

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.

Zur Isolirung der Hydrazinosäuren aus den bei der Reduction der Isonitramine entstehenden Lösungen bedient man sich zweckmässig ihrer Condensationsproducte mit Benzaldehyd; diese scheiden sich bei den höheren Hydrazinosäuren aus der Lösung krystallinisch ab, während sie bei den Säuren der niedrigeren Reihen gelöst bleiben und der Lösung mit Aether entzogen werden müssen.

Aus diesen Benzaldehydverbindungen lassen sich die Hydrazinosäuren durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, zum Theil auch schon beim Behandeln mit heissem Wasser, wieder abspalten. Es wurden bisher dargestellt die Hydrazino-Propionsäure, - Buttersäure, -Valeriansäure und -Benzylessigsäure.

Der einfachste Vertreter der Körperklasse, die Hydrazinoessigsäure, entsteht zwar zweifellos bei der Reduction der Isonitraminessigsäure, liess sich aber bisher nicht aus der Lösung isoliren.

Die Hydrazinosäuren sind löslich in Wasser — mit schwach saurer Reaction — fast unlöslich in Alkohol und Aether. Sie besitzen als primäre Substitutionsproducte des Hydrazins sämmtlich kräftiges Reductionsvermögen.

Mit Säuren bilden sie gut krystallisirende Salze; mit Basen scheinen sie sich nicht verbinden zu können. So krystallisierte aus einer mit Baryhydrat versetzten Lösung der Hydrazinobenzylessigsäure beim Eindampfen nicht das Baryumsalz, sondern die freie Säure aus der alkalischen Lösung heraus.

Wie mit Benzaldehyd verbinden sich die Säuren leicht auch mit anderen Aldehyden und mit Ketonen unter Wasseraustritt.

Die Condensationsproducte mit Benzaldehyd können bei einigen Säuren, wie es scheint, in zwei-raumisomeren-Modificationen erhalten werden; doch sind die Versuche hierüber noch nicht beendet.

Bei der Einwirkung von Acetessigester auf die Säuren entstehen zunächst ebenfalls einfache Condensationsproducte, die indessen unter weiterer Abspaltung von Alkohol leicht in Pyrazolonderivate übergehen.

Hydrazinopropionsäure (Amidoalanin),

$$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$$

Zur Darstellung der Hydrazinopropionsäure reducirt man die Salze der Isonitraminopropionsäure¹⁾ mit Natriumamalgam bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur. Man verwendet zweckmässig entweder das Natriumsalz oder das leichter darstellbare Bleisalz. Dieses letztere, welches in Wasser unlöslich ist, wird mit Wasser übergossen und dann zu diesem Gemisch das Natriumamalgam zugefügt. Ehe die eigentliche Reduction beginnt, tritt eine Umsetzung in der Weise ein, dass Bleiamalgam sich bildet und das Natriumsalz der Säure.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1793.

Es ist indessen zur Gewinnung der Hydrazinopropionsäure nicht unbedingt nötig, von reinen Salzen der Isonitraminpropionsäure auszugehen. Man kann vielmehr hier, und in ähnlicher Weise auch bei den Homologen, einfach in folgender Weise verfahren.

Man sättigt in der früher angegebenen Weise¹⁾ eine alkoholische Lösung des Natrium-Methylacetessigesters mit Stickoxyd, wobei das in Alkohol lösliche Natriumsalz des Isonitramin-Methylacetessigesters $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entsteht.

Diese alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, welches die zur Spaltung jenes Körpers in Isonitraminpropionsäure, Essigsäure und Alkohol nötige Menge Natronhydrat aufgelöst enthält, und gekocht, bis der Alkohol verjagt ist.

Die Lösung enthält nun ausser dem Natriumsalz der Isonitraminsäure nur Natriumacetat und kann direct zur Reduction verwendet werden.

Es ist für diese gleichgültig, ob man die Flüssigkeit umschüttelt oder ruhig sich selbst überlässt; auch beeinflusst es nicht die Ausbeute, ob man 2 prozentiges oder höher-, bis 8 prozentiges Natriumamalgam verwendet. Man erhält immer, wie auch bei den homologen Säuren, ungefähr 5 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Hydrazinosäure.

Nach beendigter Reduction wird die Lösung von dem Quecksilber resp. Bleiamalgam abgegossen und mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Die in der Flüssigkeit stets vorhandene, ebenfalls durch den Reductionsprocess gebildete Diazopropionsäure, wird hierbei unter lebhafter Stickstoffentwicklung zerstört.

Die schwach saure Flüssigkeit wird nun allmählich unter Umschütteln mit Benzaldehyd versetzt, bis ihre Eigenschaft, die Fehlingsche Lösung zu reduciren, verschwunden ist. Das entstandene Condensationsproduct der Hydrazinosäure mit Benzaldehyd scheidet sich gewöhnlich nicht ab. Man extrahirt daher zu seiner Gewinnung die Lösung wiederholt mit Aether und erhält nach dem Verdunsten desselben die gesuchte Verbindung als Oel, welches beim Reiben mit einem Glassstäbe allmählich krystallinisch erstarrt.

Der Körper wird zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 106°.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 62.35, » 6.41, » 14.24.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1785.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich; von Benzol wird sie in der Hitze reichlich aufgenommen, scheidet sich jedoch beim Erkalten fast vollständig in kleinen Nadelchen wieder aus, weshalb man sie zweckmässig, wie schon angeführt, aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert.

Die Verbindung löst sich leicht auch in Ammoniak und Alkalien. Neutralisiert man eine solche Lösung vorsichtig mit Mineralsäuren, so scheidet sie sich wieder aus, löst sich aber auf weiteren Zusatz von Säure abermals.

Die Benzalhydrazinopropionsäure wird sehr leicht schon durch heißes Wasser in ihre beiden Componenten, Benzaldehyd und Hydrazinopropionsäure, zerlegt.

Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man den Körper in wenig heißem Wasser suspendirt und einen lebhaften Dampfstrom durch die Flüssigkeit leitet, bis der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden ist.

Dampft man dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt die freie Hydrazinösäure als krystallinische Masse. Sie wird zur Reinigung nochmals in wenig Wasser gelöst und diese Lösung in absoluten Alkohol eingetragen, wobei sich die Säure in schneeweissen, feinen Nadelchen vom Schmp. 180° ausscheidet.

Analyse: Ber. für $C_3H_8N_2O_2$.

Procente: C 34.61, H 7.69, N 26.92.

Gef. » » 34.29, » 7.77, » 27.16.

Die Hydrazinopropionsäure ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Ihre wässrige Lösung besitzt schwach saure Reaction; sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Löst man die Säure in der äquivalenten Menge Salzsäure und dampft ein, so erhält man das Chlorhydrat als farbloses Krystallpulver.

Analyse: Ber. für $C_3H_8N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: N 19.92.

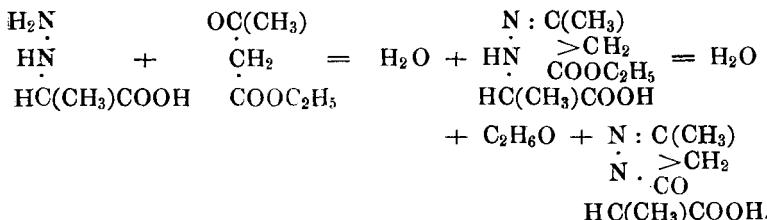
Gef. » » 20.05.

Der Schmelzpunkt des in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslichen Salzes liegt bei 155°.

Uebergiesst man die Hydrazinopropionsäure mit Acetessigester und erwärmt gelinde, so löst sie sich zunächst klar auf, nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge jedoch vollständig zu einem Krystallbrei.

Diese Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich und besitzen der Fehling'schen Lösung gegenüber kein Reductionsvermögen mehr. Sie sind wahrscheinlich ein aus der Säure und dem Acetessigester unter Austritt eines Moleküls Wasser entstandenes Condensationsproduct.

Dampft man die wässrige Lösung dieses Körpers ein, so erhält man ein in Wasser schwerer lösliches Pyrazolonderivat, die Methylpyrazolonpropionsäure, indem aus dem ersten Product unter Ringschliessung noch ein Molekül Alkohol abgespalten wird.



Die Analyse des aus Wasser umkristallisierten, in Alkalien und Säuren leicht löslichen, bei 215° schmelzenden Körpers ergab.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_3N_2$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16 53.

Hydrazinobuttersäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Die Hydrazinobuttersäure kann in derselben Weise wie die vorige aus der Isonitraminbuttersäure durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen werden. Beim Schütteln der hierbei entstehenden und dann schwach angesäuerten Lösungen mit Benzaldehyd scheidet sich die Benzalverbindung grössttentheils sofort krystallinisch ab; der Rest wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Aus Benzol umkrystallisiert schmilzt die Benzalverbindung bei 125°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 64.07, H 6.79.

Gef. » » 64.01, » 6.96.

Der Körper verhält sich in jeder Beziehung der Propionsäureverbindung analog.

Durch Spaltung mit heissem Wasser erhält man die Hydrazino-buttersäure in farblosen Krystallen, welche nach dem Umkristallisiren bei 208° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 40.67, H 8.47, N 23.72

Gef. » » 40.84, » 8.88, » 23.90.

Hydrazinovaleriansäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NHCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOH}$.

Der Schmelzpunkt der Benzalhydrazinvaleriansäure liegt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 116° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 12.72.

Gef. » » 12,45.

Die Analyse der bei 215° schmelzenden Hydrazinovaleriansäure ergab.

Analyse: Ber. für $C_5H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 45.45, H 9.09, N 21.21

Gef. » » 45.23, » 8.98, » 21.18.

Hydrazinobenzylessigsäure, $H_2N \cdot NHCH(C_7H_7)COOH$.

Die Benzaldehydverbindung der aus der Isonitraminbenzylessigsäure dargestellten Hydrazinobenzylessigsäure ist in verdünnten Mineralsäuren schwerer löslich als die vorher beschriebenen analogen Verbindungen. Sie scheidet sich deshalb sofort vollständig aus, wenn man die reducirete und dann angesäuerte Lösung der Isonitraminsäure mit Bittermandelöl versetzt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 71.60, H 5.97, N 10.40.

Gef. » » 71.83, » 6.37, » 10.42, 10.11.

Diese Benzalverbindung lässt sich nicht mehr durch blosses Behandeln mit heissem Wasser in ihre Componenten zerlegen; zu ihrer Spaltung ist Erwärmung mit verdünnten Mineralsäuren nöthig.

Man kocht die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist, entfernt durch einen Ueberschuss von Baryt die Schwefelsäure und fällt dann aus der Lösung das Baryum mit Ammoniumcarbonat aus. Das Filtrat vom Baryumcarbonat wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Hydrazinobenzylessigsäure zurückbleibt. Man reinigt sie durch Lösen in Wasser und Eingiessen der Lösung in absoluten Alkohol, wobei die Säure in kleinen bei 196° schmelzenden Krystallen ausfällt.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 60.00, H 6.66, N 15.55.

Gef. » » 59.62, » 6.78, » 15.52.

Sie gleicht in fast allen Beziehungen den oben beschriebenen Hydrazinosäuren. Sie ist, wie diese leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Ihre leicht darstellbare, in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung mit Salicylaldehyd schmilzt bei 134°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 67.50, H 5.28, N 9.81.

Gef. » » 67.20, » 5.50, » 9.71.