

beim analogen Natriumwolframybimalat dieselbe Erscheinung zeigte. Ueberhaupt scheinen derartige Maximalpunkte häufiger aufzutreten, denn auch das Natriumbitartrat zeigt, wie ich mit Hrn. Wienecke kürzlich fand, bei 50° ein deutliches Maximum der specifischen Drehung.

Ueber diese noch nicht abgeschlossenen Arbeiten, die sich mit den Stabilitätsverhältnissen der complexen Weinsäure- und Aepfelsäure-Verbindungen beschäftigen, soll demnächst an anderer Stelle im Zusammenhang berichtet werden.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

196. Th. Curtius und E. Müller: Neue Untersuchungen über Diazofettsäureester.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. März 1904.)

Vor zwanzig Jahren hat der Eine von uns¹⁾ Diazoessigester als den ersten Repräsentanten der Diazofettsäureester entdeckt. Die Möglichkeit, Diazoverbindungen weiterer Fettsäureester durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminosäureester darzustellen, stiess auf mannigfache Schwierigkeiten. Zwar konnte damals schon nachgewiesen werden, dass bekannte Aminosäuren, wie Leucin, Tyrosin, Alanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, beim Diazotiren ihrer Ester gelbe Oele gaben, welche sich bei der Einwirkung von Jod oder Mineralsäuren wie Diazoessigester verhielten²⁾, aber in grösseren Mengen konnte nur Diazobornsteinsäureester dargestellt werden. Bei dieser Substanz fiel sofort auf, dass sie nicht wie Diazoessigester in ganz reinem Zustand gewonnen werden konnte, weder durch Destillation mit Wasserdämpfen bei Gegenwart von Baryhydrat noch durch Destilliren unter vermindertem Druck³⁾. Dagegen bildete Diazosuccinaminsäureester, der bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazobornsteinsäureester entsteht, den ersten festen Diazofettsäureester in reinem Zustande⁴⁾.

Aus dem ebenfalls leichter zugänglichen α -Alanin hatten Curtius und Koch⁵⁾ keinen reinen α -Diazopropionsäureester erhalten können. Curtius und Lang glückte es dagegen, eine kleine Menge reinen

¹⁾ Curtius, diese Berichte 16, 2230 [1883].

²⁾ Curtius, diese Berichte 17, 959 [1884].

³⁾ Curtius und Koch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 472 u. f.

⁴⁾ Curtius und Koch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 475.

⁵⁾ Curtius und Koch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 487.

α -Diazopropionsäureester, gewonnen durch Diazotiren von α -Alaninester, zur Analyse zu bringen¹⁾, und dieses Product mit dem aus Brenztraubensäureester durch Einwirkung von Hydrazin und folgende Oxydation mit Quecksilberoxyd erhaltenen α -Diazopropionsäureester zu identificiren²⁾.

Auf Grund der Beobachtung, dass Diazoessigester bei nur wenig vermindertem Luftdruck vollkommen unzersetzt destillirt, glaubte man annehmen zu dürfen, dass auch die übrigen, wenigstens die einbasischen, einfachen Diazofettsäureester im Vacuum unzersetzt destilliren würden. Ed. Buchner und Th. Curtius³⁾ versuchten daher, das durch Esterificiren und Diazotiren aus Gelatine leicht in grossen Mengen entstehende gelbe Oel, das die charakteristischen Reactionen der Diazofettsäureester zeigte, im Vacuum zu fractioniren. Sie beabsichtigten, dadurch entweder eine Trennung der entstandenen Diazosäureester, hervorgegangen aus den als Spaltungsproducte der Leimsubstanz damals bekannten Aminosäuren herbeizuführen, oder eventuell einen noch grösseren Atomcomplex in Gestalt seiner Diazoverbindung zu erhalten. Denn sie vermutheten, dass Gelatine durch die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure zunächst noch nicht so weit hydrolysirt werden würde, dass alle Aminosäurereste bereits getrennt esterificirt würden. Letzteres schien in der That der Fall zu sein. Ein Diazoproduct von fast einheitlichem Siedepunkt konnte in grossen Mengen erhalten werden.

Buchner und Curtius haben diese Verbindung als einen Diazo-oxyacrylsäureester angesprochen. Diese, durch eine Reihe sorgfältig ausgeführter Versuche gestützte Annahme wird jedoch nach den im Folgenden ausgeführten Mittheilungen sehr unwahrscheinlich. Die einheitlich überdestillirte Substanz kann, wie wir gefunden haben, nichts anderes sein, als etwas verunreinigter Diazoessigester.

Wir haben unternommen, eine Reihe der, namentlich durch die neueren Untersuchungen von E. Erlenmeyer jr.⁴⁾ und E. Fischer⁵⁾ leichter zugänglich gewordenen Aminosäuren genauer auf ihre Fähigkeit, Diazofettsäureester zu liefern, zu prüfen, besonders auch festzustellen, welche Diazofettsäureester sich rein, oder wenigstens sehr annähernd rein, gewinnen lassen.

Die Untersuchungen, welche bisher nur α -Aminosäureester betrafen, wurden ausser auf Letztere auch auf β - und γ -Aminosäureester,

1) Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. 44, 559.

2) Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. 44, S. 556.

3) E. Buchner und Curtius, diese Berichte 19, 850 u. f. [1886].

4) Vgl. E. Erlenmeyer jr., Ann. d. Chem. 275, 18; 307, 138.

5) E. Fischer, diese Berichte 34, 433 [1901].

endlich auf α, β -Diaminosäureester ausgedehnt. Dabei ergab sich als Regel, dass nur α -Aminosäureester in Diazofettsäureester übergeführt werden können. β - wie γ -Aminosäureester liefern keine isolirbaren Diazoverbindungen; α, β -Diaminopropionsäureester giebt dementsprechend beim Diazotiren α -Diazo- β -oxypropionsäureester. Weiter ergab sich: α -Diazofettsäureester können nicht durch fractionirte Destillation aus den beim Diazotiren erhaltenen rohen Estern rein gewonnen werden. Destillirt man sie dagegen nach dem von dem Einen von uns¹⁾ schon vor 20 Jahren bei der Darstellung des Diazoessigesters angewandten Verfahren im Wasserdampfstrom eventuell mehrmals mit überschüssigem Barythydrat, so wird bei den meisten untersuchten Estern zwar weitaus die grösste Menge der Diazoverbindung zerstört; was übergeht ist aber reiner oder annähernd reiner Diazoester.

Es zeigte sich, dass durch die Einwirkung des Barythydrates die beim Diazotiren in den meisten Fällen in reichlicherer Menge als aus dem Aminöessigester entstehenden Oxyssäureester zurückgehalten werden. Neben der Verseifung spielt hier wohl auch Saccharatbildung bei den Carbinolgruppen durch die Baryt-Base eine besondere Rolle: Beim Destilliren mit Alkalien im Dampfstrom geht kein Diazofettsäureester mehr unzersetzt über. Natürlich werden auch die letzten Spuren zersetzend wirkender Mineralsäuren durch die Behandlung mit Baryt entfernt, ebenso aber auch die bei der Diazotirung der Chlorhydrate der Aminoester auftretenden kleinen Mengen von Monohalogenfettsäureestern verseift und dann von der Base zurückgehalten. Je sorgfältiger die Chlorhydrate vor dem Diazotiren über Kali von den letzten Spuren freier Salzsäure befreit werden, um so geringer ist die Menge Chlorfettsäureester, welche dem rohen Diazoester beigemischt ist. Durch anhaltendes Schütteln des rohen Diazoesters mit Soda werden diese Beimengungen nicht entfernt.

Zersetzt man die Barytlauge nach der Destillation von sorgfältigst mit Soda gereinigten Diazoestern mit Schwefelsäure, so kann man in den meisten Fällen noch das Auftreten von salpetriger Säure beobachten. Man sollte erwarten, dass Letztere in freiem Zustande durch die Soda völlig entfernt worden wäre. Wir vermuthen, dass die beim Diazotiren unvermeidlich entstehende freie salpetrige Säure auf die Carbinolgruppe der gleichzeitig aus den Diazoestern sich bildenden Oxyester unter Esterbildung einwirkt, und dass die so entstehenden

¹⁾ Curtius, diese Berichte 16, 2230 [1883].

Nitrite der Oxysäureester erst unter dem Einfluss des Barythydrates verseift werden.

Die Diazofettsäureester sind Säurederivate des Azomethylens¹⁾ oder Diazomethans. Bekanntlich sind aber auch Abkömmlinge des Diazomethanringes beständig, welche kein esterificirtes Carboxyl enthalten. Dahin gehören die Diazosäureamide²⁾, die Diazosäurenitrile³⁾, ferner diejenigen Verbindungen, in denen Keto-Sauerstoff durch die Azogruppe ersetzt ist⁴⁾, wie Azobenzil⁵⁾, Azoisatin⁶⁾, Diazoacetophenon⁶⁾ und Diazocampher⁷⁾. Aus Brenztraubensäure kann, wie der Eine von uns mit Lang gezeigt hat⁴⁾, derselbe α -Diazopropionsäureester erhalten werden, welcher durch Diazotiren von α -Alaninester entsteht.

Man kann daher als allgemeine Regel aufstellen, dass nur diejenigen Aminverbindungen mit einer Aminogruppe an einem fetten Kohlenwasserstoffrest durch Einwirkung von salpetriger Säure Abkömmlinge des Diazomethans liefern können, welche an demselben Kohlenstoffatom noch ein Carbonyl besitzen⁸⁾. Ein freies Hydroxyl darf dagegen an dem Carbonylkohlenstoffatom nicht mehr enthalten sein. Ferner muss an demselben Kohlenstoffatom, an welchem sich die Aminogruppe befindet, mindestens ein Wasserstoffatom vorhanden sein, um der salpetrigen Säure die Bildung des Azomethanringes unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser zu ermöglichen. Die schönsten und beständigsten Azomethanderivate liefern aber diejenigen Aminverbindungen, welche wie Diazoessigester aus der Gruppe $(\text{CH}_2.\text{NH}_2)$ durch Diazotiren hervorgehen⁹⁾. Diese Diazoverbindungen enthalten am Kohlenstoffatom des Azomethanringes selbst noch ein Wasserstoff-Atom.

Diazobernsteinsäure-äthylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}.\text{CN}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Wie schon früher festgestellt wurde¹⁰⁾, zersetzt sich der rohe Diazoester beim Destilliren unter stark vermindertem Druck mit ex-

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 100.

²⁾ Curtius, diese Berichte 17, 958 [1884].

³⁾ Curtius, diese Berichte 31, 2491 [1898].

⁴⁾ Curtius und Lang, diese Berichte 31, 2491 [1898].

⁵⁾ Curtius, diese Berichte 22, 2161 [1889].

⁶⁾ Curtius und Thun, Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 190. Curtius und Lang, ib. 553.

⁷⁾ Angeli, diese Berichte 26, 1717 [1893].

⁸⁾ Angeli, diese Berichte 26, 1715 [1893].

⁹⁾ Vergl. den in Abhandlung 198 dieses Heftes beschriebenen Diazoester.

¹⁰⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 564.

plosionsartiger Heftigkeit. Der rohe Ester kann ferner nicht durch Destillation mit Barytwasser gereinigt werden, weil er sich wesentlich unter Bildung von Fumarsäure, nicht von Aepfelsäure, welch' Letztere unter dem Einfluss der Base zurückgehalten werden würde, zersetzt. Das überdestillirte Product war demnach stickstoffärmer als das Rohproduct. Behandelt man Diazobernsteinsäuremethylester wiederholt mit starkem Barytwasser, so krystallisirt aus dem Destillat Fumarsäuredimethylester aus.

Diazobernsteinsäureäthylester wird aber nach folgendem Verfahren sehr rein erhalten:

22.5 g staubtrockner, salzsaurer Asparaginsäureäthylester, der keine freie Salzsäure mehr enthielt, wurde mit 8 g Natriumnitrit sorgfältigst diazotirt; der mit Aether aufgenommene Diazobernsteinsäureester wurde über Chlorcalcium getrocknet und vom Lösungsmittel im Vacuum befreit.

0.2001 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt)¹⁾: 24.0 ccm N (18° , 748 mm). — 0.2019 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 23.4 ccm N (18° , 748 mm). — 0.1042 g Sbst. (nach Dumas): 12.2 ccm N (18° , 749 mm).

$C_8H_{12}O_4N_2$. Ber. N 14.0. Gef. N 13.63, 13.17, 13.33.

Diazobernsteinsäurediäthylester bildet ein goldgelbes Oel, welches erst von stärkerer Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung angegriffen wird und mit Jod unter völliger Entfärbung aufbraust.

Unter 10 mm Druck tritt gegen 120° sehr stürmische Zersetzung ein (Vorsicht!).

Spec. Gew. $\frac{18^\circ}{40} = 1.132$. Brechungsexponent $n_D^{18^\circ} = 1.4615$.

Durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak wird Diazobernsteinsäureester bekanntlich in den prächtig krystallisirenden Diazosuccinaminsäureester²⁾ und das sandige, wasserunlösliche Fumaramid umgewandelt.

p-Oxyphenyl- α -diazopropionsäureäthylester,
 $HO.C_6H_4.CH_2.CN_2.CO_2C_2H_5$.

Salzsaurer Tyrosinester giebt, wie der Eine von uns³⁾ schon früher beobachtet hat, mit Natriumnitrit leicht ein gelbes Oel von dem Charakter eines Diazofettsäureesters. Hr. Donselt hat im hiesigen Institut den Versuch noch einmal wiederholt. Hierbei zeigte sich zunächst, dass sehr viel mehr Nitrit verbraucht wird, als zur Diazotirung erforderlich sein konnte. Der rohe Ester bildet eine dunkelgelbe,

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 417.

²⁾ Curtius und Koch, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 475.

³⁾ Curtius, ib. [2] 38, 396.

dicke Flüssigkeit, die auf Zusatz von Jod reichlich Stickstoff entwickelt, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam für sich unter Gasentwicklung zersetzt. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck tritt schnell vollständige Zersetzung ein. Destillirt man den rohen Diazoester mit Barythydrat im Dampfstrom, so geht nichts über. Die Diazoverbindung wird offenbar in Folge des Hydroxyls des Benzolkerns durch die Base zurückgehalten und zersetzt. Man kann aus dem barythaltigen Rückstande durch Zusatz von verdünnten Säuren indessen eine ölige Substanz abscheiden, die auf Zusatz von Jod immer noch etwas Diazostickstoff ausgiebt. Die Ermittelung des Stickstoffgehaltes des rohen β -Oxyphenyl- α -diazopropionsäureesters auf nassem Wege gab noch nicht den dritten Theil der geforderten Menge an Diazostickstoff.

Phenyl-Diazoessigester, $C_6H_5 \cdot CN_2 \cdot CO_2 C_2H_5$.

Eine concentrirte Lösung von 36 g sorgfältigst getrocknetem salzsaurem Phenylglycinäthylester wurde mit 11.5 g Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure unter starker Kühlung diazotirt. Der rohe Diazoester wurde mit festem Barythydrat und etwas Wasser versetzt und Wasserdampf durchgeleitet. Der äusserst schwer flüchtige Diazoester wurde mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten im Vacuum blieb nur 0.5 g eines orange gefärbten Oeles zurück. Dieser Diazoester war noch sehr unrein. Trotzdem brauste er noch nach einjährigem Aufbewahren mit Säuren oder Jod auf, entfärbte jedoch Letzteres nicht.

0.1028 g Subst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 7.0 ccm N (13° , 746 mm). — 0.1134 g Subst. (nach Dumas): 9.4 ccm N (14° , 746 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 7.9, 9.57.

Salzsaurer Phenylalanin-äthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 C_2H_5, HCl$.

20 g nach Erlenmeyer jr.¹⁾ dargestelltes salzsaures Phenylalanin werden mit 100 ccm 3-proc. alkoholischer Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols im Vacuumexsiccator zurückbleibende weisse Krystallmasse ist nach ungefähr 8-tägigem Stehen über Kali salzsäurefrei. Durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether wird der salzsaure Phenylalaninäthylester gereinigt.

0.1595 g Subst. (in verd. HNO_3 mit $AgNO_3$ gefällt): 0.0995 g $AgCl$.

$C_{11}H_{16}NO_2Cl$. Ber. Cl 15.47. Gef. Cl 15.43.

¹⁾ Erlenmeyer jr., Ann. d. Chem. 275, 18.

Salzsaurer Phenylalaninäthylester schmilzt bei 127°. Er löst sich äusserst leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Essigester, nicht in Aether.

Phenylalanin-methylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2CH_3$.

Der noch nicht bekannte Methylester wurde aus 20 g salzsaurem Phenylalanin, wie für die Bereitung des Aethylesters¹⁾ angegeben, dargestellt. Phenylalaninmethylester siedet unter 12 mm Druck bei 141°. Wasserklare Flüssigkeit.

spec. Gew. $\frac{22^\circ}{40} = 1.096$; Brechungsexponent $n_D^{20^\circ} = 1.5203$.

Nach mehrwöchentlichem Stehen krystallisirten aus dem flüssigen Ester weisse Nadelchen aus, welche als das von E. Fischer²⁾ aus dem Aethylester durch Erhitzen in der Bombe dargestellte Dibenzyl-diazipiperazin erkannt wurden.

Salzsaurer Phenylalanin-methylester,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2CH_3, HCl$.

Fällt aus dem reinen Ester durch ätherische Salzsäure in schönen gelben Nadelchen aus. Schmp. 158° unter Zersetzung; Löslichkeitsverhältnisse wie beim Aethylester.

0.1896 g Sbst. (in verd. HNO_3 mit $AgNO_3$ gefällt): 0.1259 g $AgCl$.

$C_{10}H_{14}NO_2Cl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.43.

Salpetrigsaurer Phenylalanin-äthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2C_2H_5, HNO_2^3)$.

9.2 g salzsaurer Phenylalaninäthylester werden mit 2.8 g Natriumnitrit unter guter Kühlung mit so wenig Wasser verrieben, dass eben ein Brei entsteht. Diesem wird mit ungefähr 200 ccm Aether, dem 2 ccm Chloroform zugefügt sind, das Nitrit des Esters entzogen. Nach dem Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium hinterbleibt beim Verdunsten im Vacuum eine schneeweisse, lockere Krystallmasse, welche sofort analysirt werden muss.

0.2258 g Sbst. (nach Dumas): 23.2 ccm N (20°, 762 mm). — 0.2032 g Sbst. (nach Dumas): 20.7 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.79, 11.74.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 450 [1901].

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 451 [1901].

³⁾ Vergl. Curtius, salpetrigsaurer Glycinester: Journ. f. prakt. Chem.

Salpetrigsaurer Phenylalaninäthylester schmilzt schon zwischen den Fingern zur Diazoverbindung zusammen. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt er rothe Dämpfe. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Aether und zersetzt sich nach etwa einem Tage von selbst, wobei eine dunkelrothe Flüssigkeit zurückbleibt, die mit Jod aufbraust.

β -Phenyl- α -diazopropionsäure-äthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Darstellung: Eine stark gekühlte, concentrirte, wässrige Lösung von 28 g salzsaurem Phenylalaninäthylester und 8.4 g Natriumnitrit wird tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die entstehende Trübung jedesmal durch Schütteln mit wenig Aether der Lösung entzogen. Wenn sich durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure kein Diazoester mehr bildet, werden nochmals 8 g Natriumnitrit zugefügt, worauf von neuem Trübung eintritt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden 6-mal mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit etwas festem Baryhydrat versetzt und im Vacuum-Exsiccator bis auf etwa 30 ccm concentrirt. Diese Lösung wird in mehreren Portionen mit je 5 g Baryhydrat und 10 ccm Wasser im Dampfstrom destillirt. Nachdem die geringe Menge Aether, welche die Diazoverbindung noch enthält, übergetrieben ist, wird der nun übergehende gelbe Diazoester in einem eisgekühlten Kölbchen aufgefangen. Das Oel wird wieder in alkoholfreiem Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum vom Aether befreit. Erhalten wurden 2,5 g.

0.2049 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 19.0 ccm N (12° , 765 mm). — 0.1883 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 18.0 ccm N (13° , 758 mm). — 0.2178 g Sbst. (nach Dumas): 24.8 ccm N (18° , 766 mm). — 0.2019 g Sbst. (nach Dumas): 23.1 ccm N (17° , 764 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 13.72. Gef. N 11.08, 11.27, 13.25, 13.35.

Reiner β -Phenyl- α -diazopropionsäure-äthylester ist eine schön goldgelbe, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Unter 11 mm Druck siedet er unzersetzt bei $90-94^{\circ}$. Jod wird unter Aufbrausen vollständig entfärbt. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen ihn erst beim Erwärmen! Durch Abkühlen mit flüssiger Luft wird er nur rissig-zähe. Spec. Gew. $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.107$; Brechungsexponent $n_D^{16} = 1.5367$.

α -Oxy- β -phenylpropionsäure-äthylester,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2C_2H_5$.

Bei einem Versuch, den rohen Diazoester im Vacuum zu reinigen, zersetzte er sich bei 80° unter 15 mm Druck unter stürmischer Gasentwickelung. Hierauf ging bei 126° eine wasserklare, nach noch-

maligem Destilliren stickstofffreie Flüssigkeit über, während eine zähe, braune Masse zurückblieb. Das Destillat gab die erwartete Zusammensetzung des bisher noch nicht beschriebenen α -Oxy- β -phenylpropionsäure-äthylesters.

0.2983 g Sbst.: 0.7395 g CO₂, 0.1857 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 67.61, » 6.98.

β -Phenyl- α -diazopropionsäure-methylester,
C₆H₅.CH₂.CN₂.CO₂CH₃.

21.5 g salzsaurer Phenylalaninmethylester wurden, wie beim Aethylester angegeben, diazotirt und mit Barytlauge gereinigt. Erhalten 1.2 g.

0.1010 g Sbst. (mit H₂SO₄ zersetzt): 11.7 ccm N (15°, 746 mm). —
0.1101 g Sbst. (nach Dumas): 13.5 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₂. Ber. N 14.74. Gef. N 13.36, 14.12.

Der hell-orange gefärbte, angenehm riechende β -Phenyl- α -diazopropionsäuremethylester ist gegen Säuren viel empfindlicher als die Aethylverbindung. Im Vacuum siedet er unzersetzt bei 85—87° unter 12 mm Druck. Jod wird vollständig entfärbt. Gegen Abkühlen mit flüssiger Luft verhält er sich wie der Aethylester. Spec. Gew. ^{20°}₄₉ = 1.126; Brechungsexponent $n_D^{26°}$ = 1.5435.

α -Diazopropionsäure-äthylester, CH₃.CN₂.CO₂C₂H₅¹⁾.

50 g salzsaurer Alaninäthylester, welcher durch 3-wöchentliches Stehen über Kali möglichst salzsäurefrei gemacht war, wurden in 40 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und zu der stark gekühlten Lösung 22 g Natriumnitrit in 30 g Wasser hinzugefügt. Hierbei trat nur ganz geringe Gasentwicklung ein. Man säuert tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt jedesmal mit Aether aus. Durch nochmaligen Zusatz von 10 g Natriumnitrit und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine weitere Menge Diazoverbindung. Eine Probe der so erhaltenen Diazolösung wurde mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum verdunstet. Die rohe Diazoverbindung bildet ein orange gefärbtes, noch sehr unreines Oel.

0.1368 g Sbst. (mit H₂SO₄ zersetzt): 8.4 ccm N (18°, 746 mm).

Ber. N 21.87. Gef. N 6.95.

Die ätherische Lösung des Rohesters wurde mit Sodalösung kräftig durchgeschüttelt und im Vacuum unter Zusatz von etwas

¹⁾ Curtius und Koch, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 487.

Barythydrat vom grössten Theil des Aethers befreit. Die concentrirte Lösung (ca. 20 ccm) wurde in 5 Portionen mit je 5 g Baryt und 15 g Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Der sehr leicht übergehende Ester wurde in Eisstückchen aufgefangen, mit Aether ausgezogen und die mit Chlorcalcium getrocknete Lösung im Vacuumexsiccator verdunstet. Das so erhaltene goldgelbe, dünnflüssige Oel (3 g) war noch nicht reine Diazoverbindung.

0.1524 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 18.0 ccm N (15° , 738.5 mm).

Ber. N 21.87. Gef. N 14.6.

Dieser Diazoester wurde daher nochmals mit 10 g Barythydrat und 25 g Wasser mit Dampf destillirt und, wie oben angegeben, isolirt. Erhalten 1 g.

0.1005 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 17.2 ccm N (15° , 745 mm). —

0.0998 g Sbst. (nach Dumas): 18.8 ccm N (18° , 744 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 21.87. Gef. N 19.63, 21.29.

Reiner α -Diazopropionsäureäthylester bildet eine goldgelbe Flüssigkeit, die gegen Säuren sehr empfindlich ist. Er bleibt beim Aufbewahren dünnflüssig und entfärbt Jod vollständig. Im Vacuum siedet er unzersetzt unter 41 mm Druck bei $65-68^\circ$. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt er krystallinisch. Spec. Gewicht $\frac{12^\circ}{4^\circ} = 1.086$; Brechungsexponent $n_D^{18^\circ} = 1.4472$.

α -Diazopropionsäure-methylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CN}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ ¹⁾.

Wurde wie der Aethylester aus 70 g salzsaurem Alaninmethylester und 35 g Natriumnitrit dargestellt. Die einmal mit Barythydrat im Dampfstrom übergetriebene Verbindung ging unter 18 mm Druck bei $45-48^\circ$ über. Dieselbe war noch nicht rein. Erhalten 3 g.

0.0976 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 17.4 ccm N (18° , 754 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 24.56. Gef. N 20.4.

Der Ester wurde nochmals mit 10 g Barythydrat in 15 ccm Wasser mit Wasserdampf destillirt. Das mit Aether aufgenommene und mit Chlorcalcium getrocknete Destillat hinterliess beim Verdunsten im Vacuum nahezu reinen α -Diazopropionsäuremethylester.

0.1003 g Sbst. (nach Dumas): 21.0 ccm N (20° , 736 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 24.56. Gef. N 23.8.

α -Diazopropionsäuremethylester ist eine leicht durch verdünnte Säuren zersetzliche, goldgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sein Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei $43-45^\circ$. Jod wird vollständig entfärbt. Durch Stehenlassen mit concentrirtem Ammoniak konnte kein krystallisirtes Amid, wie beim Diazoessigester, erhalten werden. Spec. Gew. $\frac{18^\circ}{4^\circ} = 1.101$; Brechungsexponent $n_D^{20^\circ} = 1.4487$.

¹⁾ Curtius und Lang, Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 559.

Durch Einwirkung von Jod und Behandeln mit starkem, wässrigem Ammoniak entstand Dijodpropionamid vom Schmp. 131⁰¹).

Freiwillige Zersetzung des α -Diazopropionsäureäthylesters.

Curtius und Koch²⁾ beobachteten beim Trocknen ihres rohen Diazopropionsäureäthylesters, dass sich Letzterer ohne sichtbare Stickstoffentwicklung von gelb zu orange färbte und nach einigen Tagen die charakteristischen Diazoreactionen mit Säuren oder Jod nicht mehr gab. Die Lösung unterwarfen sie nunmehr der Destillation, wobei unter 120 mm Druck zwei Fractionen von 80—86° und 120—150° erhalten wurden. Letztere Fraction erstarrte theilweise zu farblosen Krystallblättchen, welche bei 95° schmolzen. Die Angaben, dass das niedriger siedende Oel als Dioxypropionsäureester und der feste Körper als ein Azoxypropionsäureester angesprochen werden dürfe, haben wir nicht bestätigen können.

100 g salzsaurer Alaninäthylester wurden wie angegeben diazotirt und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Soda und Wasser über Chlorcalcium getrocknet. Nach eintägigem Stehen wurde der Aether abgedunstet. Beim Destilliren des Oeles im Vacuum gingen etwa $\frac{2}{3}$ unter 14 mm Druck bei 55—60°, der Rest bei 110—130° über. Die erste Fraction bildete eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Mit Säuren und Jod trat noch ein schwaches Aufbrausen ein, es war also ohne Zweifel noch eine geringe Menge Diazoester vorhanden. Durch zweimalige Destillation der bei 55—60° erhaltenen Portion unter gewöhnlichem Druck verschwand die gelbe Farbe vollständig; erhalten wurde eine wasserklare, stickstofffreie, aber chlorhaltige Flüssigkeit vom Sdp. 146°.

0.2149 g Sbst. (nach Carius): 0.1172 g AgCl = 13.45 pCt. Cl. — 0.2381 g Sbst. (nach Carius): 0.1289 g AgCl = 13.39 pCt. Cl. — 0.1245 g Sbst. (mit CuO verbrannt): 0.2146 g CO₂, 0.0865 g H₂O = 47.0 pCt. C und 7.71 pCt. H. — 0.1227 g Sbst. (mit CuO verbrannt): 0.2124 g CO₂, 0.0826 g H₂O = 47.2 pCt. C und 7.54 pCt. H.

Molekulargewichtsbestimmung des bei 146° siedenden Oeles durch Erniedrigung des Gefrierpunktes von 17.212 g Benzol.

Angewandte Substanz g	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt		Erniedrigung
		des Benzols	der Lösung	
I. 0.2281	1.32	3.938	3.380	0.558
II. 0.4497	2.61	3.938	2.911	1.027

Gef. M = I. 126, II. 135.

¹⁾ Curtius und Lang, *ibid.* 44, 562.

²⁾ Curtius und Koch, *Journ. für prakt. Chem.* [2] 38, 488.

Es liegt demnach ein Gemisch von α -Oxypropionsäureester und α -Chlorpropionsäureester und zwar zu etwa gleichen Theilen nach der Chlorbestimmung vor. Der Chlorgehalt des Monochlorpropionsäureäthylesters beträgt 25.98 pCt. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser konnte in der That dem Gemisch der in Wasser lösliche α Oxypropionsäureester entzogen werden, während α -Chlorpropionsäureester zurückblieb. Letzterer wurde in Aether aufgenommen und mit Glaubersalz getrocknet. Im Vacuum hinterblieb ein eigenartig scharf riechendes Oel, das nach dem Sdp. 145—146⁰¹) und dem Chlorgehalt fast reinen α -Chlorpropionsäureäthylester¹⁾ darstellt.

0.0582 g Sbst.: (nach Carius): 0.0594 g AgCl.

$C_5H_9O_2Cl$. Ber. Cl 25.98. Gef. Cl 25.23.

Durch Behandeln des Esters mit concentrirtem Ammoniak entstand das in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Chlorpropionamid vom Schmp. 79⁰¹).

Die wässrige Milchsäureesterlösung wurde mit Wasser gekocht und die Milchsäure als milchsaures Calcium abgeschieden.

0.2741 g Sbst. (bei 100⁰ getr.): 0.0706 g CaO.

$(C_3H_5O_3)_2Ca$. Ber. Ca 18.31. Gef. Ca 18.40.

Dimethyl-fumarsäureäthylester aus α -Diazopropionsäureester.

Die aus dem α -Diazopropionsäureester erhaltene, bei 118—122⁰ siedende Fraction enthielt noch Stickstoff, aber viel weniger, als einer einheitlichen Substanz zukommen konnte.

0.1863 g Sbst. (nach Dumas): 9.8 ccm N = 6.03 pCt. N (18⁰, 754 mm).

Nach mehrmaligem Destilliren unter gewöhnlichem Druck ging die Hauptmenge bei 234—236⁰ über und war nunmehr nahezu stickstofffrei.

0.1736 g Sbst. (nach Dumas): 1.2 ccm N = 0.78 pCt. N (20⁰, 756 mm).

Diese bei 234—236⁰ siedende Flüssigkeit erwies sich als Dimethyl-fumarsäureäthylester, der also aus 2 Molekülen α -Diazopropionsäureester beim Erhitzen ganz so entsteht, wie Fumarsäureester selbst aus 2 Molekülen Diazoessigester²⁾.

¹⁾ Beckurts, diese Berichte 9, 1592 [1876].

²⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 58.

Bestimmung der Molekulargrösse der bei 234—236° siedenden Flüssigkeit durch Erniedrigung des Gefrierpunkts von 15.807 g Benzol.

Angewandte Substanz g	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt		Erniedrigung
		des Benzols	der Lösung	
I. 0.2991	1.89	3.938	3.424	0.514
II. 0.6236	3.94	3.938	2.918	1.020

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. M 200. Gef. M I. 195, II. 205.

0.1070 g Sbst.: 0.2314 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1213 g Sbst.: 0.2629 g CO_2 , 0.0870 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 58.98, 59.11, » 7.72, 7.97.

Der Ester entfärbt in der Kälte sofort Permanganat. Nach dem Erwärmen mit Natronlauge fiel auf Zusatz von Alkohol dimethylfumarsaures Natrium blumenkohlartig aus. Seine wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid die charakteristische Rothfärbung¹⁾.

α -Diazopropionsäuremethylester wurde in derselben Weise, wie beim Aethylester beschrieben, behandelt. Zwei Drittel des gesammten Oeles siedeten unter gewöhnlichem Druck bei 130—133°, der Rest bei 219—223°. Die niedrig siedende Fraction enthielt wieder den gechlorten Ester neben dem Milchsäureester. Eine Trennung wurde nicht durchgeführt. Die hochsiedende Fraction entfärbte auch hier Permanganat.

Nach dem Abdestilliren des Dimethylfumarsäureesters haben wir wiederholt ein in prächtigen Blättern erstarrendes Destillat erhalten, das jedesmal bei 95° schmolz. Vielleicht ist die nicht weiter untersuchte Verbindung Dimethylmaleinsäureanhydrid, das bei 94° schmilzt²⁾.

Salzsaurer α -Aminobuttersäure-äthylester,
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 C_2 H_5, HCl$.

10 g nach Schneider³⁾ dargestellte α -Aminobuttersäure wurden nach den Angaben von E. Fischer⁴⁾ in den salzsauren Aethylester übergeführt. Die nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols

¹⁾ W. Roser, diese Berichte 15, 1319 [1882].

²⁾ Roser, diese Berichte 15, 1319 [1882], fand Schmp. 96°. Weidel und Brix, diese Berichte 15, 2382 [1882], fanden 94.2° und 95.1°.

³⁾ Schneider, Ann. d. Chem. Suppl. 2, 71.

⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 443 [1901].

im Vacuumexsiccator zurückbleibende Krystallmasse ist nach ungefähr 8-tägigem Stehen über Kali salzsäurefrei. Zur Reinigung wird sie in wenig Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt.

0.1983 g Sbst. (in verd. NO_3H mit AgNO_3 gefällt): 0.0995 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 21.16. Gef. Cl 21.31.

Salzsaurer α -Aminobuttersäureäthylester schmilzt bei 130.5° . Er löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol; in Aether ist er unlöslich.

Salzsaurer α -Aminobuttersäure-methylester,
 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, HCl.

α -Aminobuttersäure wurde, wie beim salzsauren Aethylester angegeben, mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure esterificirt und gereinigt. Der salzsaure α -Aminobuttersäuremethylester schmilzt bei 139° . Löslichkeitsverhältnisse wie beim Aethylester.

0.2023 g Sbst. (in verd. NO_3H mit AgNO_3 gefällt): 0.1905 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 23.10. Gef. Cl 23.28.

α -Diazobuttersäure-äthylester, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

21 g salzsaure α -Aminobuttersäureäthylester wurden, wie beim α -Aminopropionsäureester angegeben, diazotirt und mit Barytlauge zunächst einmal im Dampfstrom destillirt. Das erhaltene goldgelbe Oel war noch nicht reine Diazoverbindung.

0.1006 g Sbst. (mit H_2SO_4 zersetzt): 13.1 ccm N (16° , 752 mm) = 15.06 pCt. Ber. 19.71 pCt.

Der Diazoester wurde daher nochmals mit 8 g Barythydrat und 20 ccm Wasser durchgeschüttelt und mit Wasserdampf destillirt, in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum verdunstet. Erhalten wurde nur 1 g Substanz, die immer noch nicht die absolute Diazoverbindung darstellte.

0.0848 g Sbst. (nach Dumas): 13.5 ccm N (14° , 754 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 19.71. Gef. N 18.53.

Das so erhaltene Product wurde durch Destillation im Vacuum nicht stickstoffreicher.

0.1236 g Sbst. (nach Dumas): 19.64 ccm N (18° , 754 mm) = 18.34 pCt. Ber. 19.71 pCt.

α -Diazobuttersäureäthylester, nahezu rein, bildet eine goldgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche gegen Mineralsäuren sehr empfindlich ist. Entfärbt Jod völlig. Unter 11 mm Druck siedet er unzer setzt bei $63-65^\circ$. In flüssiger Luft wurde er nicht krystallinisch.

Spec. Gew. $_{40}^{21^\circ} = 1.028$; Brechungsexponent $n_D^{21^\circ} = 1.4460$.

Aus der nach dem Destilliren im Dampfstrom erhaltenen Barytlösung wurde mit Kohlensäure und Schwefelsäure eine baryumfreie Flüssigkeit erhalten. Aus derselben wurde α -oxybuttersaures Calcium von bekannten Eigenschaften¹⁾ dargestellt.

0.2174 g Sbst. (bei 100° getrocknet): geglüht 0.0496 g CaO.

(C₄H₇O₃)₂Ca. Ber. Ca 16.26. Gef. Ca 16.10.

α -Diazobuttersäure-methylester, CH₃.CH₂.CH₂.CN₂.CO₂CH₃.

15.5 g salzsaurer α -Aminobuttersäuremethylester wurden mit 7 g Natriumnitrit, wie beim Aethylester angegeben, diazotirt und das Rohproduct zweimal mit Barythydrat und Wasserdampf destillirt. Ganz rein liess sich die Verbindung nicht gewinnen.

0.1036 g Sbst. (mit H₂SO₄ zersetzt): 17.4 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1179 g Sbst. (nach Dumas): 21.6 ccm N (21°, 751 mm).

C₅H₉N₂O₂. Ber. N 21.87. Gef. N 19.1, 20.59.

Der erhaltene (1 g) hell-orangegelbe α -Diazobuttersäuremethylester ist mit Säuren leichter zersetzlich als der Aethylester. Er entfärbt Jod vollständig. Sein Siedepunkt lag unter 12 mm Druck bei 54—56°. Spec. Gew. $_{40}^{180} = 1.043$; $n_D^{24} = 1.4465$.

α -Diazocaprönsäure-äthylester,

CH₃.CH₂.CH₂.CH₂.CN₂.CO₂C₂H₅.

20 g salzsaurer Leucinester, der nach der Methode von E. Fischer²⁾ über den freien Leucinester durch ätherische Salzsäure dargestellt war, wurden unter guter Kühlung, wie beim α -Aminobuttersäureester angegeben, diazotirt und drei Mal mit Barytlauge und Wasserdampf destillirt, in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum verdunstet. Erhalten wurden 1.5 g nahezu reiner Diazoester.

0.1130 g Sbst. (nach Dumas): 15.4 ccm N (15°, 756 mm).

C₈H₁₄N₂O₂. Ber. N 16.47. Gef. N 15.85.

α -Diazocaprönsäureäthylester ist ein durch Säuren schwer zersetzliches, goldgelbes Oel, welches Jod vollständig entfärbt. Er siedet unter 12 mm Druck bei 70—73°. Durch Abkühlen mit flüssiger Luft krystallisirt er. Er schwimmt auf Wasser. Spec. Gew. $_{40}^{150} = 0.9605$; Brechungsexponent $n_D^{19} = 1.4329$.

α -Dijodcaprönsäureamid, CH₃.CH₂.CH₂.CH₂.CJ₂.CO.NH₂.

Entsteht wie Dijodacetamid³⁾ aus Diazoessigester. Es bildet hellgelbe, in Wasser sehr schwer lösliche, kleine Nadelchen, welche sich

¹⁾ Markownikow, Ann. d. Chem. 153, 244.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 444 [1901].

³⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 411.

gegen 180° anfangen zu bräunen und bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung zersetzen.

Aus der Barytlauge wurde, wie beim Diazobuttersäureester beschrieben, α -oxycaprinsaures Calcium¹⁾ dargestellt.

0.2263 g Stbst. (bei 100° getrocknet): geglüht 0.0426 g CaO.

(C₆H₁₁O₃)₂Ca. Ber. Ca 13.24. Gef. Ca 13.44.

β -Amino-propionsäureäthylester und salpetrige Säure.

β -Alanin wurde nach den Angaben von Mulder²⁾ dargestellt und mit alkoholischer Salzsäure esterificirt. Der Schmelzpunkt des salzsauren Esters lag bei 68—69°³⁾. Beim Versetzen einer concentrirten, wässrigen Lösung des salzsauren Esters mit Natriumnitrit tritt Trübung und Gelbfärbung, das charakteristische Zeichen für die Bildung eines Diazoesters, ein; aber auch bei sofortigem Durchschütteln mit Aether, löst sich nichts mehr mit gelber Farbe darin auf, sondern unter periodisch wiederkehrender, ruckweiser, heftiger Stickstoffentwicklung tritt völlige Zersetzung ein. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine farblose, stickstofffreie Flüssigkeit, die im Vacuum unter 12 mm Druck bei 80—84°, unter gewöhnlichem Druck bei 170—175° überging. Die Substanz war β -Oxypropionsäureester (Sdp. 185°), der durch wenig β -Chlorpropionsäureester (Sdp. 162°) verunreinigt war.

0.1124 g Stbst.: 0.2062 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₅H₁₀O₃. Ber. C 50.84, H 8.47.

Gef. » 50.03, » 8.09.

β -Amino- α -oxypropionsäureester und salpetrige Säure.

Hr. Dr. Gumlich⁴⁾ hat im hiesigen Universitätslaboratorium nach den Vorschriften von V. von Richter⁵⁾ und E. Fischer⁶⁾ β -Amino- α -oxypropionsäure dargestellt, esterificirt und in das Chlorhydrat übergeführt. Auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des salzsauren Esters beginnt sofort die lebhafteste, stürmische Stickstoffentwicklung. Die vorübergehende Gelbfärbung wird nicht durch Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers destillirt⁴⁾ eine fast farblose, dicke, bitter schmeckende,

¹⁾ Thudichum, Jahresb. f. Chem. 1861, 781.

²⁾ Mulder, diese Berichte 9, 1903 [1876].

³⁾ Weidel und Roithner, Wiener Monatsh. 17, 179, fanden Schmp. 69—71°, Lengfeld u. Stieglitz, Amer. chem. Journ. 15, 508, Schmp. 65.5°.

⁴⁾ O. Gumlich: Hydrazid und Azid der Hippuryl- β -aminobuttersäure. Dissertation, Heidelberg 1904. Druck von Carl Rössler.

⁵⁾ V. von Richter, Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 193.

⁶⁾ E. Fischer, diese Berichte 35, 3794 [1902].

stickstofffreie Flüssigkeit gegen 200°. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entsprach derjenigen eines zu erwartenden α, β -Dioxypropionsäureäthylesters¹⁾.

0.1683 g Sbst.: 0.1164 g H₂O, 0.2772 g CO₂.

C₅H₁₀O₄. Ber. C 44.75, H 7.52.

Gef. » 44.92, » 7.74.

β -Amino-buttersäureäthylester und salpetrige Säure.

Der nach der Angabe von E. Fischer²⁾ dargestellte salzsaure β -Aminobuttersäureäthylester zeigte auf Zusatz von Natriumnitrit dieselben Erscheinungen, wie die oben beschriebenen β -Aminoester. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen mit Chlorcalcium eine schwach gelb gefärbte, stickstofffreie, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 170°, welche die Zusammensetzung des zu erwartenden β -Oxybuttersäureäthylesters besass.

0.1198 g Sbst.: 0.0978 g H₂O, 0.2410 g CO₂.

C₆H₁₂O₃. Ber. C 54.5, H 9.16.

Gef. » 54.8, » 9.14.

γ -Amino-buttersäureäthylester und salpetrige Säure.

γ -Aminobuttersäure wurde nach Gabriel³⁾ dargestellt, mit alkoholischer Salzsäure esterificirt und der durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte salzsaure Ester mit Natriumnitrit behandelt. Uebereinstimmend mit den Angaben von Tafel⁴⁾ konnte auch hier der Diazoester nicht erhalten werden. Die Erscheinungen beim Diazotiren waren dieselben wie bei den β -Aminoestern. Die ätherische Lösung gab im Vacuum zwei Fractionen. Unter 11 mm Druck siedete der grösste Theil bei 65—70°; der Rest bei 107—108°. Die niedrig siedende, angenehm riechende Flüssigkeit dürfte als γ -Oxybuttersäureäthylester anzusprechen sein. Die höher, unter gewöhnlichem Druck bei 223—228°, siedende Fraction war syrupartig dickflüssig, löste sich in Wasser und gab mit ammoniakalischer Silberlösung Spiegelbildung. Diese Substanz ist vielleicht γ -Butryolacton⁵⁾. Die Körper wurden noch nicht näher untersucht.

Hexahydroanthranilsäure-äthylester und salpetrige Säure.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der concentrirten wässrigen Lösung des nach Einhorn und Meyenberg⁶⁾ dargestellten salzsauren

¹⁾ Henry, diese Berichte 4, 706 [1871].

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 34, 3755 [1901].

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 23, 1772 [1890].

⁴⁾ Tafel, diese Berichte 33, 2232 [1900].

⁵⁾ Saytzeff, Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 64.

⁶⁾ Einhorn und Meyenberg, diese Berichte 27, 2474 [1894].

Esters schied sich ein braunes, zähes Oel ab, ohne dass merkliche Stickstoffentwicklung eintrat. Eine Probe des Oeles entwickelte mit concentrirten Säuren rothe Gase, ein Zeichen, dass zunächst salpetrig-saurer Hexahydroanthranilsäureäthylester entstanden war. Auf Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure trat lebhaftere Stickstoffentwicklung ein, das Oel verschwand ohne vorübergehende Gelbfärbung, und der Lösung konnte durch Aether eine fruchtähnlich riechende Flüssigkeit entzogen werden, welche im Vacuum unter 10 mm Druck bei 100—103° siedete. Die Vermuthung, dass der Hexahydro-salicylsäureester, dessen Sdp. von Einhorn und Meyenberg¹⁾ unter 30 mm Druck zu 120—121° gefunden wurde, vorlag, wurde durch die Oxydation des erhaltenen Oeles zum β -Keto-hexamethylencarbon-säureester²⁾, der mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine blau-violette Färbung gab, bestätigt.

Salzsaurer α, β -Diamino-propionsäureäthylester,
 $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5, 2 \text{HCl}$.

Nach H. Curtius aus Hippurylasparaginsäure¹⁾ dargestelltes α, β -Diaminopropionsäurechlorhydrat wurde durch Kochen mit dem 200-fachen Volumen 3-proc. alkoholischer Salzsäure esterificirt. Die beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Krystallmasse war das zweifach salzsaure Salz des noch unbekanntes Esters.

0.2000 g Sbst. (in verd. HNO_3 mit AgNO_3 gefällt): 0.2730 g Ag Cl.
 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 34.60. Gef Cl 33.75.

Salzsaurer α, β -Diaminopropionsäureäthylester ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; unlöslich in Aether. Er schmilzt bei 142—144° unter Zersetzung.

β -Oxy- α -Diazopropionsäureäthylester
 $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CN}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren α, β -Diaminopropionsäureesters wird mit der berechneten Menge Natriumnitrit in der angegebenen Weise behandelt. Hierbei tritt sofort Gasentwicklung ohne jede Gelbfärbung ein. Nach Beendigung derselben scheidet sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure sofort ein gelbes Oel aus, das von Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung braunte mit Säuren oder Jod auf. Dieser Diazoester wurde bisher nur in geringen Mengen erhalten und noch nicht näher untersucht. Man darf sicher annehmen, dass die β -Aminogruppe, wie die des

¹⁾ H. Curtius, Ueber die Einwirkung von Hippurazid auf Asparaginsäure. Diss. Heidelberg 1903. Druck K. Rössler.

²⁾ Siehe Note 6 S. 1277.

β -Aminopropionsäureestern¹⁾ selbst, durch salpetrige Säure sofort angegriffen und durch Hydroxyl ersetzt wird, wodurch also in der Lösung zunächst α -Amino- β -Oxypropionsäureester, Serinester, entsteht, der dann erst in die Diazoverbindung, den β -Oxy- α -Diazopropionsäureester übergeht.

A. Ellinger²⁾, sowie C. Neuberg und M. Silbermann³⁾ haben beobachtet, dass salzsaure α , β -Diaminopropionsäure mit Silbernitrit Isoserin, die β -Amino- α -Oxypropionsäure, lieferte. Diese Beobachtung steht also in Widerspruch mit der unsrigen. Allerdings sind die Verhältnisse ganz andere, wenn zweifach salzsaurer Diaminopropionsäureester mit Natriumnitrit behandelt, als wenn das Monochlorhydrat der freien Säure durch Silbernitrit¹⁾²⁾ umgesetzt wird.

197. Th. Curtius und A. Benrath: Ueber Benzoyl-pentaglycylamidoessigsäure (γ -Säure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. März 1904.)

Vor 22 Jahren hat der Eine von uns⁴⁾ zuerst gezeigt, dass bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glykocollsilber zwei Glycinreste mit einander verknüpft werden, und Benzoylglycylglycin, »Hippurylamidoessigsäure«, entsteht. Gleichzeitig bildete sich als Endproduct der Reaction die sobenannte γ -Säure, eine sehr schwer lösliche Substanz, der die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$ zuertheilt wurde, die sich dadurch auszeichnete, dass sie sehr schön die Biuretreaction⁵⁾ zeigte. Dieselbe Verbindung wurde etwas später durch Zusammenschmelzen von Hippursäureester mit Glykocoll⁶⁾ in reichlicheren Mengen isolirt. Nebenbei wurde bei der letzteren Reaction auch eine Benzoylbisglycylamidoessigsäure erhalten⁶⁾.

Nachdem Curtius mit Wüstenfeld⁷⁾ gefunden hatte, dass bei dem Aufbau der Glycylketten mittels der Säureazide die Substanzen von den Triglycylverbindungen an die Biuretreaction zeigen, haben wir die γ -Säure, welche diese Reaction ebenfalls aufweist, deren Con-

¹⁾ Siehe oben. ²⁾ A. Ellinger, diese Berichte **37**, 335 [1904].

³⁾ C. Neuberg und M. Silbermann, diese Berichte **37**, 341 [1904].

⁴⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **24**, 239.

⁵⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **26**, 202.

⁶⁾ Curtius, diese Berichte **16**, 756 ff. [1883].

⁷⁾ Curtius, diese Berichte **35**, 3226 [1902]. R. Wüstenfeld: Ueber die Bildung von Glycylketten mittels Säureaziden. Diss. Heidelberg 1903. Druck K. Rössler.