

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über Hydrazinosäuren

Von August Darapsky

Vierte Abhandlung¹⁾

(Eingegangen am 28. August 1936)

Von Homologen der Hydrazino-essigsäure²⁾ sind bisher folgende Verbindungen bekannt geworden: α -Hydrazino-propionsäure³⁾, α -Hydrazino-n-buttersäure⁴⁾ und α -Hydrazino-isobuttersäure⁵⁾ sowie α -Hydrazino-n-valeriansäure⁶⁾ und α -Hydrazino-isovaleriansäure⁷⁾.

In Gemeinschaft mit Herrn Germscheid habe ich inzwischen die früher nur kurz beschriebene α -Hydrazino-isovaleriansäure durch Umsetzung von α -Brom-isovaleriansäure mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung nochmals dargestellt und eingehend untersucht. Herr Kreuter hat sodann im hiesigen Institut in analoger Weise α -Hydrazino-n-capronsäure und Herr Engelmann α -Hydrazino-isocapronsäure sowie weiter Herr Engels α -Hydrazino-önanthensäure und endlich Herr Trinius α -Hydrazino-n-nonylsäure gewonnen.

¹⁾ Erste Abhandlung, dies. Journ. (2) **96**, 251 (1917); zweite Abhandlung, dies. Journ. (2) **97**, 182 (1918); dritte Abhandlung, dies. Journ. (2) **99**, 179 (1919).

²⁾ W. Traube u. Hoffa, Ber. **29**, 2729 (1896); Darapsky u. Prabhakar, Ber. **45**, 1654, 2617 (1912).

³⁾ W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 670 (1896); J. Thiele u. Bailey, Ann. Chem. **303**, 75 (1898).

⁴⁾ W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 674 (1896).

⁵⁾ J. Thiele u. Stange, Ann. Chem. **283**, 37 (1894); J. Thiele u. Heusser, Ann. Chem. **290**, 1 (1896).

⁶⁾ W. Traube u. Longinescu, Ber. **29**, 674 (1896).

⁷⁾ Darapsky u. Prabhakar, dies. Journ. (2) **96**, 282 (1917).

Die Schmelzpunkte der normalen α -Hydrazino-capronsäure und ihrer Derivate liegen im Durchschnitt 20° tiefer wie der entsprechenden Körper der Iso-Reihe:

		Capronsäure	
		-n-	-iso-
Hydrazinosäure	Schmp.	199—201°	228°
Benzalverbindung	„	102—103°	115,5°
o-Oxybenzalverbindung	„	123—124°	139°
Salzsaurer Äthylester	„	75°	91—92°
Carbonamidäthylester	„	102—103°	130°

Die gleiche Erscheinung, daß die normalen Verbindungen niedriger schmelzen als die entsprechenden Isosäuren, zeigen auch die α -Hydrazinobutter- und α -Hydrazinovaleriansäuren:

		Buttersäure		Valeriansäure	
		-n-	-iso-	-n-	-iso-
Hydrazinosäure	Schmp.	208°	237°	215°	230—235°
Benzalverbindung	„	125°	144—145°	116°	121°

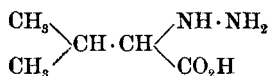
Die neu dargestellten Hydrazinosäuren wurden nicht nur durch eine Reihe von Derivaten näher charakterisiert, sondern auch über die Nitrosoester einerseits in die zugehörigen Aminosäuren, andererseits in die entsprechenden Azidosäuren übergeführt. Da die Natur dieser Umwandlungen bereits früher von mir¹⁾ besprochen wurde, kann ich mich im folgenden auf die Wiedergabe der Versuche beschränken.

Beschreibung der Versuche

I. α -Hydrazino-isovaleriansäure

[Bearbeitet von Johannes Germscheid²⁾]

α -Hydrazino-isovaleriansäure,



Die erforderliche α -Bromisovaleriansäure wurde nach den Angaben von Schleicher³⁾ durch Bromierung von käuflicher Isovaleriansäure erhalten und zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 44° .

¹⁾ Dies. Journ. (2) 96, 267 (1917).

²⁾ Vgl. Johannes Germscheid, Inaug.-Diss., Köln 1922. Ungedruckt.

³⁾ Ann. Chem. 267, 115 (1892).

Zur Überführung in α -Hydrazinoisovaleriansäure wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Darapsky und Prabhakar¹⁾ verfahren: 27,2 g α -Bromisovaleriansäure (150 M. M.) gaben so, in 90 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat (400 M. M.) bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt, ein Gemisch aus der Hydrazinosäure und Hydrazinbromid als dichten, weißen Niederschlag. Beim Umlösen aus heißem Wasser fiel α -Hydrazinoisovaleriansäure in glänzenden, weißen Blättchen aus. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 7,9 g. Schmp. 230—235°, wie angegeben. Bei vorsichtigem Neutralisieren der Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure schieden sich noch weitere geringe Mengen Hydrazinosäure ab. Diese wurden in wenig Salzsäure wieder gelöst und die Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt. Die gebildete Benzalverbindung wurde mit Natronlauge aufgenommen, von Ungelöstem abfiltriert, mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 121°, wie früher, gefunden. Erhalten wurden 1,78 g Benzalverbindung, die 1,02 g Hydrazinosäure entsprechen. Die Gesamtausbeute an Hydrazinosäure war somit 8,92 g oder 45 % der Theorie.

Beim Versuch, das Ammoniumsalz darzustellen durch Lösen der Hydrazinosäure in konz. Ammoniak und Eindunsten im Vakuumexsiccator blieb ein weißer Körper zurück, der in Wasser schwer löslich war und mit Natronlauge kein Ammoniak entwickelte. Er erwies sich durch den Schmp. 230—235° als unveränderte Hydrazinosäure.

Hydrochlorid. Schied sich beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kali in langen weißen, radialstrahlig angeordneten Nadeln aus. Schmp. 135,5°. Spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zur Analyse wurde das Salz durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther gereinigt.

0,0984 g Subst.: 14,1 ccm N (18°, 762 mm). — 0,1423 g Subst.: 0,1196 g AgCl.

$C_5H_{13}O_2N_2Cl$ (168,5) Ber. N 16,62 Cl 21,03 Gef. N 16,9 Cl 20,8.

¹⁾ Dies. Journ. (2) 96, 282 (1917).

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung¹⁾ durch Schütteln einer mit Salzsäure schwach angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd dargestellt und aus 50 % igem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 124°. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe.

0,1124 g Subst.: 11,3 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ (236,2) Ber. N 11,86 Gef. N 11,7.

Cinnamalverbindung. Fiel aus einer wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure bei kräftigem Schütteln mit Zimtaldehyd in gelben Flocken aus. Durch Umkrystallisieren aus 80 % igem Alkohol wurden kleine, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 137–139° erhalten. Beim Aufbewahren färbt sich die Substanz allmählich dunkler, an der Luft verschmiert sie mit der Zeit.

0,1408 g Subst.: 13,4 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{14}H_{18}O_2N_2$ (246,23) Ber. N 11,38 Gef. N 11,1

Salzsaurer Methylester. 13,2 g Hydrazinosäure (100 M. M.) wurden mit einer Mischung von 80 ccm absolutem Methylalkohol und 50 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Beim Abkühlen schied sich der salzsaure Methylester direkt krystallinisch ab. Zur Analyse wurde die Verbindung aus einer Lösung in Methylalkohol mit Äther gefällt. Schmp. 112°.

0,1220 g Subst.: 16,3 ccm N (21°, 758 mm). — 0,1314 g Subst.: 0,1031 g AgCl.

$C_6H_{15}O_2N_2Cl$ (182,63) Ber. N 15,34 Cl 19,42 Gef. N 15,4 Cl 19,4

Aus der wäßrigen Lösung obigen Hydrochlorids schied sich mit konz. Kaliumcarbonatlösung der freie Ester als Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. V. abgedunstet. Das so erhaltene gelbe, angenehm esterartig riechende Öl zersetzte sich beim Aufbewahren unter Gasentwicklung. Beim Versuch, das Öl i. V. zu destillieren, trat gleichfalls Zersetzung ein. Dagegen wurde aus der ätherischen Lösung des frisch bereiteten Esters durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas obiges Hydrochlorid vom Schmp. 112° wieder zurückerhalten.

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester durch halbstündiges Kochen der Hydrazinosäure mit

¹⁾ Dies. Journ. (2) 96, 282 (1917).

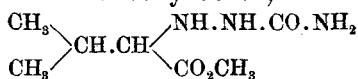
absolut äthyl-alkoholischer Salzsäure und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols unter vermindertem Druck dargestellt. Das Rohprodukt wurde in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung in viel Äther eingegossen. Beim Impfen oder Reiben mit einem Glasstab fiel der salzsaure Äthylester als fein krystallinischer Niederschlag aus. Spielend löslich in Wasser, weniger in kaltem absol. Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Schmp. 104°.

0,1158 g Subst.: 14,3 ccm N (19°, 762 mm). — 0,1722 g Subst.: 0,1240 g AgCl.

C₇H₁₇O₂N₂Cl (196,66) Ber. N 14,25 Cl 18,03 Gef. N 14,5 Cl 17,8

Der analog dem freien Methylester aus dem Salz abgeschiedene freie Äthylester bildete ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Öl von angenehmem Geruch, das sich gleichfalls beim Aufbewahren zersetzt und auch i. V. nicht destillieren läßt, aber mit Salzsäuregas wieder das Hydrochlorid vom Schmp. 104° zurücklieferte.

Carbonamid- α -hydrazino-isovaleriansäure-
methylester,



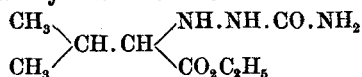
Der salzsaure Methylester wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von cyansaurem Kalium versetzt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstab fiel die Carbonamidverbindung als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden kleine Kryställchen vom Schmp. 126,5° erhalten.

0,1055 g Subst.: 20,5 ccm N (21°, 754 mm).

C₇H₁₅O₃N₃ (189,18) Ber. N 22,22 Gef. N 22,4

Die Verbindung kondensierte weder mit Benzaldehyd noch mit Salicylaldehyd. Auch die Versuche, ein salzsaures Salz darzustellen, führten zu keinem Ergebnis. Der Carbonamidrest ist also wahrscheinlich entsprechend der gewählten Formel in die Aminogruppe des Hydrazinrestes eingetreten.

Carbonamid- α -hydrazino-isovaleriansäure-äthylester



Wurde analog der vorigen Verbindung aus dem salzsauren Äthylester und cyansaurem Kalium in konz. wäßriger

Lösung dargestellt und zur Analyse durch Ausfällen einer Lösung in Chloroform mit Petroläther gereinigt. Schmp. 130°. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sank der Schmelzpunkt ständig, wohl infolge teilweiser Verseifung des Esters.

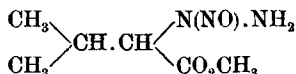
0,0893 g Subst.: 15,6 ccm (21°, 765 mm).

$C_8H_{17}O_3N_3$ (203,21)

Ber. N 20,68

Gef. N 20,4

Nitroso- α -hydrazino-isovaleriansäure-methylester,



Eine Lösung von 5,46 g salzsaurem Hydrazino-isovaleriansäure-methylester (40 M.M.) in wenig Wasser wurde unter Eiskühlung mit einer konz. wäßrigen Lösung von 2,76 g Natriumnitrit (40 M.M.) versetzt. Nach längerem Stehen schied sich der Nitrosoester als braunes Öl ab. Beim Abkühlen in einer Kältemischung und starkem Reiben erstarrte das Öl zu einer weißlichen Krystallmasse, die abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte auf Zusatz von wenig Natriumnitrit und einigen Tropfen Eisessig bei längerem Stehen im Eisschrank noch eine kleine Menge Nitrosoester in schönen, großen, farblosen Tafeln aus, die mit der ersten Portion zusammen im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Die Ausbeute an rohem Nitrosoester betrug 2,6 g entsprechend 50% d. Th. Auf weiteren Zusatz von Natriumnitrit und Eisessig bildete sich kein Nitrosoester mehr, sondern ein eigentümlich riechendes Öl. Vielleicht dürfte α -Oxyisovaleriansäuremethylester entstanden sein aus intermediär gebildetem Diazoester¹⁾.

Bei einem zweiten Versuch mit der gleichen Menge salzsaurem Methylester wurde der Nitrosoester der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern entzogen, die ätherische Lösung mehrmals durch trockne Filter filtriert und der Äther im Exsiccator verdunstet. Der zunächst ölige Rückstand erstarrte in einer Kältemischung. Die Ausbeute betrug 3,2 g entsprechend 61% d. Th. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Petrol-

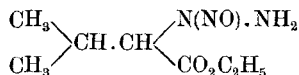
¹⁾ Vgl. Darapsky, dies. Journ. (2) 96, 266 (1917).

äther wurden kleine, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 35,5° erhalten. Die Lösung des Nitrosoesters in verdünntem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid prachtvoll violett: allgemeine Reaktion auf Nitrosoverbindungen primärer Hydrazine¹⁾. Beim Aufbewahren zersetzt sich der Nitrosoester leicht.

0,1367 g Subst.: 0,2055 g CO₂, 0,0944 g H₂O. — 0,1147 g Subst.: 23,9 ccm N (20°, 757 mm).

C ₆ H ₁₃ O ₃ N ₃ (175,16)	Ber. C 41,12	H 7,48	N 24,00
	Gef. „ 41,0	„ 7,7	„ 24,2

Nitroso- α -hydrazino-isovaleriansäure-äthylester,

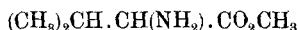


Wurde analog obigem Nitrosomethylester als Öl erhalten. Dieses erstarrte bei starkem Abkühlen in einer Kältemischung und Reiben mit einem Glasstab zu einer grauweißen Krystallmasse, die aber schon bei dem Versuch, sie abzufiltrieren, wieder zerfloß. Das Öl wurde darum mit Äther aufgenommen. Da der Nitrosoester nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde das Rohprodukt der Analyse unterworfen.

0,1271 g Subst.: 21,1 ccm N (19°, 758 mm).

C ₇ H ₁₅ O ₃ N ₃ (189,18)	Ber. N 22,22	Gef. N 19,4
---	--------------	-------------

α -Amino-isovaleriansäure-methylester,



1,75 g Nitroso- α -hydrazinoisovaleriansäuremethylester (10 M. M.) wurden in einem Claisenkölbchen vorsichtig im Ölbad erwärmt. Bei 115—120° begann in der geschmolzenen Substanz eine Gasentwicklung, die sich plötzlich heftig durch die ganze Masse fortsetzte. Ein in diesem Augenblick in das Ansatzrohr des Kölbchens eingeführter glimmender Holzspan flammte lebhaft auf, ein Beweis, daß das entweichende Gas Stickoxydul war. Nach beendiger Gasentwicklung wurde das Produkt unter vermindertem Druck fraktioniert. Der erhaltene α -Aminoisovaleriansäuremethylester ging konstant bei 56° unter 14 mm Druck über; im Kolben verblieb nur ein sehr geringer, brauner Rückstand. Der Aminoester bildet ein farbloses,

¹⁾ Vgl. J. Thiele, Ann. Chem. 376, 247 (1910).

leicht flüssiges Öl und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung eines festen Produktes, das wahrscheinlich Diisopropyl diketopiperazin darstellt. Zur Stickstoffbestimmung wurde daher frisch destillierter Ester verwandt.

0,1805 g Subst.: 16,3 ccm N (24°, 763 mm).

$C_9H_{13}O_2N$ (131,14) Ber. N 10,68 Gef. N 10,4

α -Aminoisovaleriansäuremethylester ähnelt in seinem Verhalten ganz dem bereits von Sli mmer¹⁾ dargestellten Äthylester.

Hydrochlorid. Schied sich aus einer Lösung des frisch destillierten Aminoesters in absolutem Äther beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und wurde durch Umfällen der methylalkoholischen Lösung mit Äther gereinigt. Schmp. 116,5°.

0,1564 g Subst.: 11,4 ccm N (23°, 761 mm). — 0,2102 g Subst.: 0,1808 g AgCl.

$C_9H_{14}O_2NCl$ (167,61) Ber. N 8,36 Cl 21,16 Gef. N 8,4 Cl 21,3

Pikrat. Wurde aus dem Aminoester und Pikrinsäure in ätherischer Lösung als gelber Niederschlag erhalten und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 145,5°.

0,0828 g Subst.: 11,2 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{12}H_{16}O_9N_4$ (360,23) Ber. N 15,56 Gef. N 15,8

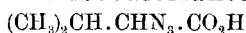
α -Azido-isovaleriansäure-methylester,
(CH_3)₂CH.CHN₃.CO₂CH₃

3,5 g Nitroso- α -hydrazinoisovaleriansäuremethylester (20 M.M.) wurden mit 35 ccm 10%iger Schwefelsäure übergossen und im Wasserdampfstrom destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Öl über. Nachdem etwa 200 ccm Flüssigkeit überdestilliert waren, wurde der Azidoester dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Der Azidoester ging bei 50° und 15 mm als farbloses, ziemlich leicht bewegliches Öl von sehr charakteristischem, angenehmen Geruch über, während im Kolben nur ein ganz geringer, harziger Rückstand hinterblieb. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 1,28 g entsprechend 41% d. Th.

0,1651 g Subst.: 33,1 ccm N (23°, 760 mm).

$C_8H_{11}O_2N$ (157,15) Ber. N 26,75 Gef. N 26,6

¹⁾ Ber. 35, 401 (1901).

α -Azido-isovaleriansäure,

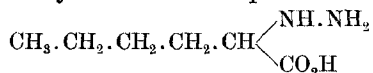
0,78 g α -Azidoisovaleriansäuremethylester (5 M. M.) wurden 24 Stunden mit einer Lösung von 0,2 g reinem Ätznatron (5 M. M.) und 0,8 ccm Wasser auf der Maschine geschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Azidosäure als Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuumexsiccator abgedunstet. Dabei blieben 0,5 g eines farblosen Öls zurück. Ausbeute 70%. α -Azidoisovaleriansäure wurde auf anderem Wege bereits von Forster und Müller¹⁾ dargestellt.

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten der Lösung der Azidosäure in konz. Ammoniak als grauweißer, in Wasser spielend löslicher Rückstand, der, auf dem Spatel erhitzt, verglimmt.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als dicker, weißer Niederschlag aus und krystallisiert aus heißem Wasser in schönen Nadelchen. Am Lichte färbt sich das Salz oberflächlich bald dunkel. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verpufft es sehr lebhaft. Auch diese Verbindung haben Forster und Müller bereits dargestellt.

Zur Silberbestimmung wurde das Salz mit ausgeglühtem Quarzsand in einem Porzellantiegel gemischt und zunächst mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt; dann wurde der Tiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,1121 g Subst.: 16,4 ccm N (23°, 764 mm). — 0,1027 g Subst.: 0,0442 g Ag.
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag}$ (249,97) Ber. N 16,81 Ag 43,16 Gef. N 17,0 Ag 43,1

II. α -Hydrazino-n-capronsäure[Bearbeitet von Curt Kreuter²⁾] α -Hydrazino-n-capronsäure,

Eine Lösung von 39 g α -Brom-n-capronsäure (200 M. M.), die nach der Vorschrift von Auwers und Bernhardt³⁾ aus

¹⁾ Soc. 95, 198 (1909).
 Köln, 1923. Ungedruckt.

²⁾ Vgl. Curt Kreuter, Inaug.-Diss.,

³⁾ Ber. 24, 2222 (1891).

käuflicher n-Caprone Säure dargestellt war, in 40 ccm absolutem Alkohol wurde allmählich mit einer Lösung von 30 g Hydrazinhydrat (600 M. M.) in 60 ccm absolutem Alkohol versetzt und das sich erwärmende Gemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der weiße, krystallinische Niederschlag abgesaugt, mit wenig Alkohol und dann mit viel Wasser gewaschen und das Rohprodukt, das noch etwas Hydrazinbromid enthielt, aus 360 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten fiel α -Hydrazino-n-caprone Säure in weißen, glänzenden Blättchen aus, die bei 195—197° schmolzen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 199—201°. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 11,9 g entsprechend 42% d. Th. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich (in kaltem ungefähr 1:1000, in siedendem 1:30), noch schwerer in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Von verdünnten Säuren und auch von Alkalien wird sie leicht unter Bildung der betreffenden Salze aufgenommen.

0,1625 g Subst.: 0,2929 g CO₂, 0,1401 g H₂O. — 0,1744, 0,1686 g Subst.: 29,3 ccm N (17°, 756 mm), 28,7 ccm N (18°, 756 mm).

C ₆ H ₄ O ₂ N ₂ (146,16)	Ber. C 49,28	H 9,66	N 19,17
	Gef. „ 49,2	„ 9,6	„ 19,3, 19,5

Titration. 0,1462 g Substanz (1 M. M.) wurden in 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH (2,5 M. M.) unter Rühren gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ n-HCl bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurücktitriert.

$\frac{1}{10}$ n-NaOH	Ber. 10 ccm	Gef. 10,03 ccm
-----------------------	-------------	----------------

Hydrochlorid. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Hydrazinosäure in verdünnter Salzsäure i. V. über Schwefelsäure und Kali als hellgelbes Öl, das erst nach mehrwöchigem Stehen zu einer gelblich weißen, amorphen Masse erstarrte. Das Produkt war sehr hygroskopisch und zerfloß an der Luft schon nach kurzer Zeit. Es wurde darum nicht analysiert.

Benzalverbindung. Schied sich aus einer warmen wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure beim Schütteln mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde durch vorsichtiges Umfällen der Lösung in warmem Alkohol mit Wasser als hellgelbes, feines Pulver vom Schmp. 102—103° erhalten.

0,1687, 0,1842 g Subst.: 0,4121, 0,4477 g CO₂, 0,1161, 0,1269 g H₂O. —
0,1643, 0,1795 g Subst.: 17,1 ccm N (17°, 763 mm), 18,8 ccm N (18°, 768 mm).

C ₁₃ H ₁₈ O ₂ N ₂ (234,23)	Ber. C 66,68	H 7,74	N 11,96
	Gef. „ 66,6,	66,3	„ 7,7, 7,7
			„ 12,1, 12,2

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog der Benzalverbindung aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd erhalten. Weißes, feines Pulver vom Schmp. 123—124°.

0,1414, 0,1564 g Subst.: 14,0 ccm N (18°, 763 mm), 15,0 ccm N (18°, 765 mm).

C ₁₃ H ₁₈ O ₃ N ₂ (250,23)	Ber. N 11,20	Gef. N 11,4, 11,1
--	--------------	-------------------

Dibenzoylverbindung. 2,92 g Hydrazinosäure (20 M.M.) wurden in einer Lösung von 6 g Ätznatron (150 M.M.) in 150 ccm Wasser gelöst und mit 7,5 g Benzoylchlorid (50 M.M.) allmählich versetzt. Nach 2-tägigem Stehen unter häufigem Umschütteln wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und der weiße, flockige Niederschlag, ein Gemisch der Benzoylverbindung mit viel Benzoesäure, zur Entfernung der letzteren mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Versuch, die Dibenzoylverbindung aus Alkohol, Eisessig oder Benzol umzukristallisieren, wurden nur Schmierer erhalten. Sie wurde daher durch vorsichtige Zugabe von Wasser zu der alkoholischen Lösung umgefällt und so als weißes Pulver erhalten. Schmp. 157—158°.

0,1696, 0,1774 g Subst.: 11,9 ccm N (18°, 766 mm), 12,3 ccm N (17°, 766 mm).

C ₂₀ H ₂₂ O ₄ N ₂ (354,2)	Ber. N 7,91	Gef. N 8,1, 8,1
---	-------------	-----------------

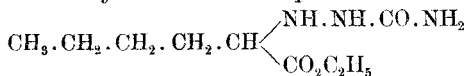
Salzsaurer Äthylester. Wurde in der gewöhnlichen Weise durch Kochen der Hydrazinosäure mit äthylalkoholischer Salzsäure und Eindunsten der Lösung im Exsiccator über Kali und Schwefelsäure erhalten. Das Rohprodukt wurde aus viel siedendem absoluten Äther umkristallisiert. Feine, weiße Krystalle vom Schmp. 75°. In Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Äther fast unlöslich, in warmem dagegen ziemlich leicht löslich.

0,1744, 0,1842 g Subst.: 20,2 (16°, 764 mm), 21,3 (16°, 764 mm) ccm N. — 0,1887, 0,2081 g Subst.: 0,1305, 0,1426 g AgCl.

C ₈ H ₁₉ O ₂ N ₂ Cl (210,67)	Ber. N 13,30	Cl 16,86
	Gef. „ 13,5, 13,5	„ 17,1, 17,0

Der analog dargestellte salzsaure Methylester bildete eine zähe, weiße Masse, die beim Umrühren mit einem Glasstab Fäden zog, jedoch selbst nach Monaten keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Produkt war außerordentlich hygroskopisch und zerfloß an der Luft in wenigen Stunden zu einem gelben Öl.

Carbonamid- α -hydrazino-n-capronsäure-äthylester,

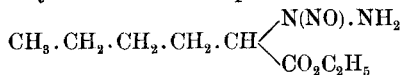


Schied sich aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Esters auf Zusatz von cyansaurem Kalium als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde aus der 10-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Weiße, derbe Krystalle, die bei 102—103° schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Säuren.

0,1892 g Subst.: 31,9 ccm N (16°, 757 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ (217,23) Ber. N 19,35 Gef. N 19,5

Nitroso- α -hydrazino-n-capronsäure-äthylester,

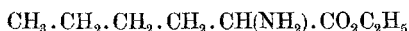


Wurde aus dem salzsauren Äthylester und Natriumnitrit in konz. wäßriger Lösung als Öl erhalten, das auch bei längerem Stehen unter Eiskühlung nicht erstarrte und darum mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb der Nitrosoester als dickes, gelbes Öl, das ähnlich wie Amylacetat roch und auch nach längerem Stehen nicht krystallisierte. Eine alkoholische Lösung der Substanz färbte sich mit Ferrichlorid schön violett.

0,1644 g Subst.: 29,0 ccm N (18°, 764 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ (203,21) Ber. N 20,67 Gef. N 20,4

α -Amino-n-capronsäure-äthylester,



4,1 g Nitrosoester (20 M.M.) wurden in einem Claisenkolben vorsichtig im Ölbad erhitzt. Bei 105—106° entwickelte

sich lebhaft Stickoxydul, das durch die Entflammung eines glimmenden Spanes nachgewiesen wurde. Der entstandene Aminoester wurde i. V. destilliert. Er bildete ein leicht flüsiges, schwach gelbliches Öl von unangenehmem amin- und zugleich esterartigem Geruch. Ausbeute: 2,1 g entsprechend 66% d. Th. Sdp. 91—93° bei 11—12 mm in Übereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer¹⁾, der die gleiche Verbindung bereits auf anderem Wege dargestellt hat.

0,1831, 0,1944 g Subst.: 14,3 (18°, 758 mm), 15,1 (18°, 758 mm)
ccm N.

$C_8H_{17}O_2N$ (159,19) Ber. N 8,80 Gef. N 9,0, 8,9

Zur Identifizierung wurde der Ester durch 3-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Wasser am Rückflußkühler verseift. Nach dem Einengen der Lösung schieden sich leicht gelbstichige Krystalle aus, die nach nochmaligem Umlösen aus heißem Wasser im offenen Capillarrohr unter starkem vorherigen Bräunen bei 273—274°, im zugeschmolzenen Capillarrohr dagegen bei 299—303° schmolzen. Sie erwiesen sich hierdurch als identisch mit der von Kudielka²⁾ näher untersuchten α -Amino-n-capronsäure. Endlich wurde auch noch aus der erhaltenen Säure das Kupfersalz³⁾ dargestellt, das aus der stark verdünnten wäßrigen Lösung mit Kupfersulfat als hellblauer, fein krystallinischer Niederschlag ausfiel.

0,1497 g Subst.: 0,0366 g CuO.

$C_{12}H_{24}O_4N_2Cu$ (323,84) Ber. Cu 19,63 Gef. Cu 19,5

α -Azido-n-capronsäure-äthylester,



I. Aus Nitroso- α -hydrazino-n-capronsäure-äthylester

6,1 g Nitrosoester (30 M.M.) wurden mit 100 ccm 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert und der als schwach gelbliches Öl übergehende Azidoester dem Destillat mit Äther entzogen. Sdp. 93—95° unter 13—14 mm Druck. Ausbeute: 1,9 g entsprechend 35% d. Th.

0,2442 g Subst.: 46,2 ccm N (14°, 771 mm).

$C_8H_{15}O_2N_3$ (185,19) Ber. N 22,69 Gef. N 22,5

¹⁾ Ber. 34, 450 (1901).

²⁾ Monatsh. Chem. 29, 353 (1908).

³⁾ Ebenda, S. 354.

II. Aus *Brom-n-capronsäure-äthylester und Natrium-azid*

11,15 g Bromester¹⁾ (50 M.M.) wurden in 40 ccm 96% igem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumazid (75 M.M.) in 10 ccm Wasser 36 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurden 75 ccm Wasser hinzugefügt und der abgeschiedene Azidoester mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde der hinterbleibende rohe Ester im Vakuum fraktioniert. Die Substanz zeigte den gleichen Siedepunkt, nämlich 93—95° unter 13—14 mm Druck, wie die aus dem Nitrosoester gewonnene Verbindung. Ausbeute: 6,1 g entsprechend 66% d. Th.

0,2225 g Subst.: 43,5 ccm N (17°, 758 mm).

$C_8H_{15}O_2N_3$ (185,19) Ber. N 22,69 Gef. N 22,5.

 α -Azido-n-capronsäure,

Der Azidoester wurde analog dem Azidoisovaleriansäuremethylester durch Schütteln mit reiner Kalilauge verseift. Auf Zusatz von Schwefelsäure fiel die freie Azidocapronsäure als Öl aus, das weder nach längerem Stehen im Exsiccator noch beim Abkühlen mit einer Kältemischung erstarrte.

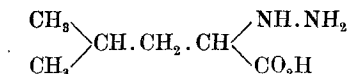
Ammoniumsalz. Blieb beim Eindunsten der bräunlichen Lösung der Azidosäure in konz. Ammoniak über Kali und Schwefelsäure im Exsiccator als nicht erstarrendes Öl zurück.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat in dicken, weißen Flocken aus und wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Weißes Pulver, das sich beim Aufbewahren am Licht grau färbt. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es unter Bildung widerlich-süß riechender Dämpfe.

0,0986 g Subst.: 13,8 ccm N (17°, 764 mm).

$C_8H_{10}O_2N_3Ag$ (264,02) Ber. N 15,92 Gef. N 16,3.

¹⁾ Auwers u. Bernhardt, Ber. **24**, 2222 (1891).

III. α -Hydrazino-isocaprinsäure[Bearbeitet von Erwin Engelmann¹⁾] α -Hydrazino-isocaprinsäure,

Eine Lösung von 19,5 g käuflicher α -Bromisocaprinsäure (100 M. M.) in 20 ccm Alkohol wurde in eine solche von 15 g Hydrazinhydrat (300 M. M.) in 30 ccm absolutem Alkohol eingetragen und das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Der ausgefallene weiße, krystallinische Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Produkt, ein Gemisch der Hydrazinosäure mit Hydrazinbromid, wurde in 600 ccm kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten fiel α -Hydrazinoisocaprinsäure in Blättchen aus, die zuerst bei 220—230° und nach nochmaligem Umlösen bei 228° schmolzen. Ausbeute an reiner Säure: 7,9 g entsprechend 54% d. Th. Die Substanz ist auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich (ein Teil Säure erfordert etwa 70 Teile kochendes Wasser) und unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Sowohl von verdünnter Salzsäure als auch von Alkalien wird die Verbindung leicht unter Salzbildung aufgenommen.

0,1506, 0,1614 g Subst.: 0,2721, 0,2916 g CO₂, 0,1309, 0,1407 g H₂O.
— 0,2033, 0,1758 g Subst.: 33,6 ccm N (18°, 760 mm), 29,5 ccm N (18°, 759 mm).

C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ (146,16)	Ber. C	49,28	H	9,66	N	19,17
	Gef. „	49,3, 49,2	„	9,7, 9,7	„	19,1, 19,2

Titration. Eine abgewogene Menge Hydrazinosäure 0,3595, 0,2486 g wurde mit destilliertem Wasser und Phenolphthalein versetzt und unter Rühren $\frac{1}{10}$ n-KOH so lange zufließen gelassen, bis die Säure vollkommen gelöst und die Lösung deutlich rot gefärbt war. Der Überschuß an Kalilauge wurde mit $\frac{1}{10}$ n-HCl zurücktitriert.

Ber. $\frac{1}{10}$ n-KOH	24,62 ccm	17,03 ccm
Gef. „	24,65 „	16,95 „

Hydrochlorid. Die Hydrazinosäure wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung i. V. über Kali und Schwefel-

¹⁾ Vgl. Erwin Engelmann, Inaug.-Diss. Köln, 1923. Ungedruckt.

säure eingedunstet. Schmp. 170--177° u. Zers. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1124 g Subst.: 0,1636 g CO₂, 0,0864 g H₂O. — 0,1385 g Subst.: 18,2 ccm (18°, 760 mm). — 0,1904 g Subst.: 0,1486 g AgCl.

C ₆ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl (182,63)	Ber.	C 39,44	H 8,28	N 15,34	Cl 19,42
	Gef.	„ 39,7	„ 8,5	„ 15,1	„ 19,3

Eine Lösung der Hydrazinosäure in dem 8-fachen Gewicht 10%iger Salzsäure wurde 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Benzaldehyd geschüttelt. Die erhaltene Benzalverbindung war in verdünntem Alkali restlos löslich, ein Zeichen, daß kein Benzaldazin entstanden war. Schmp. 115,5°. Die Hydrazinosäure ist also gegen heiße Salzsäure beständig.

Benzalverbindung. Wurde durch Schütteln einer mit Salzsäure angesäuerten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten und durch Umfällen der warmen alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Schmp. 115,5°. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz.

0,1415, 0,1348 g Subst.: 15,8 ccm N (26°, 759 mm), 14,4 ccm N (22°, 759 mm).

C ₁₃ H ₁₈ O ₂ N ₂ (234,23)	Ber.	N 11,96	Gef.	N 12,3, 12,1
--	------	---------	------	--------------

o-Oxybenzalverbindung. Schied sich analog aus der wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wurde aus wenig heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine, weiße, filzige Nadeln vom Schmp. 139°.

0,1356 g Subst.: 13,6 ccm N (20°, 756 mm).

C ₁₃ H ₁₈ O ₃ N ₂ (250,23)	Ber.	N 11,19	Gef.	N 11,3
--	------	---------	------	--------

Acetonverbindung. Die Hydrazinosäure wurde mit der 10-fachen Menge Aceton 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht, wobei fast völlige Lösung eintrat. Beim Eindunsten der filtrierten Flüssigkeit i. V. über Schwefelsäure hinterblieben gelblich weiße, silberglänzende Krystalle vom Schmp. 99—101°, die ohne weiteres zur Analyse verwandt

wurden. Beim Aufbewahren bräunt sich die Verbindung langsam.

0,1146 g Subst.: 15,0 ccm N (14°, 760 mm).

$C_9H_{15}O_2N_2$ (186,2) Ber. N 15,05 Gef. N 15,3

Diacetylverbindung. Die Hydrazinosäure wurde mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und aus der gelblichen Lösung das überschüssige Anhydrid i. V. abdestilliert. Der gelbbraune, dickflüssige Rückstand wurde in wenig heißem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Beim Reiben mit einem Glasstab fiel die Diacetylverbindung in feinen, weißen Krystallen aus. Schmp. 177°.

0,1452 g Subst.: 0,2788 g CO_2 , 0,1057 g H_2O . — 0,1130 g Subst.: 11,9 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{18}O_4N_2$ (230,21). Ber. C 52,15 H 7,88 N 12,16
Gef. „ 52,4 „ 8,1 „ 12,3

Salzsaurer Methylester. Wurde durch Kochen der Hydrazinosäure mit einer Mischung gleicher Volumina absoluter methylalkoholischer Salzsäure und absoluten Methylalkohols und starkes Einengen der erhaltenen Lösung i. V. in kleinen, weißen Krystallen erhalten und aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 99—102°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und unlöslich in Äther.

0,1033 g Subst.: 12,5 ccm N (16°, 761 mm). — 0,1072 g Subst.: 0,0775 g AgCl.

$C_7H_{17}O_2N_2Cl$ (196,65) Ber. N 14,25 Cl 18,03
Gef. „ 14,1 „ 17,9

Carbonamidverbindung des Methylesters. Fiel aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung obigen salzsauren Methylesters auf Zusatz von cyansaurem Kalium beim Reiben mit einem Glasstab in weißen Kryställchen aus, die aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 110°.

0,1004 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_8H_{17}O_3N_3$ (203,24) Ber. N 20,68 Gef. N 20,8

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester dargestellt und aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Löslichkeit wie beim salzsauren Methylester. Schmp. 91—92°.

0,1227 g Subst.: 0,2060 g CO₂, 0,1021 g H₂O. — 0,1606 g Subst.:
18,3 ccm N (17°, 760 mm). — 0,1461 g Subst.: 0,0985 g AgCl.

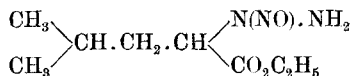
C₈H₁₀O₂N₂Cl (210,67) Ber. C 45,60 H 9,03 N 13,30 Cl 16,86
Gef. „ 45,8 „ 9,2 „ 13,2 „ 16,7

o-Oxybenzalverbindung des Äthylesters. Schied sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters mit Salicylaldehyd anfangs als gelbliches Öl aus, das erst im Laufe von 3 Wochen fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden feine, gelbliche Nadeln erhalten vom Schmp. 212°. Löslich in heißem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1196 g Subst.: 10,6 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₅H₂₂O₃N₂ (278,27) Ber. N 10,07 Gef. N 10,2

Nitroso- α -hydrazino-isocaprone-säure-äthylester,



Eine Lösung von 10,5 g salzsaurem Äthylester (50 M.M.) in 40 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung langsam mit einer solchen von 5,2 g Natriumnitrit (75 M.M.) in wenig Wasser versetzt und die Mischung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Der Nitrosoester fiel als dicker, weißer Krystallbrei aus. Ausbeute: 7 g entsprechend 69% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Verbindung ölig, beim Abkühlen mit Eis erstarrt sie wieder. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Wasser wurden feine, lange, seidenglänzende Nadeln erhalten vom Schmp. 25—28°. Die wäßrig alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

0,1201 g Subst.: 21,7 ccm N (11°, 746 mm).

C₈H₁₇O₃N₃ (203,2) Ber. N 20,67 Gef. N 21,0

α -Amino-isocaprone-säure-äthylester,



7,1 g Nitrosoester (35 M.M.) wurden in einem Claisenkolben allmählich im Ölbad gegen 120° bis zur Beendigung der Stickoxydulentwicklung erhitzt und der entstandene Aminoester i. V. abdestilliert. Leicht flüssiges, fast farbloses Öl von

angenehmem Geruch. Ausbeute: 4 g entsprechend 72% d. Th. Sdp. 88° bei 11 mm. E. Fischer¹⁾ fand für den auf anderem Wege dargestellten Leucinester den Sdp. 83,5° bei 12 mm bzw. 196° bei 761 mm.

α -Azido-isocapronsäure-äthylester,

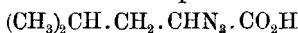


7,1 g Nitrosoester (35 M.M.) wurden mit 110 ccm 10% iger Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert, wobei der Azidoester mit den Wasserdämpfen als gelbliches Öl überging. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende gelbliche Öl i. V. destilliert. Der Azidoester ging bei 94° und 14 mm konstant als fast farbloses Öl über. Ausbeute: 3,8g entsprechend 58% d. Th.

0,1608 g Subst.: 32,4 ccm N (19°, 755 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ (185,19) Ber. N 22,69 Gef. N 22,9

α -Azido-isocapronsäure,



3,3 g Azidoester (18 M.M.) wurden mit einer Lösung von 1,08 g reinem Ätznatron (27 M.M.) in 4,3 ccm Wasser 1 Stunde bis zur Lösung geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die sich ölig abscheidende Azidosäure mit Äther aufgenommen. α -Azido-isocapronsäure bildet ein fast farbloses, dünnflüssiges Öl, das weder nach längerem Stehen i. V. noch beim Abkühlen mit einer Kältemischung fest wurde.

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Azidosäure in konz. wäßrigem Ammoniak i. V. über Schwefelsäure in Form weißer Krusten. Zur Reinigung wurde es in wenig warmem absolutem Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Kleine, weiße Krystalle vom Schmp. 92—95°. Das Salz brennt, auf einem Spatel in der Flamme erhitzt, ruhig ab.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes auf Zugabe von Silbernitrat als dicker, weißer Nieder-

¹⁾ Ber. 34. 445 (1901).

schlag aus und wurde aus heißem Wasser, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert. Dicke, weiße Flocken, die, auf dem Spatel erhitzt, verpuffen.

Zur Silberbestimmung wurde eine abgewogene Menge des Salzes mit reinem Quarzsand in einem Porzellantiegel gemischt und zunächst vorsichtig erhitzt. Auch hier trat Verpuffung ein, und waren Verluste nicht zu vermeiden.

0,1606 g Subst.: 23,6 ccm N (16°, 770 mm). — 0,1480 g Subst.: 0,0617 g Ag.

$C_6H_{10}O_2N_3Ag$ (248,02)	Ber. N 16,95	Ag 43,50
	Gef. „ 17,3	„ 41,7

IV. α -Hydrazino-önanthsäure

[Bearbeitet von Wilhelm Engels¹⁾]

Nach den Angaben von Schorlemmer und Grimshaw²⁾ wurde zunächst aus käuflichem Önanthol vom Sdp. 155° durch Oxydation mittels Chromsäure Önanthsäure dargestellt. Nur benutzten wir an Stelle von Kalium- Natriumbichromat und reinigten die erhaltene rohe Säure nach Entfernung der letzten Spuren Wasser mit Phosphorpentoxyd unmittelbar durch Destillation i. V. 100 g Önanthol lieferten 80 g reine Säure entsprechend 70% d. Th. Die Säure bildet eine fast farblose Flüssigkeit, die in der Hitze unangenehm sauer, in der Kälte talgartig riecht und zähflüssig ist. Eine Probe wurde nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert und zeigte dabei den angegebenen Siedepunkt von 223°. Zur weiteren Identifizierung wurde auch noch das Zinksalz dargestellt, das wie angegeben bei 130° schmolz³⁾.

Die Bromierung der Önanthsäure wurde zuerst von Cahours⁴⁾ und später von Hell und Schüle⁵⁾ durch Erhitzen mit Brom im Rohr vorgenommen. Wir stellten α -Brom-önanthsäure einfacher nach der allgemeinen Methode von Hell-Volhard-Zelinsky⁶⁾ aus Önanthsäure mittels Brom und Phosphor folgendermaßen dar: 150 g Önanthsäure und 18 g

¹⁾ Vgl. Wilhelm Engels, Inaug.-Diss. Köln 1924. Ungedruckt.

²⁾ Ann. Chem. **170**, 141 (1873).

³⁾ Ebenda, S. 146.

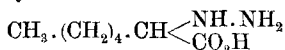
⁴⁾ Ann. Chem. Suppl. **2**, 83 (1862).

⁵⁾ Ber. **18**, 625 (1885).

⁶⁾ Vgl. Auwers u. Bernhardt, Ber. **24**, 2222 (1891).

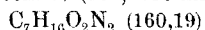
trockner roter Phosphor wurden in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler gemischt und unter Kühlung mit kaltem Wasser langsam die berechnete Menge Brom, 338 g, hinzutropfen gelassen. Nach Zugabe weiterer 90 g Brom stiegen die ersten Bromdämpfe durch den Kühler auf. Das Gemisch wurde nunmehr langsam auf dem Wasserbad auf 80° angewärmt, bis alles überschüssige Brom vertrieben war. Das zurückbleibende α -Bromönanthsäurebromid wurde in einer weiten offenen Schale mit 200 ccm Wasser überschichtet und unter öfterem Umrühren stehen gelassen, wobei es in die freie Bromsäure überging. Diese wurde zunächst mehrmals mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation i. V. wurde zuerst eine geringe Menge Vorlauf erhalten, dann ging konstant bei 147° unter 12 mm die gesamte α -Bromönanthsäure fast unzersetzt über. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung destilliert. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 185 g entsprechend 77% d. Th.

α -Hydrazino-önanthsäure,



120 g α -Bromönanthsäure wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und unter guter Eiskühlung und Umschütteln allmählich mit 110 g Hydrazinhydrat (berechnet 115 g) versetzt. Unter starker Erwärmung schied sich ein dicker, fester Krystallbrei aus. Dieser wurde zur Lösung des gebildeten Hydrazinbromids zunächst mit kaltem Wasser durchgerührt; dabei blieben 80 g rohe Hydrazinosäure zurück entsprechend 87% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden 62 g reine Säure in derben, farblosen Krystallen erhalten entsprechend einer Ausbeute von 67%. Die Substanz wird von Wasser äußerst schwierig benetzt. Aus einer Lösung von 1 g Säure in 60 ccm siedendem Wasser schieden sich beim Erkalten 0,6 g wieder ab. In anderen Lösungsmitteln, Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, ist sie unlöslich. Schmp. 205—206° u. Zers. Die Säure reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung.

0,1870 g Subst.: 0,3600 g CO₂, 0,1674 g H₂O. — 0,2486 g Subst.: 38,0 ccm N (18°, 758 mm).



Ber. C	52,46	H	10,07	N	17,49
Gef. „	52,5	„	10,0	„	17,5

Kupfersalz. Eine Lösung der Hydrazinosäure in der 100-fachen Menge heißen Wassers wurde erkalten gelassen und mit konz. Kupfersulfatlösung versetzt. Nach einiger Zeit fiel das Kupfersalz als flockige, grünliche Masse aus. Es ist in Wasser fast unlöslich, in Säuren leicht löslich. Beim Erhitzen trat bei 100° zunächst Braunfärbung, bei 110° rasche Zersetzung ein.

0,2120 g Subst.: 0,0440 g CuO.

$C_{14}H_{30}O_4N_4Cu$ (381,92) Ber. Cu 16,64 Gef. Cu 16,6

Hydrochlorid. Schied sich beim Eindunsten der Lösung der Hydrazinosäure in konz. Salzsäure i. V. über Kali und Schwefelsäure als farblose Krystallmasse aus. Schmelzpunkt unscharf zwischen 126 und 145°. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

0,2634 g Subst. verbrauchten 13,38 cem $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

$C_7H_{17}O_2N_2Cl$ (196,66) Ber. Cl 18,03 Gef. Cl 18,0

Benzalverbindung. Fiel bei längerem Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd als flockiger, weißer Niederschlag aus. Das Rohprodukt wurde in viel Wasser von 70° suspendiert und dann Alkohol bis zur Lösung zugefügt; beim Erkalten schied sich eine langfasrige, asbestähnliche Masse aus. Schmp. 109°.

0,1660 g Subst.: 16,25 cem N (14°, 741 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$ (248,25) Ber. N 11,29 Gef. N 11,2

o-Oxybenzalverbindung. Wurde analog aus der Hydrazinosäure und Salicylaldehyd erhalten und ebenso wie die Benzalverbindung umkrystallisiert. Stark lichtbrechende, schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 140°. Leicht löslich in Äther und warmem Benzol, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

0,1852 g Subst.: 17,33 cem N (18°, 756 mm).

$C_{14}H_{20}O_3N_2$ (264,25) Ber. N 10,60 Gef. N 10,7

Salzsaurer Methyl ester. Die Hydrazinosäure wurde in der 6-fachen Menge gesättigter methylalkoholischer Salzsäure gelöst und noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Der Überschuß an Alkohol und Salzsäure wurde i. V. über Schwefelsäure und Kali entfernt, wobei der salzsaure Methyl ester in Krystallen zurückblieb. Diese wurden in möglichst

wenig reinem Methylalkohol gelöst und unter starker Kühlung und Reiben mit einem Glasstab absoluter Äther hinzugefügt; das ausgefallene weiße, feine Krystallmehl zeigte den gleichen Schmp. 157°, wie das Rohprodukt.

0,2462 g Subst.: 0,1674 g AgCl.

$C_8H_{10}O_3N_2Cl$ (210,68) Ber. Cl 16,83 Gef. Cl 16,8

o-Oxybenzalverbindung des Methylesters. Fiel beim Schütteln der wäßrigen Lösung des salzsauren Methylesters mit Salicylaldehyd in schwach gelblich gefärbten Flocken aus und krystallisierte aus warmem Alkohol beim Erkalten in kleinen, glänzenden Schuppen. Schmp. 203°.

0,2072 g Subst.: 18,45 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{15}H_{22}O_3N_2$ (278,28) Ber. N 10,07 Gef. N 10,1

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester aus der Hydrazinosäure durch 1-stündiges Kochen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure erhalten. Das krystallinische Rohprodukt wurde zur Reinigung in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt. Man erhielt so ein fein krystallinisches, weißes Pulver vom Schmp. 99°.

0,1856 g Subst.: 20,23 ccm N (18°, 758 mm). — 0,3350 g Subst.: verbrauchten 7,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃.

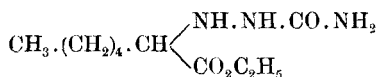
$C_9H_{21}O_2N_2Cl$ (224,70) Ber. N 12,47 Cl 16,15
Gef. „ 12,5 „ 16,1

Der freie Äthylester schied sich beim Schütteln obigen Hydrochlorids mit konz. Pottaschelösung als schwach gefärbtes Öl von angenehmem Geruch ab, das bei dem Versuch, es zu destillieren, sich zersetzte.

o-Oxybenzalverbindung des Äthylesters. Fiel beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters mit Salicylaldehyd in schwach gelblichen Flocken aus, die in Äther, Benzol und warmem Alkohol leicht löslich waren. Schmp. 152°. Zur Analyse wurde das Rohprodukt verwandt.

0,1852 g Subst.: 15,73 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{16}H_{24}O_3N_2$ (292,29) Ber. N 9,59 Gef. N 9,6

Carbonamid- α -hydrazino-önanthsäure-äthylester,

Schied sich aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von cyansaurem Kalium als feine Krystallmasse ab und bildete, aus heißem Wasser umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und warmem Wasser, unlöslich in Äther.

0,2108 g Subst.: 34,26 ccm N (20°, 748 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ (231,25) Ber. N 18,14 Gef. N 18,2

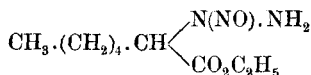
Die Carbonamidverbindung gab in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd keine Kondensationsprodukte. Der Carbonamidrest ist somit wahrscheinlich an das β -Stickstoffatom gebunden.

Hydrochlorid. Die konz. absolut alkoholische Lösung obiger Carbonamidverbindung wird mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Auf Zusatz von absolutem Äther fiel das Hydrochlorid als feiner Niederschlag aus. Das Salz wurde mehrmals mit absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Schmp. 125°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in Äther.

0,1972 g Subst.: 0,1066 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ (267,76) Ber. Cl 13,25 Gef. Cl 13,4

Beim Versuch, das Hydrochlorid aus Wasser umzukrystallisieren, wurde ein salzsäurefreies Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt mit dem der Carbonamidverbindung selbst übereinstimmte. Das Salz gibt also schon beim Lösen in Wasser die Salzsäure wieder ab.

Nitroso- α -hydrazino-önanthsäure-äthylester,

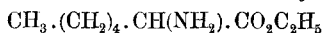
Fiel aus der konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Natriumnitritlösung unter Eiskühlung als gelblicher Krystallbrei aus, der aber bei Zimmertemperatur wieder ölig wurde. Der Nitrosoester wurde daher mit Äther

aufgenommen. Er bildet ein scharf riechendes, gelbliches Öl, das in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich ist. Mit Eisenchlorid tritt vorübergehende Violettfärbung ein. Die Analyse wurde mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,2500 g Subst.: 40,6 ccm N (15°, 748 mm).

$C_9H_{19}O_3N_3$ (217,23) Ber. N 19,35 Gef. N 18,7

α-Amino-önanthsäure-äthylester,



10,85 g Nitrosoester wurden im Ölbad langsam auf 145° erwärmt. Nach Beendigung der Stickoxydulentwicklung wurde der entstandene Aminoester i. V. destilliert. Er ging bei 89° unter 12 mm Druck als vollkommen farbloses Öl über, aus dem sich aber nach mehrtägigem Stehen Krystalle abschieden. Ausbeute: 3,5 g oder 32% d. Th.

0,1622 g Subst.: 11,53 ccm N (15°, 768 mm).

$C_9H_{19}O_2N$ (173,21) Ber. N 8,09 Gef. N 8,3

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in obigen Aminoester schied sich das Hydrochlorid als Krystallbrei aus, der mit wenig absolutem Äther gewaschen wurde. Da die Krystalle aber an der Luft sofort zerflossen, wurde von einer Analyse abgesehen.

α-Azido-önanthsäure-äthylester,



I. Aus Nitroso-*α*-hydrazino-önanthsäure-äthylester

Der Nitrosoester wurde mit der 10-fachen Menge 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. Das übergehende farblose Öl wurde dem Destillat mit Äther entzogen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und i. V. fraktioniert. Nach einer geringen Menge Vorlauf destillierte der Azidoester bei 104° und 13 mm als farbloses, angenehm riechendes Öl über.

0,1576 g Subst.: 28,6 ccm N (17°, 755 mm).

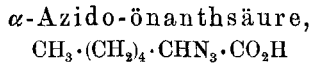
$C_9H_{17}O_2N_3$ (199,22) Ber. N 21,10 Gef. N 20,8

II. Aus *α*-Brom-önanthsäure-äthylester und Natrium-azid

6 g *α*-Bromönanthsäureäthylester vom Sdp. 109° bei 10 mm — Rupe, Ronus und Lotz¹⁾ fanden 105—110° bei 11 mm —

¹⁾ Ber. 35, 4268 (1902).

wurden in 15 ccm 96%igem Alkohol gelöst und mit überschüssiger konz. wäßriger Natriumazidlösung versetzt. Unter Wärmeentwicklung schied sich Natriumbromid ab, das durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Nach mehrstündigem Stehen wurde die trübe Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Beim Destillieren i. V. ging der gebildete α -Azidoönanthsäureäthylester bei 95° und 11 mm als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über. Ausbeute: 4 g oder 80% d. Th.



Aus dem Nitrosoester dargestellter Azidoester wurde durch kurzes Schütteln mit einer konz. wäßrigen Lösung von reinem Ätznatron verseift. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei α -Azidoönanthsäure als farbloses Öl ausfiel. Dieses wurde weder nach längerem Stehen noch beim Abkühlen in einer Kältemischung fest. Beim Versuch, die Säure im Vakuum zu destillieren, trat starke Zersetzung ein.

Silbersalz. Die Säure wurde in der eben nötigen Menge verdünnten Ammoniaks gelöst, des nach völligem Eindunsten abgeschiedene Ammonsalz mit Wasser aufgenommen und mit Silbernitratlösung versetzt. Dabei fiel das Silbersalz sofort als feiner, weißer Niederschlag aus, der schnell abfiltriert und in einem gegen Lichtzutritt geschützten Exsiccator getrocknet wurde. Am Lichte färbte sich das Salz schnell dunkel.

Zur Identifizierung wurde auch der durch Umsetzung des Bromesters mit Natriumazid bereitete Azidoester in gleicher Weise mit Natronlauge verseift und weiter in das Silbersalz der Azidosäure übergeführt. Von den beiden nachfolgenden Analysen ist die erste mit einem aus dem Nitrosoester, die zweite mit einem aus dem Bromester dargestellten Präparat ausgeführt.

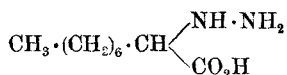
Zur Analyse wurde das Salz im Tiegel geglüht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und im Filtrat das Silber mit verdünnter Salzsäure gefällt.

0,3454, 0,2872 g Subst.: 0,1786, 0,1486 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{Ag}$ (278,00) Ber. Ag 38,81 Gef. Ag 38,9, 38,9.

V. α -Hydrazino-n-nonylsäure[Bearbeitet von Werner Trinius¹⁾]

Die erforderliche α -Brom-n-nonylsäure wurde bisher noch nicht näher beschrieben. Blaise²⁾ gibt nur kurz an, daß er die Verbindung durch Bromierung von Pelargonsäure oder n-Nonylsäure als Flüssigkeit erhielt. Wir haben die Säure nach dem allgemeinen Verfahren von Hell-Volhard-Zelinsky³⁾ folgendermaßen dargestellt: 15,8 g n-Nonylsäure (10 M.M.) und 1,6 g trockner roter Phosphor (ber. 1,03 g) wurden langsam mit 32 g Brom (ber. 29,3 g) versetzt und das überschüssige Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt. Das gebildete α -Brom-nonylsäurebromid wurde durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Sodalösung in die freie α -Bromsäure übergeführt. Sie wurde mit Chlorcalcium getrocknet und direkt auf die Hydrazinosäure verarbeitet. Ausbeute an roher Säure: 16 g oder 68 % d. Th. Sdp.: 160° bei 17 mm.

 α -Hydrazino-n-nonylsäure,

100 g rohe α -Bromnonylsäure wurden in 65 ccm Alkohol gelöst und allmählich 65 g Hydrazinhydrat (ber. 42,1 g) hinzugegeben. Die Lösung erwärmte sich stark. Zur vollständigen Umsetzung wurde die Mischung noch 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann noch heiß in 500 ccm Wasser eingegossen. Dabei fiel die Hydrazinosäure sofort aus. Sie wurde nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Die Ausbeute an Rohsäure betrug 45 g oder 57 % d. Th. α -Hydrazino-nonylsäure krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, farblosen Krystallen. Sie erfordert ungefähr 1100 Teile kochenden Wassers zur Lösung; beim Erkalten scheidet sich fast die gesamte Menge wieder aus. Sie ist unlöslich in Alkohol, Äther,

¹⁾ Vgl. Werner Trinius, Inaug.-Diss. Köln, 1925. Druckerei der Studentenbursche e. V. Köln, 1925.

²⁾ Bull. soc. chim. (3) 31, 491 (1904); vgl. auch Blaise u. Luttringer, Bull. soc. chim. (3) 33, 650 (1905).

³⁾ Vgl. Auwers u. Bernhardt, Ber. 24, 2209 (1891).

Benzin und Chloroform, dagegen leicht löslich in Benzol. Schmp. 197°. Die Säure reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung. Ihrer amphoteren Natur entsprechend wird sie sowohl von Alkalien als auch von Säuren aufgenommen.

0,1000 g Subst.: 0,2101 g CO₂, 0,0965 g H₂O. — 0,1034 g Subst.: 13,2 ccm N (15°, 765 mm).

C ₉ H ₂₀ O ₂ N ₂ (188,23)	Ber. C 57,40	H 10,71	N 14,89
	Gef. „ 57,3	„ 10,8	„ 15,0

Benzalverbindung. Wurde in üblicher Weise durch Schütteln einer Lösung der Hydrazinosäure in salzsäurehaltigem Wasser mit Benzaldehyd als flockige, schwach gelbe Masse erhalten und wurde aus heißem verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhielt so eine fast weiße, filzige Masse, die bei 117° schmolz. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

0,1207 g Subst.: 0,3070 g CO₂, 0,0938 g H₂O. — 0,1021 g Subst.: 8,8 ccm N (21°, 765 mm).

C ₁₆ H ₂₄ O ₂ N ₂ (276,29)	Ber. C 69,52	H 8,76	N 10,14
	Gef. „ 69,4	„ 8,7	„ 10,1

o-Oxybenzalverbindung. Entstand analog durch Kondensation der Hydrazinosäure mit Salicylaldehyd und wurde aus heißem Benzin umkrystallisiert. Schmp. 137°.

0,1377 g Subst.: 11,5 ccm N (22°, 765 mm).

C ₁₆ H ₂₄ O ₃ N ₂ (292,29)	Ber. N 9,59	Gef. N 9,8
--	-------------	------------

Salzsaurer Methylester. Die Hydrazinosäure wurde mit methylalkoholischer Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad gekocht und die Lösung i. V. bei gewöhnlicher Temperatur über Kali und Schwefelsäure eingedunstet. Das feste Rohprodukt wurde in absolutem Methylalkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung der reine salzsaure Methylester mit Äther ausgefällt. Schmp. 166°; indessen ist schon vorher Zersetzung wahrnehmbar.

0,0916 g Subst.: 9,1 ccm N (20°, 758 mm). — 0,0983 g Subst.: 0,0603 g AgCl.

C ₁₀ H ₂₃ O ₂ N ₂ Cl (238,72)	Ber. N 11,74	Cl 14,85	Gef. N 11,5	Cl 15,2
---	--------------	----------	-------------	---------

o-Oxybenzalverbindung des Methylesters. Wurde in üblicher Weise durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Esters mit Salicylaldehyd dargestellt und aus ver-

dünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle vom Schmp. 132°.

0,0816 g Subst.: 6,7 ccm N (21°, 749 mm).

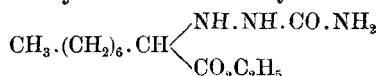
$C_{17}H_{36}O_3N_2$ (306,31) Ber. N 9,15 Gef. N 9,4

Salzsaurer Äthylester. Wurde analog dem salzsauren Methylester durch mehrstündiges Kochen der Hydrazinosäure mit alkoholischer Salzsäure dargestellt. Aus der erhaltenen Lösung fiel beim Abkühlen in einer Kältemischung die Hauptmenge des gebildeten salzsauren Esters sofort aus. Das Rohprodukt wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 72°.

0,1086 g Subst.: 10,4 ccm N (21°, 760 mm). — 0,1253 g Subst.: 0,0720 g AgCl.

$C_{11}H_{26}O_2N_2Cl$ (252,74) Ber. N 11,09 Cl 14,03
Gef. „ 11,2 „ 14,2

Carbonamid- α -hydrazino-n-nonylsäure-äthylester,



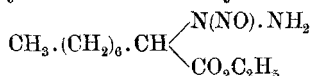
Fiel aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Kaliumcyanat zunächst als Öl aus, das in einer Kältemischung fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser — ein Teil erfordert etwa 750 Teile kochendes Wasser — wurden kleine, weiße Nadelchen vom Schmp. 81° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

0,1054 g Subst.: 0,2139 g CO₂, 0,0949 g H₂O. — 0,0966 g Subst.: 13,7 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{26}O_3N_3$ (259,29) Ber. C 55,56 H 9,72 N 16,21
Gef. „ 55,4 „ 10,1 „ 16,5

Die Verbindung gab mit Benzaldehyd bzw. Salicylaldehyd keine Kondensationsprodukte.

Nitroso- α -hydrazino-n-nonylsäure-äthylester,



Schied sich aus einer konz. wäßrigen Lösung des salzsauren Äthylesters auf Zusatz von Natriumnitritlösung unter

starkem Kühlen als schmutzig-weißer Krystallbrei aus, der aber bei Zimmertemperatur sich in ein Öl verwandelte. Der Nitrosoester wurde darum dem Reaktionsgemisch mittels Äther entzogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieben lange Nadeln zurück, die aber bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil wieder zerflossen. Da der Nitrosoester sich nicht reinigen ließ, wurde er in rohem Zustande weiter verarbeitet. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid starke Violettfärbung.

α -Amino-n-nonylsäure,



12,7 g von obigem Nitrosoester (50 M. M.) wurden im Ölbad vorsichtig erwärmt. Bei 110° setzte plötzlich heftige Entwicklung von Stickoxydul ein. Der entstandene Amino-n-nonylsäure-äthylester ging bei 132° unter 17 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Öl über. Ausbeute: 3,8 g oder 38% d. Th.

0,1301 g Subst.: 8 ccm N (20°, 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ (201,19) Ber. N 6,96 Gef. N 7,0

Nach etwa einem Tage schieden sich aus dem öligen Aminoester Krystalle ab, die sich bei längerem Stehen noch erheblich vermehrten. Das so erhaltene Produkt wurde nicht näher untersucht, dürfte aber wahrscheinlich Diheptyldiketopiperazin darstellen.

Frisch bereiteter Aminoester wurde durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Natronlauge bis zur Lösung verseift. Auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel Amino-n-nonylsäure aus. Sie ließ sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und sublimiert bei ungefähr 256°. In Wasser schwer, in Alkohol und Äther kaum löslich.

0,1174 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 745 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ (173,16) Ber. N 8,09 Gef. N 8,3

Kupfersalz. Schied sich aus einer stark verdünnten Lösung der Aminosäure in Ammoniak auf Zusatz von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung als feinkristalliner, hellblauer Niederschlag aus, dessen Farbe beim Trocknen verblaßte. Das lufttrockne Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

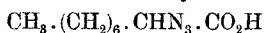
0,3544 g lufttrockne Subst. verloren bei 120° 0,0176 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₄N₂Cu + H₂O (425,89) Ber. H₂O 4,23 Gef. H₂O 4,9

0,0974 g wasserfreie Subst. gaben beim Glühen 0,0184 g CuO.

C₁₈H₃₆O₄N₂Cu (407,88) Ber. Cu 15,59 Gef. Cu 15,1

α -Azido-n-nonylsäure,



Der Nitrosoäthylester wurde mit der 7-fachen Menge 10%iger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert. α -Azido-n-nonylsäure-äthylester ging dabei als fast farbloses Öl über. Sdp.: 140—145° bei 15 mm. Die reine Substanz bildet ein farbloses Öl von unangenehmem Geruch.

0,0989 g Subst.: 15,4 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₁H₂₁O₂N₃ (227,19) Ber. N 18,50 Gef. N 18,3

Der Azidoester wurde mit reiner starker Natronlauge schwach erwärmt und dabei kräftig geschüttelt. Aus der klaren Lösung fiel beim Ansäuern freie α -Azido-n-nonylsäure als gelbliches Öl aus, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Bei einem Versuch, die Substanz i. V. zu destillieren, trat Zersetzung ein.

Silbersalz. Eine Lösung der Azidosäure in verdünntem Ammoniak wurde im Exsiccator zur Trockne gebracht. Dabei blieb das Ammoniumsalz als weiße, krystallinische Masse zurück. Es wurde in Wasser gelöst und Silbernitrat hinzugefügt. Das Silbersalz fiel sofort als weißer Niederschlag aus. Er wurde schnell abgesaugt und vor Licht geschützt im Exsiccator getrocknet.

0,1021 g Subst.: 0,0357 g Ag.

C₉H₁₆O₂N₃Ag (306,03) Ber. Ag 35,25 Gef. Ag 35,4