

Ausser durch Verseifung ihres Esters wurde die Hydrocarbostyryl- β -carbonsäure auch durch Reduction der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *o*-Nitrobenzylmalonsäure gewonnen. Während Schwefelammonium diese Säure nur in die *n*-Oxyindolcarbonsäure überführt, wird sie in saurer Lösung leicht zu einem Gemenge von Hydrocarbostyrylcarbonsäure und Hydrocarbostyryl reducirt.

Zur Ueberführung in Hydrocarbostyryl wird die Hydrocarbostyrylcarbonsäure im Reagenzglas vorsichtig zum Schmelzen gebracht und dann noch so lange erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Die gelbe Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten kry stallinisch. Durch einmaliges Umkristallisiren aus 96 prozentigem Alkohol gewinnt man das Hydrocarbostyryl vollkommen rein in grossen, derben, glänzenden, fast farblosen Prismen vom Schmelz punkt 163°.

Analyse: Ber. für C₉H₉NO.

Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.53.

Auch bei dieser Arbeit hat mich Hr. Dr. Junghahn in wirk samer Weise unterstützt.

113. Wilhelm Traube: Ueber einen neuen Weg zur Gewinnung aliphatischer Diazoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit habe ich eine neue Reihe von Säuren beschrieben, welche ich aus den Stickoxydadditionsproducten des Acetessigesters und seiner Homologen durch Spaltung mit Alkalien erhalten und als Isonitraminsäuren bezeichnet habe¹⁾.

Diese Verbindungen haben sich mannichfacher Umwandlungen fähig erwiesen. Schon früher habe ich gezeigt²⁾), dass sie bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unter Abspaltung von salpetriger Säure in primäre Substitutionsproducte des Hydroxylamins, in die Amidoxylsäuren übergehen.

Aus der Isonitraminessigsäure wurde so die Amidoxylessigsäure erhalten:

$\text{HO}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HO NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, welche neuerdings auf anderem Wege auch von Hantzsch und Wild dargestellt worden ist³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1785.

²⁾ Diese Berichte 28, 2297.

³⁾ Ann. d. Chem. 289, 309.

Bei der Einwirkung saurer Reductionsmittel auf die Isonitraminsäuren wurde die Entstehung von Aminosäuren beobachtet, indem die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak aus dem Molekül abgespalten wird.

Neuerdings habe ich die Einwirkung alkalischer Reductionsmittel, insbesondere des Natriumamalgams, auf die Säuren untersucht und dabei zwei neue Umwandlungsproducte derselben aufgefunden.

Das Natriumamalgam wirkt in zweifacher Weise auf die Isonitraminsäuren ein. Einerseits entzieht es der stickstoffhaltigen Gruppe ein Atom Sauerstoff, indem gleichzeitig Abspaltung eines Moleküls Wasser erfolgt und Diazosäuren entstehen:



andererseits geht die Reduction weiter und es entstehen die in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen primären Hydrazinderivate, die Hydrazinosäuren.

Zur Ausführung der Reduction versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung der Natriumsalze¹⁾ der Isonitraminsäuren mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam und überlässt das Ganze, ohne die Flüssigkeit weiter in Bewegung zu setzen, bei einer Temperatur von 0° sich selbst.

Bei Anwendung des Natriumsalzes der Isonitraminessigsäure entsteht nach Verlauf einiger Stunden eine intensiv gelbe Lösung, welche auf Zusatz von Säuren unter Stickstoffentwicklung lebhaft aufbraust.

Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man gelbe Krystallkrusten eines Natriumsalzes; der grösste Theil des entstandenen neuen Productes zersetzt sich jedoch bei Wasserbadtemperatur und zwar ebenfalls unter Entwicklung von Stickstoff.

Man nimmt deshalb das Eindampfen der Flüssigkeit zweckmässig im Vacuum aus einem Bade bei ungefähr 30—40° vor. Es scheiden sich, sobald die Flüssigkeit concentrirter wird, gelbe Krystalle aus, die man nach einer der folgenden Methoden reinigen kann.

Man löst sie entweder in möglichst kohlensäurefreier Natronlauge auf und dampft die Lösung wieder im Vacuum bis zur Krystallisation ein, oder man löst den Körper in wenig Wasser und fügt Alkohol hinzu, der beigemengte anorganische Salze ausfällt. Das gelbe Salz, welches in Alkohol ziemlich löslich ist, scheidet sich zunächst nicht aus, sondern erst nach weiterem Zusatz von absolutem Alkohol und Aether.

¹⁾ Statt der Natriumsalze kann man auch die besonders leicht darstellbaren Bleisalze anwenden, muss jedoch dann mehr Amalgam zufügen, da ein Theil des Natriums zur Ausscheidung des Bleies aus den Salzen dient.

Die Analyse führte zu den auf das Natriumsalz der Diazoessigsäure stimmenden Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_2N_2O_3HNa$.

Procente:	C 22.22,	H 0.92,	Na 21.29,	N 25.92.
Gef.	»	» 22.09,	» 1.23,	» 21.52, » 25.24, 25.22.
»	»	» 22.01,	» 1.24,	» 25.37.

Salze der Diazoessigsäure sind bisher aus dem Diazoessigester nicht in reinem Zustande gewonnen worden.

Curtius, der Entdecker der aliphatischen Diazoverbindungen, hat aus dem Diazoessigester durch Verseifen mit der ungefähr hinreichenden Menge Kali- oder Barythydrat die Lösungen der entsprechenden Salze erhalten¹⁾, diese selbst jedoch nicht in reinem Zustand daraus isolirt.

Man kann indessen die krystallisirten diazoessigsauren Salze aus dem Diazoessigester leicht erhalten, z. B. das Natriumsalz, wenn man den Ester durch verdünnte überschüssige Natronlauge bei gelinder Wärme verseift und die entstandene tiefgelbe Lösung im Vacuum eindampft. Man erhält ein gelbes Salz, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem aus der Isonitraminessigsäure entstehenden übereinstimmt.

Die Ausbente an Diazosalz bei der Reduction der Isonitraminsäure ist eine ziemlich hohe. Die erste Krystallisation der bei der Reduction erhaltenen Flüssigkeit liefert ungefähr 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Durch stärkeres Eindampfen lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, so dass auch auf diesem neuen Wege die Diazoessigsäure leicht und in grösserer Menge sich darstellen lässt.

Das diazoessigsaurer Natrium löst sich äusserst leicht — mit alkalischer Reaction — in Wasser auf und ist auch wie schon erwähnt, in verdünntem Alkohol ziemlich löslich.

Aus alkalischem Wasser krystallisiert das Salz rein gelb; aus der wässrigen Lösung durch Alkohol-Aether ausgeschieden, wird es in feinen Nadelchen erhalten, die einen Stich ins Grüne zeigen. Es detoniert beim Erhitzen; durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden.

In Lösungen, welche überschüssiges Alkali enthalten, ist das Salz ziemlich lange beständig, und auch in krystallisirtem Zustande zersetzt es sich während langer Zeit nicht.

Es wird, wie schon Curtius bei den Lösungen der diazoessigsauren Salze beobachtete, von Säuren, selbst Kohlensäure, momentan unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Es reducirt, wie auch der Diazoessigester, die Fehling'sche Lösung.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1283.

Kalk- und Barytsalze erzeugen in seiner Auflösung keinen Niederschlag. Setzt man Lösungen von Schwermetallen zu, z. B. Bleiacetatlösung, so tritt sofort Entwicklung von Stickstoff ein. Die Diazoessigsäure scheint also, ebenso wenig wie im freien Zustande, in Verbindung mit Schwermetallen bestehen zu können.

Reducirt man die Homologen der Isonitraminessigsäure in gleicher Weise wie diese mit Natriumamalgam, so erhält man ebenfalls Lösungen, die auf Zusatz von Säuren Stickstoff entwickeln, und welche daher offenbar die entsprechenden Diazosäuren enthalten.

Es ist mir indessen bisher noch nicht gelungen, die Salze dieser Säuren in reinem Zustande zu gewinnen. Ich habe sie nur gemengt mit anderen Salzen erhalten. Sie scheinen zersetlicher zu sein wie das diazoessigsäure Natrium, was mit der Beobachtung von Curtius übereinstimmt, der die Homologen des Diazoessigesters ebenfalls viel unbeständiger fand, als diesen selbst.

Der hier beschriebene Uebergang der Isonitraminsäuren in Diazosäuren unter dem Einflusse des Natriumamalgams scheint einen neuen Weg zur Darstellung von Diazoverbindungen zu eröffnen.

Ich habe bereits eine Untersuchung darüber begonnen, ob sich andere Isonitramine ebenfalls zu Diazoverbindungen reduciren lassen.

Insbesondere habe ich auch die Diisonitramine vom Typus des Methylendiisonitramins, $H_2C(N_2O_2H)_2$, welche ich aus den Ketonen und Verbindungen wie Benzylecyanid durch Einwirkung von Stickoxyd gewonnen habe, in den Kreis dieser Untersuchung gezogen.

114. Wilhelm Traube und G. G. Longinescu: Ueber Hydrazinosäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. März.)

Wie in der voraufstehenden Mittheilung von W. Traube angeführt wurde, entstehen bei der Reduction der Isonitraminsäuren durch Natriumamalgam neben den Diazosäuren, welche das Hauptprodukt der Reaction sind, auch Hydrazinosäuren.

Bis vor Kurzem waren Hydrazinosäuren der aliphatischen Reihe nicht bekannt; erst in neuester Zeit ist die Hydrazinoisobuttersäure von Thiele und Heuser erhalten und beschrieben worden¹⁾. Unsere Untersuchungen über die Hydrazinosäuren sind zwar noch nicht abgeschlossen; im Hinblick auf die Publication von Thiele und Heuser teilen wir jedoch die bisher erhaltenen Resultate schon jetzt kurz mit.

¹⁾ Ann. d. Chem. 296, 1.