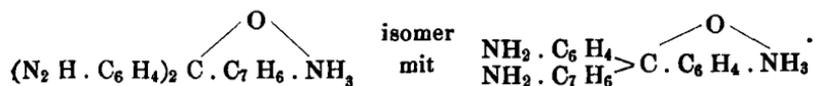


die Discussion gezogenen Formeln in gleich einfacher Weise erklärt wird.

Ich füge noch an, dass die so erhaltene Base sich leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther und Anilin, schwer in Alkohol und Ligroin löst. Sie schmilzt bei 155—156°.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass die neuen Formeln manche eigenthümliche Beobachtungen zu erklären im Stande sind bezw. solche voraussehen lassen und ich möchte z. B. darauf aufmerksam machen, dass nach den neuen Formeln die Existenz isomerer Rosanilinbasen u. s. w. möglich erscheint.



Es ist dies eine Voraussetzung, die mit den Erfahrungen, welche man meines Wissens bei der Darstellung synthetischer Rosaniline gemacht hat, in völliger Uebereinstimmung steht¹⁾.

Es ist mir wohl bewusst, dass die vorliegende Arbeit noch manche Lücke aufweist und ich werde mich bemühen, dieselben mit der Zeit auszufüllen. Aus diesem Grunde möchte ich die HH. Fachgenossen ersuchen, mir die Bearbeitung dieser Frage für einige Zeit zu überlassen.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. sage ich für die freundliche Ueberlassung von Material meinen besten Dank.

52. Eduard Buchner: Ueber Quecksilberdiazooessigester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Gelatine und nachfolgende Diazotirung haben Th. Curtius und ich²⁾ eine Diazoverbindung der Fettreihe erhalten, welche auf Grund ihres Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes als Diazooxyacrylester betrachtet wurde. Die weitere Untersuchung des fraglichen Körpers fiel mir zu und ergab, dass derselbe nicht einheitlicher Natur war, sondern höchst wahrscheinlich aus einem durch Fractioniren untrennbaren Gemenge von Diazooessigester und Chlorpropionsäureester bestand. Neben anderen Versuchen hatte zu diesem Ergebniss das Verhalten der Substanz gegen Quecksilberoxyd geführt. Auf einen Diazooxyacrylsäureester hätte das Oxydationsmittel, wenn überhaupt,

¹⁾ Vergl. Nietzki, Chemie der organ. Farbst. 1894, S. 128.

²⁾ Diese Berichte 19, 850.

so nur unter grösserer Zersetzung einwirken können; es löste sich aber in dem Ester ohne jede Gasentwicklung und unter Bildung eines wohl krystallisirten Körpers vom Schmp. 104° auf. Controlversuche ergaben sofort, dass dieselbe Verbindung ebenso leicht auch aus Diazoessigester zu erhalten ist¹⁾. Dieser Quecksilberdiazoessigester soll im Folgenden beschrieben werden.

In eine Reihe kleiner Kölbchen werden je 2 g Diazoessigäthylester (1 Mol.) abgewogen, durch Eiswasser gekühlt und sehr allmählich mit der berechneten Menge gelbem Quecksilberoxyd ($\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt. Die ersten kleinen Mengen des Oxyds gehen nach etwa einer halben Stunde unter geringer Wärmeentwicklung vollständig in Lösung, ohne jede Gasentbindung. Der Kölbcheninhalt wird zusehends dickflüssiger und stark lichtbrechend. Sobald die neue Verbindung auszukrystallisiren beginnt, wird etwas Aether zugegeben. Gegen Ende der Reaction tritt nicht selten geringe Stickstoffentwicklung ein. Schliesslich nimmt man in warmem Aether auf und filtrirt von nicht in Reaction getretenem Quecksilberoxyd und unbeträchtlichen Zersetzungsproducten (Quecksilber) ab. Beim raschen Concentriren der Aetherlösung im Becherglas auf heissem Wasserbad und Reiben der Glaswände scheidet sich die neue Verbindung als hell gelbgrünes Krystallmehl aus. Der Rest der Mutterlauge wird abgossen; er enthält ausser unangegriffenem Diazoessigester das bei der Reaction gebildete Wasser und fällt baldiger Zersetzung anheim. Trocknen der Aetherlösung durch Chlorcalcium, Potasche oder entwässertes Natriumsulfat ist nicht zu empfehlen. Die beste Ausbeute an Quecksilberdiazoessigäthylester, nur einmal erreicht, betrug 110 pCt. vom Gewichte des Diazoessigesters.

Wird umgekehrt in überschüssiges gelbes Quecksilberoxyd Diazoessigester eingetragen, so tritt immer nach kurzer Zeit lebhaftes Verpuffen unter Bildung einer gewaltigen, stinkenden Rauchwolke ein.

Quecksilberdiazoessigäthylester krystallisirt aus Aether in derben, klaren Krystallen von schwefelgelber Farbe, die jedoch stets Mutterlauge einschliessen. Zur Reinigung empfiehlt sich deshalb gestörte Krystallisation aus warmem Aether. Das so erhaltene noch feuchte Krystallpulver ist äusserst empfindlich gegen directes Sonnenlicht, welches innerhalb weniger Secunden der Farbe einen Stich ins Graue verleiht, in Folge Ausscheidung von Quecksilber. Vor Licht geschützt hält sich das Krystallmehl im Exsiccator oder im zugeschmolzenen Rohre vollkommen; grosse, klare Krystalle dagegen sind immer nach einigen Wochen der Zersetzung anheimgefallen. Auch in Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und kann daraus

¹⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2], 38, 411.

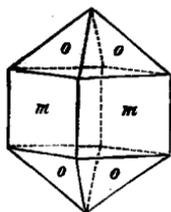
durch Wasser als bald erstarrendes Oel ausgespritzt werden, wobei indess leicht Gasentwicklung eintritt.

Quecksilberdiazooessigäthylester schmilzt bei 104° unter mässigem Aufschäumen. Verpufft auf dem Ambos bei kräftigem Hammerschlag. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig, zerfällt aber dabei grösstentheils. Zur Stickstoffbestimmung kam die »Methode auf nassem Wege« zur Anwendung, welche Curtius¹⁾ für Diazooessigester ausgearbeitet hat: Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler und Auffangen des Gases über Wasser. In der zurückbleibenden Lösung wurde dann das Quecksilber durch phosphorige Säure als Calomel abgetrennt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_4Hg$.

Procente: C 22.53, H 2.39, N 13.14, Hg 46.94.

Gef. » » 22.73, » 2.47, » 12.74, 12.99, » 46.41.



Hr. Privatdocent Dr. W. Muthmann zu München hatte die Güte, aus Aether erhaltene Krystalle des Quecksilberdiazooessigäthylesters einer kristallographischen Untersuchung zu unterziehen:

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.4546 : 1 : 0.72527$.

Beobachtete Formen: $0 = P = (111)$, $m = \infty P = (110)$. Die Pyramide herrscht vor. Das Prisma

fehlt zuweilen ganz; doch zeigen die meisten Krystalle den Habitus der Figur.

	gemessen	berechnet
$(111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	* $42^{\circ} 8'$	—
$(111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	* $120^{\circ} 37'$	—
$(110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$48^{\circ} 54'$	$48^{\circ} 53'$
$(111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$104^{\circ} 31'$	$104^{\circ} 32'$

Farbe: rein schwefelgelb. Schön durchsichtig. Die optischen Eigenschaften entsprechen der Symmetrie des rhombischen Systems; eine nach dem Makropinakoid geschliffene Platte zeigt diagonale Auslöschung; die beiden optischen Axen treten genau am Rand des Gesichtsfeldes aus; ihr Winkel wurde mittels des Schneider'schen Apparates, also in Glas bestimmt und für Natriumlicht = $94^{\circ} 20'$ gefunden. Die optische Axenebene ist dem Brachypinakoid parallel. Sehr starke Doppelbrechung.

Die Härte der Krystalle ist ziemlich bedeutend; eine Spaltbarkeit konnte nicht constatirt werden.

¹⁾ Journ.-f. prakt. Chem. (2) 38, 418. Die Methode ergibt stets etwas zu wenig Stickstoff.

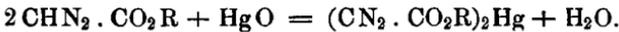
Quecksilberdiazooessigmethylester wird aus Diazoessigmethylester ganz nach den für die Aethylverbindung beschriebenen Methoden dargestellt; doch macht sich dabei die Schwerlöslichkeit der Verbindung in Aether unliebsam bemerkbar. 1 g benöthigen zur Lösung selbst von kochendem Aether etwa 200 ccm. Es gelang in Folge dessen auch nicht, grössere Krystalle zu erzielen. Schmp. 123° unter geringer Zersetzung. Von den Stickstoffbestimmungen ist die erste durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Kohlensäurestrom und Auffangen des Gases über Kalilauge ausgeführt, die zweite aber durch Zersetzung mittels verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler und Auffangen des Gases über Quecksilber (dabei durfte natürlich nicht erwärmt werden und blieb daher etwas Stickstoff in der verdünnten Säure gelöst).

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4O_4Hg$.

Procente: N 14.07.

Gef. » » 14.08, 12.56.

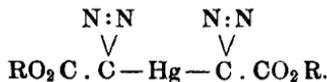
Aus der Zusammensetzung der beiden Quecksilberdiazooessigester ergibt sich für dieselben die Bildungs-gleichung ($R = CH_3$ oder $= C_2H_5$):



Diazoessigester.

Quecksilberdiazooessigester.

Das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom des Diazoessigesters ist nach den Untersuchungen von Curtius an Kohlenstoff gebunden. Diazoessigester wie seine Quecksilberverbindung spalten schon mit verdünnten Mineralsäuren glatt den gesammten Stickstoff als Gas ab. Es sind daher für beide gleiche Bindungsverhältnisse der Stickstoffatome anzunehmen. Im Quecksilberdiazooessigester wird also das Metall am Kohlenstoff befestigt sein und nicht am Stickstoff, worauf auch die Erfahrung hindeutet, dass eine Eliminirung des Quecksilbers ohne jede Stickstoffentwicklung möglich ist. Als Constitutionsformel der Metallverbindung kommt demnach zunächst diese in Betracht:



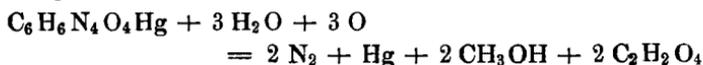
Die Ester der Diazoessigsäure erscheinen somit als schwache Säuren, indem ein Wasserstoff durch Metall ersetzbar wird, in Folge Anwesenheit der Diazogruppe an demselben Kohlenstoffatome. Versuche, an Stelle von Quecksilber Kupfer oder Silber einzuführen, haben bis jetzt kein Resultat gehabt.

Das Verhalten des Quecksilberdiazooessigesters ist vorläufig nur sehr ungenügend untersucht. Schwefelwasserstoff fällt aus der Aetherlösung schwarzes Schwefelquecksilber; das Filtrat, durch mehrmaliges Eindampfen mit Aether von den Schwefelverbindungen möglichst befreit, hinterlässt ein hellgelbes, leichtflüssiges,

Diazoessigester ähnliches Oel, welches bei der Stickstoffbestimmung auf nassem Wege, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, allerdings nur 11.8 pCt. Stickstoff lieferte (Diazoessigäthylester verlangt 24.6 pCt.). Sechsstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 125° in Kohlensäureatmosphäre führte zu vollständiger Zersetzung des Quecksilberdiazoessigesters unter Kohleabscheidung und Geruch nach Kohlenwasserstoffen, jedoch nicht nach dem erwarteten Acetylendicarbonsäureester. Unter dem Einfluss des Sonnenlichts zersetzt sich die in trockenem Aether im Einschmelzrohr suspendirte Quecksilberverbindung unter Gasentwicklung und Abscheidung von Metall; die Aetherlösung hinterlässt beim Eindampfen ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches nur mehr wenig unzersetzte Quecksilberverbindung enthält, aber mit Mineralsäuren behandelt, lebhaft Diazostickstoff abgibt; neben Quecksilberdiazoessigester scheint also noch eine andere Diazo-Verbindung in dem Oele enthalten zu sein. Durch verdünnte Salzsäure wird die Metallverbindung des Diazoessigester schon in der Kälte vollständig zersetzt, der Stickstoff entweicht als Gas (s. o.), das Quecksilber findet sich fast ausschliesslich als Chlorid in Lösung; nur Spuren von Calomel werden abgeschieden; aus dem Reactionproduct ist durch Aether kein Säureester zu entziehen. Von Interesse verspricht die Einwirkung von Jod zu werden; in Aetherlösung werden zwei Atome desselben unter vollständiger Entfärbung aufgenommen; dabei ist, im Gegensatz zur Jodwirkung auf Diazoessigester, keine Gasentwicklung zu bemerken; dagegen tritt bei geringem Erwärmen Ausscheidung von gelbem Quecksilberjodid ein, das durch Reiben mit dem Glasstab spontan in die rothe Modification übergeht; das Hauptproduct konnte nicht untersucht werden, denn beim Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade erfolgte lebhaftere Verpuffung unter Zertrümmerung des Gefässes. Jodmethyl, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, scheint auch bei 120° so träge zu reagieren, dass schon vorher Zersetzung des Quecksilberdiazoessigesters erfolgt. Chlorkohlensäureester dagegen wirkt schon in der Kälte ein, merkwürdiger Weise unter Abscheidung von Calomel; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein dickes Oel, welches mit Salzsäure lediglich Spuren von Diazostickstoff entwickelt.

Nur die Einwirkung von Wasser auf Quecksilberdiazoessigester ist schon genau untersucht. Uebergiesst man die Metallverbindung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so wird die Masse bald schmierig; gleichzeitig beginnt eine Abscheidung von grauem Quecksilber und lebhaftes Schäumen. Das Gas besteht aus reinem Stickstoff und enthält weder Kohlensäure, noch Kohlenoxyd, noch auf ammoniakalische Silberlösung wirkende Bestandtheile. Nach einem Tage schon ist die Einwirkung fast, nach zwei Wochen völlig beendet. Am Boden des Gefässes liegt pulverförmiges Quecksilber,

darüber steht eine klare Lösung; von öligen Producten ist nichts mehr zu bemerken. Die wässrige Flüssigkeit, vom Quecksilber durch Filtriren befreit, enthält kein Hydrazin und reagirt stark sauer. Beim Wasserdampfeinleiten ergibt sich die Abwesenheit von flüchtigen Estern und Säuren, also auch von Glyoxalsäure (deren Fehlen noch ausserdem durch die Phenylhydrazinprobe festgestellt wurde). Dagegen ist leicht Alkohol nachzuweisen, daher also bei dem Zersetzungsprocesse Verseifung eingetreten. Die Lösung wird nun direct stark eingedampft und lässt schliesslich beim Erkalten farblose Prismen auskrystallisiren, die sich in conc. Schwefelsäure ohne Verfärbung auflösen und bei 186° unter starker Gasentwicklung schmelzen (reine Oxalsäure schmilzt bei 189.5°). Oxalsäure konnte aber nicht das ausschliessliche Product beim Zerfalle des Quecksilberdiazooessigesters neben Alkohol, Stickstoff und Quecksilber sein, denn nach der Gleichung:



wäre dazu die Zufuhr von Sauerstoff nothwendig. Um der vermutheten, weniger oxydirten Säure habhaft zu werden, wurden 3.57 g reine Metallverbindung mit Wasser übergossen, nach vierzehn Tagen die wässrige Flüssigkeit vom Quecksilber abfiltrirt, mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge neutralisirt, concentrirt, durch Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze mit einer Lösung von 0.6 g essigsauerm Kalk versetzt. Der feinpulvrige Niederschlag, bei 100° getrocknet, besass den für Calciumoxalat charakteristischen Krystallwasser- und Metallgehalt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 1\text{ aq.}$

Procente: aq 12.33.

Gef. (bei 205°) » » 12.69.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}.$

Procente: Ca 31.25.

Gef. » » 31.10, 31.16.

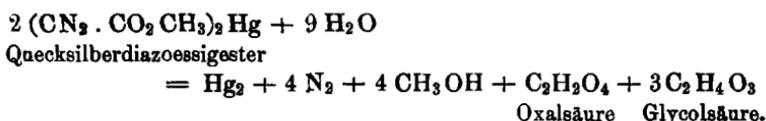
Das Filtrat vom oxalsauren Calcium gab mit Bleiessig einen starken Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die Säure erstarrte im Vacuum zu fasrigen Krystallmassen, welche unscharf bei 74—76° schmolzen (reine Glycolsäure schmilzt bei 78°). Da eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus Aether scheiterte, denn die Substanz blieb nunmehr syrupös, wurde das charakteristische, schwer lösliche, himmelblaue Kupfersalz, sowie das in Bündeln von feinen Nadeln krystallisirende Kalksalz dargestellt. Das letztere enthielt auch, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, die dem glycolsauren Salz entsprechende Menge Calcium:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\text{ aq.}$

Procente: Ca 22.95.

Gef. » » 23.33.

Der Zerfall des Quecksilberdiazooessigmethylesters durch Wasser verläuft also nach der Gleichung:



Nach dieser Gleichung muss aus 3.57 g Metallverbindung eine 224.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge äquivalente Menge Säure entstehen; beim Versuch waren zum Neutralisiren 180 ccm nöthig, also etwas über 80 pCt. der Theorie. Der Minderverbrauch wird durch Bildung von etwas Quecksilbersalz der organischen Säuren, das nachweislich vorhanden war, und vielleicht durch nicht ganz vollständige Verseifung der Ester zu erklären sein, wengleich Glycolsäureester und Oxalestersäure — Oxalester selbst kann nicht entstehen — sehr leicht hydrolysirt werden. Die obige Gleichung verlangt ferner eine Ausbeute von 0.65 g [$\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + 1 \text{ aq}$], während 0.5 g erhalten wurden.

Den Vorgang der Bildung von Glycol- und Oxalsäure kann man sich vielleicht in zwei Phasen verlaufend denken, in deren erster der Quecksilberdiazooessigester in Stickstoff, Glycolsäure, Quecksilberoxyd und Alkohol zerfällt, in deren zweiter ein Theil der Glycolsäure durch Quecksilberoxyd in statu nascendi in Oxalsäure übergeht, wobei das Oxyd zu Metall reducirt wird.

Die Zersetzung des Quecksilberdiazooessigesters durch Wasser bei 125° verläuft ebenso; das Metall scheidet sich in flüssiger Form aus.

53. E. Buchner und A. Papendieck: Einwirkung von Diazooessigester auf ungesättigte Säureester.

[VIII. Benzalacetessigester und Diazooessigester ¹⁾.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Die Untersuchung des Additionsproductes aus diesen beiden Componenten und seiner nächsten Derivate ist zwar noch keineswegs beendet, soll aber vorläufig nicht weiter verfolgt werden, was die Veröffentlichung rechtfertigen mag.

Fein gepulverter Benzalacetessigäthylester wird mit der molecularen Menge Diazooessigäthylester drei bis vier Tage am Rückflusskühler bei von $50-75^\circ$ steigender Temperatur digerirt. Gasentwicklung ist dabei fast keine zu bemerken; das Ganze erstarrt schliesslich beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse, welche auf porösem Thon rein weiss wird. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu

¹⁾ Vergl. A. Papendieck, Inaug.-Dissert. München 1892, S. 45.