

260. Th. Curtius: Ueber Diazoverbindungen der Fettreihe.
I. Diazoessigsäure, Diazoacetamid, Pseudodiazoacetamid.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft kurz mitgetheilt¹⁾, dass wässriges Ammoniak auf Diazoessigäther unter Bildung von Diazoacetamid einwirkt. Ich bin jetzt in der Lage, über diese Reaktion, wie über das Verhalten der Diazoessigsäure in der Kälte gegen Alkalien überhaupt genauere Angaben vorlegen zu können.

Die Aether der Diazoessigsäure von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{CHN}_2\text{CO}_2 \cdot \text{R}$ zeigen noch Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie lösen sich in wässrigen Alkalien wie in Ammoniak in der Kälte auf. Kurz nachher kann durch Aether die Diazoverbindung der Lösung wieder unverändert entzogen werden. Ueberlässt man die letztere aber einige Zeit sich selbst, so wird Alkohol abgespalten und es entstehen Salze resp. das Amid der Diazoessigsäure.

Verhalten des Diazoessigäthers gegen Alkalien.

2 g Kalihydrat in 40 ccm Wasser aufgelöst vermochten bei Zimmertemperatur in 48 Stunden 2.7 g, 30 ccm gesättigtes Barytwasser in derselben Zeit 1.2 g Diazoessigsäuremethyläther zu verseifen. Der Methyläther wurde zu diesen Versuchen angewandt, weil derselbe in Alkalien wie in Ammoniak löslicher ist als die Aethylverbindung. Die Salze der Diazoessigsäure sind in wässriger Lösung längere Zeit beständig. Beim Eindampfen zersetzen sie sich langsam unter Stickstoffentwicklung. Die Lösung des Baryumsalzes begann beim Verdunsten im Vacuum ebenfalls nach einiger Zeit Gasblasen zu werfen und erlitt, während sie zu einer harzartigen Masse eintrocknete, schliesslich vollständige Zersetzung. Diejenige des Kalisalzes schied nach längerer Zeit körnige, dunkelgelbe Krystalle aus. Das Verhalten derselben gegen Säuren zeigte aber, dass auch hier der grösste Theil des Stickstoffes bereits eliminirt worden war, obgleich beim Eindunsten keine Gasentwicklung hatte beobachtet werden können.

Auf keine Weise gelingt es, die Diazoessigsäure aus den Lösungen ihrer Salze in Freiheit zu setzen. Sehr verdünnte Mineralsäuren bewirken ebenso wie ganz schwache organische Säuren unter Stickstoffentwicklung sofortige Zerstörung der Diazoverbindung. Leitet man reine Kohlensäure in die frischbereitete wässrige Lösung des Kali-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 953.

salzes, so entweicht auch bei starker Abkühlung der Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

Verhalten des Diazoessigäthers gegen ammoniakalische Flüssigkeiten.

Diazoessigäther wurde durch halbjähriges Stehenlassen mit alkoholischem Ammoniak, womit er in allen Verhältnissen mischbar ist, nicht angegriffen. Die Flüssigkeit färbte sich im Laufe der Zeit wenig dunkler und schied nur geringe Spuren eines braunen, in Wasser leicht löslichen Körpers aus, welcher, mit Säuren übergossen, keinen Stickstoff entwickelte. Nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, welche im Vacuum über Schwefelsäure nach einigen Wochen, ohne einen bemerkenswerthen Rückstand zu hinterlassen, verdunstete, demnach aus unangegriffenem Diazoessigäther bestand.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt dagegen schon nach wenigen Tagen auf Diazoessigäther ein.

100 ccm 25 procentiges Ammoniak vermögen bei Zimmertemperatur nahezu 10 g Diazoessigsäuremethyläther aufzulösen. Von 7 g dieser Verbindung, welche mit 60 ccm 25 procentigem wässrigem Ammoniak in einem Rohre eingeschlossen worden waren, konnten nach Verlauf von zwölf kalten Wintertagen noch 2.3 g der Lösung durch Aether unverändert entzogen werden. Ammoniak wirkt also nur langsam auf Diazoessigäther ein.

Diazoacetamid, $(\text{CHN}_2\text{CONH}_2)$.

Je 5 g Diazoessigsäuremethyläther, $\text{CHN}_2\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ [Molekulargewicht gefunden nach Hofmann im Wasserdampf als Mittel dreier Bestimmungen: 98.95, berechnet 100.00] wurden mit der zehnfachen Menge 25 procentigen Ammoniaks in Röhren eingeschmolzen und unter oftmaligem Schütteln fünf Wochen lang der Winterkälte ausgesetzt. Schon nach wenigen Tagen begann ein in Nadeln krystallisirender, gelber Körper sich auszuscheiden. Die Röhren zeigten nach dem Oeffnen nur geringen Druck. Das ausgeschiedene Produkt, auf welches ich später ausführlich zurückkommen werde, wurde von der Lösung getrennt und die letztere im Vacuum schliesslich unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak verdunstet, worauf eine gelbe, gut krystallisirte Masse zurückblieb. Dieselbe löste sich in kaltem, absoluten Alkohol bis auf geringe Mengen eines braunen, schmierigen Rückstandes mit goldgelber Farbe auf. Der alkoholische Auszug erstarrte über Schwefelsäure zu gelben, blätterigen Krystallen, welche auf einer porösen Platte abgepresst und nochmals aus kaltem Alkohol umkrystallisirt wurden. Nach einigen Tagen schieden sich durchsichtige, goldgelbe, glänzende Prismen aus.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel des Diazoacetamids $\text{CHN}_2\text{CONH}_2$. Die Substanz wurde zur Verbrennung in einem geräumigen Platinschiffchen mit fein vertheiltem Kupferoxyd gemischt.

	Berechnet		Gefunden	
C_2	24	28.23	28.24	— pCt.
H_3	3	3.53	3.69	— „
N_3	42	49.41	—	48.67 „

Ferner wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure der gasförmig entweichende Stickstoff der Diazogruppe, $(\text{NN})_{11}$, bestimmt¹⁾ und in der Lösung der in Form von Chlorammonium zurückgebliebene Stickstoff als Platinsalmiak gewogen.

0.08015 g Diazoacetamid gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 13° und 723 mm und 0.0850 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Diazostickstoff	32.95	31.54 pCt.
Amidstickstoff	16.47	15.10 „

Behandelt man Diazoacetamid in alkoholischer Lösung mit Jod²⁾, so geht dasselbe quantitativ unter Stickstoffentwicklung in Dijodacetamid über.



0.2312 g Diazoacetamid wurde in einem gewogenen kleinen Becherglase in Alkohol aufgelöst und nun unter Abkühlen so lange Jod eingetragen, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte und die Lösung dauernd rothgefärbt blieb. Ehe dieser Punkt erreicht war, begann sich das Dijodacetamid bereits in Nadeln auszuscheiden. Die Flüssigkeit wurde hierauf zur Trockene verdunstet, und die zurückgebliebene krystallisirte Substanz, um Spuren von überschüssigem Jod zu ent-

1) Zur Ermittlung des als Diazogruppe in den Derivaten der Diazoessigsäure enthaltenen Stickstoffes dient ein sehr einfacher, später ausführlicher zu beschreibender Apparat, welcher das durch den entweichenden Stickstoff verdrängte Luftvolumen zu messen gestattet. Dieses keineswegs ganz genaue, aber für die schnelle Prüfung der Reinheit, namentlich der flüssigen, fetten Diazoverbindungen durch seine Einfachheit werthvolle Verfahren, liefert gut unter einander stimmende Zahlen. Da die Entbindung des Stickstoffes der theoretischen Rechnung aber nur annähernd entspricht, findet man regelmässig 1—1½ pCt. Stickstoff weniger, als der durch die Verbrennung ermittelte, mit der Theorie in der That übereinstimmende Stickstoffgehalt des Körpers beträgt.

2) Der Stickstoffgehalt des Diazoessigäthers lässt sich durch Titiren mit einer Jodlösung ziemlich genau ermitteln. Der Umschlag der gelben Farbe der Flüssigkeit in Roth, welcher eintritt, sobald kein Jod mehr zur Bildung von Dijodacetamid verbraucht wird, kann mit grosser Schärfe beobachtet werden.

fernen, so lange einer Temperatur von 50° ausgesetzt, bis das Gewicht constant blieb. Der Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop als völlig homogen.

	Gefunden	Berechnet
Dijodacetamid	0.8272	0.8461 g.

Zur Analyse wurde der so gewonnene Körper aus kochendem Wasser umkrystallisirt:

	Ber. für CHJ ₂ CONH ₂	Gefunden
J ₂ 254	81.66	81.34 pCt.
N 14	4.50	4.68 »

Der Versuch war mit grosser Vorsicht angestellt worden, weil man erwarten durfte, dass ein Ueberschuss von Jod auf das gebildete Amid zerstörend einwirken würde. Controlversuche, welche mit aus Dijodessigäther gewonnenem Dijodacetamid angestellt wurden, haben aber gelehrt, dass Dijodacetamid mit einer Lösung von Jod in Alkohol gekocht werden kann, ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden. Man kann den Körper, welcher sonst in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist, aus einer Jodtinktur mit Leichtigkeit umkrystallisiren. Spuren von anhaftendem Jod werden durch gelindes Erwärmen der Krystalle entfernt. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat erwies sich mit dem oben erhaltenen Dijodacetamid unter dem Mikroskop als vollkommen identisch. Es sind Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören. Beide Präparate waren ferner in kochendem Wasser sehr schwer löslich und zeigten in Bezug auf ihren Schmelzpunkt dasselbe Verhalten.

Dijodacetamid wird, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 170° gelb; zwischen 185 und 190° sublimirt ein Theil, wie es scheint, unzersetzt mit gelber Farbe. Bei 198° beginnt der Körper unter Dunkelfärbung zu erweichen und schmilzt zwischen 201 und 202° unter völliger Zersetzung, dichte Joddämpfe austossend. Dijodacetamid zeichnet sich neben seiner Schwerlöslichkeit durch grosse Beständigkeit aus. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht wahrnehmbar angegriffen. Von heisser, concentrirter Kalilauge wird es nur schwierig unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Wenn schon die analytischen Resultate den durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigäther erhaltenen Körper als Diazoacetamid genügend charakterisiren, so wird durch die beschriebene glatte Ueberführung desselben in Dijodacetamid endgültig bewiesen, dass er

eine Constitution besitzt, welche durch die Formel

$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{CO} \\
 | \\
 \text{C} \cdots \text{H} \\
 | \\
 \text{N} \cdots \text{N}
 \end{array}$$

ausgedrückt

wird. Die Verbindung ist demnach als Acetamid aufzufassen, in welchem zwei Wasserstoffatome des Methyls durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind.

Diazoacetamid krystallisirt aus Wasser in gelben, durchsichtigen Tafeln; aus Alkohol in goldgelben, blitzenden, wenig von 90° verschiedenen Prismen, welche wahrscheinlich dem monosymmetrischen System angehören. Von beiden Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In concentrirtem, wässrigen Ammoniak löst es sich allmählich auf und krystallisirt beim Verdunsten der Flüssigkeit wieder unverändert aus. Mit verdünnter Natronlauge spaltet es schon in der Kälte Ammoniak ab und zersetzt sich unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung vollständig. In eiskaltem, reinen Wasser löst es sich auf und krystallisirt im Vacuum unverändert wieder aus. Beim Kochen entfärbt sich die wässrige Lösung sofort unter Aufschäumen von Stickstoff und enthält nun Glycolsäureamid, resp. das Ammonsalz dieser Säure. Diazoacetamid reagirt vollständig neutral. Die Krystalle werden bei 112° plötzlich undurchsichtig und zschmelzen unter heftiger Gasentwicklung bei 114° .¹⁾ Bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es mit schwachem Geräusch. Durch Mineralsäuren, schon durch verdünnte Essigsäure, wird es bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Durch Jod wird es, wie schon angegeben wurde, glatt in Dijodacetamid übergeführt. Fügt man neutrales Silbernitrat zu einer Lösung von Diazoacetamid, so entsteht eine blutrothe Färbung; nach wenigen Augenblicken wird aber schon in der Kälte Silber reducirt. Aus einer wässrigen Lösung von Mercuronitrat wird durch Diazoacetamid momentan metallisches Quecksilber, aus einer ebensolchen von Kupferacetat nach kurzer Zeit Kupferoxydul niedergeschlagen. In habe schon früher mitgetheilt²⁾, dass Diazoessigäther ebenfalls Silber aus einer Lösung von Silbernitrat reducirt. Fehling'sche Lösung wird dagegen von Diazoacetamid auch durch Kochen nicht reducirt. Dieselbe bewirkt zunächst eine blutrothe Färbung, welche beim Erwärmen in dunkelgrün umschlägt.

Pseudodiazoacetamid, $(C_2H_3N_3O)_3$.

Ich habe schon erwähnt, dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigäther in den Röhren zunächst gelbe Krystalle ausscheiden. Die Bildung derselben wird durch die Stärke der ammoniakalischen Flüssigkeit bedingt und sehr begünstigt, wenn die

¹⁾ Diese Berichte XVII, 953. Der mitgetheilte Schmelzpunkt 97° ist durch obige Angabe zu berichtigen.

²⁾ Diese Berichte XVII, 953.

Röhren mehrere Wochen (wenigstens des Nachts) einer Temperatur unter dem Gefrierpunkt ausgesetzt bleiben. Die Bildung schreitet aber nur sehr langsam vorwärts. Oeffnet man nach einiger Zeit die Röhren und schliesst die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit von neuem ein, so findet nach einigen Wochen eine neue reichliche Ausscheidung statt. Lässt man die Flüssigkeit aber im Vacuum verdunsten, so erhält man das oben beschriebene eigentliche Diazoacetamid, $\text{CHN}_2\text{CONH}_2$.

Dieser neue Körper repräsentirt das Ammonsalz einer sich wie eine Säure verhaltenden Verbindung, deren Analyse zu derselben empirischen Formel führt, wie die des Diazoacetamids. Ich habe dieser Verbindung vorläufig die Bezeichnung »Pseudo-Diazoacetamid« beigelegt. Der zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoessigäther bei niedriger Temperatur erhaltene Körper mag demnach als »Pseudo-Diazoacetamidammonium« bezeichnet werden.

Löst man dieses citronengelbe, schön krystallisirende Ammonsalz in Wasser auf und versetzt die gut gekühlte Lösung mit Essigsäure im Ueberschuss, so fällt ein hochgelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver aus, das Pseudo-Diazoacetamid $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})_3$. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure auf einer porösen Platte in Vacuum getrocknet.

		Berechnet		Gefunden ¹⁾	
C_2	24	28.23	28.79	28.87	— pCt.
H_3	3	3.53	—	3.71	— »
N_3	42	49.41	—	—	49.39 »

¹⁾ Die Kohlenstoffbestimmungen des Pseudodiazoacetamids und seiner Salze, welche nach dem Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd in einem Platinschiffchen im Luftstrom bewerkstelligt wurden, fielen stets zu hoch aus, weil der bei der Zersetzung auftretende Stickstoff merkwürdiger Weise in reichlicher Menge Verbindungen mit Sauerstoff eingeht. Da diese Körper ausserdem sehr viel explosiver sind, als die bis dahin untersuchten fetten Diazoverbindungen und in Folge dessen bei Beginn der Operation stets kleine Verpuffungen eintreten, werden die entstehenden Gase trotz der grossen Oberfläche des vorgelegten Kupfers nicht vollständig reducirt. Wenn die Verbrennung nicht mit grosser Vorsicht eingeleitet wurde, trat der Fall wiederholt ein, dass die Luft in der ersten Kugel des Kaliapparates durch salpetrige Säure gelb gefärbt erschien. Bei den Stickstoffbestimmungen machte sich dieser Fehler weniger geltend, obwohl auch hier, den Kohlenstoffbestimmungen entsprechend, zuweilen etwas zu niedrige Zahlen gefunden wurden, da dieselben mit einer kleinen Menge Substanz (0.1 g), welche mit einer sehr langen Schicht Kupferoxyd sorgfältig gemischt wurde, ausgeführt werden konnten. Bei den Verbrennungen der normalen Derivate der Diazoessigsäure habe ich das Auftreten von salpetriger Säure nicht beobachtet.

Diese Analysen, welche mit Material aus drei getrennten Darstellungen ausgeführt wurden, ergeben also für das Pseudodiazoacetamid dieselbe einfachste Zusammensetzung $C_2H_3N_3O$ wie für das wirkliche Diazoacetamid. Die Eigenschaften beider sind aber voneinander total verschieden.

Pseudodiazoacetamid bildet ein äusserst feines, krystallinisches Pulver von einer prachtvoll feurigen, rein gelben Farbe, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus sehr kleinen, mehr oder weniger regelmässig begrenzten, quadratischen Blättchen besteht. Dieselben lassen das Licht mit lebhaft gelber Farbe durchfallen und sind anisotrop. In kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und in Eisessig ist es schwer löslich und erleidet erst nach längerer Zeit durch Berührung mit diesen Körpern eine Zersetzung, welche sich durch Bildung von Stickstoffbläschen an den Wandungen der Gefässe bemerkbar macht. Auch bei Wintertemperatur lässt es sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. In Alkohol, wie in Aether, Benzol u. s. w. ist es so gut wie unlöslich.

Pseudodiazoacetamid, dessen einfachste Zusammensetzung, wie später erläutert werden wird, verdreifacht werden muss, röthet deutlich blaues Lackmuspapier, und zwar verhält es sich wie eine zweibasische Säure, indem zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder durch Ammonium vertreten werden können. Diese Salze sind zum Theil schwer löslich. Mit dem eigentlichen Diazoacetamid theilt es nur die Eigenschaft, dass es, mit verdünnter Natronlauge übergossen, schon in der Kälte unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff lebhaft Ammoniak entwickelt. Ein gelb gefärbtes Natronsalz bleibt zurück. Kocht man Pseudodiazoacetamid mit Barytwasser, so scheidet sich unter Ammoniakentwicklung ein schwer lösliches Barytsalz aus. Von Jod wird es nur schwierig angegriffen und geht damit nicht in Dijodacetamid über. Erwärmt man es mit Wasser, so wird die gelbe Lösung unter Aufschäumen von Stickstoff in kurzer Zeit farblos und hinterlässt beim Verdunsten eine in mikroskopischen, anisotropen Blättchen krystallisirende farblose Substanz, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Dieselbe reagirt schwach sauer und ist in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe sehr leicht löslich; beim Erwärmen damit wird Ammoniak abgespalten. Diese Substanz giebt mit Mercuronitrat einen weissen, beim Erhitzen wieder verschwindenden Niederschlag. Fehling'sche Lösung giebt zunächst eine rothe Färbung (Wirkung des Alkali); beim Kochen damit scheidet sich eine schwarzbraune Kupferverbindung aus. Ein ähnlicher Niederschlag entsteht durch Kochen mit Kupferacetat. Silbernitrat bewirkte in der Kälte keine Veränderung, beim Kochen damit wurde langsam Silber reducirt. Leider reichte das Material noch nicht aus, um diesen für die Constitution des Pseudodiazoacetamids entscheidenden Körper genauer zu untersuchen.

Pseudodiazoacetamid verpufft nach längerem Trocknen im Vacuum, wenn man es in Schmelzröhrchen erhitzt, bei 132—133°. Das an der Luft auf einer porösen Platte getrocknete Produkt verpuffte nicht, sondern schmolz bei 170° unter völliger Zersetzung, nachdem bei 160° die gelbe Farbe dunkler zu werden begann. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft es wie Schiesspulver. Erhitzt man den Körper stark im Reagensrohr, so wird unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes viel Blausäure entwickelt; gleichzeitig entsteht ein weisses Sublimat. Neutralisirt man die Lösung von Pseudodiazoacetamid in Wasser mit Ammoniak, so schlägt die hochgelbe Farbe der Flüssigkeit in hellgelb um. Das in derselben nun enthaltene Ammonsalz ist beträchtlich heller gelb gefärbt, als die ursprüngliche Säure. Auf Zusatz von Essigsäure wird die frühere Färbung wieder hergestellt. Pseudodiazoacetamid färbt Fehling'sche Lösung in der Kälte lebhaft grün (Diazoacetamid blutroth). Beim Kochen damit entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Silber und Quecksilber werden erst durch Kochen mit Pseudodiazoacetamid aus den Lösungen ihrer Salze reducirt.

Salze des Pseudodiazoacetamids.

Pseudodiazoacetamid-Ammonium, $(C_2H_3N_3O)_3 \cdot 2NH_3$, scheidet sich bei der oben angegebenen Behandlung von Diazoessigäther mit Ammoniak in citronengelben, nadelförmigen Krystallen aus.

7 g Diazoessigsäuremethyläther mit 60 cm 25 proc. Ammoniak im Rohr eingeschlossen, gaben nach 12 Tagen bei Winterkälte 0.8 g Pseudodiazoacetamidammonium. Die Bildung des Körpers schreitet nur ausserordentlich langsam vorwärts.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als durchsichtige, wohlausgebildete, rechtwinklig begrenzte Tafeln von rein gelber Farbe. Sie sind lebhaft anisotrop, löschen parallel ihren Kanten aus und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In kaltem Wasser ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, da die wässrige Lösung durch längeres Stehen Zersetzung erleidet. Trägt man den Körper in verdünnte kalte Natronlauge ein, so wird sofort Ammoniak abgespalten. Die trockene Substanz verliert im Vacuum über Schwefelsäure kein Ammoniak. Essigsäure fällt, wie schon erwähnt, aus der wässrigen Lösung die freie Säure. Pseudodiazoacetamidammonium schmilzt gegen 155° unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung. Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es sehr lebhaft.

	Berechnet für (C ₂ H ₃ N ₃ O) ₃ · 2NH ₃		Gefunden ¹⁾			
C ₆	72	25.00	26.49	26.48	—	— pCt.
H ₁₅	15	5.19	4.92	4.90	—	— »
N ₁₁	154	53.28	—	—	52.97	52.81 »

Aus diesem Ammoniumsalz lassen sich mit Leichtigkeit die übrigen Salze des Pseudodiazoacetamids darstellen.

Baryumacetat und Natriumnitrat geben zu der mässig concentrirten Lösung des Salzes gefügt keine Niederschläge. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht:

Pseudodiazoacetamid Silber, (C₂H₃N₃O)₃Ag₃ + 1½ H₂O, als voluminöser, eigelber Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist und beim Erwärmen damit sofort schwarz wird und Silber reducirt. Dieser überaus lichtempfindliche Körper bildet mikroskopische, gelb durchscheinende, schwach anisotrope Kryställchen, welche beim Erhitzen wie Schiesspulver verpuffen.

Der Gehalt an Silber und Stickstoff entspricht genau dem Verhältniss von 2 : 9. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure scheint der Körper noch 1½ Moleküle Krystallwasser zu enthalten, welche noch nicht direkt bestimmt werden konnten:

	Ber. f. (C ₂ H ₃ N ₃ O) ₃ · Ag ₃ + 1½ H ₂ O		Gefunden		
N ₉	25.40	25.58	—	—	pCt.
Ag ₂	43.54	—	43.57	43.81	»

Pseudodiazoacetamid-Quecksilber, durch Fällen einer wässrigen Lösung von Pseudodiazoacetamid mit Mercuronitrat dargestellt, bildet ein sehr beständiges, grünlich gelbes Pulver, welches das Licht mit gelber Farbe durchfallen lässt und zwischen gekreuzten Nicols stark anisotrop erscheint. Es verpufft beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich; die Lösung reducirt beim Kochen metallisches Quecksilber.

Das Kupfersalz, durch Kupferacetat gefällt, bildet einen rothbraunen, schwer löslichen Niederschlag, welcher das Licht in dünnen Schichten gelb durchscheinen lässt.

¹⁾ In Bezug auf diese Analysen gilt ganz besonders die bei dem Pseudodiazoacetamid selbst gemachte Anmerkung. Obgleich die Gesamtanalyse der Formel (C₂H₃N₃O)₂ · NH₃ viel besser Rechnung trägt,

	Berechnet	Gefunden
C ₄	25.7	26.5 pCt.
H ₉	4.8	4.9 »
N ₇	52.4	52.9 »

spricht das gefundene Verhältniss von Silber zu Stickstoff wie 2 : 9 des aus diesem Ammoniumsalze dargestellten Silbersalzes nachdrücklich zu Gunsten der Formel (C₂H₃N₃O)₃ · 2NH₃.

Das Bleisalz, welches auf Zusatz von Bleinitrat ausgeschieden wird, ist hellgelb und in viel kaltem Wasser löslich.

Die Constitution des Pseudodiazacetamids ist noch nicht festgestellt. Eine Reihe von analytischen Daten, welche durch die Zersetzung dieses Körpers und seines Ammoniumsalses mittelst Salzsäure erhalten wurden, vermögen indessen einiges Licht über die verschiedenartigen Funktionen des Stickstoffs in dieser merkwürdigen Verbindung zu verbreiten.

Kocht man Pseudodiazacetamid oder eines seiner Salze mit verdünnter Salzsäure, so entfärbt sich die Lösung unter Aufschäumen von Stickstoff und enthält reichliche Mengen von Chlorammonium. Beide wurden in der früher angegebenen Weise bestimmt. Sowohl beim Pseudodiazacetamid wie bei seinem Ammonsalz ergab sich zunächst übereinstimmend die überraschende Thatsache, dass nur $\frac{2}{3}$ des postulirten Diazostickstoffs als solcher abgespalten wird. Da nun die Zusammensetzung des Silbersalzes des Pseudodiazacetamids gelehrt hat, dass die einfachste Formel $C_2H_3N_3O$ wenigstens verdreifacht werden muss, so folgt daraus, dass von den neun Stickstoffatomen des Körpers nicht sechs sondern vier Atome in Gestalt zweier Diazo- $(NN)_{II}$ vorhanden sind.

Pseudodiazacetamid $C_6H_9N_3O_3$	berechnet auf N_6 N 32.9 pCt.	berechnet auf N_4 N 22.0 pCt.	gefunden N 20.4 pCt.
Pseudodiazacetamid- Ammonium $C_6H_{15}N_{11}O_3$	N 29.1 pCt.	N 19.4 pCt.	N 18.6 pCt.

Die Platinbestimmungen ergaben weiter, dass bei der Zersetzung mit Salzsäure von den übrig bleibenden 5 Stickstoffatomen, ausser den 3 jedenfalls als Amide fungirenden, noch eines, also im ganzen 4 Stickstoffatome in Ammoniak übergeführt werden.

	berechnet auf N_5 pCt.	berechnet auf N_4 pCt.	gefunden pCt.
Pseudodiazacetamid $C_6H_9N_3O_3$	27.7 N	22.0 N	(15.6 Pt) = 22.2 N
Pseudodiazacetamid- Ammonium $C_6H_{15}N_{11}O_3$	33.9 N	29.1 N	(20.9 Pt) = 29.8 N

Pseudodiazoacetamid kann wieder in das normale Diazoacetamid übergeführt werden. Denn öffnet man ein Rohr, in welchem sich in der Kälte bereits Krystalle von Pseudodiazoacetamidammonium ausgeschieden haben, und lässt den ganzen Inhalt im Vacuum verdunsten, so beobachtet man, wie die verhältnissmässig schwer löslichen Krystalle in der Flüssigkeit allmählig verschwinden und sich bei weiterem Concentriren der Lösung nicht wieder ausscheiden. Untersucht man schliesslich den Rückstand, so findet man, dass derselbe in Wasser überaus leicht löslich ist und nur das echte Diazoacetamid $\text{CHN}_2\text{CONH}_2$ enthält.

261. Th. Curtius und Franz Koch: Ueber Derivate der Diazobernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Anschluss an die Arbeiten des einen von uns über Diazoessigsäure und ihre Derivate¹⁾, haben wir gemeinschaftlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparaginsäureäther untersucht und geben vorläufig eine kurze Zusammenfassung der bis jetzt gewonnenen Resultate.

Chlorhydrate der Asparaginsäureäther.

Salzsaure, zweifach alkylierte Asparaginsäureäther von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \end{array}} \right\} \text{HCl} \text{ entstehen durch nachhaltige}$$

Behandlung von Asparaginsäure mit kochendem Alkohol und Salzsäuregas. Bei niedriger Temperatur erhält man Chlorhydrate der einfach alkylierten Aether. Erstere krystallisiren schlecht und sind überaus hygroskopisch, letztere scheiden sich als gut krystallisirende Verbindungen sofort aus.

Allein die doppelt alkylierten Aether geben beständige Diazoverbindungen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2230; XVII, 953.