

wendung des anderthalbfachen der berechneten Menge an Kupfercyanür und Vermischen der Kupfervitriollösung mit der Cyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur — beobachtet.

Das Metacyantoluol wird so als eine dem Benzonitril ähnliche Flüssigkeit gewonnen. Siedepunkt 208—210°. <sup>1)</sup>

Die Analyse ergab:

0.2756 g Substanz gaben bei 7<sup>o</sup> und 732 mm Druck 29.5 ccm feuchten Stickstoff = 0.034456 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
N	12.50	11.99 pCt.

Beim Erhitzen mit 75 procentiger Schwefelsäure wird das Metacyantoluol verseift (vergl. Cahn a. a. O.) und in Metatoluylsäure übergeführt, die den richtigen Schmelzpunkt 110<sup>o</sup> zeigte.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen sind z. Th. noch nicht abgeschlossen, und behalten wir uns in Sonderheit vor, auf das Verhalten des Metaazoxy- und Metaazotoluols, sowie des Metatolidins und seiner Abkömmlinge zurückzukommen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 24. März 1889.

### 170. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

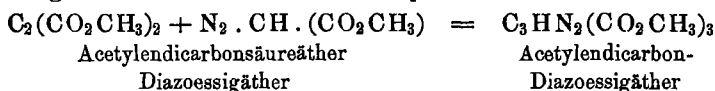
[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### III. Acetylendicarbonsäureäther und Diazoessigäther.

Das Product entsteht, wie bei den früher mitgetheilten Reactionen, durch glatte Addition der beiden Componenten nach der Gleichung:



Trotzdem verhält sich die Verbindung wesentlich anders, wie die früher beschriebenen Additionsproducte, Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther <sup>2)</sup>. Diese sind dadurch charakterisirt, dass sie

<sup>1)</sup> In einer vorläufigen Mittheilung in der Chem. Ztg. 1888, 217 war 203—204<sup>o</sup> angegeben.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2638.

einerseits beim Erhitzen den gesammten Stickstoff gasförmig abgeben, andererseits beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Hydrazinbildung zerfallen. Aus Acetylendicarbon diazoessigäther dagegen ist es bisher nicht gelungen, den Stickstoff weder als solchen noch als Hydrazin zu eliminiren. Erhitzt man den Aether, so wird ein Anhydrid,  $C_7H_4N_2O_5$ , gebildet; durch Kochen mit Säuren wird er verseift. Setzt man die bei letzterem Prozesse sich bildende Acetylendicarbon diazoessigsäure anhaltend einer Temperatur von  $230^{\circ}$  aus, so werden die drei Carboxyle als Kohlendioxyd abgespalten; es destillirt ein farbloses Oel über, das bald in langen Nadeln erstarrt und die Zusammensetzung  $C_3H_4N_2$  besitzt. Die Säure zerfällt demnach durch Erhitzen nach der Gleichung:



in Kohlensäure und eine Substanz  $C_3H_4N_2$ , welche man als den Kern der Acetylendicarbon diazoessigsäure bezeichnen kann.

Das Verhalten des Acetylendicarbon diazoessigäthers ist demnach ein wesentlich anderes, als das des Fumardiazooessigäthers. Der letztere unterscheidet sich empirisch vom ersteren nur durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen. Indessen bleibt es fraglich, ob diese beiden Körper analoge Constitution besitzen, d. h. als Tricarbonsäureäther einer Base  $C_3H_4N_2$  und als Tricarbonsäureäther der Dihydrobase  $C_3H_6N_2$  betrachtet werden können.

#### Acetylendicarbon diazoessigmethyläther.

Die Körper vereinigen sich mit äusserster Heftigkeit unter Feuererscheinung; man verdünnt deshalb mit Aether. 2 g Acetylendicarbon säuremethyläther (im Vacuum fractionirt) werden mit 1.4 g Diazooessigmethyläther (gleiche Moleküle) gemischt und sogleich mit einem Volum Aether versetzt. Das Gefäss wird, sobald sich Selbsterwärmung bemerkbar macht, abgekühlt. Tritt keine Temperaturerhöhung mehr ein (etwa nach einer Stunde), so kann der Aether auf dem Wasserbade verjagt werden. Man erhält 2.8 g einer fast farblosen Krystallmasse.

Werden dagegen 0.5 g Acetylendicarbon säureäther mit 0.3 g Diazooessigäther ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels in der Kälte gemischt, so schlägt nach etwa einer halben Minute ohne Knall eine zehn Centimeter lange Flamme aus dem Reagenzrohr hervor; das etwas bräunlich gefärbte Reactionsproduct krystallisirt trotzdem nach einigen Stunden.

Die Verbrennung des aus Methylalkohol umkrystallisirten Körpers ergab folgendes Resultat:

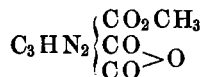
Ber. für $C_9H_{10}N_2O_6$		Gefunden
C	44.63	44.96 pCt.
H	4.1	4.4 >
N	11.6	11.5 >

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach Raoult in Eisessiglösung mittels des Beckmann'schen Apparates ausgeführt.

	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkts-erniedrigung	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_6$
I. Reihe	1.431	0.23°	243	242
	3.224	0.49°	257	
	4.848	0.70°	270	
II. Reihe	0.639	0.10°	249	
	1.068	0.165°	252	
	1.392	0.21°	256	

Acetylendicarbon diazoessigmethyläther ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und wird daraus in derben Krystallen erhalten; ziemlich schwer löslich in Aether; krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Schmelzpunkt 118°. Wird von concentrirter Schwefelsäure selbst in der Wärme nicht angegriffen. Löst sich in Natronlauge mit vorübergehender Gelbfärbung, eine Eigenschaft, welche die früher beschriebenen Additionsproducte ebenfalls zeigen.

Erhitzt man den Acetylendicarbon diazoessigäther drei Stunden auf 220°, so spaltet sich unter partieller Zersetzung viel Kohlensäure ab. Der Rückstand wurde im Vacuum weiter erhitzt. Bei etwa 202° (30 mm Druck) destillirte ein bald erstarrendes Oel über. Das Product wurde aus Aether umkrystallisirt, war in Wasser leicht löslich und zeigte neutrale Reaction; es schmolz bei 70° und gab bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, welche auf ein Anhydrid der Formel



stimmen.

Ber. für  $C_7H_4N_2O_5$   
N 14.3

Gefunden  
14.4 pCt.

#### Wärmeentwicklung bei der Reaction.

Die bei der Addition des Acetylendicarbon säureesters an Diazoesigäther frei werdende Wärmemenge wurde in der gewöhnlichen Weise durch Erhöhung der Temperatur eines Wasservolumens während der Reaction bestimmt. Die erhaltenen Zahlen können keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben, da z. B. die zur Erhöhung der Temperatur des Thermometers und der Glasgefäße verbrauchte Wärmemenge nicht in Rechnung gezogen wurde.

I. Versuch. 0.77 g des äquimolecularen Gemenges erhöhten die Temperatur von 99.7 g Wasser um 1.6°, also ergab 1 g des Gemenges bei der Reaction 207.1 Gramm-Calorien.

II. Versuch. 0.52 g des äquimolecularen Gemenges erhöhten die Temperatur von 99.7 g Wasser um 1.0°, also ergab 1 g des Gemenges bei der Reaction 191.7 Gramm-Calorien.

#### Acetylendicarbon diazoessigsäure.

Diese Säure wird durch Kochen des Aethers mit verdünnter Schwefelsäure in farblosen, kurzen Nadelchen erhalten. Bei 120° getrocknet und verbrannt gab sie folgende Zahlen:

	Ber. für $C_6H_4N_2O_6$	Gefunden
C	36.0	36.1 pCt.
H	2.0	2.1 »
N	14.0	14.2 »

Acetylendicarbon diazoessigsäure ist in kaltem Wasser beträchtlich schwerer löslich als in heissem. Schmilzt bei 233° unter Kohlensäure-Entwicklung. Wird in der Kälte von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen. Die Säure ist durch die Bildung schwer löslicher saurer Salze mit den Alkalimetallen ausgezeichnet.

Das Mononatriumsalz,  $C_6H_3N_2O_6Na$ , dargestellt aus der Säure durch Zusatz der entsprechenden Menge Alkali oder aus dem Aether durch Verseifen mit Natronlauge und Zufügen von Schwefelsäure, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln und ist in der Kälte schwer löslich.

	Ber. für $C_6H_3N_2O_6Na$	Gefunden
Na	10.4	10.4 pCt.
N	12.6	12.9 »

Das neutrale Silbersalz wurde aus der heissen Lösung des normalen Natriumsalzes durch Silbernitrat als sehr schwer löslicher, weisser Niederschlag gefällt. Eine Silberbestimmung ergab jedoch, dass auch hier etwas saures Salz beigemischt war (Gefunden 59.8, Berechnet 62.2 pCt. Silber). Beim Erhitzen des Silbersalzes treten nach geringer Verpuffung basische Gerüche auf; es destillirt ein bräunlich gefärbtes, bald erstarrendes Oel, welches mit der als Kern der Acetylendicarbon diazoessigsäure noch zu beschreibenden Verbindung identisch zu sein scheint.

Zur Bestimmung der Basicität der Säure wurde die von F. Fuchs vorgeschlagene Methode benutzt<sup>1)</sup>, welche bekanntlich auf der Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Eintragen der Säure in eine Lösung von Natriumhydrosulfid beruht. Der Schwefelwasserstoff wurde durch Luftverdrängung volumetrisch bestimmt.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 9, 1132.

I. 0.0426 g Säure entwickelten 14.5 ccm Schwefelwasserstoff bei 11° und 717 mm.

II. 0.0378 g Säure entwickelten 13.5 ccm Schwefelwasserstoff bei 15° und 718 mm.

	Berechnet für $C_3H_4N_2(COOH)_3$	Gefunden	
		I.	II.
Carboxylwasserstoff	1.50	1.36	1.41 pCt.

#### Kern der Acetylendicarbondiazoessigsäure.

Wird die Tricarbonsäure anhaltend auf 230—240° erhitzt, so schmilzt dieselbe unter starker Kohlensäureentwicklung; allmählich wird das Product wieder fest und neben geringen Mengen eines schwerflüchtigen, weisse Krusten bildenden Körpers destillirt ein farbloses Oel, das in langen Nadeln erstarrt. Ausserdem hinterbleiben nicht unbeträchtliche braune Rückstände, welche bisher nicht näher untersucht wurden. Aus 3 g der Säure liessen sich etwa 0.4 g Krystalle erhalten (40 pCt. der Theorie). Dieselben wurden aus Lignoïn umkrystallisirt; die Analyse ergab, dass sie keinen Sauerstoff mehr enthalten.

	Ber. für $C_3H_4N_2$	Gefunden
C	52.9	52.9 pCt.
H	5.9	6.1 »
N	41.2	41.2 »
		100.2

Die Moleculargewichtsbestimmung erfolgte nach Raoult in Benzol-lösung.

Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkts-erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_3H_4N_2$
0.148	0.092°	79	—
0.351	0.18°	95	68
0.495	0.237°	102	—

Diese Ergebnisse gestatten noch nicht, zwischen den Formeln  $C_3H_4N_2$  und  $C_6H_8N_4$  definitiv zu entscheiden; aber sie sprechen mehr für die erstere, da die grössten Verdünnungen immer die sichersten Aufschlüsse geben, zumal bei Benzol als Lösungsmittel.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und wird aus kochendem Lignoïn in spröden, farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 69°. Verdampft merklich im Vacuum. Dem Körper haftet ein in der Kälte schwacher, entfernt an Pyridin er-

einander Geruch an, welcher ihm eigenthümlich zu sein scheint. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein weisses, in der Hitze beständiges Silbersalz. Permanganat bleibt in der Kälte ohne Einwirkung. Die Knorr'sche Pyrazolreaction giebt die Verbindung nicht.

171. E. Eger: Ueber einige Derivate der Paranitrometamidobenzolsulfosäure und die Constitution des Echtgelbs.

(Eingegangen am 26. März.)

Bei der Nitrirung von Acetylmetamidobenzolsulfosäure erhält man, wie ich in diesen Berichten <sup>1)</sup> bereits mitgetheilt habe, eine Paranitrometamidobenzolsulfosäure und durch Reduction derselben eine Paraphenylendiaminsulfosäure. Inzwischen habe ich letztere Säure näher untersucht und auch einige Derivate der Nitrosäure dargestellt, deren Beschreibung hier folgen möge.

Um zu der Diazoverbindung der Paranitrometamidobenzolsulfosäure zu gelangen, wurden 6.6 g derselben in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und die gut gekühlte Lösung mit 4.2 ccm einer 49 procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich unter schwachem Erwärmen hellgelb und nach mehrstündigem Stehen hatte sich daraus eine beträchtliche Menge hellgelber, langer Nadeln ausgeschieden, welche abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurden. Beim Erwärmen auf dem Platinblech giebt die Diazoverbindung unter heftigem Verpuffen ihren Stickstoff ab, und sie wurde daher bloss im Luftpumpenexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

Berechnet		Berechnet		Gefunden		
für $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N=N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$		für $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N=N \\ SO_3 \\ NO_2 \end{array} \right. + H_2O$		I.	II.	III.
C <sub>6</sub>	31.44	C <sub>6</sub>	29.15	29.07	—	— pCt.
H <sub>3</sub>	1.31	H <sub>5</sub>	2.02	2.12	—	— „
N <sub>3</sub>	18.34	N <sub>3</sub>	17.00	—	17.30	17.32 „
S	13.97	S	12.96	—	—	— „
O <sub>5</sub>	34.94	O <sub>6</sub>	38.87	—	—	— „
	100.00		100.00			

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2579.