

# 516. Wilhelm Traube und E. Hoffa: Ueber die Hydrazinoessigsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 30. November.)

Durch Reduction mit Natriumamalgam haben vor Kurzem W. Traube und G. G. Longinescu die Isonitramin-Fettsäuren in die entsprechenden Hydrazinosäuren übergeführt <sup>1)</sup>; und zwar haben sie auf diesem Wege die Hydrazino-Propionsäure, -Buttersäure und -Valeriansäure erhalten.

Durch eine kleine Abänderung des von Traube und Longinescu zur Gewinnung dieser Hydrazinosäuren benutzten Verfahrens ist es uns neuerdings auch gelungen, das damals nicht dargestellte einfachste Glied der Reihe, die Hydrazinoessigsäure, zu gewinnen.

Zu ihrer Darstellung wurde eine Lösung von Isonitraminessigsäure mit Natriumamalgam bei ungefähr 0° behandelt, während zweckmässig durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure die Lösung schwach sauer erhalten wurde.

Die sich hierbei bildende Hydrazinoessigsäure kann man nicht, wie ihre Homologen, durch Ausschütteln mit Benzaldehyd aus der Lösung isoliren. Auf Zusatz dieses Aldehyds entsteht weder ein Niederschlag in der Flüssigkeit, noch lässt sich durch Ausäthern derselben die gesuchte Benzaldehydverbindung der Hydrazinosäure gewinnen.

Wendet man jedoch Salicylaldehyd an Stelle des Bittermandelöls an, so scheidet sich aus der Lösung sehr bald das Condensationsproduct der Hydrazinoessigsäure mit jenem Aldehyd als krystallinischer Niederschlag aus.

Diese Oxybenzalverbindung ist in reinem Zustande fast farblos, nimmt aber an der Luft bald gelbe Farbe an. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Benzol wird sie in der Hitze reichlich, viel weniger in der Kälte aufgenommen, weshalb man sie zweckmässig durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel reinigt. In Wasser ist die Säure kaum löslich; leicht jedoch in Ammoniak und Alkalien.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4(OH)CH:N.NHCH_3COOH$ .

Procente: C 55.67, H 5.15, N 14.44.

Gef. » » 55.45, » 5.52, » 14.62.

Die Oxybenzal-Hydrazinoessigsäure kann in zwei — vermuthlich raum-isomeren — Modificationen erhalten werden, von denen die eine bei 78°, die andere bei 105° schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 670.

Durch Abspaltung von Salicylaldehyd entsteht aus ihr die freie Hydrazinoessigsäure, welche in reinem Zustande farblose Krystalle vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  bildet.

Dieselben lösen sich äusserst leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol und Aether. Fehling'sche Lösung wird durch sie schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Von den Salzen der Säure wurde das schön krystallisirende, bei  $156^{\circ}$  schmelzende Jodhydrat analysirt.

Analyse: Ber. für  $HJ \cdot H_2NNHCH_2COOH$ .

Procente: C 10.95, H 3.20, N 12.79, J 58.45.

Gef. » » 11.19, » 3.46, » 12.81, » 58.17.

Die weitere Untersuchung der Hydrazinoessigsäure behalten wir uns vor<sup>1)</sup>.

### 517. C. Harries: Stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser. Vorläufige Mittheilung.)

Zu Anfang dieses Jahres habe ich der Gesellschaft Mittheilung über die leichte Bildung von Oximen der cyclischen Acetonbasen<sup>2)</sup> gemacht. Eines derselben, das Vinylacetonaminooxim hatte ich mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte zu dem *p*-Aminotrimethylpiperidin reducirt. Im Verlauf meiner weiteren Untersuchung fand ich, dass dasselbe Oxim mit Natrium und Amylalkohol in der Wärme in ein isomeres *p*-Aminotrimethylpiperidin übergeführt wird. Diese beiden Amine unterscheiden sich besonders durch ihre Chlorhydrate, von denen sich das erstere für gewöhnlich in öligem, letzteres dagegen in schön krystallinischer Form bildet. Bei der Zersetzung dieser beiden Basen mit salpetriger Säure erzeugt man zweierlei

<sup>1)</sup> Hydrazinoessigsäure entsteht auch durch Reduction der Methyl-Isonitraminessigsäure. Man erhält letztere in Gestalt ihres schön krystallisirenden Kaliumsalzes,  $H_3CO_2N_2 \cdot CH_2COOK$ , wenn man den durch Behandlung des isonitraminessigsauren Silbers mit Jodmethyl gebildeten Dimethylester,  $H_3CO_2N_2 \cdot CH_2COOCH_3$  durch Kali verseift.

Wie aus diesem Uebergange der Methylisonitraminessigsäure in Hydrazinoessigsäure hervorgeht, haftet in jener das Methyl nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff. Die Verbindung ist hiernach wohl als ein Analogon des kürzlich von Bamberger (diese Berichte 29, 2411) vermittelst Diazomethan dargestellten Methylesters des Nitrosophenylhydroxylamins anzusehen.

W. Traube.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 521.