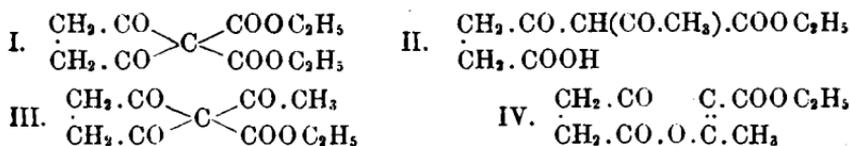


der Acetessigester-Verbindung eine Substanz mit offener Kette vor (II). Ursprünglich mag wohl ein cyclischer Succinyl-acetessigester III oder ein Produkt IV¹⁾ entstanden sein. Aus beiden würde durch Wassereinlagerung II gebildet werden können, wozu während des Aufarbeitens der Reaktionsmischungen Gelegenheit gegeben ist:



Nicht uninteressant ist, daß der Succinyl-acetessigester II nicht die geringste Neigung zum Übergang in III oder IV zeigt. Auch Anhydrierung zu einem γ -Lacton konnte nicht beobachtet werden. Die ziemliche Beständigkeit des Komplexes I gegenüber der Nichtentstehung von III ist ein Beispiel für den lockernden Einfluß, den Ersatz von weniger negativem Carbäthoxyl durch das negativere Acetyl ausübt²⁾. Dies kann noch bei den Acylen-diacetessigestern³⁾ konstatiert werden, welche durchweg geringere Beständigkeit zeigen als die entsprechenden Acylen-dimalonsäureester, was ihrer beabsichtigten Verwendung zu Synthesen einigermassen hinderlich ist.

Die Reaktion zwischen den eingangs genannten Dichloriden und Natrium-Acetessigester vollzieht sich sehr leicht⁴⁾, weshalb Anwendung reichlicher Mengen Äther als Verdünnungsmittel geboten ist. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen geschah durch Wasserzusatz bis zur Lösung der Natriumverbindungen, vorsichtiges Ansäuern und Abtrennen der ätherischen Schicht nach gründlichem Durchschütteln. Die saure, wäßrige Lösung wurde zweckmäßig noch einige Male mit Äther extrahiert. Die gesammelten Ätherauszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Destillation unterworfen, anfangs bei gewöhnlichem Druck, zum Schluß im Vakuum. Zur Entfernung des

¹⁾ Diese Formel setzt den Succinylacetessigester in Parallele mit dem Diacetylacetessigester, der nach L. Claisen und E. Haase, B. 33, 1244 [1900], ein O-C-Derivat ist: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

²⁾ Daß ein solcher Einfluß statthat, ergibt sich auch aus der Tatsache, daß Kondensation von Succinylchlorid und Natrium-Benzoylacetone nicht gelingt. Über die Beeinflussung der Stabilität eines Stoffes durch Häufung negativer Gruppen an einem Komplex vergl. u. a. W. Wislicenus, A. 246, 350 [1888], Conrad und Guthzeit, A. 214, 31 [1882], Ehrlich, B. 7, 892 [1874], Schott, B. 29, 1985 [1896].

³⁾ Acylen = $(\text{CH}_2)_n \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$.

⁴⁾ Zur Verwendung kamen meist 1 Mol. Säurechlorid und 2 Mol. Natrium-Acetessigester.

überschüssigen Acetessigesters empfahl es sich, die erhaltenen dickflüssigen Öle bei 3—5 mm zu erhitzen, wobei das Reaktionsprodukt allein zurückblieb. Das bei Anwendung von Succinylchlorid schließlich erhaltene Öl setzte beim Stehen Krystalle ab, die von Zeit zu Zeit abgesaugt wurden. Sie erwiesen sich als Succinyl-acetessigester II, der mit etwas Bernsteinsäure verunreinigt war. Bei den mit Glutaryl- und Adipinylchlorid resultierenden Ölen war analoges Verhalten nicht zu beobachten. Die sich bei diesen nach mehreren Wochen und Monaten in geringer Menge abscheidenden Krystalle bestanden aus Glutar- bezw. Adipinsäure.

Succinyl-acetessigester-hydrat (β -Carboxypropionyl-acetessigester, Formel II auf S. 2423).

Das in der angegebenen Weise erhaltene Rohprodukt wurde mehrmals mit kaltem Äther extrahiert, wobei die beigemengte Bernsteinsäure zurückblieb. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung schied sich dann der Ester in reinerer Form ab. Um ihn völlig von Bernsteinsäure zu befreien, mußten wir das Verfahren mehrmals wiederholen, was die Ausbeuten sehr beeinträchtigte. In reinem Zustand zeigt die in Prismen krystallisierende Substanz den Schmp. 82°. Sie ist unzersetzt löslich in Natronlauge und auch in Soda und zeigt mit alkoholischem FeCl_3 sofortige Rotfärbung. Löslich in den meisten organischen Solvenzien, ebenso in Wasser. Beim Aufbewahren findet allmählicher Zerfall statt. Unter den Zersetzungsprodukten sind Bernsteinsäure, Acetessigester und Essigsäure nachweisbar.

0.2092 g Sbst.: 0.4000 g CO_2 , 0.1062 g H_2O . — 0.3083 g Sbst.: 0.5930 g CO_2 , 0.1756 g H_2O . — Mol.-Gew.-Best.: Eisessig 21.10 g, $K = 39$; 0.2052 g Sbst.: $d = 0.163^\circ$; 0.4014 g Sbst.: $d = 0.331^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 52,17, H 6,09.
Gef. » 52,15, 52,46, » 5,68, 6,36.
Ber. M 230. Gef. M 233, 224.

Gegenüber Ketonreagenzien zeigt die neue Verbindung das erwartete Verhalten. Wegen Häufung der reaktionsfähigen Gruppen sind dabei die primären Reaktionsprodukte meist nicht faßbar. Außerdem werden zum Teil verschiedene Verbindungen erhalten, je nach den Versuchsbedingungen.

• Verhalten gegen Phenylhydrazin: Hierbei waren 4 Produkte nachweisbar:

a) Phenylhydrazinsalz des β -Carboxypropionyl-acetessigester-bis-phenylhydrazons, Schmp. 138°, entstand beim Zusammengeben der Komponenten (1 Mol. Ester, 3 Mol. Phenylhydrazin) in Äther. Weiße, zersetzliche Krystalle, schwer löslich in Äther und

Petroläther, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton unter teilweiser Zersetzung. Spaltet mit Natronlauge Phenylhydrazin schon in der Kälte ab.

0.1526 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.3498 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1674 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1562 g Sbst.: 22.4 ccm N (15°, 757 mm).

C₂₈H₃₄N₆O₄. Ber. C 64.86, H 6.56, N 16.21.
Gef. » 65.09, 63.60, » 5.99, 6.59, » 15.93, 16.65.

b) Pyrazolderivat, C₁₆H₁₈N₂O₄, Schmp. 143°, für welches zwei leicht zu bildende Formeln in Betracht kommen. Bildet sich aus den Komponenten (1 Mol. Ester, 3 Mol. Phenylhydrazin) beim Stehen in Eisessig. Löslich in Soda, enthält also die Carboxylgruppe. Ist kein Phenylhydrazid, nicht enolisierbar und beständig gegen Fehlingsche Lösung. Liefert die Pyrazolin-Reaktion von Knorr. Weiße Krystalle, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1551 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0887 g H₂O. — 0.1598 g Sbst.: 0.3717 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 13.7 ccm N (13.5°, 754 mm). — 0.1544 g Sbst.: 13.1 ccm N (13.5°, 747 mm).

C₁₆H₁₈N₂O₄. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.27.
Gef. » 63.73, 63.44, » 6.39, 6.13, » 9.62, 9.77.

c) Eine Base, C₁₄H₁₄N₂O₂ oder C₂₈H₂₈N₄O₄, Schmp. 157°. Wird beim Stehen von 1 Mol. Ester und 2 Mol. Phenylhydrazin in Eisessig erhalten. Weiße Krystalle aus Eisessig oder Benzol und Petroläther. Indifferent gegen Fehlingsche Lösung, unlöslich in Natronlauge, nicht enolisierbar. Gibt die Bülowische Reaktion nicht, wohl aber die von Knorr. Beim Versetzen der Lösung in konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorid fällt ein gelbes Doppelsalz aus. Anscheinend ein *o*-Diazinderivat.

0.1570 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1400 g Sbst.: 14.1 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₄H₁₄N₂O₂. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.56.
Gef. » 69.34, 68.94, » 6.31, 6.48, » 11.51, 11.61.

Pt-Salz: 0.2116 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — 0.1230 g Sbst.: 0.0264 g Pt.

(C₁₄H₁₄N₂O₂, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 21.81. Gef. Pt 21.26, 21.46.

Die Molekulargröße in Benzol ergab sich zu 468, in Eisessig zu 538. Die angegebenen Formeln fordern 242 und 484.

d) Ein alkalilösliches Produkt vom Schmp. 214—215°, das neben der bei 157° schmelzenden Verbindung entsteht und von dieser durch Äther abtrennbar ist. Die Substanz ist wegen Substanzmangel nicht

näher untersucht. Sie dürfte das Dihydrazon der Estersäure darstellen.

Verhalten gegen Hydroxylamin: Liefert als einziges Reaktionsprodukt ein bei 81° schmelzendes Isoxazol, für das zwei Formeln in Frage kommen. Enthält die Carboxylgruppe und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

0.1748 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.2618 g Sbst.: 0.4968 g CO₂, 0.1330 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 760 mm). — 0.1500 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 746 mm).

C₁₀H₁₃NO₅. Ber. C 52.86, H 5.72, N 6.17.
Gef. » 52.05, 51.75, » 5.86, 5.69, » 6.18, 6.49.

Verhalten gegen Hydrazin: Hierbei entsteht entweder ein bei 188° schmelzendes Hydrazon oder ein bei 118° schmelzendes Produkt, das auch durch Umsetzung mit Semicarbazid erhalten wird.

a) Verbindung vom Schmp. 188°, weiß, reduziert Fehlingsche Lösung.

0.1500 g Sbst.: 15.4 ccm N (15°, 738 mm).

C₁₀H₁₆N₂O₅. Ber. N 11.47. Gef. N 11.61.

b) Verbindung vom Schmp. 118°. Besitzt saure Eigenschaften, ist indifferent gegen Fehlingsche Lösung. Enthält keine enolisierbaren Gruppen, stellt also anscheinend ein Pyrazol mit Carboxyl in der Seitenkette dar, für das zwei Formeln in Frage kommen. Die Verbindung krystallisiert mit 2 H₂O.

0.1200 g Sbst.: 0.2020 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 0.2021 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.0950 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1757 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 753 mm). — 0.1500 g Sbst.: 14.2 ccm N (14°, 738 mm).

C₁₀H₁₄N₂O₄ + 2 H₂O.

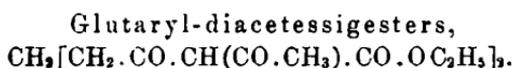
Ber. C 45.80, H 6.87, N 10.68.

Gef. » 45.9, 45.93, » 6.63, 6.62, » 10.53, 10.33, 10.75.

Succinyl-diacetessigester.

In dem von den Krystallen des eben beschriebenen Succinyl-acetessigesters abgeseugten Öl dürfte Succinyl-diacetessigester vorliegen. Eine Reindarstellung wurde auf verschiedene Weise angestrebt, mißlang aber wegen der geringen Beständigkeit der Substanz. Auch eine Charakterisierung durch Überführung in ein Dipyrazolon oder eine ähnliche Verbindung war nicht möglich. Beim Arbeiten in ätherischer Lösung fand weitgehende Zersetzung statt; in Eisessiglösung schied sich zwar ein in langen Nadeln krystallisiertes Produkt ab; dieses war aber so zersetzlich, daß es nicht genügend gereinigt werden konnte. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab es eine prachtvoll kornblumenblaue Färbung, die bald nach grün umschlug.

Besser gelang die Charakterisierung des



Dieser entstand von vornherein im Zustande ziemlicher Reinheit. Außerdem war es möglich, ihn durch vorsichtiges Behandeln mit Natronlauge und Äther soweit von Verunreinigungen zu befreien, daß er nach dem Ansäuern und Abdunsten des zum Ausschütteln benutzten Äthers im Vakuum als direkt analysierbares dickes Öl hinterblieb:

0.2172 g Sbst.: 0.4525 g CO_2 , 0.1378 g H_2O . — 0.1994 g Sbst.: 0.4168 g CO_2 , 0.1198 g H_2O . — Mol.-Gew.-Best.: Benzol = 17.50 g, $K = 51$; 0.1366 g Sbst.: $d = 0.129^\circ$. — 0.1440 g Sbst.: $d = 0.124^\circ$. — 0.2216 g Sbst.: $d = 0.198^\circ$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Ber. C 57.30, H 6.74.
 Gef. » 56.82, 57.00, » 7.10, 6.72.
 Ber. M 356. Gef. M 309, 338, 328.

Der Ester hat saure Eigenschaften und löst sich selbst in Soda. Mit Eisenchlorid gibt er sofortige intensive Reaktion. Beim Stehen verändert sich ein reines, trocknes Produkt kaum. Sehr empfindlich ist der Ester aber gegen Wasser, das ihn schon beim längeren Stehen oder beim gelinden Erwärmen zersetzt, ferner gegen Ammoniak und auch Phenylhydrazin. Mit letzterem entstand selbst bei Anwendung reichlicher Mengen Verdünnungsmittel und Innehaltung niederer Temperaturen vorwiegend

Glutarsäure-bis-phenylhydrazid, $\text{CH}_2[\text{CH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5]_2$, das bei 215° schmolz und — da es noch nicht bekannt war — zwecks Vergleichs auch durch Erhitzen von 1 Teil Glutarsäure und 2 Teilen Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure dargestellt wurde¹⁾. Hierbei resultierte es in weißen, glänzenden Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig) vom Schmp. $217\text{—}218^\circ$.

0.1606 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.0894 g H_2O . — 0.1623 g Sbst.: 25.6 ccm N (16° , 753 mm).

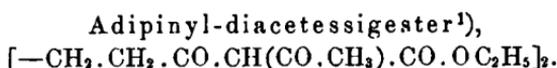
$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 65.38, H 6.41, N 17.95.
 Gef. » 65.38, » 6.23, » 18.14.

Neben dem Glutaryl-bis-phenylhydrazid lieferte der Glutaryl-diacetessigeste noch eine geringe Menge einer bei $113\text{—}115^\circ$ schmelzenden Substanz, welche in Natronlauge nicht löslich war, wohl aber in konzentrierter Salzsäure. Außerdem gab sie die Reaktion von Knorr.

¹⁾ In Anlehnung an die Angaben von E. Fischer und Passmore, B. 22, 2734 [1889].

Trotz wiederholter Bemühungen gelang ihre Darstellung in genügender Menge nicht.

Erwähnt sei, daß beim Arbeiten in Eisessiglösung ziemliche Mengen Acetyl-phenylhydrazin (Schmp. 128°) entstehen. Ihre Bildung scheint nicht auf Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen zu sein, sondern deutet auf Abspaltung von Acetyl aus dem Glutarylderivat.



Auch der Adipinyl-diacetessigester ließ sich soweit reinigen, daß seine Analyse möglich war:

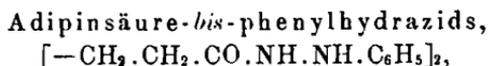
0.1827 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.2088 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1308 g H₂O. — Mol.-Gew.-Best.: Benzol = 17.50, K = 51; 0.2096 g Sbst.: $d = 0.177^{\circ}$. — 0.5630 g Sbst.: $d = 0.465^{\circ}$.

C₁₈H₂₆O₈. Ber. C 58.32, H 7.08.
 Gef. » 57.94, 58.14, » 7.12, 7.00.

Ber. M 370. Gef. M 346, 353.

In Eisessig ergab sich ein Mol.-Gew. M = 347; bei der Kontrolle nach 16 Stunden wurde M = 217 gefunden. Es zeigt dies deutlich eine allmähliche Spaltung des Adipinyl-diacetessigesters durch das Lösungsmittel.

In seinen Eigenschaften gleicht der vorliegende Ester dem Glutarylprodukt durchaus. Insbesondere zeigt er dessen Empfindlichkeit gegen Wasser, Ammoniak und Phenylhydrazin. Mit letzterem lieferte er, schon unter mildesten Bedingungen, reichliche Mengen des noch unbekanntes



welches in analoger Weise wie das entsprechende Glutarylderivat auch aus Adipinsäure und Phenylhydrazin dargestellt werden konnte. Es schmilzt bei 206—207° und wird in Form perlmutterartig glänzender Blättchen erhalten, wenn man es aus Alkohol oder Eisessig kristallisiert.

0.1656 g Sbst.: 24.1 ccm N (10.8°, 754 mm). — 0.1312 g Sbst.: 19.3 ccm N (13°, 760 mm).

C₁₈H₂₂N₄O₂. Ber. N 17.18. Gef. N 17.14, 17.29.

¹⁾ Dieser Ester ist auf analogem Wege auch von Hrn. Prof. Borsche in Göttingen dargestellt worden (Privatmitteilung).

In geringer und zu weiterer Untersuchung unzureichender Menge wurde neben dem Adipinyl-*bis*-phenylhydrazid noch eine bei etwa 250° schmelzende Verbindung beobachtet, welche mit alkoholischem Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung gab und kein Phenylhydrazid darstellt.

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche ist Hr. P. Lungwitz beteiligt gewesen.

315. W. Swientoslawski: Thermochemische Untersuchungen IV: Diazo- und Azoverbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli 1911.)

In der ersten thermochemischen Untersuchung¹⁾ habe ich die Wärmetönung der Diazotierung, der Kupplung und der Bildung normaler Diazosalze (*syn*-Diazosalze) gemessen. In allen diesen Prozessen wurde Anilin bzw. α -Naphthylamin als Ausgangsmaterial verwendet, mit bestimmten Mengen Salzsäure und Natriumnitrit im Calorimeter diazotiert und die so erhaltene Diazolösung zu weiteren Messungen benutzt. Dies Verfahren war aber zu kompliziert, um die Details der auf einander folgenden Umwandlungen in verschiedenen Richtungen untersuchen zu lassen. Um dies Ziel zu erreichen, war es nötig, nicht die Aminsalze, sondern die festen, chemisch reinen Diazoniumsalze in die calorimetrischen Lösungen einzuführen und die Wärmetönungen verschiedener Umwandlungen derselben zu messen. Hierbei traten viele Schwierigkeiten auf, die vermieden werden mußten, um die Resultate solcher Messungen nicht zu stören. In erster Linie mußten feste Diazoniumsalze in großem Maßstabe recht rein dargestellt werden. Darum mußten einige Verbesserungen der Darstellungsmethoden für letztere eingeführt und in einigen Fällen auch eine neue Herstellungsweise der Diazoniumsalze (mittels Nitrosylchlorid) angewendet werden. Nicht weniger wichtig sind viele weitere Details der Arbeit, welche bei der Ausführung der calorimetrischen Versuche beobachtet werden mußten²⁾. Aus der Zahl der letzteren

¹⁾ B. 43, 1479—1495, 1767—1773.

²⁾ Ich muß hier von Details der Messungen absehen, da ich nicht imstande bin, sie alle zu beschreiben.