

löst, dann übersättigt man stark mit Alkali und schüttelt die entstandene Emulsion mit Äther aus. Beim Verdunsten hinterläßt er ein farbloses Öl (0.6 g) von Fettamingeruch, das sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löst und, mit Salzsäure eingedampft, eine Krystallmasse liefert. Sie besteht aus dem Chlorhydrat, $[\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2 \cdot 2\text{HCl}$, und schießt aus 50 ccm absolutem Alkohol in Krystallen vom Schmp. 204—205° an.

0.1375 g Sbst.: 0.1577 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 28.06. Gef. Cl 28.36.

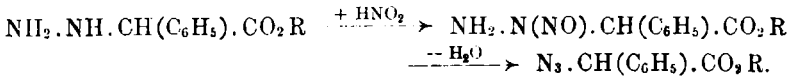
Das zugehörige Pikrat fällt in flachen Nadeln vom Schmp. 157—158° aus.

213. August Darapsky und Moreshwar Prabhakar: Zur Reduktion des Diazoessigesters.

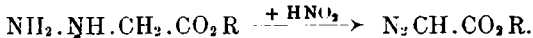
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Mai 1912.)

Wie der eine von uns¹⁾ fand, liefert salzsaurer Hydrazinophenyl-essigester mit Natriumnitrit Nitroso-hydrazinophenyl-essigester, welcher letzterer beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in den auf anderem Wege bereits von Forster und Müller²⁾ dargestellten Azido-phenyl-essigester übergeht:



Nach früheren Beobachtungen von W. Traube und Hoffa³⁾ verläuft beim Hydrazino-essigester die Reaktion in anderem Sinne: Beim Behandeln des salzsauren Esters mit Natriumnitrit in wäßriger Lösung und Ansäuern mit Mineralsäuren entstand nicht der erwartete Azido-essigester, sondern Diazo-essigester:



Diese auffällige Verschiedenheit im Verhalten der Hydrazinoessigsäure und ihres Phenylderivates veranlaßte uns zu einer nochmaligen näheren Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazino-essigester.

Nun ist die Darstellung der Hydrazino-fettsäuren nach dem Verfahren von W. Traube⁴⁾ durch Reduktion der Isonitramin-

¹⁾ Darapsky, Ch. Z. 34, 1280 [1910]; Z. Ang. 23, 2320 [1910].

²⁾ Soc. 97, 138 [1910]. ³⁾ B. 31, 164 [1898].

⁴⁾ B. 29, 667, 670, 2729 [1896]; 31, 162 [1898].

fettsäuren kompliziert und wenig ergiebig. Wir versuchten darum zunächst, Hydrazino-essigsäure analog Hydrazino-phenylessigsäure¹⁾ durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Monochlor-essigsäure in alkoholischer Lösung zu bereiten. Auf gleichem Wege haben vor einiger Zeit Curtius und Hussong²⁾ *asymm.* Hydrazino-diessigsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, erhalten; unter anderen Versuchsbedingungen läßt sich aber, wie wir fanden, so in einer Ausbeute bis zu 50 % auch Hydrazino-essigsäure darstellen, zu deren Isolierung der ausgezeichnet krystallisierende salzsaure Äthylester, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, besonders geeignet ist. Letzterer, sowie die durch Verseifung daraus gewonnene freie Säure erwiesen sich als völlig identisch mit den bereits früher von W. Traube und Hoffa³⁾ beschriebenen Verbindungen.

Dann aber gelang es uns, in der Reduktion des Diazo-essigesters in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam ein weiteres Verfahren aufzufinden, nach welchem diese bisher nur schwer zugängliche, einfachste Hydrazino-fettsäure nunmehr leicht in beliebiger Menge und in nahezu theoretischer Ausbeute erhältlich ist:



Über das Verhalten des Diazo-essigesters gegen reduzierende Mittel liegen bereits verschiedene ältere Beobachtungen von Curtius⁴⁾,

¹⁾ Darapsky, Ch. Z. **34**, 1280 [1910]; Z. Ang. **23**, 2320 [1910]. — Bei der jetzigen, leichten Zugänglichkeit des Hydrazins nach dem Verfahren von Raschig dürfte die Darstellung von Hydrazino-säuren aus Hydrazinhydrat und Halogen-säuren in den meisten Fällen, wie ich mich im Verein mit meinen Schülern an einer Reihe von Beispielen überzeugen konnte, den älteren Methoden von W. Traube (s. Anm. 4) und Thiele (A. **290**, 1 [1896]) in Bezug auf Einfachheit und allgemeine Anwendbarkeit überlegen sein. Von optisch-aktiven Halogensäuren ausgehend, kann man so auch optisch-aktive Hydrazino-säuren erhalten (vergl. meinen Vortrag vom 28. September 1911 auf der 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe; Verhandlungen, II. Teil, S. 215). Neuerdings ist mir auch die Spaltung racemischer Hydrazinosäuren in ihre Komponenten auf verschiedenen Wegen gelungen. In den so entstehenden optischen Antipoden läßt sich nun wieder die Hydrazino-gruppe in einfacher Weise durch Halogen, Hydroxyl und den Azidorest ersetzen, Umwandlungen, bei denen freilich in manchen Fällen völlige Racemisation, in anderen dagegen Waldensche Umkehrung zu beobachten ist. Über diese, zum Teil bereits abgeschlossenen Versuche gedenke ich später im Zusammenhang an anderer Stelle zu berichten, und bitte darum die Herren Fachgenossen, das vorstehend kurz skizzierte Gebiet mir noch einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

Darapsky.

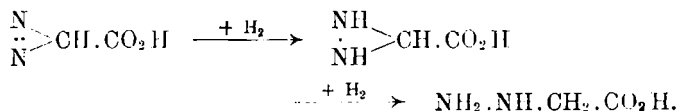
²⁾ J. pr. [2] **83**, 254 [1911]. ³⁾ B. **31**, 162 [1898].

⁴⁾ B. **17**, 956 [1884]; J. pr. [2] **38**, 440 [1888]; **39**, 128 [1889].

sowie von Curtius und Jay¹⁾ vor. Bei energischer Reduktion in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig liefert Diazo-essigester Ammoniak und Amino-essigsäure,



bei gelinderer Einwirkung aber entstehen Hydrazin-Verbindungen, welche mit Säuren leicht Hydrazinsalz abspalten; auf diesem Wege wurde von Curtius²⁾ zuerst Hydrazin-Bichlorhydrat erhalten. Eine wesentlich bessere Ausbeute an Hydrazin ergab die Reduktion in verdünnter, alkalischer Lösung mittels Zinkstaub, Aluminiumfeile oder am besten mit Eisenvitriol; dabei bildet sich zunächst die nur in Form ihrer Salze beständige Hydrazi-essigsäure, welche mit Säuren schon in der Kälte in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt. Jay und Curtius³⁾ wiesen aber auch bereits auf die hierbei weiter mögliche Entstehung der damals noch unbekanntenen Hydrazino-essigsäure hin:



Wie wir nunmehr gefunden, liefert Diazoessigester bei stärkerer Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam in der Tat unter Zwischenbildung von Hydrazi-essigsäure glatt Hydrazino-essigsäure. Versetzt man eine durch Schütteln von Diazo-essigester mit verdünnter Natronlauge bereitete Lösung von diazo-essigsäurem Natrium mit Amalgam, so tritt allmählich Entfärbung ein. Zu Anfang entwickeln der noch gelben Flüssigkeit von Zeit zu Zeit entnommene Proben mit Mineralsäuren lebhaft Stickstoff — Zerfall noch unangegriffener Diazoessigsäure —; zugleich aber gibt die angesäuerte Lösung einerseits mit Benzaldehyd Benzaldazin, andererseits mit salzsaurem Phenylhydrazin Glyoxylsäure-phenylhydrazon — Spaltung der gebildeten Hydrazi-essigsäure —. Nach längerer Einwirkung aber läßt sich in der farblos gewordenen Flüssigkeit weder Diazo- noch Hydrazi-essigsäure mehr nachweisen; sie bleibt vielmehr nach dem Ansäuern beim Schütteln mit Benzaldehyd klar, da die nun entstehende [Benzal-hydrazino]-essigsäure⁴⁾ in Wasser löslich ist.

Zur Erklärung dieser so überaus glatt verlaufenden Reduktion der Diazo-essigsäure zu Hydrazino-essigsäure erscheint die für fette

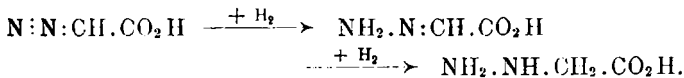
¹⁾ J. pr. [2] **39**, 31 [1889]; B. **27**, 775 [1894].

²⁾ J. pr. [2] **39**, 32 [1889].

³⁾ B. **27**, 777 [1894].

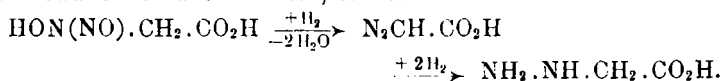
⁴⁾ W. Traube und Hoffa, B. **29**, 2729 [1896].

Diazoverbindungen an Stelle der seither üblichen Ringformel neuerdings von Angeli¹⁾ und Thiele²⁾ vorgeschlagene offene Diazoniumformel besonders geeignet: Die Hydrazo-essigsäure wäre danach als normales Hydrazon der Glyoxylsäure zu betrachten, das bei weiterer Reduktion in das zugehörige Hydrazin übergeht:



Auf gleichem Wege werden sich auch andere Diazo-fettsäuren zu den entsprechenden Hydrazino-säuren reduzieren lassen. Versuche hierüber sind bereits in Angriff genommen. Von besonderer Bedeutung dürfte die Anwendung dieser Methode auf die Diazo-bernsteinsäure³⁾ sein, da die hierbei zu erwartende Hydrazino-bernsteinsäure nicht durch Einwirkung von Hydrazin auf Brombernsteinsäure gewonnen werden kann⁴⁾. Daß auch Diazo-paraffine der gleichen Umwandlung fähig sind, hat bereits v. Pechmann⁵⁾ durch die Reduktion von Diazo-methan zu Methyl-hydrazin gezeigt.

Auch die Bildung der Hydrazinosäuren aus Isonitramin-säuren nach W. Traube⁶⁾ verläuft unter Zwischenbildung von Diazosäuren, welche letztere stets in überwiegender Menge neben Hydrazino-säuren erhalten wurden, z. B.:



W. Traube und Hoffa⁷⁾ empfehlen, die alkalische Reduktionsflüssigkeit von Zeit zu Zeit schwach anzusäuern, wobei noch vorhandene Diazosäure natürlich zerstört wird; vermutlich wird sich die Ausbeute an Hydrazinosäuren dadurch beträchtlich steigern lassen, daß man, ohne anzusäuern, die alkalische Lösung bei gewöhnlicher oder mittlerer Temperatur längere Zeit bis zum Verschwinden der Diazo- und Hydrazin-Reaktion mit Amalgam behandelt.

Bringt man salzsauren Hydrazino-essigester und Natriumnitrit in konzentrierter, wäßriger Lösung zusammen, so findet scheinbar keine Einwirkung statt; erst auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich unter Gasentwicklung ein gelbes Öl ab, das alle Eigenschaften des Diazoessigesters besitzt. Wir können also die

¹⁾ R. A. L. 16, II, 790 [1907]; 20, I, 626 [1911].

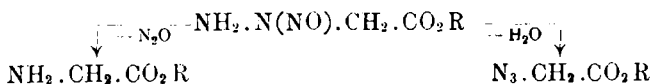
²⁾ B. 44, 2522, 3336 [1911].

³⁾ Curtius und Koch, J. pr. [2] 38, 472 [1888].

⁴⁾ Lutz, C. 1900, II, 1012; Curtius und Gockel, J. pr. [2] 83, 279 [1911].

⁵⁾ B. 28, 859 [1895]. ⁶⁾ B. 29, 667 [1896]. ⁷⁾ B. 29, 2729 [1896].

Angaben von W. Traube und Hoffa¹⁾ völlig bestätigen. Es gelingt aber andererseits auch, den erwarteten [Nitroso-hydrazino]-essigester, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, zu fassen; dieser ist bereits in der Mischung der Lösungen von salzsaurem Ester und Nitrit vorhanden, wie leicht an der intensiven Violettfärbung mit Eisenchlorid²⁾ zu erkennen ist, und kann daraus durch Ausäthern als schwach gelbes, in Wasser leicht lösliches Öl gewonnen werden. Der so erhaltene [Nitroso-hydrazino]-essigsäureester ist auch im Vakuum nur teilweise unzersetzt destillierbar, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck dagegen tritt völliger Zerfall in Stickoxydul und Amino-essigester³⁾ ein, während beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser der bereits auf anderem Wege dargestellte Azido-essigester⁴⁾ gebildet wird:



Da nach dem Obigen die Mischung der Lösungen von salzsaurem Hydrazino-essigester und Natriumnitrit bereits Nitroso-hydrazino-essigester enthält, letzterer aber für sich mit Säuren Azido-essigester liefert, so kann der Diazoessigester beim Ansäuern der Mischung nur durch Einwirkung von salpetriger Säure aus noch unverbrauchtem Nitrit auf den Nitrosoester entstehen. In der Tat verläuft die Bildung des Nitrosoesters in neutraler Lösung nur unvollkommen; ferner wird die Ausbeute an Diazoester dadurch bedeutend erhöht, daß man an Stelle von einem zwei Moleküle Nitrit zur Anwendung bringt; endlich aber liefert auch fertiger Nitroso-hydrazino-essigester bei gleichzeitiger Behandlung mit Nitrit und Mineralsäuren Diazo-essigester. Das in beiden Fällen neben dem Diazoester entstehende Gas erwies sich als Stickoxydul.

[Nitroso-hydrazino]-essigester, der ja ein *asymm.* sekundäres Hydrazin darstellt, tritt somit gleich den *asymm.* sekundären Alkylhydrazinen⁵⁾ mit salpetriger Säure in Reaktion: Unter Entwicklung von Stickoxydul entsteht das zugehörige sekundäre Amin, ein Nitroso-amino-essigester, welcher letzterer bei Gegenwart von Säuren, analog

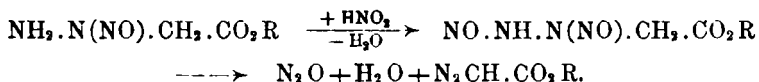
¹⁾ B. 31, 164 [1898]. ²⁾ Vergl. Thiele, A. 376, 247 [1910].

³⁾ Vergl. dazu den analogen Zerfall des Nitroso-phenylhydrazins in Stickoxydul und Anilin: Thiele, B. 41, 2809 [1908].

⁴⁾ Curtius, Darapsky und Bockmühl, B. 41, 352 [1908]; Forster and Fierz, Soc. 93, 79 [1908].

⁵⁾ E. Fischer, A. 190, 158 [1878].

dem salpetrigsauren Glycinäther¹⁾, sofort Wasser verliert und in Diazo-essigester übergeht; vielleicht bildet sich dabei auch zunächst eine unbeständige Dinitroso-Verbindung, die dann sofort in Stickoxydul, Wasser und Diazo-essigester zerfällt²⁾:



Eine ganz analoge Entstehung von Diazoverbindungen aus Hydrazinen hat in der aromatischen Reihe schon vor längerer Zeit Altschul³⁾ beobachtet: So liefert Phenylhydrazin mit Natriumnitrit in saurer Lösung neben Nitroso-phenylhydrazin bezw. Diazobenzolimid stets auch geringe Mengen Phenyldiazoniumsalz, bei genügendem Überschuß an salpetriger Säure kann letztere Reaktion sogar zur Hauptreaktion werden; daß daneben auch Stickoxydul gebildet wird, hat Thiele⁴⁾ vor einigen Jahren gezeigt.

Endlich sei noch eine Beobachtung von Curtius und Jay⁵⁾ erwähnt: Durch vorsichtige Reduktion von Diazo-essigester mit Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung gewannen diese eine in Wasser leicht lösliche Hydrazin-Verbindung, welche mit salpetriger Säure unter lebhafter Stickstoffentwicklung (?) Diazo-essigester zurücklieferte. Vermutlich war diese Verbindung das Acetat des Hydrazino-essigesters und das entweichende Gas Stickoxydul, so daß also bereits damals Curtius und Jay ein Derivat der Hydrazino-essigsäure in Händen hatten. Somit scheint Hydrazino-essigsäure aus Diazo-essigester auch in saurer Lösung erhältlich zu sein, und zwar auf demselben Wege, auf dem E. Fischer⁶⁾ zuerst vom Diazobenzol zum Phenylhydrazin gelangt ist, ein weiterer Beweis für die nahe Verwandtschaft der aliphatischen mit den aromatischen Diazo-Verbindungen.

Durch die Reduktion des Diazo-essigesters zu Hydrazino-essigester und die Umwandlungen dieses in Nitrosohydrazino-, Azido- und Amino-essigester wird das so vielgestaltige Bild, das der Diazo-essigester in seinen Reaktionen darbietet⁷⁾, um einige weitere Züge bereichert. So erhält man z. B. nach früheren Untersuchungen von

¹⁾ Curtius, J. pr. [2] 38, 399 [1888].

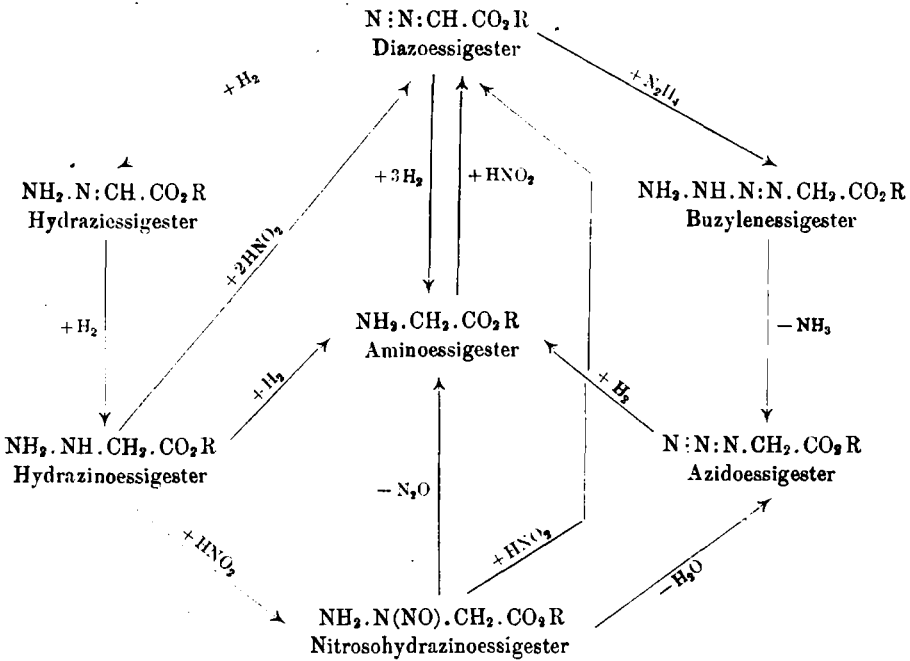
²⁾ Vergl. dazu Thiele, B. 41, 2806 [1908].

³⁾ J. pr. [2] 54, 496 [1896]. ⁴⁾ B. 41, 2807 [1908].

⁵⁾ J. pr. [2] 89, 31 [1889]. ⁶⁾ A. 19^o, 71 [1878].

⁷⁾ Vergl. dazu Curtius, Darapsky und Müller, B. 41, 3170–71 [1908].

Curtius, Darapsky und Bockmühl¹⁾ Azido-essigsäure — in Form ihres Hydrazids — auch durch Behandlung von Diazo-essigester mit Hydrazin. Zur Erläuterung dieser mannigfachen Beziehungen diene nachstehende Tabelle:



Experimentelles.

Salzsaurer Hydrazino-essigsäure-äthylester,
 $HCl, NH_2.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$.

I. Aus Hydrazinhydrat und Chloressigsäure. 20 g Hydrazinhydrat (400 Millimol) werden in 120 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und alsdann eine Lösung von 9.4 g Monochloressigsäure (100 Millimol) in 94 ccm Alkohol tropfenweise hinzugegeben. Die anfangs klare Mischung trübt sich plötzlich unter Abscheidung eines farblosen Sirups. Nachdem alle Monochloressigsäure eingetragen ist, wird noch eine halbe Stunde gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und alsdann nochmals die gleiche Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man saugt nunmehr das ausgeschiedene Hydrazinbishydrochlorid ab; aus dem

¹⁾ B. 41, 344 [1908].

Filtrat scheidet sich beim Erkalten salzsaurer Hydrazino-essigsäure-äthylester in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen aus. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge lassen sich weitere Mengen der gleichen Verbindung in reinem Zustande gewinnen. Die Ausbeute betrug bis zu 6.4 g, entsprechend 41.4 % der Theorie.

II. Aus Diazoessigester durch Reduktion mit Natriumamalgam. 22.8 g Diazoessigester (200 Millimol) werden mit einer Lösung von 12 g Ätznatron (300 Millimol) in 120 ccm Wasser etwa 10 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei die Hauptmenge des Esters sich auflöst. Die alkalische Flüssigkeit wird alsdann nach und nach mit 1000 g 2.3-proz. Natriumamalgam (entsprechend 1000 Millimol Wasserstoff) versetzt unter häufigem Umschütteln und gleichzeitiger Kühlung mit Wasser. Die anfangs gelbe Lösung wird im Laufe von 2—3 Stunden schließlich völlig entfärbt; Entwicklung von Ammoniak tritt dabei nicht ein. Nach beendeter Reduktion — eine Probe der Flüssigkeit darf nach dem Ansäuern auf Zusatz von Benzaldehyd kein Benzaldazin mehr liefern — wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, im Vakuum bei 40—50° völlig zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer Mischung von 75 ccm gesättigter, absolut-alkoholischer Salzsäure und 75 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Man saugt nunmehr von dem weißen, krystallinischen Niederschlag heiß ab und zieht diesen noch einige Male mit warmem, absolutem Alkohol aus. Das ungelöst Bleibende besteht danach aus reinem Kochsalz; weder Ammonium- noch Diammoniumchlorid ließen sich bei mehreren Versuchen darin nachweisen. Aus den alkoholischen Filtraten scheidet sich beim Erkalten und Einengen salzsaurer Hydrazino-essigsäure-äthylester in glänzenden Blättchen ab. Erhalten wurden bis zu 28 g, die Ausbeute beträgt somit über 90 %.

Die nach I und II dargestellte Verbindung zeigte alle Eigenschaften des bereits früher von W. Traube und Hoffa¹⁾ auf anderem Wege gewonnenen Chlorhydrats des Hydrazino-essigsäure-äthylesters. Beide Substanzen schmolzen nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol übereinstimmend bei 152°; Traube und Hoffa geben 153° an. Auch der Mischschmelzpunkt wurde bei 152° gefunden. Aus einer Lösung von 5.4 g in 50 ccm heißem, absolutem Alkohol schieden sich beim Erkalten 4.3 g in prachtvollen, glänzenden Blättchen wieder aus; die Substanz ist also in kaltem Alkohol relativ schwer löslich.

¹⁾ B. 31, 165 [1898].

I. Darstellung. 0.2300 g Sbst.: 0.2127 g AgCl.

II. Darstellung. 0.2256 g Sbst.: 36.6 ccm N (21°, 755 mm). — 0.3336 g Sbst.: 0.3114 g AgCl.

$C_4H_{11}O_2N_2Cl$ (154.57). Ber. N 18.13, Cl 22.94.

Gef. » II. 18.24, » I. 22.88, II. 23.10.

Hydrazino-essigsäure, $NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

W. Traube und Hoffa¹⁾ haben Hydrazinoessigsäure durch Zersetzung der *o*-Oxybenzal-Verbindung mit Schwefelsäure gewonnen. Sie kann auch aus obigem salzsauren Ester durch Verseifung mit Baryt leicht erhalten werden.

3.09 g salzsaurer Ester (20 Millimol) werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 9.5 g krystallisiertem Barythydrat (30 Millimol) in 100 ccm Wasser 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wird der überschüssige Baryt siedend heiß mit Kohlensäure gefällt, und das Filtrat in der Wärme so lange mit Ammoncarbonat-Lösung versetzt, als noch Bariumcarbonat sich abscheidet. Die wiederum filtrierte Lösung wird nunmehr zuerst auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure völlig zur Trockne gebracht. Dabei hinterbleibt neben Chlorammonium die Hydrazino-essigsäure zunächst als dicker Sirup, der aber beim Anreiben mit absolutem Alkohol allmählich krystallinisch erstarrt. Sie wurde zur Entfernung des Chlorammoniums mehrmals aus wäßriger Lösung mit absolutem Alkohol umgefällt und zeigte danach den angegebenen Schmp. 152°.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure in das gut krystallisierende Jodhydrat²⁾ von Schmp. 156° übergeführt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazino-essigsäure-äthylester.

I. Bildung von Stickoxydul und Diazo-essigester.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem Hydrazino-essigsäure-äthylester bleibt auf Zusatz von Natriumnitrit-Lösung sowohl in der Kälte wie in der Wärme klar. Fügt man dagegen zu dem Gemische unter Eiskühlung vorsichtig verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung Diazoessigester als gelbes Öl ab, ganz in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von W. Traube und Hoffa³⁾.

Eine Lösung von 1.54 g salzsaurem Ester (10 Millimol) in 5 ccm Wasser wurde in einem Reagensglas mit einer Lösung von 0.7 g Natriumnitrit (10 Millimol) in 1 ccm Wasser vermischt und unter Eiskühlung aus einem am unteren Ende zu einer Capillare ausgezogenen Tropftrichter 1 ccm verdünnte 30-prozentige Schwefelsäure innerhalb der Flüssigkeit derart zufließen gelassen,

¹⁾ B. 31, 164 [1898]. ²⁾ B. 29, 2730 [1896]. ³⁾ B. 31, 164 [1898].

daß starke, aber nicht zu stürmische Gasentwicklung eintrat. Das entweichende Gas brachte einen in die Mündung des Reagensrohrs eingeführten glimmenden Span zu lebhafter Entflammung und erwies sich hierdurch als Stickoxydul, während das gleichzeitig ausgeschiedene gelbe Öl durch den charakteristischen Geruch und die lebhafte Stickstoffentwicklung mit Säuren, sowie mit ätherischer Jodlösung als Diazoessigester erkannt wurde.

Bei einem zweiten, in gleicher Weise, aber mit der doppelten Menge Nitrit (1.4 g, entsprechend 20 Millimol) und 2 ccm verdünnter Schwefelsäure angestellten Versuche wurden wiederum Stickoxydul und Diazoessigester erhalten; die Ausbeute an letzterem war aber ungefähr doppelt so groß, wie bei dem ersten Versuch.

II. Bildung von [Nitroso-hydrazino]-essigsäure-äthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

12.36 g salzsaurer Hydrazino-essigsäure-äthylester (80 Millimol) wurden in 25 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 8.28 g Natriumnitrit (120 Millimol) in 14 ccm Wasser versetzt, wobei ganz schwache Gasentwicklung zu beobachten war. Die Mischung wurde alsdann ungefähr zwölfmal mit je dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum-exsiccator hinterblieb der seither noch nicht beschriebene Nitroso-hydrazino-essigsäure-äthylester als schwach gelbes Öl von ähnlichem, aber schwächerem Geruch wie Diazoessigester. Die Ausbeute betrug im besten Falle nur 5 g, entsprechend 42.5 % der Theorie, da der Nitrosoester infolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser der wäßrigen Flüssigkeit mittels Äthers nicht völlig entzogen werden kann, und da ferner auch die Umsetzung zwischen salzsaurem Ester und Nitrit keine vollständige ist. Aus diesem Grunde erhält man auch nach vorherigem Eindunsten der wäßrigen Lösung im Vakuum keine bessere Ausbeute: So wurde einmal der beim Eindunsten erhaltene Rückstand so lange mit trockenem Äther ausgezogen, bis eine Probe des Auszuges sich nur mehr schwach mit Eisenchlorid violett färbte — allgemeine Reaktion der Nitrosoderivate primärer Hydrazine¹⁾; als aber dann der in Äther unlösliche Anteil mit Wasser aufgenommen wurde, gab diese Lösung an Äther von neuem reichliche Mengen Nitrosoester ab.

Nitroso-hydrazino-essigsäure-äthylester ist in Alkohol und Äther spielend, in Wasser leicht löslich; die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und färbt sich mit Eisenchloridlösung prachtvoll violett.

¹⁾ Vergl. Thiele, A. 376, 247 [1910].

Umwandlung in Amino-essigester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

Bei einem Versuch, den rohen Nitrosoester durch Destillation im Vakuum zu reinigen, trat partielle Zersetzung in Stickoxydul und Amino-essigester ein:

Unter 14 mm Druck vorsichtig erhitzt; entwickelte die Substanz lebhaft Gas, wodurch der Druck auf 26 mm stieg; darauf destillierte zwischen 78° und 100° ungefähr $\frac{1}{2}$ des angewandten Esters als beinahe farbloses Öl über, während zugleich der Druck wieder bis auf schließlich 15 mm sank; dann ging die Hauptmenge konstant bei 100° unter 15 mm über, während im Destillationskolben nur Spuren eines dickflüssigen, dunkelbraunen Rückstands hinterblieben.

Beide Fraktionen lösten sich in Wasser leicht und völlig klar — Abwesenheit von Diazo- und Azido-essigester; die wäßrige Lösung gab ferner mit Eisenchlorid sehr stark die für den Nitrosoester charakteristische Violettfärbung, reagierte aber im Gegensatz zum rohen Ester stark alkalisch. Offenbar war das destillierte Produkt durch Amino-essigester verunreinigt; dementsprechend wurde auch bei der Analyse der zweiten Fraktion bedeutend zu wenig Stickstoff gefunden:

0.1912 g Sbst.: 36.9 ccm N (19° , 752 mm).

Nitroso-hydrazino-essigester, Amino-essigester,
 $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{O}_3 \text{N}_3$ (147.10). Ber. N 28.57. $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{O}_2 \text{N}$ (103.08). Ber. N 13.59.
 Gef. N 21.85.

Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck wird Nitrosohydrazino-essigester völlig in Stickoxydul und Amino-essigester gespalten:

Ungefähr 2 g des rohen Nitrosoesters wurden in einem kleinen Fraktionskölbchen über freier Flamme erhitzt. Unter lebhaftem Aufschäumen destillierte ein kaum gefärbtes Öl über vom charakteristischen Geruch des Glykokoll-esters¹⁾; gegen Ende der Destillation entwickelte sich auch etwas Ammoniak. Das Destillat war mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar; die wäßrige, stark alkalisch reagierende Lösung schied mit Eisenchlorid zunächst Ferrihydroxyd ab und färbte sich mit mehr Eisenchlorid nicht mehr violett, sondern braunrot.

Zum Nachweis des Amino-essigesters wurde das Destillat halbiert und aus der einen Hälfte nach dem Verdünnen mit Äther durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas Glykokoll-äthylester-chlorhydrat²⁾ als weißer, krystallinischer Niederschlag gewonnen, der aus Alkohol in schönen Nadelchen vom Schmp. 144° erhalten wurde und in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure ohne Gasentwicklung — Unterschied vom Hydrazino-essigester — Diazo-essigester lieferte. Die andere Hälfte wurde durch zweitägiges Stehenlassen mit dem gleichen Volumen Wasser in Glycinanhydrid³⁾ übergeführt und dieses mittels eines Vergleichspräparates identifiziert.

¹⁾ Curtius und Goebel, J. pr. [2] 37, 167 [1888].

²⁾ Ebenda 160 [1888].

³⁾ Ebenda, 173; Curtius, B. 37, 1289 [1904].

Umwandlung in Diazo-essigester, $N_2CH.CO_2C_2H_5$.

Diese erfolgt leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydul.

1.47 g roher Nitrosoester (10 Millimol) wurden in einem Reagenrohr in 5 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 0.7 g Natriumnitrit (10 Millimol) in 1 ccm Wasser zugefügt und dann unter Eiskühlung 2 ccm verdünnte 30-prozentige Schwefelsäure aus einem Tropftrichter mit capillarer, in das Innere der Flüssigkeit eintauchender Spitze nicht zu langsam zufließen gelassen. Unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul, das sich durch die Entzündung eines glimmenden Spans leicht nachweisen ließ, schied sich Diazo-essigester als gelbes Öl ab, der zur Identifizierung in Dijod-essigester und weiter in Dijod-acetamid¹⁾ übergeführt wurde.

Umwandlung in Azido-essigester, $N_3.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht Nitrosohydrazino-essigester in Azido-essigester über.

2.94 g Nitrosohydrazinoessigester (20 Millimol) wurden mit 29 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert und das übergehende farblose Öl dem Destillat mit Äther entzogen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ward der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 12 mm Druck ging konstant bei 63° ein farbloses Öl von Chloressigester-ähnlichem Geruch über, das bei der Analyse auf Azidoessigester stimmende Zahlen lieferte:

0.1640 g Sbst.: 48.3 ccm N (18°, 745 mm). — 0.2104 g Sbst.: 61.3 ccm N (21°, 748 mm).

$C_4H_7O_2N_3$ (129.08). Ber. N 32.56. Gef. N 33.18, 32.49.

Die erhaltene Substanz erwies sich als völlig identisch mit der bereits früher auf anderem Wege von Forster und Fierz²⁾, sowie von Curtius, Darapsky und Bockmühl³⁾ gewonnenen Verbindung. Der Ester entwickelte beim Erwärmen mit Schwefelsäure (1:1) lebhaft Stickstoff. Beim Einkochen der Substanz mit starker Natronlauge, entwichen neben Stickstoff Ströme von Ammoniak; der alkalische Rückstand gab, mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert, auf Zusatz von Chlorcalcium einen weißen, in Salzsäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

¹⁾ Curtius, J. pr. [2] 38, 434 [1888].

²⁾ Soc. 93, 79 [1908].

³⁾ B. 41, 352 [1908].