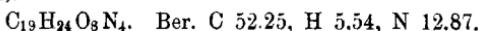


keit krystallisierte beim Abkühlen der Ester aus. Derselbe wurde ab gesaugt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das zur Reaction verwendete Hippurylglycin wurde nach den Angaben von Curtius und Wüstenfeld¹⁾ dargestellt.

0.0556 g Sbst.: 0.1066 g CO₂, 0.0276 g H₂O. — 0.0560 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 753 mm).



Gef. » 52.29, » 5.56, » 13.02.

Hippurylglycylglykolsäureglycylglycinester krystallisiert aus heissem Alkohol in weissen, garbenförmig angeordneten Nadelchen, welche bei 204—205° unter Braufärbung schmelzen. Er ist in Aether unlöslich.

208. Theodor Curtius: Einwirkung von salpetriger Säure auf Polyglycinester.

III. Abhandlung.

Theodor Curtius und James Thompson: Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetyl-glycinester und Diazoacetyl-glycyl-glycinester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Curtius und Gümlich²⁾ haben das Amid der diazotirten Biuretbase, das Diazoacetylbisglycylglycinamid, $\text{N}_2:\text{CHCO}.\text{[NHCH}_2\text{CO]}_2.\text{NHCH}_2\text{CONH}_2$, bereits dargestellt und beschrieben. Es entsteht in normaler Weise aus Diazoester und starkem, wässrigem Ammoniak bei niederer Temperatur und bildet citronengelbe Tafeln, welche, in allen Mitteln so gut wie unlöslich, gegen 200° schwarz werden und gegen 240° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Wir haben gefunden, dass die entsprechenden Diazoamide des Diacylglycins und Glycylglycins in analoger Weise erhalten werden können.

Die Diazoester werden zu diesem Zwecke in wenig Wasser suspendirt, und unter guter Eiskühlung gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Der Diazoester geht zunächst in Lösung; bald darauf beginnen die krystallinischen, gelben Diazoamide sich auszuscheiden. Man lässt in einer Kältemischung noch etwa eine Stunde stehen, saugt die Substanz ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet im Exsiccator.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 76 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 1296 [1904].

Diese Diazoglycinamide verhalten sich ganz wie Diazoacetamid: man kann sie aus heissem Alkohol, wie ganz reinem Wasser umkristallisiren; von verdünnten Mineralsäuren, sowie von Jodlösung werden sie leicht unter Stickstoffentwickelung angegriffen.

Diazoacetyl-glycinamid, N₂:CHCO.NHCH₂CO NH₂.

Wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt. Aus 3 g Diazoester wurden 1.2 g Amid erhalten.

0.1116 g Sbst.: 0.1385 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 44.6 ccm N (24°, 756 mm) (nach Dumas).

C₄H₆O₂N₄. Ber. C 33.76, H 4.26, N 39.50.

Gef. » 33.85, » 4.62, » 38.79.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1052 g Sbst.: 18.8 ccm N (23°, 756 mm).

C₄H₆O₂N₄. Ber. N 19.75. Gef. N 20.03.

Diazoacetylglycinamid bildet citronengelbe, glänzende Blättchen, welche in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind. In Wasser ist es spielend löslich und krystallisiert daraus beim Verdunsten in quadratischen Pyramiden und Würfeln, welche gegen 160° unter Braunkärbung schmelzen.

**Diazoacetyl-glycylglycinamid,
N₂:CHCO.NHCH₂CO.NHCH₂CONH₂.**

Der Diazoester wird mit der 25-fachen Menge Wasser angereißen. Bedingung ist, dass beim Einleiten von Ammoniakgas in die stark gekühlte Flüssigkeit alles in Lösung geht. Dann beginnt sich alsbald das hellgelbe Amid auszuscheiden. Nach einer Stunde wird die Substanz abgesaugt, mit wenig Eiswasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Erhalten wurden aus 2 g Diazoester 1 g Diazoamid.

0.1274 g Sbst.: 0.1688 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.0600 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 757 mm) (nach Dumas).

C₆H₉O₃N₅. Ber. C 36.13, H 4.56, N 35.23.

Gef. » 36.14, » 5.07, » 34.96.

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0.1219 g Sbst.: 15.4 ccm N (26°, 758 mm).

C₆H₉O₃N₅. Ber. N 14.09. Gef. N 13.90.

Diazoacetylglycylglycinamid bildet ein hellgelbes, lockeres Pulver, welches bei 175° unter Zersetzung und Braunkärbung schmilzt. Das Amid kann aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden.

Es sind nunmehr die 4 Diazoacetamide vom Glykocoll bis zum Triglycylglycin bekannt:

Diazoacetamid, $N_2:CHCONH_2$; goldgelbe, monosymmetrische Prismen. Schmp. 114° unter Zersetzung.

Diazoacetylglycinamid, $N_2:CHCO.NHCH_2CO.NH_2$; citronengelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 160° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Diazoacetylglycylglycinamid, $N_2:CHCO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NH_2$; hellgelbes, lockeres Pulver. Schmp. 175° unter Zersetzung und Braunfärbung.

Diazoacetylbisglycylglycinamid, $N_2:CHCO.[NHCH_2CO]_2.NHCH_2CO.NH_2$; citronengelbe Täfelchen, welche gegen 200° schwarz werden, aber erst bei 240° unter völliger Zersetzung schmelzen.

Der Eine von uns, Hr. Dr. Thompson, hat bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoester und ebenso auf die zunächst entstehenden Diazoamide einige Beobachtungen gemacht, deren Resultate, obwohl die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, das allergrösste Interesse beanspruchen müssen. Verfährt man bei der Darstellung der Amide aus den Diazoestern nicht genau so, wie oben angegeben ist, indem man grössere Mengen Ammoniakwasser ohne besondere Kühlung auf die Ester einwirken lässt, so scheiden sich nicht die beschriebenen, gelben Diazoamide aus, sondern alles bleibt in Lösung. Dunstet man die hellgelbe Flüssigkeit im Vacuum ein, so fällt überhaupt kein Diazoamid mehr aus, sondern man gewinnt schliesslich einen in Wasser äusserst leicht löslichen, kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher keinerlei Reactionen einer fetten Diazoverbindung — Stickstoffentwicklung durch verdünnte Mineralsäuren oder Jodlösung — mehr aufweist.

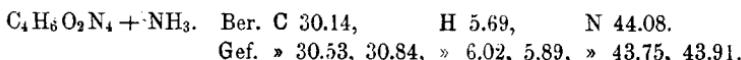
Dieselben Substanzen bilden sich aus den fertigen Diazoamiden, wenn man dieselben auf's neue mit der 10—15 fachen Menge gesättigten Ammoniakwassers bei Zimmertemperatur stehen lässt, bis nach 1—2 Tagen völlige Lösung erfolgt ist. Von einer etwa noch bestehenden Trübung wird abfiltrirt und die ammoniakalische Flüssigkeit über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet.

Die so erhaltenen, leicht zerreiblichen, fast farblosen, glasartigen Rückstände können (wenigstens in kleinen Mengen) wegen der übergrossen Löslichkeit in diesen Mitteln weder aus Wasser, noch aus Alkohol umkristallisiert werden; in den indifferenten Medien sind sie ganz unlöslich.

Die aus den Diazoamiden dargestellten Producte sind offenbar reiner, als die aus den Diazoestern unmittelbar durch überschüssiges Ammoniak gewonnenen und wurden in Proben aus verschiedenen Darstellungen der Analyse unterworfen, nachdem sie über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet waren.

Diazoacetyl-glycinamid und Ammoniak.

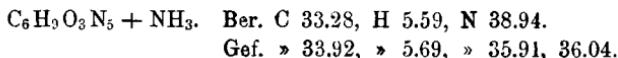
0.1956 g Sbst.: 0.2190 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 0.1626 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 59.8 ccm N (26°, 749 mm). — 0.0514 g Sbst.: 20.9 ccm N (28°, 748 mm).



Zersetzungspunkt gegen 149° unter Aufschäumen.

Diazoacetyl-glycylglycinamid und Ammoniak.

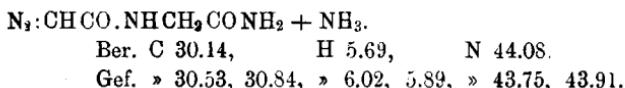
0.1672 g Sbst.: 0.2080 g CO₂, 0.0848 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 44.5 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1026 g Sbst.: 32.1 ccm N (16.5°, 753 mm).



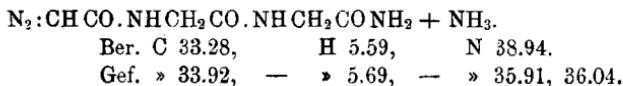
Die Substanz zersetzt sich unter Aufschäumen gegen 153°.

Aus diesen Analysen geht wenigstens für das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Diazoacetylglycinamid mit Sicherheit hervor, dass der Körper, rein empirisch betrachtet, durch Zutritt von 1 Molekül Ammoniak zu 1 Molekül Diazoamid entstanden ist. Dasselbe gilt auch annähernd für das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Diazoacetylglycylglycinamid, welch' letzteres wohl nur durch Umkristallisiren rein erhalten werden könnte. Dies geht aus folgender Uebersicht hervor:

Diazoacetylglycinamid und Ammoniak.



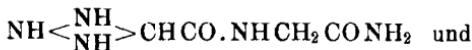
Diazoacetylglycylglycinamid und Ammoniak.



Da die Zusammensetzung der Körper der Aufnahme von 1 Molekül Ammoniak in 1 Molekül Diazoamid entspricht, und, wie wir mit Sicherheit nachgewiesen haben, bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung kein Stickstoff entweicht, also aus dem Molekül der Diazoverbindung überhaupt nichts verloren geht, kann man nur annehmen, dass das Molekül Ammoniak in den Azomethanring sich hineingeschoben hat.

Ohne an dieser Stelle schon über die möglichen Formulirungen eines derartigen Körpers discutiren zu wollen, glauben wir auf Grund der gleich zu beschreibenden Reactionen die Ansicht aussprechen zu

dürfen, dass den beiden aus den Diazoamiden mit Ammoniak erhaltenen Verbindungen folgende Constitution zukommt:



Bei dieser Annahme würde sich unter der Einwirkung des Ammoniaks die Azogruppe, wie bei so manchen Reactionen der Azomethanderivate, einseitig vom Kohlenstoffatom loslösen und unter Desmotropie und symmetrischer Vertheilung zweier Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls letzterem den Eintritt als Imidgruppe in den neugebildeten Ring verschaffen.

Alle Reactionen, welche die beiden Körper geben, lassen sich mit den Eigenschaften einer derartigen Triiminoverbindung sehr gut in Einklang bringen. Die Substanzen, welche schon der empirischen Zusammensetzung nach noch Säureamide sein müssen — auch entweicht mit verdünnten Alkalien schon in der Kälte Ammoniak —, reagiren deutlich sauer. Sie reduciren nicht ammoniakalische Silberlösung und condensiren sich nicht, wie Hydrazine mit Benzaldehyd. Beim Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht weder Hydrazin- noch Hydroxylamin-Salz, noch entweicht irgendwie Stickstoff oder Kohlensäure.

Einwirkung von Bromwasser auf das Product, $\text{CN}_3\text{H}_4\cdot\text{CO.NHCH}_2\text{CONH}_2$, aus Ammoniak und Diazoacetylglycinamid.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung des farblosen Amides fallen sofort weisse, seidenglänzende Krystallblättchen aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Dieselben zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von Brom. Die Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Product, $\text{CN}_3\text{H}_4\text{CO.NHCH}_2\text{CONH}_2$, aus Ammoniak und Diazoacetyl-glycinamid.

Die Einwirkung von Natriumnitrit und Eisessig auf obige Verbindung führte zu einem höchst merkwürdigen und charakteristischen Resultat.

Mischt man die möglichst concentrirten Lösungen des farblosen Diazoamids und Natriumnitrits und setzt unter starker Kühlung Eisessig hinzu, so entsteht eine prachtvoll tiefviolett gefärbte Flüssigkeit, welche beim Durchschütteln mit Aether eine reichliche Menge röthlich violetter, glänzender Krystalle ausfallen lässt. Diese Kry-

stalle verändern sich nicht beim Aufbewahren. Sie zersetzen sich unter Aufschäumen gegen 120° . Sie sind in Wasser spielend löslich mit permanganatähnlicher Farbe. Bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen sie wie Schiesspulver, ebenso beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure. Den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt, färben sie sich tief carminroth. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigen sie sehr schön die Liebermannsche Nitrosoreaction. Bei der Elementaranalyse konnten wir der explosiven Eigenschaften halber leider nur Stickstoffbestimmungen ausführen; letzteres gelang bei je zwei Producten aus verschiedenen Darstellungen herrührend. Darnach enthält die Substanz 40—41 pCt. Stickstoff. Wir hoffen, unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln dennoch die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen ausführen zu können. Jedenfalls besagt der Stickstoffgehalt der gefärbten Verbindung, welcher etwa 4 pCt. niedriger ist als der des ungefärbten Productes vor der Behandlung mit salpetriger Säure, dass durch die Einwirkung der letzteren einerseits die Säureamidgruppe, wie das ja auch selbstverständlich, durch Hydroxyl ersetzt worden ist. andererseits aber sauerstoffhaltige Stickstoffgruppen, wahrscheinlich Nitrosogruppen, eingetreten sind. Würde sich die Richtigkeit dieser Annahme durch weitere Versuche bestätigen, so müsste nach dem gefundenen Stickstoffgehalt und unter Zugrundelegung der oben gegebenen Formel für die farblose Verbindung jedes der drei Imidwasserstoffatome durch eine Nitrosogruppe ersetzt worden sein.

Wir hoffen über diese interessante Nitrosoverbindung, deren Analoga aus den übrigen Diazoamiden ebenfalls entstehen dürften, bald Näheres berichten zu können. Wir werden überhaupt die Einwirkung von Ammoniak auf fette Diazoverbindungen, die schon so viel Merkwürdiges geboten hat — man vergleiche die Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid und seine Derivate¹⁾ —, einer erneuten, gründlichen Bearbeitung unterziehen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 544 [1889].
