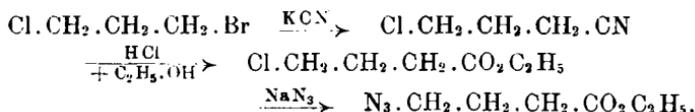


137. Th. Curtius und Wilhelm Giulini: Über das Hydrazid und Azid der  $\gamma$ -Azido-buttersäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Nach dem Verfahren von Gabriel<sup>1)</sup> wurde aus Trimethylenchlorobromid und Cyankalium  $\gamma$ -Chlor-butyronitril gewonnen und aus diesem nach den Angaben von Henry<sup>2)</sup> mit alkoholischer Salzsäure  $\gamma$ -Chlor-buttersäure-äthylester dargestellt; letzterer gab beim Kochen mit Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung den seither noch nicht beschriebenen  $\gamma$ -Azido-buttersäure-äthylester:



Beim Umsatz des  $\gamma$ -Chlor-buttersäureesters mit Natriumazid muß, um das Halogen vollständig zu verdrängen, längere Zeit erhitzt werden, als dies beim  $\beta$ -Jod-propionsäureester<sup>3)</sup> nötig ist.

$\gamma$ -Azido-buttersäureester bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Erhitzen ohne Detonation aufflammt und im Vakuum unzersetzt destilliert. Durch Verseifen des Esters mit der berechneten Menge 20-proz. Natronlauge erhält man das in Wasser leicht lösliche  $\gamma$ -azido-buttersäure Natrium. Ebenso entsteht mit Kalilauge  $\gamma$ -azidobuttersäures Kalium. Aus der Lösung der Alkalisalze fällt Silbernitrat das schwer lösliche Silbersalz. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich aus der konzentrierten Lösung des Natriumsalzes  $\gamma$ -Azido-buttersäure,  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ , als wasserhelles, leichtflüssiges, im Vakuum unzersetzt destillierbares Öl ab.

$\gamma$ -Azido-buttersäure-hydrazid,  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , wird in üblicher Weise durch Erwärmen des Esters mit Hydrazinhydrat erhalten und bildet einen dicken, farblosen Syrup, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Man stellt deshalb die Aceton-Verbindung,  $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , dar, die, anfangs flüssig, bei niedriger Temperatur zu strahlenförmig angeordneten Nadeln vom Schmp.  $32.5^\circ$  erstarrt. Aus der Aceton-Verbindung wird beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd der Aceton-Rest leicht durch den Benzal- oder *o*-Oxybenzal-Rest verdrängt.

<sup>1)</sup> B. 23, 1771 [1890].    <sup>2)</sup> C. r. 101, 1160 [1885].

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

$\gamma$ -Azidobuttersäure-hydrazid-Chlorhydrat,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , HCl, wird wie die Chlorhydrate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azidopropionsäure-hydrazids<sup>1)</sup> dargestellt. Das sirupöse Salz liefert mit Natriumnitrit in üblicher Weise  $\gamma$ -Azidobuttersäure-azid,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ , als hellgelbes Öl von stark explosiven Eigenschaften. Alkohol wirkt auf die getrocknete ätherische Azidlösung oft schon spontan unter Stickstoff-Entwicklung ein; minimale Mengen von Kupfervitriol, die in dem zur Zersetzung verwandten absoluten Alkohol enthalten waren, scheinen die Abspaltung von Stickstoff zu begünstigen. Das so erhaltene  $\gamma$ -Azidopropylurethan,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 C_2 H_5$ , bildet ein gelbes, ziemlich leicht flüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren nicht verändert.

$\gamma$ -Azidobuttersäure-äthylester,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2 H_5$ .

56 g  $\gamma$ -Chlor-buttersäure-äthylester vom Sdp. 183—184°, der, nach den Angaben von Gabriel<sup>2)</sup> und Henry<sup>3)</sup>, aus Trimethylen-chlorbromid gewonnen war, wurden in 90 ccm Alkohol gelöst, ein dünner Brei von 28 g Natriumazid und 63 ccm Wasser hinzugefügt und das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Löst sich dabei der Bodensatz vollständig, so wird noch etwas Natriumazid hinzugefügt. Nach 16-stündigem Kochen wird die wäßrig-alkoholische Lösung nach dem Erkalten mit mehr Wasser verdünnt, bis sich der Ester als Öl abscheidet und dieses im Scheidetrichter abgehoben. Die wäßrige Lösung wird mehrmals ausgeäthert, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl zu der Hauptmenge hinzugefügt. Da sich das Produkt stets noch als chlorhaltig erweist, wird der Ester von neuem mit derselben Menge Wasser, Alkohol und Natriumazid 16 Stdn. gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die gesamte Flüssigkeit ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Erhalten wurden 39 g vom Sdp. 102—104° bei 22 mm. Der Ester erwies sich als chlorfrei.

Nach dieser Methode wurden im ganzen 1050 g  $\gamma$ -Azidobuttersäure-äthylester dargestellt.

$\gamma$ -Azidobuttersäure-äthylester bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie die entsprechende Chlorverbindung. Der Ester ist mit Alkohol, Äther, Benzol und anderen

<sup>1)</sup> Siehe die voranstehende Abhandlung von Curtius und Franzen.

<sup>2)</sup> B. 23, 1771 [1890]. <sup>3)</sup> C. r. 101, 1160 [1885].

γ-Azidobuttersäureester	Bruttoformel	Mol.-Gew. d <sub>4</sub> <sup>17.7°</sup>	n <sub>D</sub> <sup>17.7</sup>	n <sub>Hβ</sub> <sup>17.7</sup>	n <sub>Hγ</sub> <sup>17.7</sup>	M <sub>Hα</sub> - M <sub>Hβ</sub>		M <sub>Hβ</sub> - M <sub>Hγ</sub>	
						M <sub>Hα</sub>	M <sub>Hβ</sub>	M <sub>Hβ</sub>	M <sub>Hγ</sub>
N <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(N <sub>3</sub> )C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O·O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	157.12	1.44030	1.44271	1.45403	39.31	39.79	40.18	1.05
Ber. Werte für die Gruppe .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , d. i. C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O·O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) mit den Atomrefraktionen von W. A. Roth und F. Eisenlohr (Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, S. 128)						30.323	30.461	30.790	0.470
Differenz: { Gefundene Werte: (N <sub>3</sub> )C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O·O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) } minus ber. Werte: C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O·O)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) }	Refraktionsäquivalent der Azidogruppe					8.81	8.85	9.00	0.190

Die Molekularrefraktionen (M) wurden nach der Formel von Lorentz und Lorenz,  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ , berechnet.

Lösungsmitteln mischbar, in Wasser dagegen nur sehr wenig löslich. Auf dem Spatel verbrennt er lebhaft ohne Detonation.

0.1042 g Sbst.: 24.8 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1267 g Sbst.: 30.1 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (157).

Ber. N 26.75.

Gef. » 27.03, 26.98.

Die spektroskopische Untersuchung der Substanz, welche Hr. Prof. Ebler mit dem großen Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion) auszuführen die Liebesswürdigkeit hatte, lieferte das aus nebenstehender Tabelle zu entnehmende Ergebnis.

γ-Azidobuttersäures Natrium, N<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>Na. 5 g γ-Azidobuttersäureester werden mit etwas weniger als der berechneten Menge 20-proz. Natronlauge unter gelindem Erwärmen bis zur Lösung geschüttelt. Nach dem Eindunsten wird das Salz aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so ein weißes, kristallinisches Pulver, das sich gegen 203° bräunt und bei 205° unter Gasentwicklung erweicht.

0.4257 g Sbst.: 0.2010 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Na (151).

Ber. Na 15.23. Gef. Na 15.32.

$\gamma$ -Azidobuttersaures Kalium wird in gleicher Weise als weiße, gut krystallisierende Verbindung gewonnen. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

$\gamma$ -Azidobuttersaures Silber,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 Ag$ , scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der Alkalisalze auf Zusatz von Silbernitrat als weißer Niederschlag aus.

0.7482 g Sbst.: 0.4538 g AgCl.

$C_4 H_5 O_2 N_3 Ag$  (236). Ber. Ag 45.74. Gef. Ag 45.65.

$\gamma$ -Azido-buttersäure,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ .

5 g  $\gamma$ -Azidobuttersäure-ester werden, wie oben angegeben, in eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes übergeführt und überschüssige verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt.  $\gamma$ -Azidobuttersäure scheidet sich als Öl ab. Die Säure wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp.  $135^\circ$  bei 11 mm. Ausbeute 2.8 g.

$\gamma$ -Azidobuttersäure bildet bei Zimmertemperatur eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter  $0^\circ$  erstarrt, und ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich.

0.1163 g Sbst.: 33.2 ccm N ( $21^\circ$ , 759 mm). — 0.0860 g Sbst.: 24.2 ccm N ( $17^\circ$ , 758 mm).

$C_4 H_7 O_2 N_3$  (129). Ber. N 32.56. Gef. N 32.22, 32.41.

Aceton- $\gamma$ -azidobuttersäure-hydrazid,

$N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ .

30 g  $\gamma$ -Azidobuttersäure-äthylester wurden mit 15 g Hydrazinhydrat vorsichtig auf freier Flamme erhitzt, bis die Mischung homogen wurde. Die erkaltete dicke Flüssigkeit wurde 24 Stdn. im Exsiccator stehen gelassen. Das hygroskopische, sirupöse Hydrazid wurde alsdann mit Aceton in geringem Überschuß verrieben, wobei sich die Lösung stark erwärmte. Nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Sie wurde auf einem gekühlten Tonteller abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Bei Sommer-temperatur verflüssigt sich die Verbindung leicht, namentlich wenn das überschüssige Aceton und Wasser nicht vollständig entfernt sind.

Aceton- $\gamma$ -azidobuttersäure-hydrazid bildet eine weiße, strahlig-krystallinische Masse, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser etwas schwerer löslich ist. Das Rohprodukt schmolz bei  $28.5$ — $29^\circ$ ; durch Umkrystallisieren aus Äther stieg der Schmelzpunkt auf  $32.5^\circ$ .

0.1974 g Sbst.: 0.3334 g  $CO_2$ , 0.1326 g  $H_2O$ . — 0.2106 g Sbst.: 0.3551 g  $CO_2$ , 0.1350 g  $H_2O$ . — 0.1343 g Sbst.: 44.6 ccm N ( $15^\circ$ , 754 mm). — 0.1252 g Sbst.: 42.7 ccm N ( $21^\circ$ , 754 mm).

$C_7H_{13}ON_3$  (183). Ber. C 45.90, H 7.10, N 38.25.  
Gef. » 46.00, 46.09, » 7.51, 7.17, » 38.39, 38.32.

Benzal- $\gamma$ -azidobuttersäure-hydrazid,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von 1 g Aceton- $\gamma$ -azidobuttersäure-hydrazid in 120 ccm Wasser mit 0.53 g Benzaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure als weißer, flockiger Niederschlag ab. Die Substanz kann, in wenig Alkohol gelöst, durch Zusatz von Eisstückchen wieder gefällt werden.

0.1154 g Stbst.: 31.1 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1201 g Stbst.: 32.7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$  (231). Ber. N 30.31. Gef. N 30.43, 30.59.

Kleine, permutterglänzende Blättchen vom Schmp. 47°.

*o*-Oxybenzal- $\gamma$ -azidobuttersäure-hydrazid wird in analoger Weise aus der Aceton-Verbindung mit Salicylaldehyd in wäßriger Lösung unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure dargestellt und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine Nadelchen, welche bei 105.5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser.

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

33 g der Aceton-Verbindung werden in möglichst wenig trockenem Äther gelöst und in die filtrierte Lösung langsam trocknes Salzsäuregas unter Wasserkühlung eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat allmählich als dickes, gelbliches Öl zu Boden setzt. Die ätherische Salzsäure hinterläßt beim Abdunsten noch etwas Öl, das zur Hauptmenge hinzugefügt wird. Das ölige Chlorhydrat wird durch längeres Stehenlassen über Kali im Vakuum von überschüssiger Salzsäure befreit und bildet danach eine gelbliche, gelatinöse Masse. Ausbeute 30 g.

$\gamma$ -Azidobuttersäure-azid,  $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ .

30 g obigen Chlorhydrats werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Kühlung eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 15 g Natriumnitrit unter gutem Umschwenken langsam zutropfen gelassen. Die entstehende ölige Trübung wird sofort vom Äther mit gelber Farbe aufgenommen. Um die Bildung des Azids zu vervollständigen, gibt man noch einige Male kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure hinzu. Alsdann wird im Scheidetrichter getrennt, die salzsaure Lösung 8-mal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge zweimal mit wenig Wasser gewaschen und 2 Stdn. unter Kühlung über Chlorcalcium stehen gelassen. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt  $\gamma$ -Azidobuttersäure-azid als schwach gelbliches Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt. Ein Tropfen des Öls, von Filtrierpapier aufgesogen, explodiert über der Flamme.

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

Die getrocknete ätherische Lösung des  $\gamma$ -Azidobuttersäure-azids (aus 30 g salzsaurem  $\gamma$ -Azidobuttersäure-hydrazid) wird mit 150 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Am besten läßt man zunächst den Äther durch den Kühler verdampfen und kocht dann zu Ende. Oft beginnt die Stickstoff-Entwicklung schon in der kalten ätherischen Lösung. Die alkoholische Urethanlösung wird abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator 3—4 Tage bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

Das so erhaltene, schwerflüssige, braune Öl wurde zur Reinigung durch Schütteln mit möglichst wenig warmem Wasser fast völlig in Lösung gebracht und die filtrierte Flüssigkeit 4—6-mal mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Auszüge über Natriumsulfat wird der Äther im Exsiccator verdunstet. Der Rückstand gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.1022 g Sbst.: 28.8 ccm N (16°, 756 mm). — 0.1108 g Sbst.: 31.0 ccm N (14°, 754 mm).

$C_6 H_{12} O_2 N_4$  (172). Ber. N 32.56. Gef. N 32.52, 32.41.

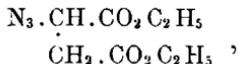
$\gamma$ -Azidopropyl-urethan bildet ein gelbes, ziemlich leichtflüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren nicht verändert; es siedet auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt.

**138. Th. Curtius und Friedrich Hartmann:  
Über das Hydrazid und Azid der Azido-bernsteinsäure.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Bei der Einwirkung von Stickstoffnatrium auf Monobrom-bernsteinsäureester in wäßrig-alkoholischer Lösung, am besten unter Zusatz von etwas Palladium, entsteht Azidobernsteinsäure-diäthylester,



eine wasserhelle Flüssigkeit, welche nur im absoluten Vakuum bei 90—92° unzersetzt siedet. Nebenbei verläuft, ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Natriumazid auf  $\beta$ -Jod-propionsäureester, eine zweite, noch nicht aufgeklärte Reaktion unter Stickstoff-Entwicklung und unter Bildung von Stickstoffammonium<sup>1)</sup>. Infolgedessen bleiben beim Abdestillieren des Azidobernsteinsäureesters nicht unbeträchtliche

<sup>1)</sup> Siehe die auf S. 1037 vorhergehende Abhandlung von Curtius und Frauen.