10-prozentigen ätherischen Anilinlösung kalt versetzt. Das Produkt wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Der Körper färbt sich an der Luft rötlich, wird beim Erhitzen dunkel und schmilzt bei 189°.  $\beta$ -Azidopropionsäure-anilid ist in heißem Wasser oder Alkohol leicht löslich und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Äther wieder aus.

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

Wird wie die  $\alpha$ -Verbindung dargestellt. Man erhält ein dunkelgefärbtes Öl, das unter vermindertem Druck nur unter völliger Zersetzung siedet. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Rohprodukt zeigte den erwarteten Stickstoffgehalt sehr genau.

0.2124 g Sbst.: 66.3 ccm N (16°, 747 mm).

$C_5 H_{10} O_2 N_4$  (158). Ber. N 35.44. Gef. N 35.61.

Das Rohprodukt (aus 18 g  $\beta$ -Azidopropionsäure-hydrazid-Chlorhydrat) wurde in etwa einem halben Liter warmem Wasser fast völlig gelöst, die Flüssigkeit filtriert und kurze Zeit ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet. Hierbei geht kein öliges Produkt über, wie durch Ausäthern des Destillates nachgewiesen wurde. Dagegen fand sich in letzterem eine geringe Menge Stickstoffwasserstoff. Die dunkel gefärbte, klare Flüssigkeit wurde nun abgekühlt, filtriert und viermal ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers im Vakuum hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes Öl, das viel leichter beweglich ist als das Rohprodukt. Erhalten 12 g gereinigtes Urethan. Die ausgeätherte wäßrige Lösung lieferte beim Eindunsten im Vakuum nur eine geringe Menge eines dunkel gefärbten Sirups.

0.2424 g Sbst.: 0.3459 g  $CO_2$ , 0.1388 g  $H_2O$ . — 0.2759 g Sbst.: 85.5 ccm N (12°, 745 mm).

$C_5 H_{10} O_2 N_4$  (158). Ber. C 37.90, H 6.33, N 35.44.

Gef. » 38.92, » 6.40, » 35.87.

$\beta$ -Azidoäthyl-urethan ist ein schwach gelbes, leichtbewegliches Öl von angenehmem Geruch; die wäßrige Lösung zeigt ganz schwach saure Reaktion. Es hat die stark explosiven Eigenschaften des Azids verloren. Der Körper ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In warmem Wasser und Äther ist er leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser. Im Gegensatz zu der  $\alpha$ -Verbindung zeigt das  $\beta$ -Azidoäthyl-urethan auch bei langem Aufbewahren keine Veränderung.