

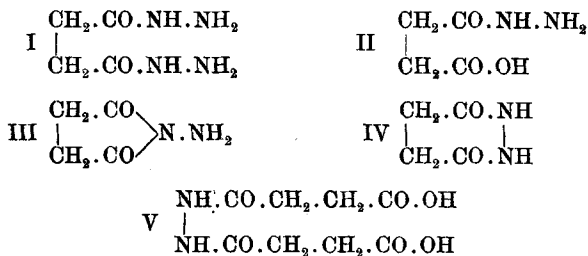
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

## Über die Hydrazide und Azide der Phenyl- und Äthylbernsteinsäure

Von Theodor Curtius†

(Eingegangen am 1. Oktober 1929)

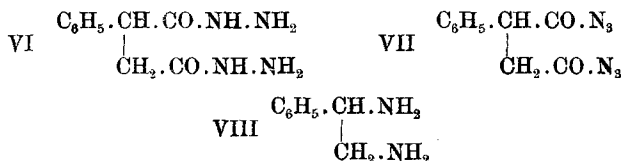
Nach früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> liefert die Bernsteinsäure vier verschiedene Hydrazide, nämlich ein neutrales Hydrazid, das primäre Dihydrazid (I), ein saures Hydrazid, die allerdings nur in Form ihrer Salze und anderer Derivate erhaltene Succinhydrazidsäure (II) und zwei cyclische Hydrazide, das primäre N - Aminosuccinimid (III) und das sekundäre Dihydrazid (IV). Dazu kommt weiter noch die Hydrazidibernsteinsäure (V).



Es schien interessant, zu ermitteln, ob auch alkylierte Bernsteinsäuren analoge Verbindungen liefern können. Ich veranlaßte darum zunächst Herrn G. v. Brüning, die Phenylbernsteinsäure nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Im Gegensatz zur Bernsteinsäure selbst entstand hier bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylbernsteinsäureester kein dem N - Aminosuccinimid (III) entsprechendes cyclisches Hydrazid, sondern ausschließlich das normale primäre Phenylsuccindihydrazid (VI). Mit salpetriger Säure gab das Dihydrazid

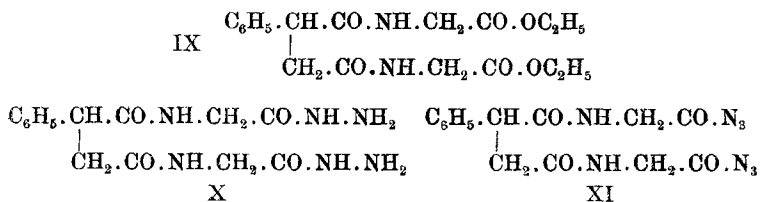
<sup>1)</sup> Curtius, Dies. Journ. [2] 92, 74 (1915).

das ölige, leicht zersetzliche Phenylsuccindiazid (VII), das nach der Curtiusschen Reaktion schließlich in das von Feist und Arnstein<sup>1)</sup> auf anderem Wege, nämlich durch Reduktion von Phenylglyoxim, dargestellte Phenyläthylendiamin (VIII) übergeführt wurde.



Herr v. Brüning hat weiter auch die Einwirkung von Phenylsuccindiazid (VII) auf Glycindiäthylester näher untersucht.

Daß Säureazide gleich den Säurechloriden mit Aminosäuren in alkalischer Lösung unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff zu Acylaminosäuren zusammentreten, hatten zuerst Hallaway und ich<sup>2)</sup> 1899 gefunden. Noch leichter als die Aminosäuren selbst gehen deren Ester in indifferenten Lösungsmitteln die gleiche Reaktion ein, wie Hans Curtius und ich<sup>3)</sup> 1902 gezeigt haben. Auch Herr v. Brüning erhielt nunmehr so unschwer durch Vereinigung von 1 Mol Phenylsuccindiazid (VII) und 2 Mol Glycinäthylester in ätherischer Lösung unter Austritt von 2 Mol Stickstoffwasserstoff den erwarteten Phenylsuccinyldiglycindiäthylester (IX). Dieser gab mit Hydrazinhydrat das zugehörige Dihydrazid (X) und letzteres endlich mit salpetriger Säure ein festes, stark explosives Diazid (XI), das beim Erwärmen mit Wasser bzw. Alkohol in normaler Weise unter Harnstoff- bzw. Urethanbildung reagierte.



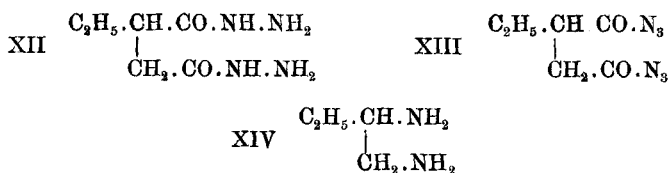
<sup>1)</sup> Ber. 28, 425 (1895).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 70, 59 (1904).

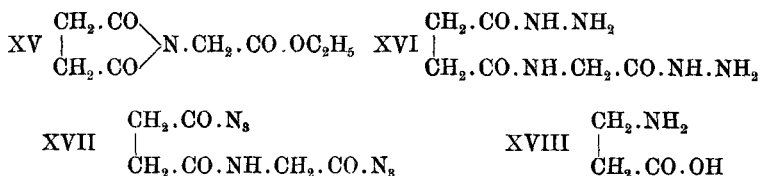
<sup>3)</sup> Ber. 37, 1299, Anmerkung 2 (1904).

Herr R. Gund hatte sodann auf meine Veranlassung begonnen, die Äthylbernsteinsäure nach gleicher Richtung hin zu untersuchen. Auch hier entstand bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Diäthylester nur das primäre Äthylsuccinyldihydrazid (XII). Wahrscheinlich geben somit gleich der Phenylbernsteinsäure auch alle alkylierten Bernsteinsäuren keine cyclischen primären Hydrazide, sondern nur die normalen Dihydrazide.

Das Äthylbernsteinsäuredihydrazid hat darauf Herr H. Derlon im hiesigen Institut weiter untersucht. Das Dihydrazid wurde zunächst mit salpetriger Säure in das ölige, leicht zersetzbliche Äthylsuccinyldiazid (XIII) übergeführt und letzteres endlich nach der Curtiusschen Reaktion zu dem bisher noch wenig untersuchten n-Butylendiamin<sup>1)</sup> (XIV) abgebaut.



Nach den Beobachtungen von Curtius und Hechtenberg<sup>2)</sup> liefert das Chlorid der Bernsteinsäure beim Kochen mit salzsaurem Glycinester in Benzol den cyclischen Succinylglycinester (XV), der mit Hydrazinhydrat unter Öffnung des Ringes in Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (XVI) übergeht; letzteres gibt beim Abbau über das Azid (XVII) schließlich eine  $\beta$ -Aminosäure, das  $\beta$ -Alanin (XVIII).



Für den Fall, daß die Chloride der Alkylbernsteinsäuren in gleichem Sinne mit salzsaurem Glycinester in Reaktion treten,

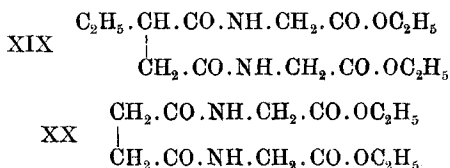
<sup>1)</sup> Demjanow, Ber. 40, 245 (1907).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 105, 289 (1923).

war damit eine allgemeine Methode zur Darstellung von  $\beta$ -Aminosäuren gegeben.

Ich veranlaßte darum Herrn Derlon zu versuchen, aus Äthylbernsteinsäure auf diesem Wege Äthyl- $\beta$ -alanin zu gewinnen. Leider ist die Ausbeute an Chlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure nur äußerst gering, indem unter Abspaltung der Äthylgruppe vorwiegend Bernsteinsäurechlorid gebildet wird. Ferner trat überraschenderweise auch bei mehrtägigem Kochen des Chlorids mit salzsaurem Glycinester in Benzol so gut wie keine Reaktion ein.

Herr Derlon ließ darauf das nach dem vorigen leicht zugängliche Diazid der Äthylbernsteinsäure auf freien Glycinester einwirken. Hierbei entstand ein schön krystallisierter Körper, der aber nicht den erwarteten Äthylsuccinyldiglycinester (XIX),  $C_{14}H_{24}O_6N_2$ , darstellte, sondern bei der Analyse auf den von Curtius und Hechtenberg<sup>1)</sup> näher untersuchten Succinyldiglycinester (XX),  $C_{12}H_{20}O_6N_2$ , stimmende Zahlen lieferte.



Nun ist aber eine Abspaltung der Äthylgruppe bei der so leicht schon in der Kälte verlaufenden Reaktion von vornherein äußerst unwahrscheinlich. Auch erwies sich die Substanz durch den Mischschmelzpunkt als sicher verschieden von dem Succinyldiglycinester (XX). Mit Hydrazinhydrat entstand ein gut krystallisierendes Hydrazid, das ungefähr die Zusammensetzung des Succinyldiglycinhydrazids zeigte, in seinen Eigenschaften aber gleichfalls mit diesem bereits beschriebenen Körper<sup>2)</sup> nicht übereinstimmte. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 105, 313 (1923).

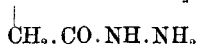
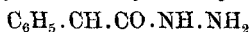
<sup>2)</sup> Ebenda S. 314.

## Beschreibung der Versuche

### I. Hydrazid und Azid der Phenylbernsteinsäure

(Bearbeitet von **Gustav von Brüning**<sup>1)</sup>)

Phenyl-succinyl-dihydrazid,



Der erforderliche Phenylbernsteinsäurediäthylester wurde nach zwei Verfahren gewonnen:

1. Aus  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -cyanpropionsäureester nach Bredt und Kallen.<sup>2)</sup> Benzalmalonsäurediäthylester, der nach den Angaben von Claisen und Crismer<sup>3)</sup> dargestellt war, wurde durch Einwirkung von Cyankalium in Phenylcyanpropionsäureäthylester übergeführt, dieser mit Alkali zu Phenylbernsteinsäure verseift und letztere endlich mit alkoholischer Salzsäure verestert. 25 g Benzalmalonester gaben so zunächst 21 g Phenylcyanpropionsäureester, dieser bei der Verseifung 11,5 g Phenylbernsteinsäure und letztere schließlich bei der Veresterung 9 g Phenylbernsteinsäurediäthylester. Der Ester bildet eine dicke, farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 186° bei 25 mm. Wren und Williams<sup>4)</sup> fanden unter 10 mm Druck einen Siedepunkt von 160°.

Phenylcyanpropionsäureester wurde ferner nach Bredt und Kallen<sup>5)</sup> auch unmittelbar in Phenylbernsteinsäureester übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Ester mit der fünffachen Menge 20 prozent. alkoholischer Salzsäure versetzt und 2 Tage lang stehen gelassen. Dann wurde vom Salmiak abgegossen, die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit in Wasser eingetragen und der ölig ausfallende

<sup>1)</sup> Vgl. Gustav von Brüning, „Untersuchungen über die Hydrazide und Azide der Phenylbernsteinsäure und des Phenylsuccinylidglycinesters“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 293, 348 (1896).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 218, 131 (1883).

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 109, 572 (1916).

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 293, 348 (1896).

Phenylbernsteinsäureester mit Äther aufgenommen. Aus 20 g Phenylcyanpropionsäureester wurden so etwa 10 g Phenylbernsteinsäureester vom Sdp.  $184^{\circ}$  unter 20 mm Druck erhalten.

2. Aus  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -carboxäthyl-bernsteinsäureester nach Alexander.<sup>1)</sup> Dieser wurde durch Umsetzung von Phenylchloroessigester mit Natriummalonester bereitet. 45 g Chloroessigester gaben 58 g Phenylcarboxäthylbernsteinsäureester, diese 28 g Phenylbernsteinsäure und letztere endlich 22 g Phenylbernsteinsäureester. Dieses Verfahren liefert die besten Ausbeuten und wurde darum vorwiegend benutzt, wenn es auch in der Durchführung ziemlich langwierig ist. Im ganzen wurden über ein Pfund Phenylbernsteinsäurediäthylester dargestellt.

Zur Überführung in Phenylbernsteinsäuredihydrazid wurden 50 g Phenylbernsteinsäurediäthylester (1 Mol) mit 40 g Hydrazinhydrat (4 Mol) in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler zusammengegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade erfolgte langsam Vermischung in dem Maße, als die Reaktion fortschreitet. Man kann den Eintritt der Lösung durch Zusatz von etwas Alkohol beschleunigen. Nach etwa einstündigem Erwärmen war die Reaktion beendet. Beim Erkalten erstarrte die homogene Flüssigkeit zu einem harten Krystallkuchen. Das Rohprodukt zeigte meist eine mehr oder weniger ausgeprägte rosa Färbung, die jedoch nach dem ersten Umkrystallisieren ganz verschwand. Der Krystallkuchen wurde zerstoßen, und die Mutterlauge mit dem überschüssigen Hydrazinhydrat abgesaugt. Dann ward mit etwas kaltem, absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde unter erneutem Zusatz von Hydrazinhydrat nochmals etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei dem nachfolgenden Einengen erhält man eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute betrug 42 g Hydrazid, entsprechend  $95,5\%$  der Theorie.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Phenylbernsteinsäuredihydrazid bildet farblose, schwach anisotrope, prismatische Krystalle vom Schmp.  $174,5^{\circ}$ . Es löst sich in heißem Wasser leicht, in warmem Alkohol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 258, 70 (1890).

ziemlich schwer; in Äther, Benzol oder Ligroin ist es so gut wie unlöslich.

0,2030 g gaben 0,4014 g  $\text{CO}_2$  und 0,1108 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,0879 g „ 18,1 ccm N bei  $22^\circ$  und 757 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ (222):		Gefunden:
C	54,05	54,18 %
H	6,35	6,14 „
N	25,23	25,13 „

Dihydrochlorid. Das Hydrazid wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis gerade Lösung eintritt. Nach kurzem Stehen und etwaigem Reiben mit dem Glasstabe erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Das Salz wird abgesaugt, in heißem Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung durch Äther wieder gefällt. Undeutlich krystallines, etwas hygroskopisches Pulver vom Schmp.  $150^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol und fast unlöslich in Äther.

0,2138 g gaben 0,2068 g  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2$ (295):		Gefunden:
Cl	24,07	24,14 %

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Benzalverbindung scheidet sich als mikrokristallines Pulver aus, welches mit Alkohol gut gewaschen wird. Da die Substanz in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, wurde das Rohprodukt analysiert.

0,1569 g gaben 18,2 ccm N bei  $20^\circ$  und 745 mm.

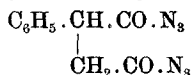
Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ (398):		Gefunden:
N	13,25	13,34 %

Diacetonverbindung: Das Hydrazid wird in warmem, überschüssigem Aceton gelöst. Nach dem Erkalten fällt die Acetonverbindung als weißes Krystallpulver aus in zusammengeballten, winzigen, anisotropen Täfelchen vom Schmp.  $194^\circ$ . Sie wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,1716 g gaben 0,4877 g  $\text{CO}_2$  und 0,1106 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,3117 g „ 49,3 ccm N bei  $18^\circ$  und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2N_4$ (302):	Gefunden:
C 63,57	63,80 %
H 7,28	7,36 „
N 18,55	18,28 „

## Phenyl-succinyl-diazid,



20 g Phenylsuccindihydrazid werden in 50 ccm Eiswasser suspendiert und durch Zusatz von 12 g konz. Salzsäure in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Äther überschichtet und unter starker Kühlung allmählich mit einer konz. wäßrigen Lösung von 12,4 g Natriumnitrit versetzt. Das sich als feinverteilte, ölige Wolke ausscheidende Azid wird vom Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung noch 2—3 mal mit Äther durchgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden vereinigt, mit wenig Eiswasser gewaschen und in der Kälte mit entwässertem Glaubersalz nicht zu lange getrocknet. Die ätherische Lösung entwickelt schon bei Zimmertemperatur Stickstoff; Stickstoffwasserstoff kann dagegen nicht nachgewiesen werden. Beim Abblasen des Äthers hinterbleibt das Azid als kaum gefärbtes Öl, das in der Flamme lebhaft verpufft. Beim Stehen an der Luft zersetzt es sich unter Stickstoffabspaltung und Hinterlassung eines festen Rückstandes.

Phenylsuccinylidiazid und Anilin. Die kurz getrocknete ätherische Lösung des Azids (aus 20 g Hydrazid) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 16 g Anilin versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Anilids in farblosen Nadeln, während sich zugleich Geruch nach Stickstoffwasserstoff bemerkbar macht. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Erhalten wurden 14,2 g Rohprodukt. Da die ätherische Azidlösung nach kurzem Stehen immer schon etwas Isocyanat enthält, war zu erwarten, daß das erhaltene Phenylbernsteinsäuredianilid mit etwas Phenyläthylendiphenyldiharnstoff (siehe S. 71) verunreinigt war. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol und zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig stieg der ursprüngliche Schmelzpunkt von  $204^{\circ}$  auf  $220^{\circ}$ . Anschütz<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 354, 139 (1907).

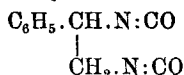


der das Anilid schon früher aus dem Chlorid und Anilin dargestellt hat, fand einen Schmelzpunkt von  $222^{\circ}$ . Die Substanz bildete feine, prismatische, anisotrope Nadeln und war nach der Analyse noch nicht völlig rein.

- I. 0,2010 g gaben 0,5619 g  $\text{CO}_2$  und 0,0977 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1410 g „ 10,7 ccm N bei  $17^{\circ}$  und 752 mm.  
 II. 0,2130 g „ 0,5968 g  $\text{CO}_2$  und 0,1052 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,1900 g „ 13,9 ccm N bei  $18^{\circ}$  und 750 mm.

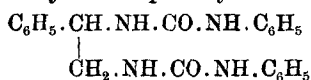
	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (344):	Gefunden:	
		I.	II.
C	76,74	76,25	76,40 %
H	5,81	5,43	5,51 „
N	8,14	8,83	8,50 „

Phenyl-äthylen-diisocyanat,



Die gut getrocknete ätherische Lösung des Azids (aus 10 g Hydrazid) wird mit 50 ccm trockenem Benzol versetzt. Nach dem langsamen Abdestillieren des Äthers wird die Benzollösung so lange am Verdrängungsapparat gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterbleibt das Isocyanat als zähes, rötlichbraunes Öl von scharfem Geruch, das in der Kälte nicht erstarrte und auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierte.

Phenyl-äthylen-diphenyl-diharnstoff,

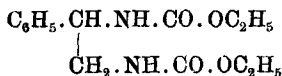


Aus 10 g Hydrazid gewonnenes Isocyanat wird mit der entsprechenden Menge Anilin versetzt. Unter beträchtlicher Erwärmung vereinigen sich die beiden Öle zu einer krystallinen Masse. Sie wird abgepreßt, mit Äther gewaschen und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Phenyl-äthylendiphenyldiharnstoff bildet anisotrope, kleine Täfelchen, die bei  $208^{\circ}$  schmelzen und sich beim Aufbewahren leicht etwas gelb färben. Der Körper ist in Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter löslich, in Äther unlöslich.

- I. 0,1386 g gaben 0,3643 g CO<sub>2</sub> und 0,0741 g H<sub>2</sub>O.  
 0,0950 g „ 12,4 ccm N bei 24° und 753 mm.  
 II. 0,1150 g „ 0,3722 g CO<sub>2</sub> und 0,0584 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (374):	I.	II.
C	70,57	70,37	70,12 %
H	5,92	5,85	5,67 „
N	14,96	14,85	— „

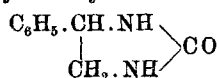
Phenyl-äthylen-dicarbaminsäure-diäthylester,



Aus 10 g Phenylsuccindihydrazid dargestelltes Azid wurden in ätherischer Lösung mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt, der Äther langsam abdestilliert und die alkoholische Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung weiter erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck hinterbleibt das Urethan als braunes, klares, zähflüssiges Öl. Versetzt man das rohe Isocyanat mit absolutem Alkohol und erwärmt, so erhält man das gleiche Urethan unmittelbar.

Phenyläthylendiurethan konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Ebenso wenig destillierte es auch bei stark vermindertem Druck unzersetzt. Von einer Analyse des Rohproduktes wurde abgesehen.

Phenyl-äthylen-harnstoff,



Das ölige Isocyanat wird in einem Kölbchen mit Wasser erwärmt. Es tritt ziemlich lebhaft, anhaltende Entwicklung von Kohlendioxyd ein. Die wäßrige Lösung wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf freier Flamme erhitzt und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich der Harnstoff in schönen Nadeln oder kleinen Tafelchen vom Schmp. 68° aus.

Man kann Phenyläthylenharnstoff auch in der Weise gewinnen, daß man die feuchte ätherische Lösung des Azids einige Zeit stehen läßt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich daraus

eine zähe Masse ab, die mit Alkohol fast völlig in Lösung geht. Auf Zusatz von Wasser fällt der gebildete Harnstoff aus.

Aus je 10 g Hydrazid wurden über das Isocyanat 2,5 g und über das Azid 3,6 g reiner Harnstoff gewonnen.

0,1626 g gaben 0,3957 g  $\text{CO}_2$  und 0,0877 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0997 g „ 14,8 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (162):		Gefunden:
C	66,67	66,86 %
H	6,17	6,03 „
N	17,29	17,16 „

### Hydrolyse des Phenyläthylendiurethans

Urethan (aus 10 g Hydrazid) wurde mit der sechsfachen Menge konz. Salzsäure in der Bombe während 4 Stunden auf 110° erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd mit starkem Druck. Der Bombeninhalt bildete eine gelblich-weiße Krystallmasse, die von einem dunklen, zähen Öl durchsetzt war. Die Krystalle wurden abgepreßt, in wenig heißem Wasser gelöst, von etwas zurückgebliebenem Öl abfiltriert und die Lösung unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Beim Einengen des Filtrats fiel das Dihydrochlorid des Phenyläthylendiamins als noch immer leicht gefärbte Krystallmasse aus. Das Salz wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 2,2 g. Schmp. 274°.

Zur Überführung in das freie Phenyläthylendiamin wurde das rohe Dihydrochlorid mit starker Kalilauge versetzt und die als Öl abgeschiedene Base mit Äther ausgezogen. Die über Kali getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers Phenyläthylendiamin, das unter gewöhnlichem Druck bei 240° übergang. Feist und Arnstein<sup>1)</sup>, die die Base durch Reduktion von Phenylglyoxim mit Natrium und Alkohol darstellten, fanden den Siedepunkt bei 243—246°

Die destillierte Base wurde in Äther gelöst und trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet; dabei fiel das reine Dihydrochlorid in farblosen, anisotropen Tafelchen aus, die sich beim Aufbewahren gelb färbten und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

<sup>1)</sup> Ber. 28, 425 (1895).

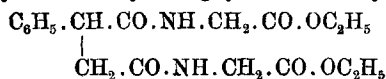
0,1600 g gaben 0,2195 g AgCl.

Berechnet für  $C_8H_{14}N_2Cl_2$  (209):  
Cl 33,90

Gefunden:  
33,94 %

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Base schied sich das bereits beschriebene Carbatminat<sup>1)</sup> aus, das, wie angegeben, bei 154° unter Zersetzung schmolz.

Phenyl-succinyl-diglycin-diäthylester,



19,5 g frisch bereiteter Glycinäthylester<sup>2)</sup> wurden in die trockne ätherische Lösung des Azids (aus 20 g Phenylbernsteinsäuredihydrazid) eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmte sich unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff bis zum Sieden des Äthers. Zugleich begannen sich weiße Flocken in reichlicher Menge abzuscheiden. Nach einigem Stehen war die ganze Lösung zu blendend weißen, prismatischen Krystallen von Phenylsuccinyl diglycinester vom Schmp. 131° erstarrt. Er wurde abgesaugt und wiederholt mit Äther nachgewaschen, um kleine Verunreinigungen zu entfernen. Erhalten wurden 29 g oder 95 % der Theorie. Der Ester wurde aus 20 prozent. Alkohol umkrystallisiert.

0,1955 g gaben 0,4259 g CO<sub>2</sub> und 0,1193 g H<sub>2</sub>O.

0,1071 g „ 7,0 ccm N bei 22° und 755 mm.

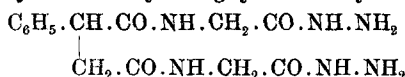
Berechnet für  $C_{18}H_{24}O_6N_2$  (364):

C 59,35  
H 6,59  
N 7,69

Gefunden:

59,30 %  
6,82 „  
7,77 „

Phenyl-succinyl-diglycin-dihydrazid,



10,9 g Phenylsuccinyl diglycinäthylester wurden mit 3,4 g Hydrazinhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Braunfärbung Lösung eintrat. Nach 8—10 tägigem

<sup>1)</sup> Ber. 28, 426 (1895).

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ber. 34, 436 (1901).

Stehen über Schwefelsäure erstarrte das zähe Öl langsam zu Krystallbüscheln. Das überschüssige Öl wurde abgepreßt, die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dünne, farblose, anisotrope Prismen vom Schmp. 228°. In warmem Wasser ist das Hydrazid löslich, dagegen nicht in Äther.

0,2585 g gaben 0,4712 g CO<sub>2</sub> und 0,1499 g H<sub>2</sub>O.  
0,2168 g „ 47,2 ccm N bei 23° und 753 mm.

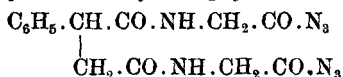
Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>8</sub> (336):		Gefunden:
C	50,00	49,81 %
H	6,01	6,50 „
N	25,00	24,86 „

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung von 0,3 g Hydrazid wurde nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit 0,2 g Benzaldehyd versetzt und anhaltend durchgeschüttelt. Die Benzalverbindung schied sich als weißer, amorpher, flockiger Körper ab, der abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden kugelige Aggregate erhalten von mikrokristallinen, anisotropen Nadelchen, die bei 204—206° schmolzen. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,1822 g gaben 25,6 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>8</sub> (512):		Gefunden:
N	16,41	16,30 %

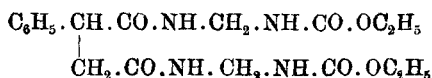
#### Phenyl-succinyl-diglycin-diazid,



3 g Phenylsuccinyl diglycinhydrazid wurden in wenig Wasser unter Zusatz von 0,66 g Salzsäure gelöst, mit Äther überschüttet und unter Kühlung eine Lösung von 1,26 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das anfangs in feinsten Verteilung sich ölig ausscheidende Azid ging beim Umschütteln leicht in den Äther über. Gasentwicklung trat nicht auf. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich das Azid allmählich in schönen, glänzenden Blättern aus. Erhalten 2,4 g. Die Krystalle wurden abgesaugt und zeigten sich nach dem



## Urethan aus Phenyl-succinyl-diglycin-diazid:



Die ätherische Lösung von 0,5 g Azid wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt und unter Rückfluß auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Darauf wurde der Äther langsam abdestilliert und die alkoholische Lösung erkalten lassen. Nach längerem Stehen schied sich das gebildete Urethan in farblosen, gelatinösen Flocken ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde ein weißer, amorpher Körper erhalten, der in heißem Wasser löslich war und sich beim Erkalten wieder gelatinös als mikrokrySTALLINES Pulver abschied, das bei 184° unter Zersetzung schmolz. Erhalten: 0,2 g.

0,1120 g gaben 0,2244 g CO<sub>2</sub> und 0,0675 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (394):

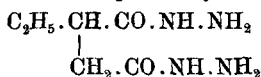
C	54,83
H	6,60

Gefunden:

54,63 %
6,73 „

## II. Hydrazid und Azid der Äthylbernsteinsäure

(Bearbeitet von Hans Derlon<sup>1)</sup>)

Äthyl-succinyl-dihydrazid<sup>2)</sup>

Der erforderliche Äthylbernsteinsäurediäthylester wurde folgendermaßen dargestellt:

<sup>1)</sup> Vgl. Hans Derlon, „Untersuchungen über die Reaktionen des Hydrazids und Azids der Äthylbernsteinsäure sowie des Glycinesters mit dem Äthylbernsteinsäureazid“. Inaug.-Dissertation Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

<sup>2)</sup> Das Hydrazid, dessen salzsaures Salz und Pikrat, sowie die Benzalverbindung hat zuerst Herr R. Gund im hiesigen Institut dargestellt; vgl. Rudolf Gund, „Überführung der n-Butan-α, β, β-tricarbonsäure in das Triazid. Synthese des Aminomethyläthylketons“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

Aus Natriumäthylmalonsäureester und Chloressigester wurde nach den Angaben von Bischoff und v. Kuhlberg<sup>1)</sup> Butan- $\alpha, \beta, \beta$ -tricarbonsäureester bereitet, aber statt mit verdünnter Schwefelsäure durch längeres Kochen mit einer Mischung von Salzsäure und Eisessig zu Äthylbernsteinsäure verseift.

30 g Butan- $\alpha, \beta, \beta$ -tricarbonsäuretriäthylester werden mit der gleichen Menge eines Gemisches von 19 prozent. Salzsäure und Eisessig (1:1) 20—30 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Wendet man verdünnte Schwefelsäure (1:1) zur Verseifung an, so wird die Ausbeute durch teilweise Verkohlung der Substanz wesentlich schlechter. Auch krystallisiert die so erhaltene Äthylbernsteinsäure nur schwierig aus, während sie aus der salzsauren Lösung beim Einengen sich in schönen Krystallen abscheidet. Die abgesaugte Krystallmasse wird aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schmp. 98°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 60 % der Theorie und war um so besser, je schneller die Verseifung verlief. Es entsteht nämlich leicht unter Abspaltung der Äthylgruppe auch etwas Bernsteinsäure, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser in der Mutterlauge bleibt. In einem Falle, bei welchem eine größere Menge Ester auf einmal sehr lange verkocht wurde, ward statt Äthylbernsteinsäure fast nur Bernsteinsäure erhalten. Die Mutterlauge wurde jedesmal schließlich zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Gemisch beider Säuren esterifiziert. Äthylbernsteinsäureester läßt sich dann von Bernsteinsäureester durch fraktionierte Destillation trennen.

Zur Darstellung des Äthylbernsteinsäurediäthylesters wird die gereinigte Säure in absolutem Alkohol gelöst und dann trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird die Mischung in Wasser gegossen, wobei sich der Ester als Öl abscheidet. Dieses wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sdp. 143—145° unter 50 mm Druck. Huggenberg<sup>2)</sup> hat die gleiche Verbindung aus der Säure mittels Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure gewonnen.

---

<sup>1)</sup> Ber. 23, 638 (1890).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 192, 151 (1887).



Zur Überführung in Äthylbernsteinsäuredihydrazid werden 20 g Ester in 40 g 90 prozent. Alkohol gelöst und mit 11 g Hydrazinhydrat 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weißen Krystallmasse. Diese wird auf der Nutsche abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen noch eine zweite Krystallisation. Das reine Hydrazid besteht aus anisotropen, kleinen, fadenförmigen Nadeln vom Schmp. 163°. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser, bedeutend schwerer in Äther, fast gar nicht in Chloroform. Ammoniakalische Silberlösung wird von dem Hydrazid augenblicklich reduziert. Ausbeute: etwa 69 % der Theorie.

I.	0,1518 g	gaben	0,2318 g	CO <sub>2</sub>	und	0,1106 g	H <sub>2</sub> O.
	0,1278 g	„	36,3 ccm	N bei 19°	und	758 mm	
II.	0,1445 g	„	39,9 ccm	N bei 15°	und	762 mm.	
III.	0,1411 g	„	39,8 ccm	N bei 27°	und	754 mm.	

Berechnet für				Gefunden:		
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (174):				I.	II.	III.
C	41,37			41,64	—	— %
H	8,05			8,15	—	— „
N	32,18			32,29	32,21	32,30 „

Dihydrochlorid. Fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung des Hydrazids krystallinisch aus und bildet, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert, dicke, tafelförmige, anisotrope, sehr zerfließliche Prismen.

0,1829 g gaben 0,2129 g AgCl.

Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (247):				Gefunden:	
Cl	28,7			23,9 %	

Dipikrat. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydrazid und Pikrinsäure in schönen, gelben Nadeln aus. Schmp. 190°.

0,1303 g gaben 26,3 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>16</sub> N <sub>10</sub> (632):				Gefunden:	
N	22,15			22,22 %	

Dibenzalverbindung. Die konz. wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge frisch destillierten Benzaldehyds geschüttelt. Der dicke, weiße Niederschlag wird

abgesaugt und mit stark verdünntem Alkohol gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein mikrokrySTALLINES Pulver vom Schmp. 197°. Es ist schwer löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

0,1999 g gaben 0,5010 g CO<sub>2</sub> und 0,1144 g H<sub>2</sub>O.

0,2296 g „ 32,4 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (350):		Gefunden:
C	68,57	68,38 %
H	6,29	6,40 „
N	16,00	16,24 „

**Di-o-oxybenzalverbindung.** Wird analog der Benzalverbindung durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd in wäßriger Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Verwachsene, winzige Täfelchen vom Schmp. 193° bis 194°.

0,1562 g gaben 20,4 ccm N bei 21° und 753,5 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (382):		Gefunden:
N	14,66	14,98 %

**Di-m-nitrobenzalverbindung.** 1,74 g Hydrazid werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 3,04 g m-Nitrobenzaldehyd versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich der Körper schwach gelblich ab. Beim Umlösen aus Alkohol erhält man winzige, verwachsene Prismen vom Schmp. 216°. Diese sind unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Aceton, leichter in warmem absoluten Alkohol.

0,1026 g gaben 16,9 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>6</sub> (440):		Gefunden:
N	19,1	19,2 %

Mit Aceton und Benzophenon liefert das Hydrazid keine Kondensationsprodukte.

**Dibenzoylverbindung.** Man löst 1,74 g Hydrazid in wenig Wasser, gibt Natriumbicarbonat zu und darauf langsam die berechnete Menge Benzoylchlorid (2,81 g). Es muß immer etwas Bicarbonat im Überschuß vorhanden sein. Bei kräftigem Schütteln entsteht ein flockiger Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus heißem

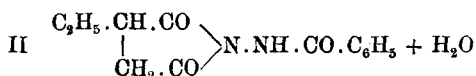
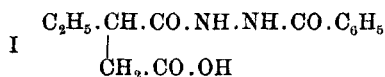
Alkohol umkrystallisiert. Äthylbernsteinsäuredibenzoyldihydrazid ist löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Äther und krystallisiert aus Alkohol in dünnen, anisotropen Tafelchen und Blättchen vom Schmp. 190°.

0,1261 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für  $C_{20}H_{22}O_4N_4$  (382):  
N 14,66

Gefunden:  
14,83 %

Läßt man auf das Hydrazid unter anderen Bedingungen, nämlich in Gegenwart von Natronlauge, Benzoylchlorid einwirken, so entsteht unter Abspaltung des einen Hydrazinrestes eine Verbindung, die entweder als Benzoylderivat der Äthylsuccinhydrazidsäure(I) oder als Benzoyl-n-amino-äthylsuccinimid(II) zu betrachten ist:



Die Lösung von 3,48 g Hydrazid in 30 ccm 90 prozent. Alkohol wird mit 10 g 10 prozent. Natronlauge versetzt und mit 2,8 g Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Der dicke, weiße Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, anisotrope, fadenförmige Prismen vom Schmp. 235—237°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser und fast unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Von Alkalien, ja schon von Sodalösung wird die Substanz leicht aufgenommen und mit Säuren daraus wieder abgeschieden. Die leichte Löslichkeit in Soda spricht sehr für Formel I.

I. 0,1090 g gaben 0,2367 g  $\text{CO}_2$  und 0,0582 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2282 g „ 22,2 ccm N bei 16° und 739 mm.

II. 0,0950 g „ 0,2049 g  $\text{CO}_2$  und 0,0524 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0431 g „ 4,1 ccm N bei 20° und 747 mm.

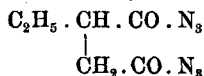
Berechnet für  
 $C_{13}H_{16}O_4N_2$  (264):

C 59,00  
H 6,06  
N 10,60

Gefunden:

	I.	II.
C	58,80	59,20 %
H	6,17	5,97 „
N	11,17	10,87 „

## Äthyl-succinyl-diazid,



Man löst 1,74 g Hydrazid in 10 ccm Wasser und gibt 10 g 16 procent. Salzsäure zu. Die Lösung wird gut gekühlt, mit etwa 50 ccm Äther überschichtet und unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugefügt. Die ätherische Lösung des gebildeten Azids wird abgetrennt, mit Eiswasser mehrmals gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen des Äthers hinterbleibt das Azid als braungelbes Öl, das, in die Flamme gebracht, verpufft. Es ist nie ganz frei von Isocyanat, da die ätherische Lösung schon beim Stehen in der Kälte allmählich Stickstoff entwickelt.

Äthylsuccinyldianilid. Zu einer aus 1,74 g Hydrazid frisch bereiteten ätherischen Azidlösung gibt man 1,86 g frisch destilliertes Anilin (2 Mol). Unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff scheidet sich das Anilid nach längerem Stehen im Exsiccator in Krystallen ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt der schmalen, anisotropen Prismen konstant bei 199°. Der zu große Gehalt an Stickstoff zeigte indessen, daß etwas von den Phenylharnstoffen (s. S. 84) beigemischt war, die aus schon vorhandenem Isocyanat durch Anlagerung von Anilin entstehen.

0,1350 g gaben 13,2 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (296):

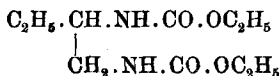
N 9,69

Gefunden:

11,19 %

Äthylsuccinyldi-p-toluidid. Wird wie das Anilid dargestellt und krystallisiert aus heißem Alkohol in wenig regelmäßig begrenzten Täfelchen, die bei 225—227° schmelzen. Auch hier fiel bei der Analyse aus dem gleichen Grunde wie oben der Stickstoffgehalt zu hoch aus.

## Äthyl-äthylendicarbaminsäure-diäthylester,



Die ätherische Azidlösung (aus 5,2 g Hydrazid) wird sehr gut über Natriumsulfat getrocknet, mit 75 ccm ganz absolutem

Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat gekocht. Dann wird der Äther langsam abdestilliert. Nunmehr setzt lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Nach 5—6-stündigem Kochen ist nahezu die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen. Beim Einengen der Lösung erhält man eine weiße Krystallmasse, die abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Urethan bildet kleine, anisotrope Prismen und Täfelchen, die bei  $85^{\circ}$  schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und unlöslich in Wasser. Ausbeute: 2 g.

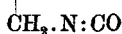
I. 0,1858 g gaben 21,2 ccm N bei  $14^{\circ}$  und 755 mm.

II. 0,1540 g „ 18,3 ccm N bei  $19^{\circ}$  „ 751 mm.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{10}H_{20}O_4N_2$ (232):		I. II.
N	12,06		13,25 13,38 %

Hydrolyse. Je 0,5 g Urethan wurden mit 1,5 g konz. Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Die klare, bräunliche Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle entfärbt, zur Trockne eingedampft und der hygroskopische Rückstand mit alkoholischer Salzsäure aufgenommen. Dabei schieden sich glänzend weiße Krystalle von salzsaurem Butylendiamin ab, die an der Luft sehr leicht zerflossen.

#### Äthyl-äthylen-diisocyanat,



Eine aus 1,74 g Hydrazid bereitete, gut getrocknete ätherische Azidlösung wird mit 20 ccm Benzol versetzt und dann wie bei der Darstellung des Urethans verfahren. Nach dem Abdestillieren des Äthers beginnt alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung, die nach etwa 2 Stunden beendet ist. Beim Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das Isocyanat als braunes, zähes Öl von sehr scharfem Geruch. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck zersetzt es sich schon bei niederer Temperatur. Da das Isocyanat somit nicht rein erhalten werden konnte, wurde ein kleiner Teil mit absolutem Alkohol versetzt. Die Substanz löste sich ohne Stickstoffent-



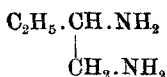
Der in Ligroin unlösliche Rückstand von I schmolz bei 198°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 209° konstant. Dieser Phenylharnstoff II krystallisiert in winzigen, anisotropen Blättchen, die in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich sind. Er entsteht nach der Analyse durch Anlagerung von zwei Mol. Anilin an das Diisocyanat.

- I. 0,1156 g gaben 16,8 ccm N bei 13° und 756 mm.  
 II. 0,1240 g „ 18,3 ccm N bei 24° „ 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{18}H_{22}O_2N_4$ (826) (II):		I.	II.
N	17,17	17,21	16,82 %

Hydrolyse des Gemisches der Phenylharnstoffe I und II. 3 g des Gemisches wurden in der Bombe mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure 5 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck. Der flüssige Rohrinhalt war braun gefärbt und etwas getrübt. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand (0,8 g) mit viel warmem Äther ausgezogen. Der unlösliche Anteil ergab, aus Alkohol umkrystallisiert, Anilinhydrochlorid vom Schmp. 197°. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen salzsaures Butylendiamin als zähe Masse, die mit alkoholischer Salzsäure wie beschrieben gereinigt wurde.

n-Butylen- $\alpha,\beta$ -diamin,



Diese Base wurde schon von Demjanow<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellt und kurz beschrieben.

Das bei den verschiedenen Hydrolysen aus dem Urethan, aus dem Isocyanat und aus den Phenylharnstoffen (I und II) mit Salzsäure erhaltene Dihydrochlorid ist wegen seiner hygroskopischen Neigung nur schwer zum Krystallisieren zu bringen. Aus heißem, absolutem salzsäurehaltigem Alkohol wurden nach dem Abkühlen kurze, dicke, prismatische, aniso-

<sup>1)</sup> Ber. 40, 245 (1907).

trope Krystalle erhalten, die bei 178—180° schmelzen. Auch nach Demjanow<sup>1)</sup> krystallisiert das Salz schwierig.

0,1124 g gaben 0,2011 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{12}N_2, 2HCl$ (161):		Gefunden:
Cl	44,10	44,23 %

Das Dipikrat erhielt Demjanow als gelben Niederschlag. Das von mir aus der freien Base in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure gefällte Salz krystallisierte aus heißem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 235—240° (unter Zersetzung).

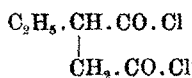
Beim Versetzen einer warmen wäßrigen Lösung der freien Base mit einer konz. Lösung von Cadmiumjodid schied sich beim Abkühlen die Cadmiumjodidverbindung aus. Sie bildet schwere, metallisch glänzende Blättchen, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten werden. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

0,0506 g gaben 0,0525 g AgJ.

Berechnet für $C_4H_{12}N_2, CdJ_2$ (454):		Gefunden:
J	55,9	56,1 %

Zur Gewinnung von freiem Butylendiamin wurde das erhaltene Dihydrochlorid mit Äther überschichtet und ein Stück feuchtes Kali zugefügt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers ein Öl von stark fischartigem Geruch, das zwischen 135° und 145° überging. Demjanow stellte das Chlorhydrat und Pikrat der Base aus einer Fraktion vom Sdp. 130—155° dar.

### Äthyl-succinyl-dichlorid,



75 g getrocknete Äthylbernsteinsäure wurden mit 175 g Phosphorpentachlorid in einem vollkommen trockenen Fraktionierkolben durch Umschütteln gemischt. Die zerflossene Masse wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit bei Zimmer-

<sup>1)</sup> Ber. 40, 246 (1907).



temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde sich selbst überlassen. Bei der Destillation unter 76 mm Druck ging zuerst bei etwa  $40^{\circ}$  das gebildete Phosphoroxychlorid über. Dann stieg das Thermometer rasch bis etwa  $100^{\circ}$ , wo das durch Abspaltung der Äthylgruppe entstandene Succinyldichlorid überzudestillieren begann. Die Hauptmenge wurde bis etwa  $140^{\circ}$  aufgefangen. Im Kolben hinterblieb nur eine zähe, braune Masse, die nicht weiter unzersetzt destillierbar war. Die Hauptfraktion von  $100$ — $140^{\circ}$  lieferte bei erneuter Destillation drei Fraktionen, von denen die erste (I) von  $108$ — $115^{\circ}$  bei 76 mm unreines Succinyldichlorid enthielt. Von  $115$ — $120^{\circ}$  ging reines Äthylbernsteinsäuredichlorid (II) über. Die dritte Fraktion von  $120^{\circ}$  an war schon mit Zersetzungsprodukten verunreinigt. 75 g Äthylbernsteinsäure gaben nur 5,6 g reines Äthylsuccinyldichlorid. Es bildet eine schwere, stechend riechende, farblose Flüssigkeit. In kaltem Wasser sinkt es unter, mit warmem reagiert es unter Rückbildung der Säure.

Zur Analyse wurden die Chloride mit etwas Alkali verseift und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

Fraktion I: 0,1832 g gaben 0,3349 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_4O_2Cl_2$ (155), Succinyldichlorid:		Gefunden:
Cl	45,8	45,2 %

Fraktion II: 0,2736 g gaben 0,4236 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_8O_2Cl_2$ (183), Äthylsuccinyldichlorid:		Gefunden:
Cl	38,8	38,3 %

### Äthylsuccinyldichlorid und salzsaurer Glycinäthylester

3,6 g Chlorid wurden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 5,6 g salzsaurem Glycinester am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Nach 50 stündigem Kochen war die Lösung braun gefärbt. Salzsäureentwicklung trat nur im Anfang ganz schwach auf. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich eine braune Kruste abgesetzt, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol reinen, unveränderten salzsauren Glycin-

äthylester lieferte. Durch Destillation der Benzollösung konnte nur sehr wenig Äthylsuccinyldichlorid wiedergewonnen werden.

### Äthylsuccinyldiazid und Glycinäthylester

Frisch destillierter Glycinäthylester<sup>1)</sup> wird zu einer frisch bereiteten ätherischen Azidlösung in der Kälte langsam zugegeben. Beim Stehen scheiden sich bald reichlich weiße Flocken aus, die schließlich den ganzen Kolbeninhalt zum Erstarren bringen. Nun wird abgesaugt und in wenig heißem Alkohol aufgenommen. Beim Einengen im Exsiccator erhält man gut ausgebildete, fadenförmige, schwach anisotrope Prismen. Bei langsamer Krystallisation bilden sich dicke, strahlig angeordnete Warzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. Schmp. 135°. Der Körper ist nicht der erwartete Äthylsuccinyldiglycinester,  $C_{14}H_{24}O_6N_2$ , sondern gab bei der Analyse Werte, die auf den von Curtius und Hechtenberg<sup>2)</sup> dargestellten Succinyldiglycinester,  $C_{12}H_{20}O_6N_2$ , stimmten. Dieser schmilzt aber schon bei 127°, und der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen lag noch bedeutend tiefer. Die erhaltene Substanz muß also eine andere Konstitution besitzen.

- I. 0,1125 g gaben 0,2087 g  $CO_2$  und 0,0625 g  $H_2O$ .  
 0,2420 g „ 20,4 ccm N bei 15° und 748 mm.  
 II. 0,1346 g „ 0,2552 g  $CO_2$  und 0,0838 g  $H_2O$ .  
 0,1610 g „ 13,2 ccm N bei 15° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6N_2$ (288):	Gefunden:	
		I.	II.
C	49,97	50,6	51,7 %
H	6,99	6,22	6,9 „
N	9,72	9,83	9,64 „

Eine Probe der Substanz  $C_{12}H_{20}O_6N_2$  wurde mit Hydrazinhydrat verrieben. Die Masse wurde flüssig und erstarrte im Exsiccator nach einigen Tagen zu einem schwach rötlichen Krystallbrei. Dieser gab, abgesaugt und aus warmem Alkohol umkrystallisiert, weiße Blättchen. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden wunderbare, seidenglänzende, große durchsichtige, anisotrope Tafeln erhalten vom konstanten Schmp. 235°.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 34, 436 (1901).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 105, 313 (1923).

Die Analyse ergab Werte, die annähernd auf die Formel  $C_8H_{16}O_4N_6$  des Succinyldiglycinhydrazids<sup>1)</sup> stimmten, welches letzteres aber schon bei 220° schmilzt.

- I. 0,1381 g gaben 0,1920 g  $CO_2$  und 0,0755 g  $H_2O$ .  
 0,1624 g „ 44,8 ccm N bei 24° und 751 mm.  
 II. 0,1950 g „ 0,2708 g  $CO_2$  und 0,1143 g  $H_2O$ .  
 0,1042 g „ 28,1 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_8H_{16}O_4N_6$ (260):		I.	II.
C	36,88	37,9	37,87 %
H	6,19	6,12	6,57 „
N	32,20	31,33	30,9 „

---

<sup>1)</sup> Curtius u. Hechtenberg, dies. Journ. [2] 105, 314 (1923).