

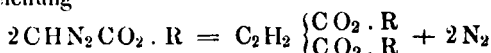
262. Th. Curtius: Entstehung von Azinbernsteinsäureäther aus Diazoessigäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Interesse der gleichzeitig mit dieser Abhandlung veröffentlichten Untersuchungen von Franz Koch und mir »über Derivate der Diazobernsteinsäure«, insbesondere über den sogenannten »Azinbernsteinsäureäther«, möchte ich kurz auf einige Beobachtungen hinweisen, welche ich über die Zersetzung von Diazoessigäther durch Erhitzen für sich gemacht habe, obwohl dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

Früher¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass, wenn es gelänge den Stickstoff im Diazoessigäther zu eliminiren, ohne dass die Verbindung mit anderen Körpern in Reaktion tritt, zwei Moleküle nach der Gleichung



zu Fumarsäure- oder Maleinsäureäther zusammentreten würden.

Das Experiment bestätigte diese Vermuthung nur in soweit, als unter gleichzeitiger Vereinigung mehrerer Moleküle der Verbindung allerdings Stickstoff austritt, ein Theil desselben aber in dem resultirenden Körper erhalten bleibt.

Erhitzt man Diazoessigäther anhaltend auf dem Wasserbade, so kann man in der Flüssigkeit keine Entwicklung von Gasblasen beobachten, wird der Apparat aber mit einem Gasleitungsrohr versehen, so bemerkt man alsbald, dass dennoch sehr langsam Stickstoff entbunden wird. Diese Gasentwicklung wird gesteigert, sobald die Wasserbadtemperatur um 10—20° überschritten wird und geht etwa 10° unter dem Siedepunkt des betreffenden Aethers in einen continuirlichen, lebhaften Strom über.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass eine abgewogene Menge von reinem Methyl- oder Aethyläther im Oelbad auf 120—130° erhitzt, und der austretende Stickstoff gemessen wurde.

(Siehe nebenstehende Tabelle auf Seite 1303.)

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass gerade $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs als Gas austritt, oder dass 4 Moleküle Diazoessigäther im Sinne der Gleichung:



3 Moleküle Stickstoff verlieren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 956.

Substanz	Ange- wandte Menge	Temperatur	berechnet auf die Aus- scheidung des Gesamt- Stickstoffs	berechnet auf einen Verlust von $\frac{3}{4}$ des Stick- stoffgehaltes	gefunden N
Aethyläther $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	5.3 g	130—135 ^o	1039 ccm N	772 ccm N	790 ccm
Aethyläther $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	7.0 g	130 ^o	1372 ccm N	1027 ccm N	1050 ccm
Methyläther $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	5.0 g	115—120 ^o	1115 ccm N	836 ccm N	825 ccm

Die so gewonnenen, neutral reagirenden, stickstoffhaltigen Aether lassen sich nicht zum Krystallisiren bringen. Kocht man dieselben mit Barytwasser, so werden sie unter Abspaltung der betreffenden Alkohole rasch verseift und es resultirt das äusserst schwer lösliche Barytsalz der zugehörigen Säure.

Letzteres wurde durch wiederholtes Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure, Kochen der Lösung mit Thierkohle und Fällen durch Barytwasser sorgfältig gereinigt, bei 150^o getrocknet und der Analyse unterworfen. Hierbei ergab sich die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_8	96	18.1	—	18.5	—	—	—
H_4	4	0.7	—	1.0	—	—	—
N_2	28	5.3	5.7	—	—	—	—
Ba_2	274	51.7	—	—	51.4	51.8	51.6

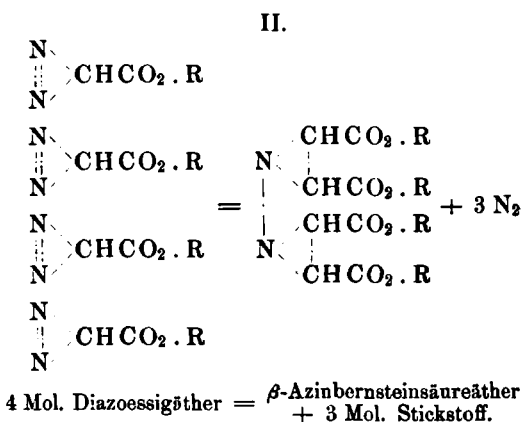
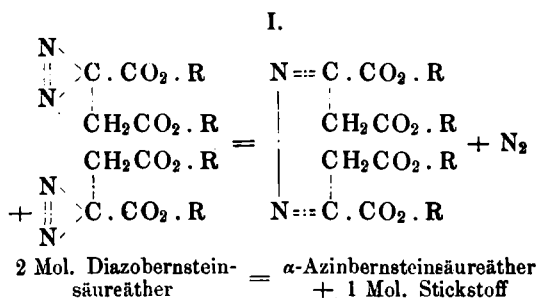
Die analysirten Proben waren auf verschiedenen Wegen bereitet worden; und zwar I., II. und IV. durch Erhitzen des Aethyl-, III. des Methyl-, V. des Methyläthers unter Zusatz eines gleichen Volumens Toluol.

Dieses Barytsalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}_2$, und der zugehörige Methyläther, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, haben also dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden von Koch und mir aus Diazobernsteinsäure dargestellten sogenannten Azinverbindungen. Die aus Diazobernsteinsäure und aus Diazoessigsäure gewonnenen Produkte sind in der That ihrem ganzen Verhalten nach einander so ähnlich (die Barytsalze sind gar nicht von einander zu unterscheiden), dass man sie für identisch halten würde, wenn nicht der Methyläther der aus Diazobernsteinsäure

gewonnenen Azinbernsteinsäure ein leicht krystallisirender Körper (Schmp. 149—150°) wäre, der Methyläther der aus Diazoessigsäure dargestellten Azinbernsteinsäure dagegen stets in Form eines Syrups erhalten würde. Alle übrigen Eigenschaften des früher beschriebenen Azinbernsteinsäureäthers sind auch für die aus Diazoessigsäure gewonnene Verbindung gültig, so dass dieselben hier nicht wiederholt zu werden brauchen.

Beide Körper scheinen also doch nicht dieselbe, sondern nur eine ähnliche Constitution zu besitzen, sie mögen deshalb vorläufig als α - und β -Azinbernsteinsäuren unterschieden werden. Eine einfache Deutung ihrer constitutionellen Verschiedenheit kann durch die Annahme gegeben werden, dass in der aus Diazobernsteinsäure dargestellten α -Verbindung die Stickstoffatome an Kohlenstoffatome derselben ursprünglichen Methylengruppen, in der β -Azinbernsteinsäure dagegen an Kohlenstoffatome verschiedener Methylengruppen gebunden sind.

Nachstehende Gleichungen mögen diese Anschauung interpretiren:



Ob die Azinbernsteinsäuren in der That diese Constitution besitzen, muss erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden..