

Der gleiche Körper wurde auch aus *m*-Xylylendiacetessigester erhalten, welcher mehrere Monate bei Sommertemperatur gestanden hatte. Derselbe hatte dabei sein Aussehen nicht verändert. Ueber die Constitution dieses Körpers kann noch nichts Näheres ausgesagt werden.

430. Th. Curtius und C. Müller:

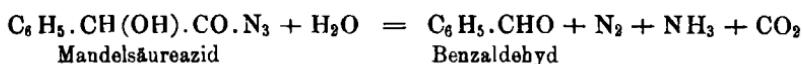
Bildung von Allophansäureester aus Oxysäureaziden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. August 1901.)

Wir haben das Hydrazid der Mandelsäure, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, näher untersucht. Die Verbindung entsteht in der normalen Weise durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäureester.

Diazotirt man dieses Hydrazid in schwach salzsaurer Lösung, so scheidet sich das ölige Mandelsäureazid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N_3$, aus. Dasselbe ist höchst unbeständiger Natur. Schon während des Diazo-tirens in gut gekühlter Lösung lagert es sich partiell unter Wasser-aufnahme im Sinne der Gleichung



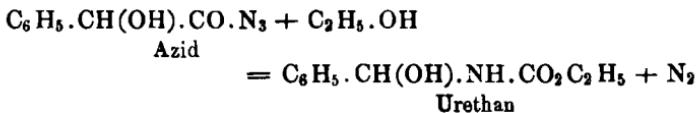
in Benzaldehyd, Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoff um.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Hydrolyse vollzieht, ist überraschend, indem gewöhnlich die isolirten Säureazide, mit Wasser oder Alkohol gekocht, in Harnstoffe resp. Urethane übergeführt und dann mit Säuren mehr oder weniger energisch behandelt werden müssen, um die gewünschten Umsetzungen zu erleiden.

Diazotirt man allmählich, sodass noch ein Theil unverändertes Hydrazid sich in der Lösung befindet, so condensirt sich der aus dem gebildeten Azid entstehende Benzaldehyd spontan mit Ersterem, sodass sich Benzalphenylglykolsäurehydrazid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, aus der Lösung ausscheidet.

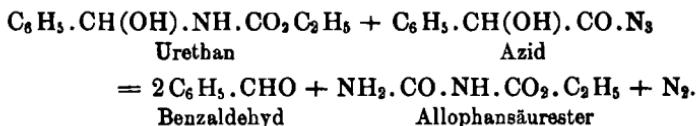
Dampft man die mit Alkohol versetzte, frisch bereitete, ätherische Azidlösung, welche also immer schon Benzaldehyd enthält, ein, so hinterbleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand, welchem man den beigemengten Benzaldehyd mit Aether leicht entziehen kann. Dieser Körper ist Allophansäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, wie unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte.

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

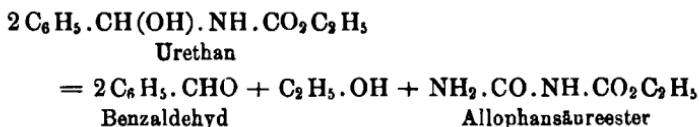


erwartete Phenylglykolurethan erhalten.

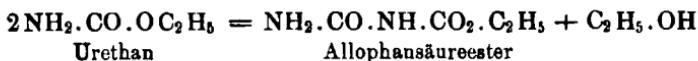
Unter der Annahme, dass dieses Urethan intermediär entsteht, kann man die Bildung des Allophansäureesters so deuten, dass ein zweites Molekül Azid auf das Urethan einwirkt.



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



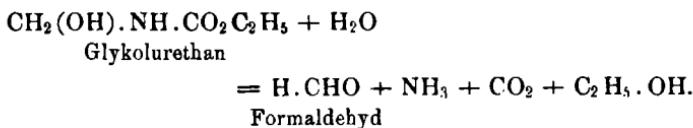
bildet.

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

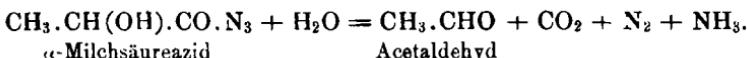
¹⁾ Diese Berichte 19, 2344 [1886].

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

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



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.



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 Oxsäuren, welche die secundäre Carbinolgruppe ($\text{CH}.\text{OH}'$) enthalten, spontan die betreffenden Aldehyde, neben Allophansäureester, liefern, während Glykolsäure- oder β -Milchsäure-Azid, die beide die primäre Carbinolgruppe ($\text{CH}_2.\text{OH}'$) enthalten, keinen Allophansäureester liefern, sondern normale Urethane, welch' letztere erst durch energischere Eingriffe hydrolysiert werden. Unter den Aziden der Oxsäuren ist auch das Schleimsäureazid²⁾, $\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CON}_3$, untersucht worden. Dasselbe liefert beim $\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CON}_3$

Kochen mit Alkohol, neben dem Urethan resp. dem Aldehyd der Weinsäure, ebenfalls ein höchst merkwürdiges Spaltungsproduct: das Carbawinsäureazid, $\text{NH}_2\text{CO.N}_3$, dessen Entstehung man sich bei dieser Reaction überhaupt nicht ungezwungen erklären kann.

Experimentelles.

Phenylglykolhydrazid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.

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.

Salzsäures 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 Xylool 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,
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp. 180°.

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

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.00. Gef. N 10.00.

Aceton-phenylglykolsäurehydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$.

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).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 64.07, H 6.79, N 13.59.
 Gef. » 64.30, » 6.86, » 13.74.

Symm. sec. Phenylglykolsäurehydrazid,
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

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).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
 Gef. » 63.87, » 5.55, » 9.29.

Phenylglykolsäureanilid¹⁾, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

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).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.99, H 5.72, N 6.17.
 Gef. » 73.89, » 5.92, » 6.44.

Allophansäureäthylester, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$.

Bleibt beim Eindampfen des Azids mit Alkohol farblos krystallisch 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 (180, 750 mm). — II. 0.1771 g Sbst: 0.2382 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 38.8 ccm N (200, 752 mm). — III. 0.2361 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.1302 g H₂O. — 0.1231 g Sbst.: 22.6 ccm N (240, 752 mm). — IV. 0.1231 g Sbst.: 24 ccm N (270, 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	Prozentgehalt 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 Hexamethylen 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 Hexamethylen, 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: $d_{4/0}^{20} = 0.7764$; $n_D^{20} = 1.4258$; Sdp. = 81—82°.

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

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