

$\gamma$ -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.

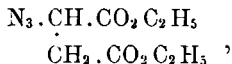
$\gamma$ -Azidopropyl-urethan bildet ein gelbes, ziemlich leichtflüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren nicht verändert; es siedet auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt.

**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.

Mengen eines Produktes zurück, welches sich beim Erhitzen, selbst im absoluten Vakuum, vollständig zersetzt.

Azidobernsteinsäure-hydrazid, 
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$
, ent-

steht äußerst leicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Azidoester in farblosen Nadeln vom Schmp. 122°. Es wird durch Kochen mit Wasser sehr leicht unter Abspaltung von Hydrazin zersetzt; man erhält schließlich azidobernsteinsaures Diammonium, dazwischen aber entstehen Verbindungen, in denen noch wenigstens ein Hydrazidrest vorhanden ist, wie sich aus der Bildung eines Benzalproduktes ergibt, welches mit der leicht zu erhaltenden Benzalverbindung obigen Hydrazides nicht identisch ist.

Azidobernsteinsäure-hydrazid zersetzt sich langsam auch beim Aufbewahren; es wurde deshalb in die haltbare, krystallinische Aceton-

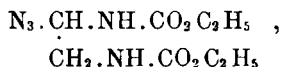
Verbindung, 
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
, übergeführt<sup>1)</sup>. Aus letz-

terer lassen sich alle gewünschten Derivate unter hydrolytischer Abspaltung von Aceton leicht bereiten: So die Kondensationsprodukte mit Aldehyden, die Acetyl-Verbindung, das Dichlorhydrat

und vor allem Azidobernsteinsäure-azid, 
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 \end{array}$$
, das

aus der wäßrigen Lösung der Aceton-Verbindung in Gegenwart von viel überschüssiger, eiskalter Salzsäure auf Zusatz von Natriumnitrit als gelbliches, äußerst explosives Öl ausfällt. Diese sehr gefährlich zu handhabende Substanz wurde durch Einwirkung von Anilinbasen charakterisiert: In kalter, ätherischer Lösung entstehen so das normale Anilid und *p*-Toluidid der Azidobernsteinsäure.

Die getrocknete ätherische Lösung des frisch bereiteten Azids gibt beim Erwärmen mit absolutem Alkohol das Urethan,



welches im rohen Zustand ein dunkles, dickes Öl von wenig explosiven Eigenschaften darstellt. Die Reinigung gelingt, wie bei den Urethanen aus den Aziden der beiden Azidopropionsäuren und der  $\gamma$ -Azidobuttersäure, durch Lösen in warmem Wasser und Extrahieren mit Äther. Das trotzdem noch dunkel gefärbte, aber etwas beweglichere Öl wird beim Aufbewahren unter Abscheidung einer schön krystallisierten Substanz offenbar in ähnlicher Weise zersetzt, wie das  $\alpha$ -Azidoäthylurethan aus  $\alpha$ -Azidopropionsäure-azid<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. die Abhandlung von Curtius und Bockmühl auf S. 1033.

<sup>2)</sup> Siehe die auf S. 1057 folgende Abhandlung von Curtius.

Azidobernsteinsäure-diäthylester,  $\begin{matrix} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$

Eine Lösung von 100 g Brom-bernsteinsäureester in 50 g Alkohol wird bei Gegenwart von 0.1 g Palladiummoir mit 30 g Natriumazid in 50 ccm heißem Wasser versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach einer Stunde werden 7 g Natriumazid, nach einer weiteren Stunde nochmals 3 g zugegeben und weitere 5 Stunden gekocht. Die erkaltete, homogene, dunkelrote Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Wasser versetzt, die aufschwimmende Schicht abgehoben und mehrmals mit Äther extrahiert. Die gesammelten Auszüge werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther völlig abgedunstet. Erhalten bis zu 68 g Roh-Azidoester. Letzterer wurde im absolutem Vakuum, in dem von Wohl und Losanitsch<sup>1)</sup> beschriebenen Apparat mit Blutkohle und flüssiger Luft, 2-mal fraktioniert. Beim erstmaligen Destillieren tritt deutlich etwas Gasentwicklung auf. Der ganz reine Azidobernsteinsäure-äthylester — erhalten 50 g — siedet bei 0.01 mm zwischen 90° und 92°. Die Substanz erwies sich beim Erhitzen mit Kalk als chlorfrei.

0.1981 g Sbst.: 0.3318 g CO<sub>2</sub>, 0.1136 g H<sub>2</sub>O. — 0.1436 g Sbst.: 0.2463 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O. — 0.2399 g Sbst.: 34.25 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1144 g Sbst.: 17.0 ccm N (14°, 753.5 mm). — 0.2893 g Sbst.: 42.9 ccm N (16°, 758 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (215). Ber. C 44.63, H 6.10, N 19.53.  
Gef. » 45.68, 46.78, » 6.42, 6.35, » 16.48, 17.26, 17.15.

Bessere Zahlen für den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt konnten trotz der Halogenfreiheit nicht erzielt werden. Erst beim Hydrazid und seinen Derivaten trat der erwartete Stickstoffgehalt in der Analyse zutage.

Bei obiger Reaktion entwickelt sich nebenbei ziemlich reichlich Stickstoff, besonders wenn neue Mengen Natriumazid zugefügt werden. Auch freier Stickstoffwasserstoff bzw. Stickstoffammonium läßt sich nachweisen<sup>2)</sup>.

Beim Fraktionieren im Vakuum hinterblieben von 65 g Rohprodukt nach dem Abdestillieren des Azidoesters 15 g eines dicken, dunklen Öles, das sich bei höherem Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzte. Beim Destillieren des Produktes mit Wasserdampf geht ebenfalls nichts über. Die dunkelbraune Lösung der Substanz in Weingeist wurde durch Kochen mit Tierkohle tief gelb, aber nicht

<sup>1)</sup> B. 38, 4149 [1905].

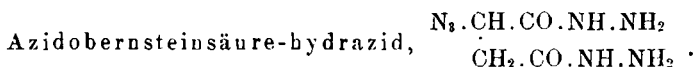
<sup>2)</sup> Vergl. die Abhandlung von Curtius und Franzen auf S. 1037.

entfärbt. Beim Kochen mit Barytwasser bildete sich ein schwer lösliches, hellbraunes Bariumsulfat.

Azidobernsteinsäure-ester ist eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf dem Spatel lebhaft abbrennt. Er krystallisiert beim Abkühlen in flüssiger Luft, schmilzt aber wieder bei noch tiefer Temperatur. Bei dem Versuche, den Ester mit der berechneten Menge Natronlauge zu verseifen, wurde unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff Fumarsäure erhalten.

10.8 g Azidoester wurden mit einer Lösung von 8 g reinem Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser geschüttelt, bis vollständige Mischung eingetreten war. Die warm gewordene Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten. Das abgepresste Salz wurde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Das erhaltene farblose Krystallpulver erwies sich als ein Gemisch von fumarsaurem Natrium und von Stickstoffnatrium; beim Ansäuern der konzentrierten wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich nur Fumarsäure aus.

Die freie Azidobernsteinsäure läßt sich aber wahrscheinlich, analog der  $\beta$ -Azidopropionsäure<sup>1)</sup>, aus ihrem Hydrazid oder dessen Acetonverbindung durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen.



100 g Azidobernsteinsäure-ester werden in 50 g Alkohol gelöst und unter Eiskühlung 70 g Hydrazinhydrat zugefügt. Unter Erwärmung auf Zimmertemperatur wird die Masse homogen. Das Hydrazid krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur aus. Die farblose Substanz wird abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen. Beim Eindunsten der Mutterlauge im Vakuum scheidet sich noch weiteres, gelblich gefärbtes Hydrazid aus. Letzteres wird am besten gleich durch Überführung in die Aceton-Verbindung gereinigt. Zum Umkrystallisieren wird 1 g des zuerst erhaltenen Produkts in 6 ccm kaltem Wasser gelöst, 54 ccm Alkohol zugegeben und anderthalb Tage stehen gelassen. Man erhält so farblose Nadelchen vom Schmp. 122°.

0.1994 g Sbst.: 0.1918 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O. — 0.1027 g Sbst.: 46.4 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub> (187). Ber. C 25.64, H 4.86, N 52.40.

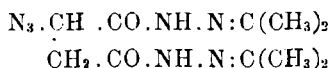
Gef. » 26.23, » 5.16, » 52.20.

Azidobernsteinsäure-hydrazid löst sich leicht in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, wenig in Äther. Es ist äußerst empfindlich

<sup>1)</sup> Vergl. die auf S. 1057 folgende Abhandlung von Curtius.

beim Aufbewahren sowohl trocken wie in Lösung. Die wäßrige Lösung reagiert beim Erwärmen schnell alkalisch und gibt dann beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin neben einer in Äther schwer löslichen Benzal-Verbindung vom Schmp. 231°, welche noch nicht näher untersucht wurde.

Aceton-azidobornsteinsäure-hydrazid,



68 g Azidobornsteinsäure-hydrazid werden mit ebensoviel Aceton angerieben. Die zuerst dünnflüssige Mischung erstarrt nach einigen Minuten, wobei lebhaftere Erwärmung eintritt. Die Masse wird unter Zusatz von frischem Aceton zerrieben, abgesaugt und mit kaltem Aceton gut ausgewaschen. Die Prozedur des Anreibens mit Aceton und Absaugens wird noch zweimal wiederholt — die anfangs gelbe Farbe der Aceton-Mutterlauge verschwindet hierbei — und das abgesaugte Produkt mit Aceton und etwas Wasser heiß zur Lösung gebracht und auskrystallisieren gelassen.

Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 182.5°; löslich in warmem Wasser ohne Zersetzung, löslich in heißem Aceton oder Alkohol, wenig löslich in Äther.

0.1063 g Sbst.: 0.1771 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.1317 g Sbst.: 0.2168 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1014 g Sbst.: 32.3 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1100 g Sbst.: 34.8 ccm N (17°, 759.5 mm). — 0.1082 g Sbst.: 34.5 ccm N (18.5°, 763.8 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub> (267). Ber. C 44.91, H 6.41, N 36.7.  
Gef. » 45.24, 44.89, » 6.30, 6.61, » 36.72, 36.57, 36.81.

Schon Formaldehyd verdrängt beim Schütteln mit der in Wasser gelösten Aceton-Verbindung das Aceton. Die Formal-Verbindung fällt als fast unlösliches, farbloses Pulver aus. Schmp. 173°.

Benzal-azidobornsteinsäure-hydrazid,  $\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

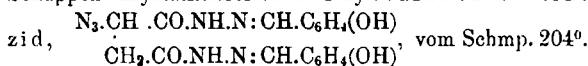
Scheidet sich als ein weißes Pulver vom Schmp. 169° aus der wäßrigen Lösung der Aceton-Verbindung beim Schütteln mit Benzaldehyd ab.

0.1018 g Sbst.: 0.2253 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1071 g Sbst.: 0.2777 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1071 g Sbst.: 25.5 ccm N (21°, 760.5 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub> (363). Ber. C 59.50, H 4.7, N 27.0.  
Gef. » 60.11, 60.36, » 5.05, 5.30, » 27.2.

Unlöslich in Äther, löslich in heißem Alkohol.

Mit Salicylaldehyd entsteht analog das aus Weingeist in gelblichen Schuppen krystallisierende *o*-Oxybenzal-azidobernsteinsäure-hydrazid,

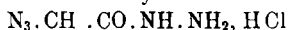


0.1000 g Stbst.: 21.8 ccm N (16°, 756.5 mm). — 0.1004 g Stbst.: 21.9 ccm N (21°, 761.5 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_7$  (395). Ber. N 24.82. Gef. N 25.02, 25.17.

Löst man 2.6 g Aceton-Verbindung des Hydrazids in 10.0 g Essigsäureanhydrid heiß auf und dunstet im Exsiccator ein, so scheidet sich Tetraacetyl-azidobernsteinsäure-hydrazid in weißen Flocken aus, die aus alkoholischer Lösung durch Äther wieder ausgefällt werden können. Schmp. 174°.

Azidobernsteinsäure-hydrazid-Dichlorhydrat,

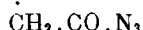
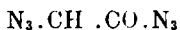


Das Salz fällt aus einer eiskalten konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrazids oder besser der Aceton-Verbindung auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure aus. Das schnell abgesaugte und mit Alkohol und Äther ausgewaschene Salz wird sofort in den Vakuumexsiccator gebracht. Es bildet ein farbloses, krystallinisches, äußerst hygroskopisches Pulver vom Schmp. 123°.

0.0390 g Stbst.: 0.0408 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_7\text{Cl}_2$  (260). Ber. Cl 27.22. Gef. Cl 25.87.

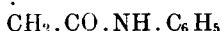
Azidobernsteinsäure-azid,



2.6 g Aceton-azidobernsteinsäure-hydrazid werden in 4 ccm verdünnter Salzsäure (18.5%) gelöst, noch 3 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, die Lösung mit Äther überschichtet, sehr stark gekühlt und nun 1.5 g Natriumnitrit in wenig Wasser langsam zugefügt. Das gelbe, ölige Azid wird leicht vom Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium  $\frac{1}{4}$  Stunde getrocknet.

Azidobernsteinsäure-azid bleibt beim Verdunsten des Äthers als gelbes, stechend riechendes Öl zurück. Es besitzt furchtbar explosive Eigenschaften, schon beim Berühren oder Eintrocknen der Lösungen. Man darf es daher nur in kleinen Mengen auf einmal bereiten.

Azidobernsteinsäure-anilid,



Die getrocknete ätherische Azidlösung (aus 5.3 g Aceton-Verbindung) wird mit 1.8 g reinem Anilin in Äther versetzt. Man kann keine Gasentwicklung beobachten, dagegen tritt starker Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Beim Abdunsten des Äthers im

Vakuum bleibt das Anilid als gelbliches Pulver zurück, das aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Erhalten 2.6 g. Azidobernsteinsäure-anilid krystallisiert in farblosen Nadelchen vom Schmp. 175°, die in Alkohol leicht, in Äther schwer, in Wasser unlöslich sind.

0.1190 g Sbst.: 0.2735 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1172 g Sbst.: 23.1 ccm N (17°, 756.5 mm). — 0.1100 g Sbst.: 21.9 ccm N (12°, 739 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (309). Ber. C 62.10, H 4.90, N 22.66.  
Gef. » 62.68, » 5.73, » 22.65.

Azidobernsteinsäure-*p*-toluidid, 
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

Wird ganz analog wie das Anilid bereitet. Das gelbe Produkt bildet, aus 95-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 201°.

0.1262 g Sbst.: 0.2978 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O. — 0.1267 g Sbst.: 22.8 ccm N (13°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (337). Ber. C 64.05, H 5.68, N 20.77.  
Gef. » 64.35, » 6.08, » 21.05.

Urethan aus Azidobernsteinsäure-azid (Azidoäthylen-  
diurethan), 
$$\begin{array}{c} \text{N}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Die trockne ätherische Azid-Lösung aus 11 g Aceton-Verbindung wird mit absolutem Alkohol versetzt, zunächst am Luftpühler erwärmt, um die Hauptmenge des Äthers zu verjagen, und dann am Rückflußkühler gekocht, bis kein Gas mehr entweicht. Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Exsiccator ein dunkelbraunes Öl. Dasselbe wird in wenig lauwarmem Wasser gelöst und die filtrierte Flüssigkeit fünfmal mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum bleibt das Urethan nunmehr als dunkelgelbes Öl zurück.

0.2825 g Sbst.: 70.1 ccm N (17°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (245). Ber. N 28.59. Gef. N 28.59.

Azidoäthylen-diurethan zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung eines krystallinischen Produktes, das noch nicht näher untersucht wurde<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. das analoge Verhalten des  $\alpha$ -Azidoäthyl-urethans in der folgenden Abhandlung von Curtius.