

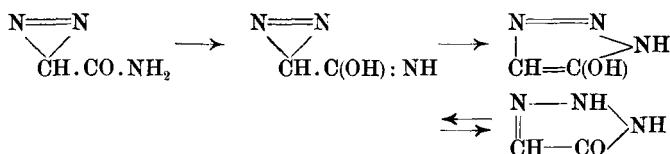
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über das Verhalten einiger Abkömmlinge der Azidoessigsäure gegen Kaliumäthylat¹⁾

Von Ernst Müller und Walther Stoetzer

(Eingegangen am 22. März 1939)

Wie der eine von uns gefunden hat²⁾, entsteht aus Diazoacetamid unter dem Einfluß von Kaliumäthylat glatt das 1,2,3-Triazol-4:³⁾



Entsprechend wäre bei der Einwirkung von Kaliumäthylat ein Tetrazolonabkömmling zu erwarten gewesen. Wir untersuchten daher das Verhalten des Azidoacetamids gegen Kaliumäthylat.

Bringt man äquivalente Mengen Azidoacetamid und Kaliumäthylat in wasserfreiem Äther zusammen, so entsteht, ohne daß sich Gas entwickelt, sofort ein Brei weißer Krystalle. Diese muß man gut abkühlen, da sie sich sonst sehr bald unter Gasentwicklung zersetzen. Wenn man versucht, die Verbindung trocken zu erhalten, verwandelt sie sich explosionsartig in eine braune harzige Masse. Dieses Verhalten erinnert sehr an den von Curtius, Darapsky und Müller⁴⁾ beschriebenen freiwilligen Zerfall des Kaliumsalzes des Pseudodiazoessigesters.

¹⁾ Herrn Prof. Darapsky zum 65. Geburtstag gewidmet.

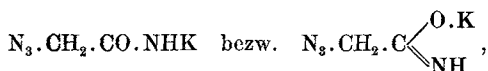
²⁾ E. Müller.

³⁾ Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 4140 (1906).

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3140 (1908).

Da die von uns gefundene Verbindung aus Azidoacetamid und Kaliumäthylat nur ätherfeucht verwendet werden konnte, waren quantitative Untersuchungen damit nicht möglich.

Das Fehlen jeder Gasentwicklung bei der Umsetzung selbst deutet darauf hin, daß in der erhaltenen Verbindung der Azidring noch als solcher enthalten ist; weiter spricht dafür, daß beim Eindunsten der wäßrigen Lösung der Verbindung azidoessigsäures Kalium entsteht. Dies berechtigt zu der Annahme, daß das Kaliumsalz des Azidoacetamids vorliegt,



das bei der Einwirkung von Wasser zum Teil in azidoessigsäures Salz übergeht.

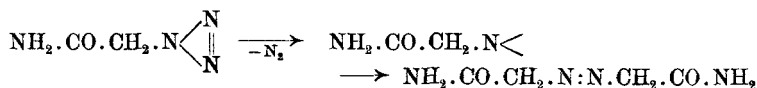
Beim Kochen von Azidoacetamidkalium mit verd. Salzsäure entsteht die freie Azidoessigsäure neben Ammoniumchlorid. Azidoessigsäure zerfällt nach Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ erst beim Kochen mit sehr starken Säuren in Stickstoff und Ammoniak. Das Fehlen jeder Gasentwicklung bei der Einwirkung von Wasser als auch von verd. Salzsäure auf Azidoacetamidkalium findet hierdurch seine Erklärung.

Unterläßt man bei der Einwirkung von Kaliumäthylat auf Azidoacetamid die sofortige Abkühlung des entstandenen Kristallbreis, oder läßt man die Umsetzung in wasserfreiem Alkohol vor sich gehen, so bildet sich unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung zunächst ein gelbes Öl, das allmählich fest wird und beim Trocknen ein gelbes Pulver (A) liefert. Auf 1 Mol. Azidoacetamid wird hierbei 1 Mol. Stickstoff entbunden. Die Verbindung ist sehr schwer rein zu erhalten. Die Analysen ergaben im Mittel für Stickstoff 23,48% und für Kalium 21,37%; dies entspricht einem Verhältnis von Stickstoff zu Kalium wie 3:1.

Wir gingen nun daran, den Bau der so erhaltenen Verbindung (A) in der Weise aufzuklären, daß wir die bei der Hydrolyse entstehenden Stoffe untersuchten. Kocht man die Verbindung (A) mit verd. Salzsäure, so sind keine Aldehydgruppen nachweisbar. Die Umwandlung des Azidorestes in

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 355 (1908).

die Iminogruppe¹⁾ ist somit sehr unwahrscheinlich, weil Imine bei der Hydrolyse Aldehyde liefern müßten. Es wäre noch denkbar, daß aus der Azidogruppe des Azidoacetamids 1 Mol. Stickstoff austritt und die so entstandenen Reste ohne Umlagerung in eine Azoverbindung übergehen:



Unter dem Einfluß von Kaliumäthylat könnte sich aus dieser Verbindung das halbseitige Kaliumsalz — auf das die Analysenwerte am besten stimmten — bilden.

Anschließend untersuchten wir das Verhalten des Azidoessigsäurehydrazids gegen Kaliumäthylat. In wasserfreier alkoholischer Lösung bildet sich dabei unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein goldgelb gefärbtes Kaliumsalz. Wird dieses in wäßriger Lösung mit verd. Salz- oder Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich die entsprechende freie Säure als Gallerte aus. Bei dieser Umsetzung werden im Durchschnitt 18,47% Stickstoff als solcher und 8,43% in Form von Ammoniak frei. Der Berechnung nach würde 1 Mol. Stickstoff 24,35% des Azidoacethydrazids betragen. Demnach wären auf 1 Mol. Hydrazid ungefähr $\frac{3}{4}$ Mol. Stickstoff als solcher und $\frac{1}{4}$ Mol. Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten worden. Es kann jedoch als sehr wahrscheinlich angenommen werden, daß in Wirklichkeit auf 1 Mol. Hydrazid 1 Mol. Stickstoff als solcher und $\frac{1}{2}$ Mol. Stickstoff in Form von Ammoniak auftritt. Das nach Curtius und Bockmühl²⁾ aus Azidoessigester und Hydrazinhydrat als farblose Masse erhaltene Hydrazid ist nicht völlig rein. Bei der Entfernung des noch anhaltenden Hydrazinhydrats unter vermindertem Druck über Schwefelsäure zersetzt es sich unter allmählicher Gasentwicklung. Eine Analyse des angewendeten Azidoessigsäurehydrazids ergab, daß nur ungefähr $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge Stickstoff darin enthalten waren.

Die Analysen des aus Azidoessigsäurehydrazid und Kaliumäthylat erhaltenen gelben Kalisalzes ergaben für Stickstoff einen Durchschnittswert von 28,85% und für Kalium von 27,35%.

¹⁾ Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1057 ff. (1912).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1057 (1912).

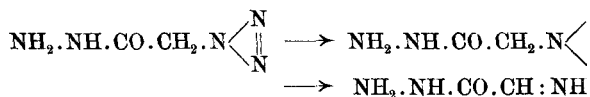
Diese Analysenwerte waren wohl nur annähernd richtig, da das Kalisalz nur durch vielfach wiederholtes Abschleudern aus alkoholischer Aufschlämmung gereinigt werden konnte. Das Kaliumsalz zieht ungemein leicht Wasser an und gibt die letzten Reste Feuchtigkeit sehr schwer ab.

Bei der Hydrolyse des gelben Kaliumsalzes mit verd. Mineralsäuren entwickelte sich im Durchschnitt 15,25% Kohlendioxyd; gleichzeitig spalteten sich im ganzen nur 18,79% Stickstoff ab und zwar 10,95% als Hydrazin und 7,84% als Ammoniak. Stickstoff wurde nur in sehr geringer Menge frei; ebenso konnten Blausäure, Stickstoffwasserstoffsäure und Alkohol nur in Spuren nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung von Brom auf das gelbe Kaliumsalz findet unter Bildung von Kaliumbromid lebhaftere Entwicklung von Stickstoff und Bromwasserstoff statt. In der wäßrigen Lösung wurden Glyoxylsäure und Oxalsäure gefunden.

Bei kurzem Aufkochen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht das bisher noch nicht bekannte Phenylhydrazon des Glyoxylsäurehydrazids, $C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.NH_2$. Da sich dieses Phenylhydrazon sehr leicht bildet, ist anzunehmen, daß die Gruppe des Glyoxylsäurehydrazids $CHO.CO.NH.NH_2$ in dem Molekül des Kaliumsalzes enthalten ist.

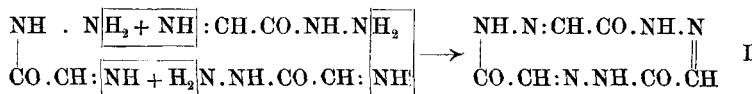
Die Entwicklung von 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Azidoessigsäurehydrazid bei der Herstellung des gelben Kalisalzes, dessen Verhalten bei der Hydrolyse und bei der Einwirkung von Brom, sowie insbesondere der glatte Umsatz mit salzsaurem Phenylhydrazin, machen es wahrscheinlich, daß die Einwirkung von Kaliumäthylat auf Azidoessigsäurehydrazid wie folgt verläuft:

Zunächst wird in der bekannten, von Curtius¹⁾ beschriebenen Weise von der Azidogruppe des Azidoacetylhydrazids 1 Mol. Stickstoff unter Bildung eines Imins abgespalten:

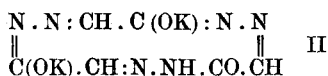


¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1057 (1912).

3 Mol. dieses Imins vereinigen sich dann unter Abspaltung von 3 Mol. Ammoniak zu Triglyoxylsäurehydrazid:



Diese Verbindung hat saure Eigenschaften; mit Alkali-carbonat bildet sie die entsprechenden Salze. Nach der Analyse ist im Kaliumsalz das Verhältnis von Kalium zu Stickstoff 2:3; d. h. nur 2 der 3 sauren Wasserstoffatome sind durch Kalium ersetzt. Das Kaliumsalz hat wahrscheinlich den folgenden Aufbau:



Die sich daraus für Stickstoff und Kalium errechnenden Werte stimmen mit den gefundenen annähernd überein. Auch die Bildung des Phenylhydrazons des Glyoxylsäurehydrazids bei der Hydrolyse mit salzsaurem Phenylhydrazin ist mit dieser Formel sehr wohl vereinbar. Das Auftreten von Hydrazin und Ammoniak nebeneinander läßt nicht auf das Vorhandensein von Amidgruppen neben Hydrazidogruppen schließen, da, wie Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ nachgewiesen haben, Hydrazin in Gegenwart von Glyoxylsäure zu Ammoniak reduziert wird.

Nach den Arbeiten von Curtius und Jay²⁾ kann die dabei entstehende Oxalsäure weiter zerfallen in Kohlendioxyd und Ameisensäure.

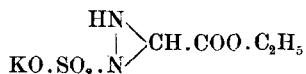
Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes (II) entsteht mit verd. Mineralsäuren die freie Säure; beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin bildet sich daraus das Glyoxylsäurehydrazid-phenylhydrazon. Bei der Hydrolyse der Säure (I) mit verd. Säuren werden ebenso wie beim Kaliumsalz 2 Mol. Kohlendioxyd je Molekül abgespalten. Bei der Herstellung des gelben Kaliumsalzes aus Azidoacethydrazid und Kaliumäthylat entsteht nebenher Acethydrazid.

Nun versuchten wir, auf anderem Wege zu der Verbindung (I) zu gelangen. Als Ausgangsstoff wurde zunächst

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3412 (1906).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **39**, 27 (1887).

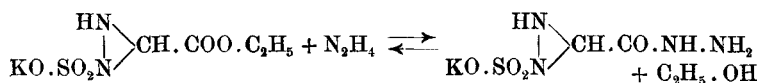
das von Pechmann¹⁾ hergestellte Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters



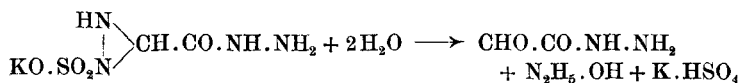
benutzt.

Es war anzunehmen, daß daraus bei der Einwirkung von Hydrazin zunächst Glyoxylsäurehydrazid entstehen und eine mit der aus Azidoacethydrazid erhaltenen übereinstimmende Verbindung gebildet werden würde. Diese Annahme wurde weitgehend bestätigt. Bringt man äquivalente Mengen des Kaliumsalzes des Sulfohydraziessigesters und Hydrazinhydrat zusammen und erwärmt vorsichtig, so verschwinden die Kristalle, und es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die obere wird in Alkohol gelöst und abgegossen.

Die zurückbleibende Flüssigkeit gibt in wäßriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin das bereits oben erwähnte Glyoxylsäurehydrazid-phenylhydrazon. Das Kaliumsalz des Sulfohydraziessigesters setzt sich demnach zunächst mit Hydrazin unter Austritt von Alkohol zu dem entsprechenden Hydrazid um:



Da das Hydrazin in Form von Hydrazinhydrat angewendet wurde, wird das gebildete Hydrazid unter Rückbildung von Hydrazinhydrat hydrolysiert; dabei entsteht Glyoxylsäurehydrazid:



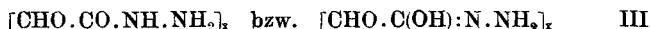
Versetzt man die wäßrige Lösung der unteren Flüssigkeitsschicht mit verd. Mineralsäure, so tritt nach einiger Zeit Trübung ein, und schließlich setzt sich eine Verbindung am Boden des Gefäßes ab, die nach dem Trocknen sehr der aus Azidoessigsäurehydrazid erhaltenen freien Säure (I) gleicht. Es handelt sich jedoch um eine von der früher beschriebenen freien Säure verschiedene Verbindung, denn sie enthält 1 Mol. Wasser mehr. Die Schwierigkeit, diese so gewonnene freie Säure sowie ihre Salze und Abkömmlinge zu analysieren, war die gleiche wie

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1847 (1895).

bei dem aus Azidoacetylhydrazid erhaltenen Kaliumsalz. Die Verbindung war sehr schwierig trocken zu erhalten; die erhaltenen Werte sind deshalb nur Annäherungswerte. Für diese Säure wurde im Mittel gefunden:

C 27,76 H 4,40 N 31,04

Sie stimmen mit den aus folgender Formel berechneten Werten überein:



Die berechneten Werte sind:

C 27,27 H 4,54 N 31,81

Die Unlöslichkeit der synthetischen freien Säure in Wasser und den organischen Lösungsmitteln läßt die Verbindung als hochmolekular erscheinen.

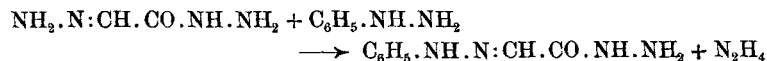
Auch der für Stickstoff gefundene Wert (39,4%) für das Ammoniumsalz der Säure (III) sowie der Kaliumgehalt des Kaliumsalzes (25,4%) entsprechen annähernd den Werten (N = 40,0; K = 27,09%).

Merkwürdigerweise bildet die Säure (III) kein Phenylhydrazon.

Die aus dem Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters erhaltene Säure (III) konnte ferner auch aus Glyoxyl-esteralkoholat erhalten werden. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Alkoholat entsteht zunächst das noch nicht bekannte Hydrazon des Glyoxylsäurehydrazids, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ (gelbliche Krystalle vom Schmp. 142—143°). Mit Benzaldehyd entsteht eine lebhaft gelbe Dibenzalverbindung von der Formel



Mit salzsaurem Phenylhydrazin bildet sich aus Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon unter Ersatz des einen Hydrazinrestes durch Phenylhydrazin das gelbe Phenylhydrazon des Glyoxylsäurehydrazids (Schmp. 200°).



Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon mit verd. Salzsäure scheiden sich allmählich gelblichweiße Flocken ab; beim Absaugen färbt sich der Nieder-

schlag kräftig gelb. Das nach dem Trocknen des Niederschlags erhaltene gelbe Pulver ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Die so erhaltene Säure stimmt mit der aus Sulfohydrazimethylencarbonester gewonnenen Säure völlig überein.

Die Säure (III) reduziert Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure scheidet sich salzsaures Hydrazin ab.

Beschreibung der Versuche

I. Azidoacetamid und Kaliumäthylat

1. Azidoacetamidkalium ($N_3CH_2 \cdot C(OK):NH$)

1,95 g ($1/20$ Mol.) metallisches Kalium werden in 50 ccm trockenem siedendem Xylol verstäubt; nach dem Erkalten wird das Xylol abgossen, der Kaliumstaub mit trockenem Äther gewaschen und in 200 ccm trockenem Äther aufgeschlämmt. Dann gibt man allmählich 4 ccm absoluten Alkohol zu und erwärmt, bis alles Kalium gelöst ist. Die Kaliumäthylatlösung wird mit 5 g ($1/20$ Mol.) Azidoacetamid in 200 ccm absolutem Äther versetzt; dabei scheidet sich ein weißer Krystallbrei aus, der nur unter Äther und unter starker Kühlung beständig ist. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit zersetzt sich die Verbindung sehr lebhaft.

2. Kaliumazidoacetat aus Azidoacetamidkalium

Ätherfeuchtes Azidoacetamidkalium wird in destilliertem Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung wird unter vermindertem Druck bei 40° eingedunstet; dabei entweicht reichlich Ammoniak. Das Salz wird dann unter vermindertem Druck völlig getrocknet. Der Rückstand liefert, aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert, farblose Krystalle von Kaliumazidoacetat.

0,2684 g Subst.: 0,1683 g K_2SO_4 .

$N_3C_2H_2O_2K$ (139,15) Ber. K 28,09 Gef. K 28,16

3. Herstellung der Verbindung (A)

a) Der bei der Herstellung des Azidoacetamidkaliums erwähnte weiße Krystallbrei wird nicht gekühlt; das Azidoacetamidkalium zersetzt sich allmählich unter Stickstoff- und

Ammoniakentwicklung. An den Gefäßrändern setzt sich bald ein gelbbraunes Öl ab, das langsam erstarrt und nach dem Absaugen als gelbes Pulver erhalten wird. Dieselbe Verbindung wird auch bei Anwendung eines Alkoholüberschusses erhalten.

Aus 5 g Azidoacetamid entstehen:

1. 1230 ccm N (20°, 750 mm) = 27,68% je Mol. — 0,962 g NH₄Cl entspr. 0,252 g N = 5,04% je Mol.

2. 1200 ccm N (18°, 748 mm) = 27,83% je Mol.

Ber. 1 Mol. Stickstoff auf 1 Mol. Azidoacetamid = 28,0%

1/2 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Azidoacetamid = 7,0%.

1. 0,1667, 0,1635 g Subst.: 33,9 (19°, 753 mm), 34,3 (19°, 740 mm) ccm N. — 0,4486 g Subst.: 0,2265 g K₂SO₄.

2. 0,1552, 0,1714 g Subst.: 33,8 (18°, 751 mm), 33,2 (19°, 753 mm) ccm N. — 0,4828 g Subst.: 0,2265 g K₂SO₄.

3. 0,1667 g Subst.: 31,4 ccm N (14°, 759 mm). — 0,4032 g Subst.: 0,1755 g K₂SO₄.

4. 0,1596 g Subst.: 31,5 ccm N (15°, 742 mm).

5. 0,1790 g Subst.: 36,0 ccm N (16°, 746 mm). — 0,4033 g Subst.: 0,2081 g K₂SO₄.

C ₄ H ₇ O ₂ N ₄ K (182,2)	Ber. N 30,73	K 21,02
	Gef. „ 23,25, 23,36, 25,26, 25,39,	„ 22,66, 20,14,
	„ „ 22,02, 22,44, 22,88	„ 19,53, 23,15
	Im Mittel: N 23,48	K 21,37

Die Stickstoffbestimmungen sind mit besonderer Vorsicht auszuführen: Leitet man zu lange (1/4 Stunde) Kohlendioxyd durch die Rohre, so geht leicht Stickstoff verloren. Hieraus erklären sich die zu tiefen Stickstoffwerte.

Die außerordentlich stark wasseranziehende Verbindung löst sich leicht in Wasser zu einer braunroten Lösung, die an der Luft tief carminrot wird; auf Zusatz von Säure wird die Lösung braun; beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak.

II. Azidoacethydrazid und Kaliumäthylat

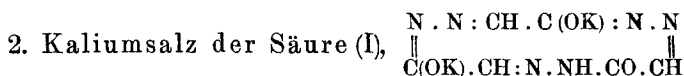
1. Azidoessigsäurehydrazid (N₃.CH₂.CO.NH.NH₂)

Das Hydrazid wurde nach Curtius, Darapsky und Bockmühl¹⁾ aus Azidoessigsäureäthylester und Hydrazinhydrat im Überschuß hergestellt. Das erhaltene Hydrazid — ein farbloser Sirup — ist nicht rein. Zur Prüfung schüttelt man eine

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 353 (1908).

abgewogene Menge mit Benzaldehyd, zieht den Niederschlag zur Entfernung von Benzalazin mit Äther aus und wiegt dann den getrockneten Rückstand (Benzalverbindung des Azidoacetylhydrazids).

1,5849 g Hydrazid: 1,21 g Benzalverbindung = 43,1% der zu erwartenden Menge (2,81 g). Das Hydrazid enthält nur 70,8% der berechneten Menge N.



1,7 g Kalium werden unter Xylol verstäubt und in 25 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 5 g Azidoacetylhydrazid in 30 ccm wasserfreiem Alkohol und erwärmt das Gemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Rückfluß auf dem Wasserbad auf 70°. Unter Stickstoff- und Ammoniakentwicklung scheidet sich eine gelbe Verbindung ab; sie wird abgesaugt und getrocknet.

Aus 5 g Azidoacetylhydrazid wurden erhalten:

777 ccm N (19°, 758,5 mm)	= 17,74% N
870 ccm N (18°, 746,5 mm)	= 19,63% N
860 ccm N (25°, 748,0 mm)	= 18,88% N
850 ccm N (17°, 757,0 mm)	= 19,56% N
840 ccm N (19°, 746,5 mm)	= 18,86% N
875 ccm N (20°, 749,5 mm)	= 19,64% N
960 ccm N (19°, 754,5 mm)	= 21,80% N (3,4 g met. K. angewandt)
825 ccm N (14°, 762,0 mm)	= 18,25% N (0,85 g met. K. angewandt)
695 ccm N (14°, 760,5 mm)	= 16,29% N (0,85 g met. K. angewandt)
700 ccm N (17°, 755,0 mm)	= 16,07% N (0,85 g met. K. angewandt)
740 ccm N (16°, 751,0 mm)	= 16,95% N (0,85 g met. K. angewandt)

Im Mittel: N 18,6

Aus 5 g reinem Hydrazid erhält man demnach: 26,5% N.

Ber. 1 Mol. N₂ auf 1 Mol. N₂.CH₂.CO.NH.NH₂ = 24,35% N.

Aus 5 g 70%-igem Azidoacetylhydrazid wurden ferner erhalten:

1. 1,6372 g NH₄Cl entspr. 8,58% N.

2. 1,5812 g NH₄Cl entspr. 8,28% N.

Im Mittel also: 8,43% N als NH₃.

Aus 5 g reinem Hydrazid erhält man demnach: 12% N als NH₃.

Ber. 1/2 Mol. N₂ auf 1 Mol. N₂.CH₂.CO.NH.NH₂ entspr. 12,17% N.

Das gelbe Kaliumsalz zieht stark Wasser an. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon bei ziemlich niedriger Temperatur unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure. Im Haarröhrchen erhitzt, zerfällt es bei 127° sehr schnell unter Braunfärbung. Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren; in Wasser ist es mit gelber Farbe löslich; beim Kochen mit Natronlauge entsteht kein Ammoniak.

1. 0,1593, 0,1614 g Subst.: 39,6 (17°, 757 mm), 41,1 (22°, 751,5 mm) ccm N. — 0,4069 g Subst.: 0,2548 g $\frac{20}{100}$ K_2SO_4 .

2. 0,1485 g Subst.: 38,12 ccm N (16°, 755 mm). — 0,3965, 0,4042, 0,4005 g Subst.: 0,2303, 0,2384 0,2563 g K_2SO_4 .

$C_6H_4O_3N_6K_2$ (286,3) Ber. N 29,34 K 27,35
 Gef. „ 28,61, 28,38, 29,56 „ 28,12, 26,08, 28,74
 Im Mittel: N 28,90 K 27,35

3. Benzalacethydrazid, $(C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)$

Das bei der Herstellung des gelben Kaliumsalzes erhaltene Filtrat wird eingedampft, das zurückbleibende rote Öl mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Die so entstehende gelblichweiße Benzalverbindung wird mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert und unter vermindertem Druck über Paraffin getrocknet. (Schmp. 136°; weiße Nadeln, leicht löslich in Alkohol und in Wasser, schwer in Ligroin).

1. 0,1261 g Subst.: 0,3073 g CO_2 , 0,0739 g H_2O .

2. 0,1666 g Subst.: 0,4054 g CO_2 , 0,0978 g H_2O .

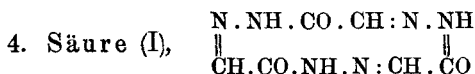
3. 0,1174 g Subst.: 0,2879 g CO_2 , 0,0702 g H_2O .

4. 0,1003 g Subst.: 0,2473 g CO_2 , 0,0620 g H_2O .

5. 0,1562 g Subst.: 24,3 ccm N (19°, 756 mm).

6. 0,1394 g Subst.: 21,55 ccm N (21°, 756 mm).

$C_9H_{10}ON_2$ (162) Ber. C 66,67 H 6,17 N 17,28
 Gef. „ 66,75 „ 6,68 „ 17,56
 (Mittelwerte)



Das gelbe Kaliumsalz löst man in sehr verd. Kaliumhydroxydlösung. In die gelbe Lösung wird Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt die Säure gallertig aus; sie wird abgeschleudert und wird so lange in Wasser auf-

geschlämmt und wieder abgeschleudert, bis das Schläm-
wasser nur noch schwach sauer ist. Dann wird die Säure
zunächst mit Alkohol, dann mit Äther abgeschleudert und
getrocknet. Die so erhaltene Säure ist nicht völlig kaliumfrei.

1. 0,1779 g Subst.: 0,2167 g CO₂, 0,0635 g H₂O.
2. 0,1715 g Subst.: 0,1945 g CO₂, 0,0656 g H₂O.
3. 0,2701 g Subst.: 0,2925 g CO₂, 0,1015 g H₂O.
4. 0,1940 g Subst.: 0,2236 g CO₂, 0,0690 g H₂O. — 0,1390 g Subst.:
47,32 ccm N (15,5°, 746,5 mm).
5. 0,1747 g Subst.: 61,7 ccm N (20°, 744 mm).
6. 0,1537 g Subst.: 54,0 ccm N (16°, 743,5 mm).
7. 0,1414 g Subst.: 48,5 ccm N (12°, 749,5 mm).
8. 0,1481 g Subst.: 50,6 ccm N (11°, 742 mm).

$C_6H_8O_3N_6$ (210)	Ber. C 34,28	H 2,86	N 40,0
	Gef. „ 31,30	„ 4,11	„ 39,5
	(Mittelwerte)		

Die freie Säure ist ein weißes wasseranziehendes Pulver,
das in Alkalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Beim Er-
hitzen im Haarröhrchen wird sie allmählich kräftig gelb;
bei 215° sintert sie unter Braunschwarzfärbung zusammen.

Hydrolyse des Kaliumsalzes der Säure (I)

Hydrolyse mit Salzsäure

Bei der Hydrolyse des gelben Kalisalzes mit kochender
verd. Salzsäure oder mit konz. Salzsäure im Rohr bei 120°
bis 130° entstehen nebeneinander Kohlendioxyd, Hydrazin,
Ammoniak, Stickstoff, geringe Mengen Blausäure und Stickstoff-
wasserstoffsäure.

a) Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds.

Das bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure entstehende
Kohlendioxyd wurde durch Einleiten in Barytwasser (Absorp-
tionstreppe) als BaCO₃ bestimmt. Der Rest BaCO₃, der nicht
aus dem Absorptionsgefäß herauszuspülen war, wurde in verd.
Salzsäure gelöst, als BaSO₄ gefällt und gewogen.

1. 2,2278 g Subst.: 2,4098 g BaCO₃, 0,0449 g BaSO₄ entspr. 6,68% C.
 2. 2,4511 g Subst.: 2,7921 g BaCO₃, 0,0245 g BaSO₄ entspr. 6,98% C.
- Ber. 1 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. $C_6H_4O_3N_6K_2$: 8,39%.

b) Bestimmung des entstandenen Hydrazins.

Die bei der Hydrolyse erhaltene saure Lösung wird mit Benzaldehyd geschüttelt und das entstandene Benzalazin bestimmt.

0,5116 g Subst.: 0,3457 g Benzalazin entspr. 9,32% N.

Bei Anwendung von konz. Salzsäure im Einschlußrohr wurde die erhaltene Lösung nach dem Verdünnen wie oben aufgearbeitet.

0,5964 g Subst.: 0,3795 g Benzalazin entspr. 8,58% N.

c) Bestimmung des entstandenen Ammoniaks.

Nach dem Abfiltrieren vom Benzalazin wird das Filtrat eingengt, mit Natronlauge übersättigt, das freiwerdende Ammoniak in verd. Salzsäure aufgefangen und das Ammoniumchlorid gewogen.

1. 1,0147 g Subst.: 0,7986 g Benzalazin und 0,3068 g Ammoniumchlorid entspr. 10,74% N als N_2H_4 , 7,92% N als NH_3 , insgesamt 18,66% N.

2. 1,0775 g Subst.: 0,8302 g Benzalazin und 0,3194 g Ammoniumchlorid entspr. 11,16% N als N_2H_4 , 7,76% N als NH_3 , insgesamt 18,92% N.

64% des Gesamtstickstoffs sind demnach bei der sauren Hydrolyse in Hydrazin und Ammoniak übergegangen.

d) Bestimmung des entbundenen Stickstoffs.

Die bei der sauren Hydrolyse entstehenden Gase werden, nachdem sie durch ein Natronkalkrohr geleitet waren, über stark alkalischem Wasser aufgefangen. Um eine vollständige Aufnahme der Kohlensäure zu erreichen, bringt man in den Gasraum ein Stückchen Kaliumhydroxyd. Es entsteht nur wenig Stickstoff.

2,4779 g Subst.: 50 ccm N (17°, 754 mm) entspr. 2,3% N.

Bei der sauren Hydrolyse werden also nur 71,9% des Gesamtstickstoffs zurückerhalten.

e) Bestimmung der entstandenen Blausäure.

Die bei der sauren Hydrolyse entstehenden Gase werden durch Ammoniak geleitet; die Lösung wird mit Silbernitrat versetzt und mit Salpetersäure angesäuert; das ausgefallene Silbercyanid wird nach starkem Glühen als Silber gewogen.

2,0404 g Subst.: 0,0342 g Ag entspr. 0,19% C.

Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon,
 $C_6H_5.NH.N:CH.CO.NH.NH_2$
 aus dem gelben Kaliumsalz (II)

Einige Gramm des gelben Kaliumsalzes (II) werden in kaltem Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und dann mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung im Überschuß versetzt. Nachdem die Lösung bis zum Sieden erhitzt wurde, krystallisiert beim Abkühlen das Phenylhydrazon des Glyoxylsäurehydrazids in gelben glänzenden Blättchen aus. Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und in Äther. Zum Umkrystallisieren wird das Hydrazon in kochendem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erhitzen im Haarröhrchen färbt sich die Verbindung zwischen 185 und 190° gelb, sintert bei 196° zusammen und schmilzt bei 200° u. Zers.

0,1398, 0,1047 g Subst.: 0,2737, 0,2079 g CO₂, 0,734, 0,0650 g H₂O. —
 0,1613, 0,1593 g Subst.: 45,4 (21°, 750,5 mm), 44,6 (19°, 737,0 mm) ccm N.

$C_8H_{10}ON_4$ (178)	Ber. C 53,93	H 5,62	N 31,46
	Gef. „ 53,76	„ 5,87	„ 31,48

Auf dieselbe Weise kann das Hydrazon auch aus der freien Säure erhalten werden.

Benzal-glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon,
 $C_6H_5NH.N:CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

Beim Kochen einer wäßrigen Lösung des Hydrazons mit Benzaldehyd entsteht die zugehörige Benzalverbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Benzalglyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon leuchtend citronengelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 229—230°, die in Wasser und in Äther schwer löslich sind.

0,1275, 0,0505 g Subst.: 0,3134, 0,1250 g CO₂, 0,0600, 0,0298 g H₂O.
 $C_{15}H_{14}ON_4$ (266) Ber. C 67,66 H 5,26 Gef. C 67,24 H 5,26

Bei der

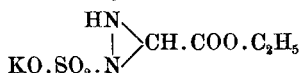
Hydrolyse der freien Säure (I)

mit verd. Schwefelsäure wurde das entstehende Kohlendioxyd in ähnlicher Weise bestimmt wie bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes, nur wurde hier alles Bariumcarbonat in Sulfat übergeführt.

2,5598 g Subst.: 4,2958 g BaSO₄ entspr. 8,63% C.

Ber. 1 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. $C_6H_6O_3N_6$ entspr. 11,43%.

Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters,



Das Salz wird nach dem von Pechmann¹⁾ angegebenen Verfahren hergestellt. Zur Reinigung wird es zweckmäßig in heißem Wasser gelöst, aus dem es sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Ausbeute 50—60%.

Säure (III)

11,7 g Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters werden mit 5 g Hydrazinhydrat versetzt; die Lösung wird vorsichtig erwärmt, so daß gerade noch keine Gasentwicklung eintritt. Es bilden sich zwei Schichten. Die obere Schicht wird in wasserfreiem Alkohol gelöst und abgegossen. Die untere Schicht wird in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und mit verd. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht ein gallertiger, weißer Niederschlag, der durch wiederholtes Abschleudern gereinigt wird; das Abschleudern wird so lange fortgesetzt, bis die Waschflüssigkeit salzsäurefrei ist. Die so erhaltene Säure löst sich sehr wenig in Wasser. Zum Trocknen wird sie noch einige Male mit Alkohol, dann mit Äther abgeschleudert. Ausbeute 2,7 g.

0,1248 g Subst.: 0,1297 g CO₂, 0,0532 g H₂O.

0,1210 g Subst.: 0,1229 g CO₂, 0,0459 g H₂O.

0,1359 g Subst.: 0,1357 g CO₂, 0,0511 g H₂O.

0,1093 g Subst.: 29,25 ccm N (16°, 756,5 mm).

0,0975 g Subst.: 26,20 ccm N (20°, 756,5 mm).

0,1379 g Subst.: 38,32 ccm N (16,5°, 747,0 mm).

0,1459 g Subst.: 40,60 ccm N (17,5°, 746,5 mm).

C ₂ H ₄ O ₂ N ₂ (88)	Ber. C 27,27	H 4,54	N 31,82
	Gef. „ 27,23	„ 4,77	„ 31,57

Die Säure (III) ist ein weißes, wasseranziehendes Pulver, das in Wasser und in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Im Haarröhrchen erhitzt, wird sie kräftig gelb und bei 220° unter Sintern gelbbraun. Bei 250° ist sie noch nicht geschmolzen. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Kohlendioxyd, beim Erwärmen mit konz. Salzsäure salzsaures

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1849 (1915).

Hydrazin (Schmp. 198°). Sodaalkalische Permanganatlösung wird reduziert.

Die Säure enthält kein Krystallwasser: beim Erhitzen auf 110° während längerer Zeit trat nur unbedeutende Gewichtsabnahme ein.

0,2301 g Subst. erleiden nach 42 Stunden bei 110° eine Gewichtsabnahme von 0,0059 g = 2,5 %.

Ber. 1 Mol. H₂O auf 1 Mol. C₂H₄O₂N₂ entspr. 20,4 %.

Kaliumsalz der Säure (III), [CHO.C(OK):N.NH₂; 1½ H₂O]_x

2 g Säure (III) werden mit reiner Kaliumhydroxylösung versetzt bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Das Kaliumsalz wird mit Alkohol ausgefällt, abgeschleudert, mehrfach in Alkohol aufgeschlämmt und abgeschleudert bis die Waschflüssigkeit nicht mehr sauer ist. Das Salz wird noch einige Male in Äther aufgeschlämmt und dann getrocknet.

0,2079, 0,1313 g Subst.: 0,1184, 0,0741 g K₂SO₄.

C₂H₃O₂N₂K; 1½ H₂O (153,15):

Ber. K 25,56 Gef. K 25,56, 25,32

Das Kaliumsalz ist ein gelbes, wasserlösliches, stark wasseranziehendes Pulver, das noch anhaftenden Alkohol und Wasser sehr schwer abgibt. Im Haarröhrchen erhitzt, sintert es allmählich und schmilzt bei 119° u. Zers.

Ammoniumsalz der Säure (III)

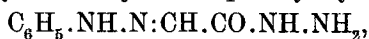
Einige Gramm Säure (III) werden in Wasser aufgeschlämmt. Leitet man in diese Aufschlammung Ammoniak ein, so färbt sich die Säure unter leichter Erwärmung gelb, ohne sich jedoch zu lösen. Hierbei entsteht das Ammoniumsalz der Säure; es wird mehrere Male aus wäßriger, dann aus alkoholischer und ätherischer Aufschlammung abgeschleudert und unter vermindertem Druck getrocknet.

0,1072, 0,1368 g Subst.: 36,6 (16°, 759,5 mm), 46,5 (16°, 760,0 mm) ccm N.

C₂H₇O₂N₃ (105) Ber. N 40,0 Gef. N 39,5, 39,33

Das Salz ist ein gelbes Pulver. Im Haarröhrchen erhitzt beginnt es sich zwischen 110 und 120° zu zersetzen; von 170° an sintert es allmählich unter Braunschwarzfärbung, doch ist es bei 250° noch nicht völlig geschmolzen.

Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon,



aus Sulfohydrazimethylencarbonester

5,85 g Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters werden mit 2,5 g Hydrazinhydrat versetzt und schwach erwärmt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere in Alkohol gelöst und abgegossen wird. Die untere Schicht wird in Wasser gelöst; bei Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin fällt das Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon in Form gelber Blättchen aus, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden (Schmelzpunkt 200°).

0,1093, 0,0861, 0,0852 g Subst.: 30,55 (17°, 755 mm), 24,27 (22°, 745,5 mm), 24,15 (20°, 750,0 mm) ccm N.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_4$ (178) Ber. N 31,46 Gef. N 31,68 im Mittel.

Glyoxylsäurehydrazidhydrazon

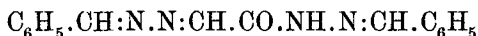
aus Glyoxylesteralkoholat, $\text{NH}_2\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$

3,5 g Glyoxylesteralkoholat (Sdp. 136—140°) werden mit 3,5 g Hydrazinhydrat versetzt. Unter Gelbfärbung und Erwärmung und nur schwacher Gasentwicklung tritt Vermischung der Flüssigkeiten ein. Nach 2-stündigem Stehen ist die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Ausbeute 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol erhält man gelbliche Krystalle, die bei 142—143° u. Zers. schmelzen (1 g).

0,1332, 0,1342 g Subst.: 0,1135, 0,1132 g CO_2 , 0,0699, 0,0739 g H_2O .
Nach Pregl 2,200 mg Subst.: 1,045 ccm N (22°, 761 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{ON}_4$ (102) Ber. C 23,53 H 5,90 N 55,01
Gef. „ 23,13 „ 6,01 „ 55,01

Dibenzalglyoxylsäurehydrazidhydrazon



0,3 g Glyoxylsäurehydrazidhydrazon werden in Wasser gelöst und mit 0,70 g Benzaldehyd und einem Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich die gelbe Benzalverbindung aus. Sie ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute 0,5 g. Schmp. 215° u. Zers.

Glyoxylsäurehydrazidphenylhydrazon
aus Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$

Einige Gramm Glyoxylsäurehydrazidhydrazon werden in Wasser gelöst und nach Zugabe von heißer salzsaurer Phenylhydrazinlösung aufgeköcht; beim Abkühlen krystallisiert das gelbe Phenylhydrazon, das, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 200° schmilzt. Mischschmelzpunkt mit dem Phenylhydrazon aus dem Kaliumsalz der Säure (III): 200° . Beide Phenylhydrazone ebenso wie die entsprechenden Benzalverbindungen stimmen überein.

Herstellung der Säure (III)
aus Glyoxylsäurehydrazid-hydrazon

1 g Glyoxylsäurehydrazidhydrazon wird in wenig Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer ist. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde scheiden sich gelblichweiße Flocken ab, die sich bei weiterem Zusatz von verd. Salzsäure noch vermehren. Beim Absaugen, besonders beim Stehen an der Luft, wird der Niederschlag gelb. Die so erhaltene Säure, nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver, ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie stimmt mit der aus dem Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters erhaltenen Säure in ihrem chemischen Verhalten, im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt völlig überein.

Die Untersuchungen über die erwähnten Säuren werden fortgesetzt.