

**519. Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller:  
Über den sogenannten Isodiazooessigester.**

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

(Eingegangen am 10. August 1908.)

Curtius<sup>1)</sup> hat bereits vor geraumer Zeit das Verhalten des Diazoessigesters gegen Alkalimetalle und Alkalialkoholate untersucht. Durch Auflösen von Kalium- und Natriumpulver in abgekühltem Diazoessigester entstehen unter Wasserstoffentwicklung braune Niederschläge, auf Zusatz von Kalium- bzw. Natriumalkoholat zu einer ätherischen Lösung von Diazoessigester bildet sich ein in Alkohol und Äther wenig lösliches, in trockenem Zustand gelbes, krystallinisches Salz, das sich unter Ausschluß der Feuchtigkeit unverändert aufbewahren läßt. An feuchter Luft zerfließen diese Verbindungen sehr bald mit blutroter Farbe. Aus ihrer wäßrigen Lösung wird durch Kohlensäure nicht wieder Diazoessigester abgeschieden. Beim Übergießen mit Säuren zersetzen sie sich allmählich unter Gasentwicklung. Beim starken Erhitzen bilden sich reichliche Mengen von cyanwasserstoffsauren Salzen. Die Analyse eines aus Diazoessigester [und Natriumalkoholat erhaltenen Produkts ließ darauf schließen, daß die gewonnene Substanz eine Verbindung von 1 Mol. Natriumalkoholat mit 1 Mol. Natriumdiazooessigester darstellt:



Es gelang nicht, diese Salze in völlig reinem Zustand zu erhalten, indessen sprach Curtius bereits damals die Vermutung aus, daß sie in ihrer Konstitution nicht etwa dem von Buchner<sup>2)</sup> näher untersuchten Quecksilberdiazooessigester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}^{\text{N}}_{\text{N}}\text{Hg}$ , entsprechen, sondern wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Salzen der Triazoessigsäure (Bisdiazooessigsäure) stehen.

Hantzsch und Lehmann<sup>3)</sup> haben die Einwirkung von Kalium- und Natriumalkoholat auf Diazoessigester genauer studiert und gefunden, daß sich hierbei glatt und quantitativ Monometallderivate des Esters bilden,

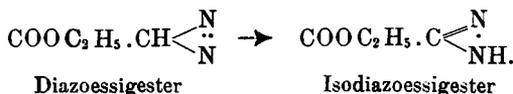


deren Reindarstellung freilich nur unter möglichstem Ausschluß von Wasser und überschüssigem Alkohol gelingt. Diese Metallsalze gehen

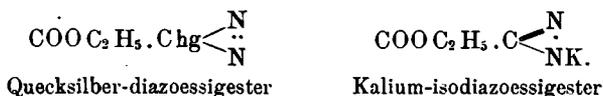
<sup>1)</sup> Diese Berichte **17**, 950 [1884]; Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 409 [1888]; Th. Curtius, Diazoverbindungen der Fettreihe, Habilitationsschrift, München, Druck von J. Straub, S. 31 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **28**, 215 [1895]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 2506 [1901].

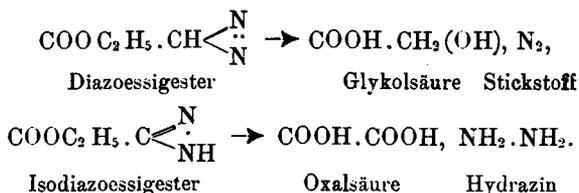
nach ihrer Auffassung aus dem Diazoessigester dadurch hervor, daß das Alkalimetall an die negativste Stelle im Molekül geht, die, wenn sie nicht vorhanden ist, durch Atomverschiebung hergestellt werden kann, und leiten sich von einem Isodiazoessigester ab:



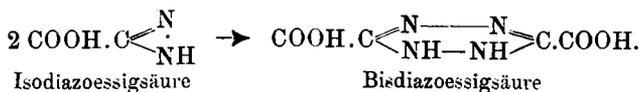
Während Quecksilberdiazoessigester als echtes Diazoderivat das Metall an Kohlenstoff gebunden enthält, sind die Kalium- und Natriumsalze Abkömmlinge des Isodiazoessigesters, in denen sonach das Metall nicht an den Kohlenstoff, sondern an den negativeren Stickstoff gebunden ist:



Mit dieser Auffassung steht nach Hantzsch und Lehmann das Verhalten der Alkalisalze bei der Hydrolyse im Einklang. Während Quecksilberdiazoessigester, gleich dem Diazoessigester selbst, schon mit verdünnten Säuren in Stickstoff und Glykolsäure zerfällt, entwickelten die Salze des Isodiazoessigesters mit Säuren keine Spur Stickstoff, sondern lieferten hierbei freien Isodiazoessigester, der auch mit überschüssiger Säure niemals Stickstoff abgab, sondern dadurch nur langsam, aber fast quantitativ in Hydrazin und Oxalsäure zerfiel<sup>1)</sup>:



Bei der Verseifung des Isodiazoessigesters mit Alkalien erhielten Hantzsch und Lehmann<sup>2)</sup> hauptsächlich Bisdiazoessigsäure; diese Reaktion würde auf Grund der neuerdings von uns<sup>3)</sup> für diese Säure ermittelten Konstitution einer *N*-Dihydrotetrazin-dicarbonsäure auf einer Polymerisation der zunächst gebildeten Isodiazoessigsäure beruhen:



<sup>1)</sup> Ebenda 2508.

<sup>2)</sup> Ebenda 2510.

<sup>3)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 40, 326 [1907].

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazoacetylglycinester erhielten Curtius und Thompson<sup>1)</sup> eine Verbindung, die anfänglich als Isodiazoacetyl-amidoessigsäure aufgefaßt wurde, und sie veranlaßte, die Vermutung auszusprechen, daß der Isodiazoessigester von Hantzsch und Lehmann nicht die einfache Molekularformel besitze, sondern in die Reihe der Bisdiazomethanderivate oder ihrer Isomeren gehöre<sup>2)</sup>. Auch wir haben bereits in unserer ersten Abhandlung »Untersuchungen über das Pseudodiazoacetamid«<sup>3)</sup> uns in gleichem Sinne geäußert und darauf hingewiesen, daß in dem Isodiazoessigester vielleicht der Ester der Pseudodiazoessigsäure vorliegen dürfte. Mit der Erkenntnis der vermeintlichen Isodiazoacetyl-amidoessigsäure als 5-Triazol-1-essigsäure<sup>4)</sup> verschwand zwar der durch die anfänglich irriige Auffassung dieses Körpers hervorgerufene Widerspruch zwischen seinem Verhalten und dem des Isodiazoessigesters, die Unterschiede in den experimentellen älteren Angaben von Curtius und den neueren ausführlichen Beobachtungen von Hantzsch und Lehmann veranlaßten uns aber trotzdem, das Studium der Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Diazoessigester von neuem aufzunehmen. Während nämlich nach Curtius die Alkalisalze des Diazoessigesters durch Säuren allmählich unter Gasentwicklung zersetzt werden, entsteht nach Hantzsch und Lehmann hierbei ohne jede Gasentwicklung der freie Isodiazoessigester.

Wir stellten zunächst nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann durch Einwirkung ätherischer Kaliumäthylatlösung auf eine ätherische Lösung von Diazoessigester Kaliumisodiazoessigester und durch Schütteln von alkoholfreiem Natriumäthylat mit Diazoessigester in ätherischer Verdünnung Natriumisodiazoessigester dar. Nach Hantzsch und Lehmann entspricht das Kaliumsalz der Formel  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CKN}_2$ , während das Natriumsalz stets nur mit einem Gehalt von  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNaN}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden konnte.

Obwohl wir genau nach ihren Angaben verfahren, fanden wir bei der Analyse der so bereiteten Salze keine auf diese Formeln genau stimmenden Zahlen; während der Stickstoffgehalt annähernd dem erwarteten entsprach, lieferten verschiedene Präparate für den Metallgehalt Zahlen, die beträchtlich niedriger lagen. Da das Verhältnis von Metall zu Stickstoff kein ganzzahliges war, lassen sich diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1383, 3398 [1906].    <sup>2)</sup> Ebenda 3400.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3425 [1906].

<sup>4)</sup> Curtius und Thompson, diese Berichte **39**, 4140 [1906].

Abweichungen nicht etwa durch Annahme wechselnder Mengen Krystallalkohol erklären, sondern weisen darauf hin, daß die erhaltenen Verbindungen nicht rein sein können. Die von Hantzsch und Lehmann gemachte Annahme von  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser in dem Natriumsalz ist zudem darum überaus unwahrscheinlich, da dasselbe ja aus Diazoessigester bei Gegenwart von absolutem Äther und alkoholfreiem, bei 200° getrocknetem Natriumäthylat, also bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit, dargestellt wurde.

Beim Ansäuern der tief roten wäßrigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes mit verdünnten Säuren beobachteten wir ganz in Übereinstimmung mit den alten Angaben von Curtius deutliche Gasentwicklung; das gleichzeitig abgeschiedene Öl setzte sich nach kurzem Stehen als braunrote Schmiere an die Gefäßwand fest unter Verwandlung der anfangs milchig trüben Flüssigkeit in eine klare, gelbrote Lösung.

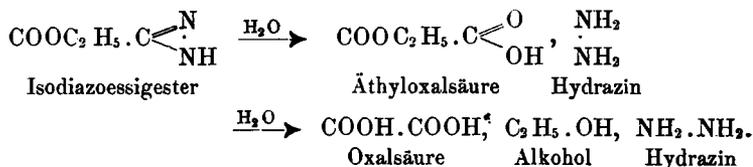
Die quantitative Bestimmung des beim Kochen mit Säuren entwickelten Stickstoffs ergab, daß dabei annähernd  $\frac{1}{4}$  des Gesamtstickstoffs als Gas erhalten wird. Auch beim Kochen der wäßrigen Lösung allein ohne Säurezusatz erhielten wir die gleiche Menge Stickstoff. Außer Stickstoff entweichen bei der Zersetzung mit Säuren auch geringe Mengen Kohlensäure, die gleichfalls quantitativ bestimmt wurden. Die saure Lösung enthält Hydrazin- und Ammoniumsalz; ersteres wurde mit Benzaldehyd als Benzaldazin, letzteres aus dem Filtrat vom Benzaldazin durch Austreiben mit Natronlauge bestimmt. Bei längerem Kochen mit Säuren nimmt die Menge des gebildeten Ammoniaks auf Kosten des entstehenden Hydrazins derart zu, daß die Gesamtmenge des Hydrazin- und Ammoniakstickstoffs unverändert bleibt. Letztere beträgt wiederum ungefähr  $\frac{1}{4}$  des Gesamtstickstoffs; der Rest desselben geht bei der Hydrolyse in harzige Verbindungen über, aus denen sich weiter kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Nach Hantzsch und Lehmann erhält man durch Eindampfen der Alkalisalze auf dem Wasserbade ohne jede Stickstoffentwicklung reichliche Mengen von Hydrazinhydrochlorid, während sich daneben Oxalsäure nachweisen läßt. Letztere Beobachtung können wir bestätigen; an Hydrazinsalz aber erhielten wir hierbei nur etwa 10 % der berechneten Menge, während zugleich schon beim Übergießen mit der Säure in der Kälte deutliche Gasentwicklung wahrnehmbar war.

Wir fanden weiter, daß die wäßrige Lösung der Alkalisalze nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren und nach der Trennung von der ausgeschiedenen braunroten, schmierigen Masse neben Hydrazin beträchtliche Mengen Glyoxylsäureester enthält, der darin leicht mit

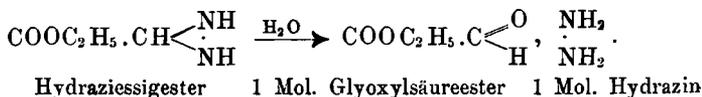
salzsaurem Phenylhydrazin als Glyoxylsäureester-phenylhydrazon nachgewiesen werden kann.

Bei kurzem Erwärmen mit Säuren wird noch mehr Glyoxylsäureester erhalten; bei längerem Kochen aber wird der Ester zu Glyoxylsäure verseift, die mit dem gleichzeitig vorhandenen Hydrazin in der früher angegebenen Weise <sup>1)</sup> Oxalsäure neben Ammoniak liefert. Dem entspricht auch unsere bereits erwähnte Beobachtung, daß bei längerem Kochen die Menge des gebildeten Ammoniaks auf Kosten des Hydrazins zunimmt.

Die Entstehung von Glyoxylsäureester beweist, daß die von Hantzsch und Lehmann angenommene Formel eines Isodiazooessigesters  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \swarrow \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$  nicht zutreffend ist, da ein solcher nur Hydrazin und Äthyloxalsäure bezw. Oxalsäure bei der Hydrolyse liefern kann:



Auch die Formel eines Hydraziessigesters, der in seiner Zusammensetzung dem Isodiazooessigester am nächsten steht und bei der Hydrolyse in der Tat in Glyoxylsäureester und Hydrazin zerfallen würde, erscheint aus folgenden Gründen ausgeschlossen: Die erhaltenen Alkalisalze sind gelb gefärbt und bilden tief rote wäßrige Lösungen, während die Metallderivate eines Hydraziessigesters farblos sein dürften; letzterer könnte zudem nur durch die reduzierende Wirkung der Alkoholate aus Diazoessigester entstanden sein, eine Annahme, die bei der glatten Bildung der Salze in der Kälte äußerst unwahrscheinlich ist. Vor allem aber müßte ein Hydraziessigester bei der Hydrolyse auf ein Molekül Hydrazin ein Molekül Glyoxylsäureester liefern:

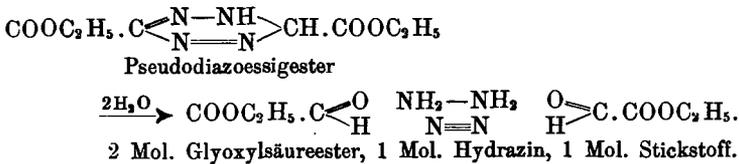


Nun erhielten wir aber hierbei sehr beträchtliche Mengen Stickstoff und außerdem bei der Bestimmung des Verhältnisses von Hydrazin

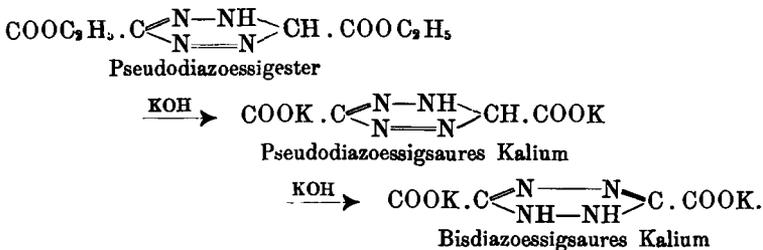
<sup>1)</sup> Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **39**, 3412 [1906].

zu Glyoxylsäureester auf ein Molekül Hydrazin zwei Moleküle Glyoxylsäureester.

Ein solcher Zerfall ist, wie wir zuerst beim Pseudodiazoacetamid ausführlich zeigten, für die Verbindungen der Pseudo-Reihe charakteristisch. Die aus Diazoessigester erhaltenen Alkalisalze leiten sich somit nicht von einem Isodiazoessigester, sondern von dem bimolekularen Pseudodiazoessigester ab:

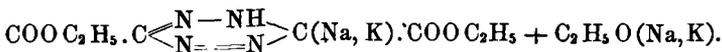


Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup> haben bereits gezeigt, daß die Alkalisalze des Diazoessigesters bei der Verseifung bisdiazoessigsäures Salz liefern; wir fanden, daß hierbei intermediär pseudodiazoessigsäures Alkali entsteht, eine Beobachtung, die ebenfalls mit obiger Auffassung im Einklang steht. Der von Curtius<sup>2)</sup> vermutete nahe Zusammenhang der Alkalisalze des Diazoessigesters mit den Salzen der Tri-azoessigsäure (Bisdiazoessigsäure) hat sich somit als richtig erwiesen:



Die Polymerisation von Diazoessigester zu Pseudodiazoessigester bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten in der Kälte erfolgt mit ähnlicher, überraschender Leichtigkeit, wie die von dem einen von uns in der vorhergehenden<sup>2)</sup> Abhandlung beschriebene Verseifung des Diazoessigesters zu pseudodiazoessigsäurem Salz mit alkoholischem Kali.

Wir haben bereits oben bemerkt, daß die aus Diazoessigester und Alkalialkoholaten erhaltenen Verbindungen nicht rein sein können. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen passen am besten auf die Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2516 [1901].

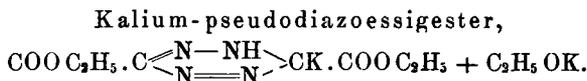
<sup>2)</sup> Jour. f. prakt. Chem. [2] **38**, 410 [1888].

Die Salze wären demnach als Additionsprodukte von Alkoholaten an die eigentlichen Estersalze der Pseudodiazooessigsäure aufzufassen <sup>1)</sup>.

Während Pseudodiazooessigsäure und ihr Amid bei der Hydrolyse glatt in Stickstoff, Hydrazin und Glyoxylsäure zerfallen, werden die Alkalisalze des Pseudodiazooessigesters bei der Einwirkung von Säuren nur teilweise in diesem Sinne zersetzt. Diese Beobachtung ist vielleicht auf die Anwesenheit der Äthoxylgruppen zurückzuführen und die dadurch vorhandene Möglichkeit zur intramolekularen Abspaltung von Alkohol unter Bildung ringförmiger Verbindungen, die bei der Hydrolyse keinen Stickstoff mehr als solchen oder in Form von Ammoniak oder Hydrazin abgeben.

Zum Schluß möchten wir nicht unterlassen, den Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. in Elberfeld für die gütige, kostenfreie Herstellung der zu dieser und den früheren Untersuchungen erforderlichen größeren Menge von salzsaurem Glycinester unseren herzlichen Dank auszusprechen.

#### Experimentelles.



3.9 g metallisches Kalium werden, in Scheiben zerschnitten, in eine Mischung von 10 g absolutem Alkohol und 400 ccm absolutem Äther eingetragen und die Mischung bis zur völligen Lösung des Metalls mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die wieder erkaltete Lösung wird von Spuren unveränderten Metalls abfiltriert und unter Eiskühlung in eine Lösung von 13 g Diazooessigester in 130 ccm absoluten Äther eingegossen. Der feine, gelbe Niederschlag wird nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen, möglichst rasch auf einem Tonteller ausgebreitet und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dabei nimmt das im ätherfeuchten Zustand bräunlich gefärbte Salz eine hellgelbe Farbe an. Ausbeute 14–16 g.

Wie schon Hantzsch und Lehmann fanden, ist das Salz an feuchter Luft außerordentlich unbeständig und verwandelt sich häufig spontan unter plötzlicher Zersetzung und starker Rauchentwicklung in eine lockere, dunkelbraune, aufgeblähte Masse, die große Mengen von Cyankalium enthält. Bei trockenem Wetter gelingt es meist, die Zersetzung dadurch zu vermeiden, daß man unmittelbar nach dem Öffnen

<sup>1)</sup> Über die Frage nach der Stellung des Metallatoms in diesen Estersalzen vergl. die vorhergehende Abhandlung »Über Pseudodiazooessigsäure«.

des Exsiccators das trockne Salz möglichst rasch auf mehrere bereit gehaltene, verschließbare Gläschen verteilt und die eintretende Erwärmung durch sofortiges Einstellen in Eiswasser mäßigt. Bei feuchtem Wetter dagegen explodierte das Salz manchmal schon beim Einlassen von Luft in den Exsiccator, wobei die Glocke unter lautem Knall in die Höhe geschleudert wurde, regelmäßig aber beim Öffnen desselben oder beim Umfüllen der Substanz. Zu den nachstehenden Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung; die mit den einzelnen Proben ausgeführten Bestimmungen sind durch fortlaufende Nummern bezeichnet.

I. 0.2845 g Sbst.: 42.8 ccm N (22°, 753 mm). — 1.0683 g Sbst.: 0.5431 g  $K_2SO_4$ .

II. 1.3825 g Sbst.: 0.7013 g  $K_2SO_4$ .

III. 0.2024 g Sbst.: 30.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.9828 g Sbst.: 0.4545 g  $K_2SO_4$ .

IV. 0.2930 g Sbst.: 43.4 ccm N (16°, 769 mm).

V. 0.5293 g Sbst.: 75.0 ccm N (17°, 767 mm). — 0.2865 g Sbst.: 0.1482 g  $K_2SO_4$ .

VI. 0.3061 g Sbst.: 47.8 ccm N (18°, 746 mm). — 0.3545 g Sbst.: 0.1573 g  $K_2SO_4$ .

VII. 0.4058 g Sbst.: 53 ccm N (17°, 756 mm). — 0.5959 g Sbst.: 0.2824 g  $K_2SO_4$ . — 0.7230 g Sbst.: 0.3498 g  $K_2SO_4$ .

VIII. 0.2156 g Sbst.: 33.7 ccm N (17°, 747 mm). — 0.4882 g Sbst.: 0.2284 g  $K_2SO_4$ . — 0.5680 g Sbst.: 0.2639 g  $K_2SO_4$ .

IX. 0.4304 g Sbst.: 65.3 ccm N (18°, 757 mm). — 0.5460 g Sbst.: 0.2768 g  $K_2SO_4$ . — 0.5073 g Sbst.: 0.2552 g  $K_2SO_4$ .

$C_8H_{11}O_4N_4K + C_2H_5OK$  (350). Ber. N 16.00, K 22.29.

Gef. I. N 16.88, K 22.8, II. K 23.31, III. N 17.38, K 20.76, IV. N 17.48, V. N 16.60, K 23.23, VI. N 17.70, K 19.93, VII. N 15.08, K 21.28, 21.73,

VIII. N 17.82, K 21.01, 20.86, IX. N 17.45, K 22.77, 22.59.

Die gefundenen Zahlen zeigen untereinander beträchtliche Abweichungen und nur geringe Übereinstimmung mit den von der angenommenen Formel verlangten Werten. Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup> haben nur eine Analyse angegeben, deren Zahlen gut für die einfache Formel  $C_4H_5O_2N_2K$  passen:

Ber. N 18.42, K 25.56.

Gef. » 18.01, » 25.80.

Wir fanden nach obigem einen etwas niedrigeren Stickstoffgehalt und bedeutend weniger Kalium. Aus unseren Analysen ergibt sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2513 [1901].

ein durchschnittliches Verhältnis von K : N wie 1 : 2.175; das erhaltene Salz ist somit keine ganz einheitliche Verbindung. Die angegebenen Analysen sind mit frisch bereiteten Substanzproben nach 12-stündigem Trocknen im Vakuumexsiccator ausgeführt; bei längerem Aufbewahren nimmt nämlich der Stickstoffgehalt ab, während zugleich das anfangs citronengelbe Salz eine mehr bräunliche Färbung annimmt.

I. 0.5293 g Sbst. (frisch dargestellt): 75 ccm N (17°, 767 mm).

II. 0.2180 g derselben Sbst. (nach 2-tägigem Aufbewahren): 29.2 ccm N (18°, 766 mm). — 0.3093 g Sbst.: 40 ccm N (17°, 766 mm).

III. 0.3625 g derselben Sbst. (nach 5-tägigem Aufbewahren): 46.4 ccm N (19°, 747 mm).

(Gef. N I. 16.60, II. 15.60, 15.13, III. 14.46.

Das bei der Selbstersetzung des Kaliumsalzes entstehende Cyankalium haben wir in zwei Fällen durch Lösen des Rückstandes in Wasser, Abdestillieren des beim Ansäuern mit Schwefelsäure gebildeten Cyanwasserstoffs und Fällung desselben als Cyansilber quantitativ bestimmt.

Kaliumsalz aus 1.9 g metall. Kalium gaben 1.25 g AgCN, entspr. 18.66 %.

» » 3.9 » » » 2.27 » » » 16.94 » .

Das Salz ist in Wasser spielend löslich zu einer blutroten Flüssigkeit, die stark alkalisch reagiert und beim Schütteln wie Seifenlösung schäumt. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterbleibt ein braunroter, krystallinischer Rückstand, der mit Wasser wiederum eine tiefrote, aber nunmehr neutral reagierende Lösung liefert; letztere gibt mit Benzaldehyd Benzaldazin und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Chlorcalcium einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

In Übereinstimmung mit den Angaben von Hantzsch und Lehmann erhielten auch wir beim Abdestillieren der frischen, verdünnten, wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes ein stark alkalisch reagierendes Destillat, das im wesentlichen aus Cyanammonium bestand. Das Destillat gab nämlich mit Natronlauge Ammoniak und mit Silbernitrat sofort einen weißen Niederschlag, der bei der Analyse die für Cyansilber berechneten Werte lieferte.

0.1952 g Sbst.: 0.1564 g Ag.

CNAg (134). Ber. Ag 80.60. Gef. Ag 80.12.

Zur quantitativen Bestimmung des entstehenden Cyanammoniums verwandten wir das unten näher beschriebene Natriumsalz; nur etwa 1.2 % des Gesamtstickstoffs werden in Form von Blausäure erhalten.

3.26 g Natriumsalz gaben, mit Wasser destilliert, 0.38 g AgCN, entsprechend 1.22 %.

Die bei der Zersetzung mit Säuren gebildete Menge Cyanwasserstoff ist noch beträchtlich geringer. Säuert man die rote Lösung des



1.3150 g Sbst. gaben bei  $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen mit 25 ccm 2-n. NaOH 59 ccm N (18°, 766 mm), entsprechend 5.22 % N.

## II. Bestimmung des als Hydrazin und als Ammoniak abgespaltenen Stickstoffs.

Nach Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup> erhält man beim Eindampfen des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade reichliche Mengen Hydrazinhydrochlorid; bei der quantitativen Bestimmung des letzteren als Benzaldazin fanden wir nur etwa 10% der von einem Kalium-isodiazoessigester zu erwartenden Menge.

1.07 g Sbst.: 0.13 g Benzalazin. — 1.40 g Sbst.: 0.18 g Benzalazin. — 0.75 g Sbst.: 0.09 g Benzalazin. — 0.65 g Sbst.: 0.08 g Benzalazin. — 1.23 g Sbst.: 0.20 g Benzalazin. — 1.24 g Sbst.: 0.15 g Benzalazin.

Kalium-isodiazoessigester,  $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CKN}_2$  (152), müßte den Gesamtstickstoff als Hydrazin abspalten, nämlich 18.42 %. Wir erhielten nur 1.6, 1.7, 1.6, 1.7, 2.2, 1.6 % N.

Bei kürzerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht mehr Hydrazin, bis gegen 14 % vom Gesamtstickstoff: 1.30 g Sbst. ( $\frac{1}{4}$  Stunde mit 13 ccm verdünnter Salzsäure erhitzt): 0.24 g Benzalazin, entsprechend 2.5 % N.

Bei weiteren Versuchen haben wir neben dem Hydrazin auch das gebildete Ammoniak bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Filtrat vom Benzaldazin zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds zunächst auf dem Wasserbade stark eingedampft, die saure rückständige Lösung mit Natronlauge übersättigt, das entstehende Ammoniak in verdünnter Salzsäure aufgefangen und als Chlorammonium zur Wägung gebracht.

I.	1.35 g Sbst.	$\frac{1}{4}$ Std.	mit verd. HCl erhitzt:	0.32 g Benzalazin u.	0.12 g $\text{NH}_4\text{Cl}$
II.	2.78 »	»	»	0.63 »	» 0.21 »
III.	2.15 »	5 Min.	» $\text{H}_2\text{SO}_4$ gek.	0.46 »	» 0.20 »
IV.	2.20 »	2 Stdn.	»	0.33 »	» 0.27 »

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  (350). Ber. für 1 Mol. N (Hydrazin + Ammoniak) 8.00.

Gef. N  $3.2 + 2.3 = 5.5$ ,  $3.0 + 2.0 = 5.0$ ,  $2.9 + 2.4 = 5.3$ ,  $2.0 + 3.2 = 5.2$ .

Ein Vergleich zwischen III und IV zeigt, daß bei längerem Kochen die Menge des Hydrazins ab- und die des Ammoniaks zunimmt, die Gesamtsumme des abgespaltenen Stickstoffs aber unverändert bleibt.

Nach den im Vorhergehenden unter I und II aufgeführten Bestimmungen spaltet das Kaliumsalz beim Kochen mit verdünnten Säuren nur etwa die Hälfte des Gesamtstickstoffs ab als Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak. Wir versuchten darum, festzustellen, in welcher Form der Rest des Gesamtstickstoffs hierbei erhalten wird. Zu diesem Zweck wurde das aus 3.9 g metallischem Kalium frisch dargestellte Salz in 75 ccm Eiswasser gelöst und nach Zusatz des gleichen Volumens verd. Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das zunächst ausgeschiedene Öl ging dabei völlig in Lösung unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2515 [1901].

Bildung einer anfangs gelbroten Flüssigkeit, die sich bei längerem Kochen aber dunkler färbte. Die salzsaure Lösung wurde völlig zur Trockne verdampft. Der braunrote, teils krystallinische, teils schmierige Rückstand wurde zur Entfernung der entstandenen Oxalsäure mehrere Stunden mit Äther extrahiert und darauf mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Anteil bestand aus einem Gemenge von Chlorkalium, Hydrazin- und Ammoniumchlorid; die alkoholische Lösung hinterließ beim Eindunsten eine halberstarre, braune, zähe, in Wasser leicht lösliche Masse. Dieselbe enthielt noch beträchtliche Mengen von Hydrazinhydrochlorid und Salmiak; es gelang aber nicht, weitere einheitliche Produkte daraus zu erhalten.

### III. Bestimmung von Kohlensäure und Oxalsäure.

Beim Kochen des Kaliumsalzes mit verdünnten Säuren entweichen zugleich mit dem Stickstoff auch geringe Mengen Kohlensäure. Zur quantitativen Bestimmung der letzteren benutzten wir den gleichen Apparat wie zur Bestimmung des Stickstoffs; an Stelle der Kohlensäure wurde ein kohlenstofffreier Luftstrom hindurchgeleitet, an Stelle des Azotometers war eine mit Barytwasser gefüllte Flasche vorgelegt zur Absorption der bei der Zersetzung gebildeten Kohlensäure.

2.4512 g Sbst.  $\frac{1}{4}$  Stunde mit verd. HCl gekocht: 0.8440 g BaCO<sub>3</sub>.

2.8445 » » » » » » H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » 0.8496 » »

CO<sub>2</sub>. Gef. 7.67, 6.66.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde das Kaliumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt, nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser mit Ammoniak übersättigt und nach dem Wiederansäuern mit Essigsäure heiß mit Chlorcalcium gefällt.

1.4866 g Sbst.: 0.1432 g CaO. — 2.4661 g Sbst.: 0.2500 g CaO.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Gef. 15.48, 16.29.

Bei der Zersetzung des Natriumsalzes mit Alkalien entsteht gleichfalls Oxalsäure, aber bedeutend weniger als bei der Spaltung mit Säuren.

1.2658 g Sbst., 1 Stunde mit 25 mm 2-n. NaOH gekocht: 0.0680 g CaO.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Gef. 8.63.

Silbersalz und Quecksilbersalz des Pseudodiazoessigesters.

Nach Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup> wird die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat fast augenblicklich zu Metall reduziert, während Quecksilberchlorid damit einen weißen Niederschlag von Chlorür liefert. Wir können diese Beobachtung nicht bestätigen.

Frisch dargestelltes Kaliumsalz wurde noch ätherfeucht in Wasser gelöst. Die vom Äther getrennte, rote, wäßrige Lösung gab mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von schmutzig-grüner Farbe, der sich nach dem Auswaschen beim Trocknen grünschwarz färbte. Die erhaltene Substanz verhält

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2513 [1901].

sich bei der Zersetzung mit Säuren ganz wie das Kaliumsalz — Bildung von Stickstoff, Hydrazin, Ammoniak und Glyoxylsäureester —; den Analysen zufolge ist sie aber durch Silberoxyd verunreinigt. Da das Kaliumsalz Kaliumäthylat enthält, entsteht beim Lösen in Wasser sofort freie Kalilauge, welche letztere mit dem zugefügten Silbernitrat natürlich Silberoxyd liefert. Da das Salz beim Erhitzen sich plötzlich in eine voluminöse, lockere Masse verwandelt, wobei ein Teil der Substanz weggeschleudert wird, läßt sich die Bestimmung des Silbers nicht durch einfaches Glühen ausführen; übergießt man das Salz aber mit Alkohol und zündet diesen nachher an, so geht die Zersetzung allmählich ohne Verlust vor sich.

0.4113 g Sbst.: 51.8 ccm N (18°, 746 mm). — 0.2553 g Sbst.: 0.1173 g Ag.  
— 0.2728 g Sbst.: 0.1252 g Ag.

$C_8H_{11}O_4N_4Ag + \frac{1}{2}Ag_2O$  (451). Ber. N 12.42, Ag 47.89.

Gef. » 14.27, » 45.95, 45.89.

Reines Pseudodiazoessigester-Silber ( $C_8H_{11}O_4N_4Ag$ ) würde verlangen N 16.72, Ag 32.24.

Daß bei der Analyse nur annähernde Werte erhalten wurden, kann nicht überraschen, da ja das zur Darstellung des Silbersalzes benutzte Kaliumsalz nach dem Vorhergehenden bereits keine ganz reine Verbindung darstellt.

1.2120 g Silbersalz gaben,  $\frac{1}{4}$  Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht: 34.6 ccm N (17°, 749 mm), entsprechend 3.27% Stickstoff. Das Filtrat vom abgeschiedenen Chlorsilber lieferte mit Benzaldehyd Benzaldazin und, mit Natronlauge übersättigt, deutlichen Geruch nach Ammoniak; in einer weiteren Probe ließ sich nach Zusatz von Natriumacetat mit Chlorcalcium Oxalsäure nachweisen.

1.21 g Sbst. wurden mit verdünnter Salzsäure übergossen; dabei trat schon in der Kälte Gasentwicklung ein. Die Mischung wurde sodann bis eben zum Sieden erhitzt, rasch abgekühlt, vom Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin 12 Stunden stehen gelassen. Die Menge des erhaltenen Glyoxylsäureester-phenylhydrazons betrug 0.19 g, entsprechend 18.4%.

Zur Darstellung des Quecksilbersalzes wurde die wäßrige Lösung des frisch dargestellten Kaliumsalzes mit Sublimatlösung versetzt; unter Aufschäumen schied sich dabei ein dichter, gelbbrauner Niederschlag ab. Das so erhaltene Salz enthielt nach der Analyse nur 5.86% Stickstoff, während sich für das erwartete Salz ( $C_8H_{11}O_4N_4Hg + \frac{1}{2}HgO$ ) 12.87% Stickstoff berechnen. Die offenbar stark verunreinigte Substanz wurde nicht näher untersucht.

Umwandlung von Kalium-pseudodiazoessigester in pseudodiazoessigsäures Kalium.

1.5 g Kaliumsalz wurden mit 15 ccm reiner Kalilauge (1:1) zwei Stunden unter anhaltendem Rühren auf 30° erwärmt. Die Mischung wurde sodann durch Aufgießen auf Ton von der überschüssigen Kali-

lauge befreit und das zurückbleibende braunrote Salz durch die Überführung in das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene nitroso-dihydrotetrazin-monocarbonsaure Kalium als pseudodiazoessigsäures Kalium charakterisiert. Die konz. wäßrige Lösung des Rückstandes gab auf Zusatz von Kaliumnitrit und Eisessig in der Kälte unter Gasentwicklung einen schön gelben, krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften der Nitrosoverbindung besaß — Bildung einer tief carminroten Lösung beim Erwärmen mit Wasser, die bei starkem Erhitzen rasch völlig entfärbt wird.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Kalilauge (1 : 1) auf 100° lieferte Kalium-pseudodiazoessigester, wie zu erwarten war, bisdiazoessigsäures Kalium. Dagegen gelang es uns nicht, nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup> durch Fällen der wäßrigen Lösung der Alkalisalze mit Alkohol bisdiazoessigsäures Salz zu erhalten.

Natrium-pseudodiazoessigester,



Wir verfahren zur Gewinnung des Natriumsalzes zunächst nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann<sup>2)</sup>.

A) 6.8 g möglichst fein zerriebenes alkoholfreies Natriumäthylat, das bei 200° im Ölbad getrocknet war, werden in eine Lösung von 13 g Diazoessigester in 130 ccm absoluten Äther in mehreren Portionen unter guter Kühlung eingetragen und die Mischung in einer dickwandigen Flasche 1 Stunde lang kräftig geschüttelt. Schon beim Eintragen des Alkoholats macht sich die beginnende Umsetzung durch schwache Erwärmung und dadurch bemerkbar, daß sich dasselbe bräunlich färbt. Zur völligen Umwandlung ist indessen längere Einwirkung erforderlich und die Anwendung des Äthylats in staubfeinem Zustand, da andernfalls stets ein Teil desselben unverändert bleibt und das entstandene Natriumsalz verunreinigt. Nach beendigter Reaktion wird das abgeschiedene Salz abgesaugt, mehrere Mal mit Äther gewaschen und möglichst rasch zum Trocknen ins Vakuum gebracht. Erhalten wurden 15 g.

Das so bereitete Salz zeigt eine bräunlichgelbe Farbe, ist an der Luft weniger leicht zerfließlich als das Kaliumsalz und überhaupt beständiger als dieses, wie bereits Hantzsch und Lehmann bemerkt haben.

Da bei obigem Verfahren sich leicht ein Teil des angewandten Natriumäthylats der Umwandlung entzieht, versuchten wir durch Anwendung einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Natriumäthylat ein reineres Produkt zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2515 [1901].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 2513 [1901].

B) 2.3 g metallisches Natrium werden in 35 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, das zweifache Volumen trocknen Äthers hinzugefügt, von einer geringen Ausscheidung abfiltriert und das klare Filtrat in eine gut gekühlte Lösung von 14 g Diazoessigester in 140 ccm absoluten Äther eingegossen. Die Mischung färbt sich sofort dunkelbraun und scheidet allmählich einen gleichgefärbten Niederschlag ab. Dieser wird nach 2-stündigem Stehen abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen der Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bildet sie ein hellbraun gefärbtes Pulver, das sich bei mehrtägigem Aufbewahren dunkler färbt. Ausbeute 9.9 g.

Die besten Resultate erhielten wir bei der Einwirkung des nach dem Verfahren von Brühl<sup>1)</sup> leicht und bequem darstellbaren und durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten alkoholfreien Natriumäthylats.

C) 2.3 g metallisches Natrium werden durch Schütteln unter ca. 50 ccm trockenem siedendem Xylol verstäubt, nach dem Erkalten das Xylol abgegossen, mit trockenem Äther einige Mal nachgewaschen und sodann der erhaltene Natriumstaub in 230 ccm absolutem Äther suspendiert. Die Mischung wird am Rückflußkühler zu gelindem Sieden erhitzt und allmählich 5 g absoluter Alkohol hinzuffließen lassen. Nach 2—3-stündigem Kochen ist der graue Natriumstaub völlig in weißes Äthylat verwandelt. Nach dem Erkalten wird die so erhaltene ätherische Suspension alkoholfreien Alkoholats unter Kühlung und Umschütteln in eine Lösung von 13 g Diazoessigester in der 10-fachen Menge Äther eingegossen. Das weiße Äthylat verwandelt sich rasch in einen lockeren gelben Niederschlag von Natrium-pseudodiazoessigester; derselbe wird nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 14 g.

Die Farbe des so gewonnenen Salzes ist nur wenig dunkler, wie die des Kaliumsalzes und heller, als die der nach A) und B) dargestellten Produkte. Die besondere Reinheit des Salzes gibt sich weiter dadurch zu erkennen, daß wir bei demselben, ähnlich wie bei dem Kaliumsalz, wenn auch weniger häufig, schon beim Einlassen von Luft in den die Substanz enthaltenden Exsiccator oder beim offenen Abwiegen größerer Mengen des Salzes auf der Wage genau die gleiche plötzliche Zersetzung beobachteten, unter starkem Aufblähen und Entwicklung einer weißen Rauchwolke von intensivem Isonitrilgeruch.

A) I. 0.4090 g Sbst.: 68.6 ccm N (18°, 763 mm). — 1.0704 g Sbst.: 0.4589 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.6463 g Sbst.: 0.2811 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

II. 0.1792 g Sbst.: 31.1 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1903 g Sbst.: 32.5 ccm N (19°, 749 mm). — 0.4990 g Sbst.: 0.3170 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.6670 g Sbst.: 0.4220 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

B) I. 0.2436 g Sbst.: 40.9 ccm N (18°, 750 mm). — 0.3110 g Sbst.: 0.3918 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.6619 g Sbst.: 0.3239 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 2066 [1904].

II. 0.2852 g Sbst.: 46.0 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2601 g Sbst.: 40.0 ccm N (17°, 755 mm). — 0.6971 g Sbst.: 0.3587 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.6564 g Sbst.: 0.3375 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

III. 0.3230 g Sbst.: 53.6 ccm N (17°, 752 mm). — 0.5337 g Sbst.: 0.2574 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

C) I. 0.3968 g Sbst.: 64.5 ccm N (14°, 740 mm). — 0.7029 g Sbst.: 0.3207 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

II. 0.3859 g Sbst.: 64.6 ccm N (20°, 748 mm). — 0.6518 g Sbst.: 0.2893 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.3223 g Sbst.: 0.1421 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

III. 0.2216 g Sbst.: 36 ccm N (19°, 746 mm). — 0.6887 g Sbst.: 0.3040 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

IV. 0.1932 g Sbst.: 30.9 ccm N (17.5°, 741 mm). — 0.5393 g Sbst.: 0.2360 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (318). Ber. N 17.61. Na 14.47.

Gef. A) I. N 19.45, Na 13.90, 14.10.

» » II. » 19.86, 19.34, » 20.60, 20.52.

Gef. B) I. N 19.13, Na 15.67, 15.87. C) I. N 18.62, Na 14.80.

» » II. » 18.37, 17.73, » 16.69, 16.67. » II. » 18.84, » 14.39, 14.30.

» » III. » 19.05, » 15.62. » III. » 18.32, » 14.31.

» » IV. » 18.05, » 14.19.

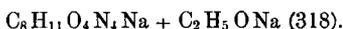
Während der Metallgehalt bei verschiedenen Analysen derselben Substanzprobe gleich gefunden wurde, zeigten sich bei dem Stickstoffgehalt größere Abweichungen. Dieselben erklären sich dadurch, daß die schwer verbrennliche und darum zur Analyse mit Bleichromat innig gemischte Substanz doch schon beim Überleiten von kalter Kohlensäure geringe Mengen Stickstoff verliert. Auch die bei den Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung erhaltenen Ergebnisse stimmen unter einander nicht gut überein; der bei A) II gefundene hohe Natriumgehalt beruht jedenfalls auf einer Beimengung unveränderten Natriumäthylats. Die bei Substanz B) erhaltenen Werte passen zwar annähernd auf die von Hantzsch und Lehmann angenommene Formel  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNaN}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (N 19.31, Na 15.86), indessen erwies sich gerade dieses Präparat schon durch seine dunkle Farbe als weniger rein. Auch bei der reinsten Substanz C) führen die Analysen, ganz wie bei dem Kaliumsalz, zu keinem ganzzahligen Verhältnis zwischen Stickstoff und Natrium; während der Metallgehalt annähernd der von uns angenommenen Zusammensetzung eines Additionsprodukts von 1 Mol. Natriumäthylat an 1 Mol. Natriumpseudodiazoesigester entspricht, wurde der Stickstoffgehalt stets bis zu 1% höher gefunden.

Das Natriumsalz gleicht in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten ganz dem Kaliumsalz. Die tiefrote wäßrige Lösung wird durch

Säuren in gleicher Weise schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt.

Die Spaltungsprodukte des Salzes bei der Hydrolyse wurden in der bei dem Kaliumsalz näher beschriebenen Weise quantitativ bestimmt; zu diesen Zersetzungen stellten wir die Substanz nach dem unter C) beschriebenen Verfahren dar.

1.4985 g Sbst. gaben, 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, 63.5 ccm N (18°, 744 mm). — 1.5927 g Sbst. gaben, 1 Stunde mit verdünnter Salzsäure gekocht, 62.5 ccm N (18°, 768 mm): die salzsaure Lösung lieferte 0.34 g Benzaldazin und 0.16 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



Ber. für 1 Mol. N 8.80.

Gef. N als Gas » 4.79, 4.58.

» » » Hydrazin + Ammoniak 2.9 + 2.6 = 5.5.

In Form von Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak werden somit bei der Hydrolyse etwa 10% Stickstoff erhalten; der noch fehlende Rest, ca. 7%, geht in anderweitige Verbindungen über.

Die nachstehende Analyse beweist, daß die salzsaure Lösung des Salzes nach der Zersetzung in der Tat noch die erwartete Menge Stickstoff enthält.

0.5917 g Sbst. wurden mit einer Mischung von 2 ccm konzentrierter Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, die gelbrote saure Lösung quantitativ in ein geräumiges Porzellanschiff übergeführt und im Vakuum zur Trockne verdunstet; in dem teils krystallinischen, teils schmierigen Rückstand wurde nach dem Überschichten mit Bleichromat der Stickstoff nach Dumas bestimmt.

0.5917 g Sbst.: 73.3 ccm N (18°, 741 mm), entsprechend 13.94% N.

Gef. als Gesamtstickstoff C) I. bis IV. ca. 18.5%.

Gef. als Gas 4.6; im Rückstand 13.94, also Gesamtstickstoff 18.54%.

Beim Kochen des Natriumsalzes in wäßriger Lösung mit verdünnter Salzsäure entweicht neben Stickstoff auch Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde: die außerdem gebildete Oxalsäure wurde in der früher angegebenen Weise quantitativ bestimmt.

2.1695 g Sbst. gaben, mit verdünnter Salzsäure gekocht, 0.2421 g  $\text{CaO}$ .  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Gef. 18.08.

Zersetzung der Alkalisalze des Pseudodiazoessigesters  
mit verdünnten Säuren in der Kälte.

#### 1. Untersuchung der wäßrigen Lösung: Nachweis von Glyoxylsäureester.

Wegen der großen Unbeständigkeit des trocknen Kaliumsalzes bedienten wir uns zu den nachfolgenden Versuchen der frisch dargestellten, noch ätherfeuchten Substanz. Diese wurde in Eiswasser gelöst und die rote wäßrige Lösung von dem darüber stehenden Äther getrennt.

Eine Lösung des Kaliumsalzes aus 3.9 g met. Kalium in 150 ccm Wasser wird mit 14 ccm verdünnter Schwefelsäure ( $\frac{1}{2}$  Mol.) versetzt. Die rote Lösung trübt sich zunächst unter deutlicher Gasentwicklung; das abgeschiedene Öl setzt sich bei mehrmaligem Durchschütteln an der Gefäßwandung als zähe, braunrote Schmiere fest. Die klare, gelbrote Flüssigkeit wird abgegossen und eine Lösung von 7 g salzsaurem Phenylhydrazin in der 10-fachen Menge Wasser hinzugefügt. Die Mischung trübt sich sofort; nach kurzer Zeit scheiden sich braune Blättchen aus, die sich bei mehrstündigem Stehen noch beträchtlich vermehren. Der Niederschlag wird nach eintägigem Stehen abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2.53 g, entsprechend 13.2 %.

Die erhaltene Substanz begann gegen  $110^\circ$  zu sintern und schmolz bei  $122^\circ$  zu einer roten Flüssigkeit. In Äther, Alkohol und Chloroform ist die Verbindung schon in der Kälte leicht löslich; von Benzol, Ligroin und Wasser wird dieselbe sukzessive immer schwerer aufgenommen. Durch Umkrystallisieren aus der 15-fachen Menge verdünnten Alkohols (1 : 1) wurden glänzende, gelbe Blätter erhalten, die nunmehr scharf bei  $129.5^\circ$  schmolzen, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben über den Schmelzpunkt des Glyoxylsäureesterphenylhydrazons<sup>1)</sup>. Auch die Analyse ergab auf das erwartete Hydrazon stimmende Werte:

0.1739 g Sbst.: 0.3968 g  $\text{CO}_2$ , 0.0989 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2775 g Sbst.: 36.4 ccm N ( $18^\circ$ , 757 mm). — 0.1625 g Sbst.: 21.2 ccm N ( $19^\circ$ , 753 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (192). Ber. C 62.50, H 6.25, N 14.58.  
Gef. » 62.23, » 6.36, » 15.09, 14.86.

Zur weiteren Charakterisierung des so erhaltenen Phenylhydrazons des Glyoxylsäureesters wurde es in das gleichfalls bereits bekannte Phenylhydrazon der Glyoxylsäure vom Schmp.  $142\text{--}143^\circ$  übergeführt.

3.84 g gepulvertes Hydrazon wurden mit einer Lösung von 1.3 g reinem Kali in der 10-fachen Menge Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; die erhaltene dunkelrote Lösung schied beim Ansäuern mit 5 ccm verdünnter Salzsäure unter Kühlung das gebildete Glyoxylsäure-phenylhydrazon zunächst als Öl ab, das aber sofort zu einer grauen, krystallinischen Masse erstarrte. Erhalten wurden 3.24 g. Zur Analyse wurde die Substanz möglichst rasch aus viel heißem Wasser umkrystallisiert; die beim Erkalten abgeschiedenen gelben Nadeln schmolzen scharf bei  $142\text{--}143^\circ$ , waren im Gegensatz zu dem Esterhydrazon in verdünnter Natronlauge schon in der Kälte leicht löslich und zeigten auch alle übrigen Eigenschaften des bekannten Glyoxylsäure-phenylhydrazons.

<sup>1)</sup> Reissert, diese Berichte **28**, 1232 [1895].

0.2199 g Sbst.: 33.4 ccm N (16°, 742 mm).

$C_8H_8O_2N_2$  (164). Ber. N 17.07. Gef. N 17.28.

Noch bessere Ausbeuten an Glyoxylsäureester-phenylhydrazon erhält man, wenn man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis eben zum Sieden erhitzt, wobei die ausgeschiedene Schmiere fast völlig in Lösung geht, darauf rasch abkühlt, filtriert und das Filtrat mit Phenylhydrazinchlorhydrat stehen läßt.

Aus 3.9 g met. Kalium dargestelltes Salz lieferte so beim Lösen in 150 ccm Wasser und Ansäuern mit 11 ccm konzentrierter Salzsäure bei zwei Versuchen 3.95 g und 3.91 g Hydrazon, entsprechend 20.6 und 20.4 %.

Bei längerem Kochen unter Anwendung eines großen Säureüberschusses wird kein Glyoxylsäureester-phenylhydrazon erhalten, da der abgespaltene Glyoxylsäureester unter Verseifung hierbei durch das vorhandene Hydrazin zu Oxalsäure oxydiert wird.

Auch das Natriumsalz spaltet, ganz ähnlich dem Kaliumsalz, mit verdünnten Säuren schon in der Kälte Glyoxylsäureester ab.

14.2 g Natriumsalz gaben 2.56 g Glyoxylsäureesterphenylhydrazon, entsprechend 14.9 %.

14.0 g Natriumsalz gaben 2.54 g Glyoxylsäureesterphenylhydrazon, entsprechend 15.0 %.

Wir haben weiter das Verhältnis von Hydrazin zu Glyoxylsäureester bei der Zersetzung des Natriumsalzes mit kalter verdünnter Schwefelsäure bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die wäßrige Lösung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, von der ausgeschiedenen Schmiere abgegossen und in zwei Hälften geteilt; in der einen Hälfte wurde das entstandene Hydrazin mit Benzaldehyd in Benzaldazin übergeführt und in der anderen Hälfte der gebildete Glyoxylsäureester als Phenylhydrazon abgeschieden. Das Filtrat vom Benzaldazin enthielt beträchtliche Mengen Ammoniumsalz, die gleichfalls quantitativ bestimmt wurden und darauf schließen lassen, daß schon in der Kälte entsprechende Mengen Glyoxylsäureester und Hydrazin eine weitere Umwandlung (siehe oben) erfahren.

I. Auf 0.32 g Benzaldazin wurden erhalten 0.48 g Hydrazon. — II. Auf 0.29 g Benzaldazin wurden erhalten 0.55 g Hydrazon.

$N_2H_4$  auf 2 CHO. CO OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. Hydrazon I. 0.59, II. 0.54 g.

Gef. » I. 0.48, II. 0.55 »

Auf 1 Mol. Hydrazin entstehen somit 2 Mol. Glyoxylsäureester, wie bei der Spaltung eines Pseudodiazoessigesters zu erwarten ist.

## 2. Untersuchung des abgeschiedenen Öls.

Bei der Zerlegung der wäßrigen Lösung der Alkalisalze mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte entsteht eine braunrote, schmie-

rige, in Äther leicht lösliche Masse. Hantzsch und Lehmann<sup>1)</sup> betrachten das so erhaltene Produkt als unbeständigen, in seiner Zusammensetzung aber dem ursprünglichen Salz entsprechenden, freien Ester und geben zugleich an, daß sich durch Zerlegung der Alkalisalze in ätherischer Suspension mit verdünnter Schwefelsäure eine schwach gelbliche, etwas haltbarere Lösung des Esters erhalten läßt. Die von uns bei der Zersetzung mit Säuren beobachtete Stickstoffentwicklung läßt von vornherein vermuten, daß diese Annahme nicht zutrifft, daß vielmehr die erhaltene Substanz ein Umwandlungsprodukt des Esters sein dürfte.

Wir fanden, daß in der Tat auch beim Schütteln der ätherischen Suspension der Alkalisalze des Diazoessigesters mit verdünnter Schwefelsäure stets beträchtliche Mengen Stickstoff entwickelt werden, während zugleich der Äther keine gelbe, sondern eine tief rote Färbung annimmt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die trockne Lösung gab, entsprechend den Angaben von Hantzsch und Lehmann, mit ätherischem Kaliumalkoholat sofort wieder einen gelben Niederschlag, der gleich dem ursprünglichen Salz in Wasser mit roter Farbe leicht löslich war, aber bei der Analyse ganz andere Zahlen lieferte (Gef. N 15.23, K 13.11). Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine braunrote, zähe Masse. Auch diese gab, in absolutem Äther gelöst, mit Kaliumalkoholat eine gelbe Fällung eines Kaliumsalzes von ähnlichem Aussehen wie das ursprüngliche. Versuche, den erhaltenen Ester durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen, blieben erfolglos, da hierbei Glyoxylsäureester abgespalten wird, der mit den Wasserdämpfen übergeht und leicht in Form seines in Wasser schwer löslichen Hydrazons nachgewiesen werden kann. Da es nicht gelang die Substanz zu reinigen, mußten die Analysen mit dem Rohprodukt ausgeführt werden. Substanz I war aus dem Kaliumsalz, Substanz II aus dem Natriumsalz dargestellt.

I. 0.3410 g Sbst.: 53.5 ccm N (16°, 750 mm), entsprechend 18.05 % N.

II. 0.3981 g Sbst.: 63 ccm N (17°, 752 mm), entsprechend 18.17 % N.

Die beiden, mit verschiedenen Substanzproben ausgeführten Analysen zeigen unter einander gute Übereinstimmung, weichen aber beträchtlich ab von dem für Isodiazoessigester bzw. Pseudodiazoessigester verlangten Wert 24.6 % N.

Das Produkt wird von kaltem Wasser nur sehr wenig aufgenommen, in Alkohol und Äther ist dasselbe dagegen spielend löslich. Nach Hantzsch und Lehmann wird die Substanz allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2514 [1901].

in Äther völlig unlöslich, dafür aber in Wasser sehr leicht löslich; der von uns erhaltene Ester behielt auch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren die anfängliche Leichtlöslichkeit in Äther bei.

Das Kaliumsalz aus 3.9 g metallischem Kalium gab, in 150 ccm Äther suspendiert und mit einer Mischung von 30 ccm verdünnter Schwefelsäure und 70 ccm Wasser geschüttelt, 7.8 g Ester. Aus der schwefelsauren Lösung wurden mit Phenylhydrazin 2.11 g des früher beschriebenen Hydrazons erhalten.

Das Natriumsalz aus 2.3 g metallischem Natrium gab ebenso 5 g Ester und außerdem 2.56 g Hydrazon.

Beim Kochen des Esters mit verdünnter Schwefelsäure geht derselbe allmählich unter schwacher Gasentwicklung in Lösung; die dabei erhaltenen Mengen Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak wurden quantitativ bestimmt.

I. 1.26 g Subst. bei 1-stündigem Kochen: 15.2 ccm N (17°, 749 mm), entsprechend 1.4 % N.

II. 2.37 g Subst. bei 1-stündigem Kochen: 32 ccm N (16°, 750 mm), entsprechend 1.5 % N, ferner 0.24 g Benzaldazin, entsprechend 1.4 % N und 0.30 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , entsprechend 3.3 % N.

Gef. Gesamtstickstoff 18.1 %. Gef. bei der Hydrolyse 6.2 %.

Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure läßt sich in der sauren Lösung Glyoxylsäureester nachweisen; die Lösung in alkoholischer Salzsäure scheidet beim Erhitzen rasch einen weißen, kristallinischen Niederschlag ab, der aus einem Gemenge von Hydrazinhydrochlorid und Ammoniumchlorid besteht.

Da sich das bei der Zerlegung der Alkalisalze des Pseudodiazoesigesters mit Säuren erhaltene Öl nicht reinigen ließ, versuchten wir zunächst, daraus die entsprechende Säure durch Verseifung zu gewinnen. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Barytwasser schied sich sofort ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Bariumsalz aus, das aber den Analysen zufolge gleichfalls keine einheitliche Verbindung darstellt. In verdünnter Salzsäure ist dieses Bariumsalz leicht löslich; eine Abscheidung der freien Säure findet hierbei nicht statt. Auch die Versuche, den öligen Ester durch Überführung in sein Amid zu charakterisieren, waren ohne Erfolg. Sättigt man die alkoholische Lösung des Öles mit trockenem Ammoniakgas, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen ein dunkelbrauner Niederschlag ab; derselbe ist bis auf einen geringen Rest in warmem Wasser leicht löslich zu einer braunroten Flüssigkeit, die aber beim Erkalten nur Spuren einer gallertartigen Masse abscheidet.