

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 Derivate<sup>1)</sup>, 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

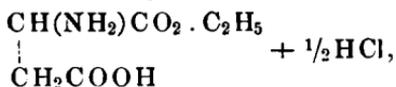
$$\begin{array}{l} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \end{array}} \right\} \text{HCl} \text{ entstehen durch nachhaltige}$$

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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2230; XVII, 953.

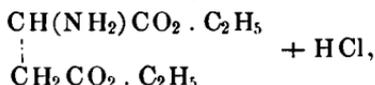
## Asparaginsäuremonäthyläther-Chlorhydrat,



krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 199°.

	Berechnet	Gefunden	
HCl	10.2	10.5	10.6 pCt.

## Asparaginsäurediäthyläther-Chlorhydrat,

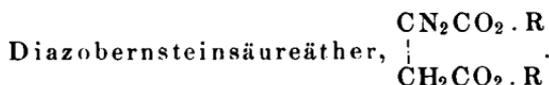


krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 95° erweichen. Dieses Salz ist so hygroskopisch, dass es an der Luft nach wenigen Augenblicken zerfliesst.

	Berechnet	Gefunden	
HCl	16.2	16.9	pCt.

Asparaginsäuredimethyläther-Chlorhydrat kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden. Es scheidet sich aus Alkohol in glänzenden Prismen aus, welche sehr hygroskopisch sind.

Mit der Untersuchung der freien Aether, über welche noch so gut wie nichts bekannt ist, sind wir ebenfalls beschäftigt, um ihre Eigenschaften mit denjenigen der Glycocolläther zu vergleichen.

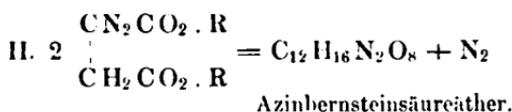
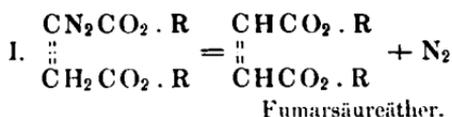


Zur Darstellung des Diazobernsteinsäureäthers wurde das Rohprodukt verwandt, welches man erhält, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung der Asparaginsäureäther auf dem Wasserbade eindampft und den zurückbleibenden Syrup wenigstens drei Monate lang über Aetzkali stehen lässt, um überschüssige Salzsäure möglichst vollkommen zu entfernen. Die Lösung des Diäthyläthers erstarrt bald zu einer sich fettig anfühlenden Masse von kugelförmig gestalteten Nadelbüscheln; der Dimethyläther erhärtet erst nach längerer Zeit zu einem Gemenge nadelförmiger Krystalle. Eine Probe dieser Verbindungen darf in Eiswasser gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit zunächst keine Veränderung zeigen. Da dieser Fall erst dann eintritt, wenn kein Ueberschuss von Säuren mehr vorhanden ist, setzt man zu den Lösungen der salzsauren Aether vor der Behandlung mit Natriumnitrit zweckmässig jedesmal eine geringe Menge Soda.

Ungefähr gleiche Moleküle von der betreffenden Verbindung und von Natriumnitrit werden in möglichst wenig Eiswasser gelöst und in einem Scheidetrichter zusammengelassen. Auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche als wasserentziehendes Mittel wirkt, beobachtet man die Ausscheidung von Diazobernsteinsäureäther in Gestalt einer dichten gelben Trübung, welche durch Schütteln mit reinem Aether sofort aufgenommen wird. Diese Operation wiederholt man solange, bis die Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und längere Zeit über Chlorcalcium getrocknet. Die Hauptmenge des Aethers wird dann abdestillirt und das in reichlicher Menge zurückbleibende gelbe Oel gänzlich davon befreit, indem man einen Strom trockner, auf 30—40° erwärmter Luft längere Zeit hindurchstreichen lässt.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen eine Methode aufzufinden, um Diazobernsteinsäureäther aus diesen Rohprodukten in reinem Zustande darzustellen. Der rohe Methyl- und Aethyläther bildet ein neutral reagirendes, dunkelcitronengelbes Oel, ersterer von schwachem, letzterer von stärkerem angenehmen ätherischen Geruch. Mit Wasserdämpfen sind diese Aether nur partiell unzersetzt flüchtig; ein Theil zerfällt dabei in Stickstoff und Fumarsäureäther, welcher letzterer das übergangene Destillat noch mehr verunreinigt, da derselbe ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nur etwa dreiviertel des Rohproduktes besteht nach den Bestimmungen des Diazostickstoffs durch Kochen mit verdünnter Säure aus Diazobernsteinsäureäther. Die verunreinigenden Bestandtheile sind hauptsächlich Fumarsäureäther, daneben (wahrscheinlich Aepfelsäureäther) Alkohol und ein stickstoffhaltiger Aether, welcher später als Azinbernsteinsäureäther beschrieben werden wird. Man kann die unreinen Aether nur kurze Zeit unverändert aufbewahren. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad zersetzen sie sich sehr schnell.

Das Verhalten des Diazobernsteinsäureäthers gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Ammoniak, Halogene u. s. w. stimmt, soweit es bis jetzt untersucht worden ist, mit dem des Diazoessigäthers in allen wesentlichen Punkten überein, nur ist erstere Verbindung, wenigstens das Rohprodukt, im allgemeinen weniger beständig. Der Stickstoff kann auf zweierlei Art eliminiert werden. Entweder (I.) tritt er vollständig aus (z. B. durch Kochen mit Wasser, Säuren) oder (II.) in der Weise, (z. B. durch freiwillige Zersetzung), dass zwei Moleküle Diazobernsteinsäureäther je ein Atom Stickstoff verlieren und eine stickstoffhaltige Verbindung (Azinbernsteinsäureäther) bilden, welche nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften einer Diazoverbindung besitzt.



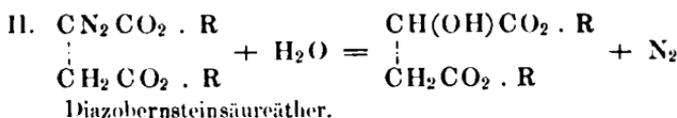
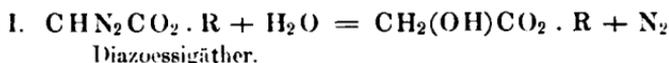
Durch Kochen mit Wasser zerfällt Diazobernsteinsäureäther in Stickstoff und Fumarsäureäther (nach obiger Gleichung I).

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dass roher Diazobernsteinsäuredimethyläther mit viel Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, bis kein Stickstoff mehr entwich und die Flüssigkeit nahezu entfärbt erschien. Letztere war nach dem Erkalten mit glänzenden, farblosen Prismen erfüllt. Dieser Körper ist Fumarsäuredimethyläther. Er wurde mit Dampf vollständig übergetrieben und mittelst Aether dem Wasser leicht entzogen. Aus Aether krystallisirte die Verbindung in grossen, dreieckigen Tafeln oder in feinen Prismen, welche bei 100—102° schmelzen.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C <sub>6</sub>	72    50.00	49.96 pCt.
H <sub>8</sub>	8     5.55	5.56 »

Alle Eigenschaften wurden mit den bekannten des Fumarsäuredimethyläthers übereinstimmend gefunden. Hinzufügen können wir noch, dass der mit Wasserdämpfen verflüchtigte, nicht unangenehm, schwach aromatisch riechende Aether schmerzhaft, rothe Anschwellungen an <sup>den</sup> Augenlidern, Stirn und Nase erzeugt.

Nach Analogie der Zersetzung des Diazoessigäthers durch Wasser in Stickstoff und Glycolsäureäther hätte man erwarten dürfen, dass auch hier unter Wasseraufnahme Aepfelsäureäther gebildet würde.

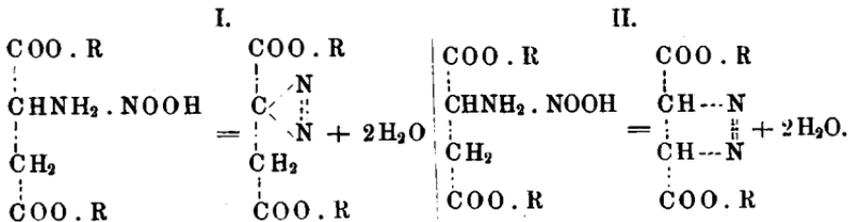


Wir haben in der That stets zu wenig Fumarsäureäther erhalten und vermuthen, dass die Reaktion partiell im Sinne der Gleichung II verläuft. Aus syrupösen Bestandtheilen der Mutterlauge haben wir Aepfelsäure noch nicht isolirt.

Jod wird von Diazobernsteinsäureäther unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung in grossen Mengen aufgenommen.

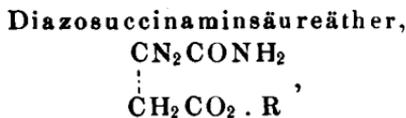
Obgleich wir Diazobernsteinsäureäther noch nicht im reinen Zustande haben darstellen können, gelang es uns doch leicht in dem Aethyläther durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak ein Oxäthyl gegen Amid umzutauschen, wodurch wir eine vortrefflich charakterisirte, feste Verbindung, Diazosuccinaminsäureäther gewannen, welche nach den Analysen die Zusammensetzung  $C_6H_9N_3O_3$  besitzt. Wir glauben daher, für den Diazobernsteinsäureäthyläther die empirische Formel  $C_8H_{12}N_2O_4$  mit Sicherheit annehmen zu dürfen. Jedenfalls geht aus der Zusammensetzung des Diazosuccinaminsäureäthers hervor, dass Diazobernsteinsäureäther, wie Diazoessigsäureäther aus dem Nitrit des zugehörigen Amidoäthers durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entsteht.

Eine derartige Wasserabspaltung kann aber bei dem salpetrigsauren Asparaginsäureäther auf zweierlei Art, im Sinne der beiden nachstehenden Gleichungen erfolgen:



Welche von beiden Formeln der Constitution des Diazobernsteinsäureäthers in der That entspricht, ist noch nicht ermittelt. Das Dijodsubstitutionsprodukt wird darüber Aufschluss geben. Die Bildung von Fumarsäureäther scheint für die zweite Formel zu sprechen, während das ganze übrige Verhalten der Verbindung es sehr wahrscheinlich macht, dass die Diazogruppe ( $\text{N}=\text{N}$ )<sup>II</sup> wie in der Diazoessigsäure nur mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, die Diazobernsteinsäure demnach ebenfalls durch das Radical  $\left( \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \vdots \\ \searrow \text{N} \end{array} \right)^{\text{II}}$  charakterisirt wird.

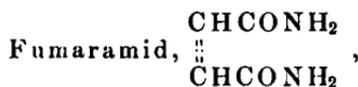
Um Umständlichkeiten zu vermeiden, haben wir im Verlaufe dieser Abhandlung die Zusammensetzung der zu besprechenden Verbindungen stets im Sinne der wahrscheinlicheren Constitutionsformel I ausgedrückt.



entsteht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther.

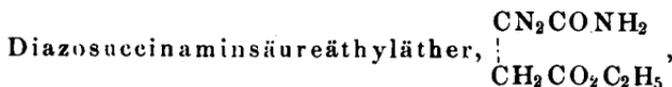
10 g roher Diazobernsteinsäureäthyläther wurden mit etwa 80 ccm 25proc. Ammoniak im Rohr eingeschlossen und der Winterkälte ausgesetzt. Nach fünf Tagen hatte sich eine beträchtliche Menge krystallinischer Substanz ausgeschieden, welche von der Flüssigkeit getrennt wurde. Dieselbe bestand aus gelben Blättchen (Diazosuccinaminsäureäther) mit einem bräunlichen, sandigen Pulver untermischt (Fumaramid). Die abgessene Flüssigkeit wurde 15 Mal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch erhebliche Mengen eines gelben, krystallinischen Körpers aufgenommen wurden, welcher sich mit der im Rohr freiwillig ausgeschiedenen Diazoverbindung als identisch erwies. Die mit Aether behandelte wässrige Lösung erstarrte im Vacuum zu einer dunkelgelben, schlecht krystallisirenden Masse (vermuthlich Diazosuccinamid). Wir haben dieselbe noch nicht untersucht.

Durch Auskochen mit trockenem Aether wurde der Diazosuccinaminsäureäthyläther schnell und vollkommen vom Fumaramid getrennt. Letzteres, aus dem den Diazobernsteinsäureäther verunreinigenden Fumarsäureäther hervorgegangen, wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle rein gewonnen.



krystallisirt bei langsamem Abkühlen aus kochendem Wasser in kleinen weissen Nadelbüscheln, welche bei 232° schmelzen.

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
C <sub>4</sub>	48	42.10	42.21	— pCt.
H <sub>6</sub>	6	5.26	5.07	— »
N <sub>2</sub>	28	24.57	—	24.46 »



krystallisirt aus Aether in zolllangen, dünnen Prismen von hellgoldgelber Farbe, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden	
C <sub>6</sub>	72	42.10	42.21	— — pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.26	5.14	— — »
N <sub>3</sub>	42	24.57	—	24.41 24.99 »

Die Krystalle schmelzen bei 110—112° unter Gasentwicklung, verpuffen aber bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech. Sie werden nur schwierig von kaltem, etwas leichter von kochendem Aether aufgenommen. In Eiswasser sind sie ziemlich schwer, in heissem Wasser

und Alkohol leicht löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisirt werden. Diazosuccinaminsäureäthyläther wird durch mehrmaliges Aufkochen mit ganz reinem Wasser nicht zersetzt! Vor und nach dem Kochen reagirte die gelbe Lösung vollkommen neutral, entfärbte sich nicht und entwickelte keine Spur von Stickstoff. Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung dagegen äusserst empfindlich. Sogar kalte Essigsäure führte schon in grosser Verdünnung Zersetzung unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung herbei, ebenso die Halogene. Durch verdünnte Natronlauge wird bereits in der Kälte Stickstoff und Ammoniak abgespalten. Kocht man den Körper damit, so lässt sich leicht Alkohol nachweisen.

Diazosuccinaminsäureäther reducirt unter Zersetzung Silber und Kupfer aus neutralen Salzlösungen schon in der Kälte. Aus einer Lösung von Kupferacetat wird Kupferoxydul niedergeschlagen. Fehling'sche Lösung wird dagegen auch beim Kochen nicht reducirt.

#### Azinbernsteinsäuremethyläther, $C_{12}H_{16}N_2O_8$ .

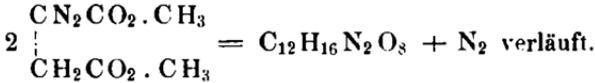
Lässt man rohen Diazobernsteinsäuremethyläther einige Tage stehen, so kann man sehr bald eine schwache, continuirliche Stickstoffentwicklung beobachten, während die Flüssigkeit immer ölig wird. Mischt man nach einiger Zeit etwa 2 Volumen Aether zu, so scheidet sich alsbald eine reichliche Menge von weissen, nadelförmigen Krystallen aus. Dieselbe Verbindung findet sich auch, und zwar in nicht unerheblicher Menge, wenn man den rohen Diazoäther mit Wasser kocht, in der eingeeengten Mutterlauge vor, nachdem der Fumarsäureäther mit Wasserdämpfen übergetrieben worden ist. Der Körper hat sich in diesem Falle vermuthlich schon während des Trocknens des frisch bereiteten Rohproductes gebildet.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt der Verbindung nicht mehr. Die Analysen ergaben Zahlen, welche zunächst die Formel  $C_6H_8NO_4$  mit Sicherheit erkennen lassen.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	72	45.57	45.67	45.66	— pCt.
H <sub>8</sub>	8	5.06	5.16	5.20	— „
N	14	8.86	—	—	8.92 „

Die einfachste Zusammensetzung des neuen Körpers ist also gleich der des Diazobernsteinsäuremethyläthers weniger 1 Atom Stickstoff. Da aber der Stickstoff als Gas austritt, sind an der Bildung des Körpers wenigstens zwei Moleküle Diazoverbindung betheilig, und zwar müssen die beiden Moleküle sich miteinander vereinigen, da ein Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_8NO_4$  nicht denkbar ist. Es

folgt daraus, dass die gefundene Formel wenigstens zu verdoppeln ist und die Reaktion nach der Gleichung

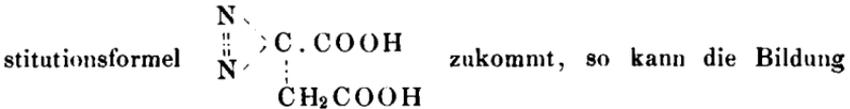


Dieser K\u00f6rper ist keine Diazoverbindung mehr. Er ist farblos und liefert weder beim Kochen mit S\u00e4uren noch mit Alkalien Stickstoff oder Ammoniak. Kocht man ihn mit Barytwasser, so geht Methylalkohol fort und ein selbst in kochendem Wasser schwer l\u00f6sliches Barytsalz scheidet sich aus von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ .

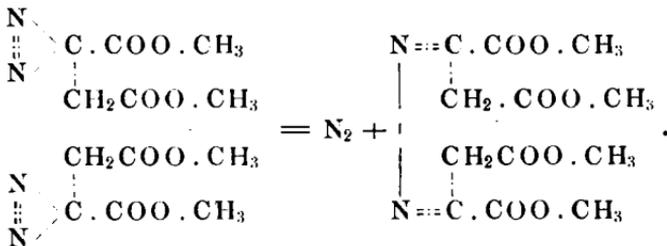
	Berechnet		Gefunden
Ba <sub>2</sub>	274	51.70	51.67 pCt.

Die urspr\u00fcngliche Verbindung repr\u00e4sentirt also den Methyl\u00e4ther einer vierbasischen S\u00e4ure.

Wenn wir nun annehmen, dass der Diazobernsteins\u00e4ure die Con-



eines K\u00f6rpers aus Diazobernsteins\u00e4uremethyl\u00e4ther von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ , welcher noch 4 methylierte Carboxylgruppen enth\u00e4lt, im Sinne der nachstehenden Gleichung gedacht werden. Denn die Wasserstoffbestimmungen beweisen, ganz abgesehen davon, dass der K\u00f6rper unm\u00f6glich w\u00e4hrend seiner Entstehung Wasserstoff aufgenommen oder verloren haben kann, dass in der Verbindung noch vier Wasserstoffatome ausser den zw\u00f6lf, vier Methylgruppen angeh\u00f6rigen vorhanden sind. Die Annahme, dass die beiden Stickstoffatome der Verbindung mit Wasserstoff in irgend einer Weise zu Inid- oder Amidgruppen zusammengetreten sind, bleibt daher ausgeschlossen.



2 Molek\u00fcle Diazobernsteins\u00e4ure\u00e4ther = Azinbernsteins\u00e4ure\u00e4ther + N<sub>2</sub>

Ein K\u00f6rper von dieser Constitution w\u00fcrde betrachtet werden k\u00f6nnen als aus zwei Molek\u00fclen Bernsteins\u00e4uredimethyl\u00e4ther bestehend, in welchen die beiden Wasserstoffatome je eines Methylens durch zwei

Affinitäten eines dreiwertigen Stickstoffatoms ersetzt sind, während die übrigbleibenden Angriffspunkte der beiden Stickstoffatome sich unter einander sättigen. Andererseits kann man die Verbindung auch als Hydrazin  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  auffassen, in welchem die Wasserstoffatome durch zwei Bernsteinsäurereste  $\left( \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{COOCH}_3 \end{array} \right)^{\text{II}}$  vertreten sind.

Wir wollen die der Verbindung zu Grunde liegende Säure mit dem Namen »Azinbernsteinsäure« bezeichnen.

Azinbernsteinsäuremethyläther krystallisirt aus Wasser und Alkohol in zarten, weissen, seideglänzenden Krystallbüscheln, welche aus langen, stark anisotropen Prismen bestehen. In kochendem Aether sind dieselben wie auch in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich; in der Hitze nehmen die beiden letzteren Lösungsmittel den Körper leicht auf. Die wässrige Lösung reagirt neutral, wird aber durch anhaltendes Kochen allmählig unter Bildung von freier Azinbernsteinsäure zersetzt. Azinbernsteinsäuremethyläther schmilzt unzersetzt zwischen 149 und 150°; er ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Azinbernsteinsäure selbst ist noch nicht näher untersucht worden. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, kann durch Aether der wässrigen Lösung nicht entzogen und nur schwierig zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre Salze sind fast sämmtlich schwerlöslich. Besonders charakteristisch ist in dieser Beziehung das Baryumsalz.

Azinbernsteinsaures Baryum,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$ , (bei 150°) scheidet sich als gelblich weisses, feines Pulver ab, wenn man den Methyläther kurze Zeit mit Barytwasser kocht. Das Salz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt es.

Die Untersuchungen über die Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure und Azinbernsteinsäure werden fortgesetzt.