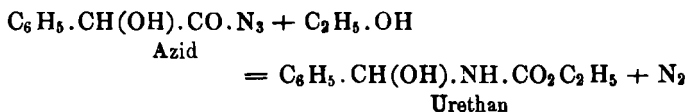
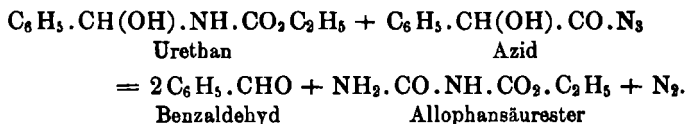


Derselbe entstand bis zu 10 pCt. aus dem angewandten Hydrazid. Daneben wird nicht das nach der Gleichung

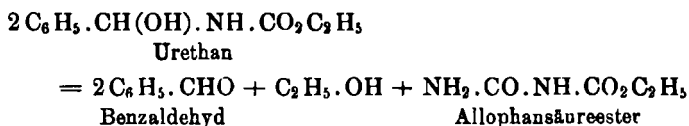


erwartete Phenylglykoleurethan erhalten.

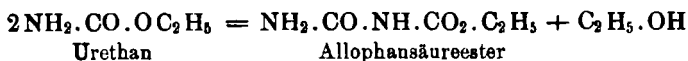
Unter der Annahme, dass dieses Urethan intermediär entsteht, kann man die Bildung des Allophansäureesters so deuten, dass ein zweites Molekül Azid auf das Urethan einwirkt.



Bei dieser Reaction entstünden also Benzaldehyd, Allophansäureester und Stickstoff. Möglich wäre aber auch, dass zwei Moleküle Urethan auf einander im Sinne der Gleichung



unter Bildung von Benzaldehyd, Alkohol und Allophansäureester einwirken. Erwähnt soll hier werden, dass Loeb¹⁾ die Beobachtung gemacht hat, dass Aethylurethan, $\text{NH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, wenn man dasselbe mit phosgenhaltigem Benzol im geschlossenen Rohr auf 75° erhitzt, Allophansäureester und Alkohol im Sinne der Gleichung



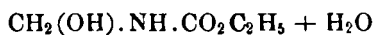
bildet.

Nach solchen Beobachtungen über die Natur des Mandelsäureazids haben wir auch das Verhalten des Glykolsäureazids, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$, untersucht, welches Curtius und Heidenreich²⁾ schon aus Glykolhydrazid als schön krystallisirten Körper gewonnen hatten. Es zeigte sich, dass Glykolazid bei der Umlagerung mit Alkohol keine Spur von Allophansäureester lieferte. Es entstand das ganz beständige Glykoleurethan, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welches erst bei der Behandlung mit ziemlich starken Mineralsäuren in der

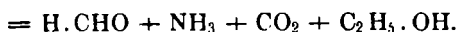
¹⁾ Diese Berichte 19, 2344 [1886].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 52, 225 [1895].

normalen Weise in Formaldehyd, Kohlensäure, Ammoniak und Alkohol zerfällt.

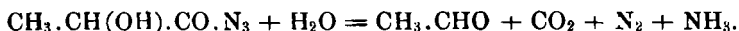


Glykourethan



Formaldehyd

Auf Veranlassung des Einen¹⁾ von uns hat im hiesigen Laboratorium Hr. Aufhäuser die Milchsäureazide untersucht. Er stellte fest, dass α -Milchsäureazid spontan unter der Einwirkung von Alkohol Allophansäureester bildet und ausserdem vollständig in Acetaldehyd, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.



α -Milchsäureazid

Acetaldehyd

β -Milchsäureazid lieferte dagegen keinen Allophansäureester, sondern nur ein wieder schwieriger hydrolysirbares Urethan.

Man darf daher wohl die Vermuthung aussprechen, dass nur die Azide derjenigen Oxyssäuren, welche die secundäre Carbinolgruppe ($\text{CH}\cdot\text{OH}$)²⁾ enthalten, spontan die betreffenden Aldehyde, neben Allophansäureester, liefern, während Glykolsäure- oder β -Milchsäure-Azid, die beide die primäre Carbinolgruppe ($\text{CH}_2\cdot\text{OH}$)¹⁾ enthalten, keinen Allophansäureester liefern, sondern normale Urethane, welche letztere erst durch energischere Eingriffe hydrolysirt werden. Unter den Aziden der Oxyssäuren ist auch das Schleimsäureazid²⁾, $\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CON}_3$, untersucht worden. Dasselbe liefert beim Kochen mit Alkohol, neben dem Urethan resp. dem Aldehyd der Weinsäure, ebenfalls ein höchst merkwürdiges Spaltungsproduct: das Carbininsäureazid, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$, dessen Entstehung man sich bei dieser Reaction überhaupt nicht ungezwungen erklären kann.

Experimentelles.

Phenylglykolhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$.

50 g Mandelsäureäthylester und 20 g Hydrazinhydrat gaben 40–45 g Phenylglykolhydrazid. Farblose Blätter vom Schmp. 132°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Wasser; schwer löslich in der Kälte in diesen Medien; unlöslich in Benzol, Aether oder Ligroin. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure vorübergehend mit blutrother Farbe auf.

¹⁾ Curtius.

²⁾ A. Darapsky: »Ueber das Hydrazid der Schleimsäure«. Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von Ph. Wiese.

0.1081 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.06029 g H₂O. — 0.2841 g Sbst.: 43.4 ccm N (26°, 752 mm).

C₈H₁₀O₂N₂. Ber. C 57.84, H 6.03, N 16.87.

Gef. » 58.06, » 6.19, » 16.77.

Salzsaures Phenylglykolhydrazid,

C₆H₅.CH(OH).CO.NH.NH₂, HCl.

Fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether als krystallinisches Pulver aus, welches bei 149—150° schmilzt. Aus 20 g Hydrazid werden 16—18 g Chlorhydrat erhalten.

0.3770 g Sbst.: 47 ccm N (22°, 756 mm). — 0.7661 g Sbst.: 0.5756 g AgCl. — 0.4931 g Sbst.: 0.3670 g AgCl.

C₈H₁₁O₂N₂Cl. Ber. N 13.75, Cl 17.44.

Gef. » 14.05, » 18.58, 18.43.

Natriumphenylglykolsäurehydrazid,

C₆H₅.CH(OH).CO.NNa.NH₂.

5 g Mandelsäurehydrazid werden mit 0.7 g Natrium in wasserfreiem Xylol am Rückflusskühler gekocht.

Das braungelbe Pulver wird mit Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es schmilzt zwischen 215—220° unter vollständiger Zersetzung.

0.4711 g Sbst.: 0.1551 g Na₂SO₄. — 0.4234 g Sbst.: 0.1341 g Na₂SO₄.

C₈H₉O₂N₂Na. Ber. Na 12.17. Gef. Na 12.01, 11.51.

Benzal-phenylglykolsäurehydrazid,

C₆H₅.CH(OH).CO.NH.N:CH.C₆H₅.

Entsteht beim Schütteln der Componenten in wässriger Lösung. Verfilzte, in Wasser unlösliche Nadelchen vom Schmp. 149°.

0.3144 g Sbst.: 31.8 ccm N (28°, 752 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. N 11.02. Gef. N 10.98.

Dieselbe Verbindung wurde, wie oben angegeben, bei der Diazotirung des Mandelsäurehydrazids ohne Zusatz von Benzaldehyd unmittelbar erhalten.

0.1578 g Sbst.: 16 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. N 11.02. Gef. N 11.22.

o-Oxybenzal-phenylglykolsäurehydrazid,

C₆H₅.CH(OH).CO.NH.N:CH.C₆H₄.OH.

Farblose Nadelchen aus heissem Alkohol; Schmp. 179°.

0.1351 g Sbst.: 0.3311 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.4228 g Sbst.: 40 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₅H₁₄O₃N₂. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.

Gef. » 66.82, » 5.33, » 10.49.

Cinnamyliden-phenylglykolsäurehydrazid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp. 180°.

0.3611 g Sbst.: 32 ccm N (21°, 754 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 10.00. Gef. N 10.00.

Aceton-phenylglykolsäurehydrazid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Entsteht durch Kochen des Hydrazids mit überschüssigem Aceton am Rückflusskühler. Farblose Blätter (aus heissem Alkohol) vom Schmp. 134–135°.

0.1092 g Sbst.: 0.2572 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.2240 g Sbst.: 28.5 ccm N (29°, 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 64.07, H 6.79, N 13.59.

Gef. » 64.30, » 6.86, » 13.74.

Symm. sec. Phenylglykolsäurehydrazid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Entsteht durch Einwirkung von Jod auf das Hydrazid in alkoholischer Lösung. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man auf 10 g Hydrazid 3 g Jod einwirken lässt. Das Dihydrazid bildet feine, seidenglänzende Nadelchen, welche bei 225° schmelzen und in Wasser oder Alkohol schwer löslich sind.

0.1287 g Sbst.: 0.3014 g CO_2 , 0.0644 g H_2O . — 0.1226 g Sbst.: 10 ccm N (22°, 764 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.

Gef. » 63.87, » 5.55, » 9.29.

Phenylglykolsäureanilid¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Eine frisch bereitete ätherische Lösung des Azids wird mit etwas überschüssigem Anilin versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich reichliche Mengen schöner, glänzender Blätter ab. Dieselben erwiesen sich mit der auf anderem Wege gewonnenen Substanz identisch.

0.1246 g Sbst.: 0.3376 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1568 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 768 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 73.99, H 5.72, N 6.17.

Gef. » 73.89, » 5.92, » 6.44.

Allophansäureäthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Bleibt beim Eindampfen des Azids mit Alkohol farblos kristallinisch zurück. Man wäscht, um den gleichzeitig gebildeten Benzaldehyd zu entfernen, mit Aether aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt die Substanz den Schmp. 190°.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3702 [1890].

I. 0.1016 g Sbst.: 0.1362 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1881 g Sbst.: 35.2 ccm N (18°, 750 mm). — II. 0.1771 g Sbst.: 0.2382 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 38.8 ccm N (20°, 752 mm). — III. 0.2361 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 752 mm). — IV. 0.1231 g Sbst.: 24 ccm N (27°, 749 mm).

C₄H₈O₃N₂. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.

I. Gef. » 36.59, » 6.11, » 21.34.

II. » » 36.70, » 6.21, » 21.42.

III. » » 36.55, » 6.13, » 21.47.

IV. » » — » — » 21.27.

Bestimmung des Molekulargewichts in einer Lösung des so erhaltenen Allophansäureesters von 29.22 g Eisessig:

	g Substanz	Procentgehalt der Lösung	Beobachtete Depression
I.	0.1372	0.469	0.255°
II.	0.1720	1.058	0.325°
III.	0.2074	1.851	0.415°

Ber. M = $\frac{132}{2}$. Gef. 72, 70, 67.

431. N. Zelinsky: Zur Kenntniss des Hexamethylens.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1901.)

Vor sechs Jahren¹⁾ habe ich die wichtigsten physikalischen Constanten des so schwierig zu gewinnenden synthetischen Hexamethylens bestimmt, für welches A. v. Baeyer nur den Siedepunkt angegeben hatte. Die genauere Kenntniss dieses Kohlenwasserstoffes hatte für mich um so grösseres Interesse, als ich in den letzten Jahren gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern eine Reihe von Derivaten des Hexamethylens, welche auf synthetischem Wege gewonnen waren, studirt habe. Einige von diesen Verbindungen hatten sich hierbei als identisch erwiesen mit Kohlenwasserstoffen, welche aus roher Naphta isolirt sind. Die von mir damals angegebenen Constanten für Hexamethylen waren:

Spec. Gewicht: $d_{40}^{20} = 0.7764$; $n_D^{20} = 1.4258$; Sdp. = 81–82°.

Bei einer Wiederholung meiner Versuche in grösserem Maassstabe konnte ich den Siedepunkt genauer eingrenzen; derselbe betrug

¹⁾ Diese Berichte 28, 780, 1022 [1895].