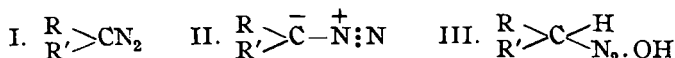


476. Arnold Weissberger und Rudolf Haase: Über die vermeintliche optische Aktivität des Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1931.)

Die Untersuchungen über optisch aktive aliphatische Diazoverbindungen mit der Gruppe I, in der das mit den Stickstoffatomen verbundene Kohlenstoffatom Träger der Asymmetrie sein soll¹⁾, nahmen ihren Ausgang von valenz-theoretischen Überlegungen und von Vorstellungen über Reaktionsmechanismen. Nach den ersteren ist ein C-Atom mit 3 verschiedenen Liganden, zu deren einem nach der Oktett-Theorie²⁾ eine semipolare Doppelbindung führt, asymmetrisch³⁾. Dabei wird vorausgesetzt, daß Elektro-



valenz und Covalenz ihre Plätze nicht vertauschen⁴⁾. Wenn also aliphatische Diazoverbindungen die Konstitution II haben, so sollte die Möglichkeit zu optischer Aktivität bestehen⁵⁾. Umgekehrt wird die Existenz dieser und ähnlicher Verbindungen auch als Beweis für das Vorliegen semipolarer Doppelbindungen angesehen⁶⁾.

Von den erwähnten Vorstellungen über Reaktions-Mechanismen⁷⁾ ist das folgende zu sagen: Aus aktiven Amino-säuren entstehen bei der Behandlung mit salpetriger Säure bekanntlich aktive Oxy-säuren, während racemische Säuren entstehen müßten, wenn das die Aminogruppe tragende C-Atom in einer Reaktions-Phase seine Asymmetrie verlöre. Andererseits werden bei der vorsichtigen Behandlung von α -Amino-säure-estern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen erhalten. Wenn der Ersatz von $-\text{NH}_2$ durch $-\text{OH}$ wirklich über solche Diazoverbindungen verlief, so müßten diese also optisch aktiv sein. Es ist jedoch, wie schon C. S. Marvel und W. A. Noyes⁵⁾ hervorhoben, fraglich, ob Diazoverbindungen bei jener Umsetzung überhaupt als Zwischenprodukte auftreten. Selbst wenn das der Fall ist, müssen sie aber doch nicht die Gruppe $>\text{CN}_2$ enthalten, sondern es könnten z. B. primär entstehende Verbindungen, vielleicht der Konstitution III, in denen das C-Atom asymmetrisch ist, weil es vier verschiedene Liganden trägt, schneller Stickstoff als Wasser abspalten und in die Oxy-

¹⁾ Nur diese Stoffe sind im folgenden mit „optisch aktive Diazoverbindungen“ gemeint.

²⁾ G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle [1927]; Sidgwick, The electronic Theory of Valency [1927].

³⁾ P. W. B. Harrison, J. Kenyon u. H. Phillips, Journ. chem. Soc. London 1926, II 2079; H. Phillips, Journ. chem. Soc. London 1925, I 2552; R. Kuhn u. H. Albrecht, B. 60, 1297 [1927].

⁴⁾ E. Bergmann, L. Engel u. S. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 397 [1930], u. zw. S. 404; W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I, S. 25, II, S. 37, 38 Leipzig [1931].

⁵⁾ C. S. Marvel u. W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2259 [1920]; H. M. Chiles u. W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1798 [1922]; F. W. Kendall u. W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2404 [1926]; W. A. Noyes, B. 57, 1240 [1924].

⁶⁾ siehe z. B. M. Dunkel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 434 [1930], u. zw. S. 447.

⁷⁾ P. A. Levene u. F. B. La Forge, Journ. biolog. Chem. 21, 345 [1915]; P. A. Levene, Journ. biol. Chem. 36, 89 [1918]; P. A. Levene u. L. A. Mikeska, Journ. biol. Chem. 52, 485 [1922].

verbindungen übergehen. Jedenfalls ist die optische Aktivität aliphatischer Diazoverbindungen durch die stereochemische Ein-sinnigkeit der Desaminierung nicht zu erweisen, auch nicht auf die von Levene und seinen Mitarbeitern weiter versuchte Weise: Diese Autoren fanden zwar, daß der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl bei epimeren Zucker-Derivaten selbst dann verschiedene epimere Oxyverbindungen liefert, wenn die als intermediär entstehend angenommenen Diazoverbindungen mit der Gruppe $>CN_2$ bei beiden Epimeren identisch sein müßten. Bildung und Konstitution der Diazoverbindungen sind aber hier ebenso fraglich, wie bei den Amino-säuren.

Der Beweis für die Existenz optisch aktiver Diazoverbindungen ist nur entweder durch das Drehungsvermögen von Substanzen zu erbringen, bei denen dieses allein an der Gruppe $(R)(R')CN_2$ liegen kann, oder dadurch, daß aus Stoffen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen, die sich allein durch die Anordnung der Liganden an dem die Aminogruppe tragenden Kohlenstoff unterscheiden, zwei verschiedene Diazoverbindungen gebildet werden. Das letztere ist bisher nicht geschehen, während im Sinne des ersteren Beweises die folgenden optisch aktiven Diazoverbindungen¹⁾ als chemische Individuen beschrieben worden sind:

von P. A. Levene und L. A. Mikeska²⁾:

	Spez. Drehung (D-Linie)
Diazo-bernsteinsäure-diäthylester	+0.85° bis +1.34°

von H. M. Chiles und W. A. Noyes³⁾:

α -Diazo-glutarsäure-diäthylester	+0.85° bis +1.86°
α -Diazo-glutarsäure-dimethylester	+0.89°
Diazo-bernsteinsäure-diäthylester	-1.23°
α -Diazo- <i>n</i> -capronsäure-äthylester ¹⁰⁾	-1.89°
α -Diazo- <i>n</i> -capronsäure-äthylester ¹¹⁾	+1.84°
α -Diazo- <i>i</i> -capronsäure-methylester	-1.52°

von H. Lindemann, A. Wolter und R. Groger¹²⁾:

Diazo-bernsteinsäure-diäthylester	+1.80° bis +1.89°
---	-------------------

Diese Angaben stehen und fallen natürlich mit dem Nachweis genügender Reinheit der Präparate. Am eingehendsten ist der Diazo-bernsteinsäure-diäthylester untersucht worden. Seine Darstellung erfolgte durch vorsichtige Behandlung von *l*-Asparaginsäure-diäthylester mit salpetriger Säure und fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

Als Belege für die Reinheit der Präparate führen Levene und Mikeska die folgende Tabelle an:

Vers. I	Frakt. I	Prozent Verunreinigung Spez. Dreh.		
		N ¹³⁾	%	$[\alpha]_D^{20}$
	1	10.06	30.0	+1.27°
	2	13.68	5	+1.25°
	3	14.10	0	+1.34°

¹⁾ Journ. biol. Chem. 45, 593 [1920], 52, 485 [1922], 55, 795 [1923].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1798. [1922].

¹⁰⁾ aus *l*-Nor-leucin. ¹¹⁾ aus *d*-Nor-leucin. ¹²⁾ B. 68, 702 [1930].

¹³⁾ Die Analysen erfolgten bald nach Dumas, bald durch Bestimmung des hydrolytisch abgespaltenen Stickstoffs. Theoretischer Wert für Diazo-bernsteinsäure-diäthylester 14.02% N.

		Prozent Verunreinigung	Spez. Dreh.
	N ¹³⁾	%	$[\alpha]_D^{20}$
Vers. II			
Frakt. 1	—	—	—
2	13.64	2.5	
3	13.33	5	
Frakt. 2 u. 3 redestilliert:			
Frakt. 1	13.76	1.7	+ 1.27°
2	13.64	2.5	
Vers. III			
Frakt. 1	—	—	—
2	13.64	2.5	+ 1.0°
3	14.20	0	+ 0.85°

Ferner betonen die genannten Autoren, daß die mögliche Verunreinigung mit dem höchsten Drehwert *d*-Äpfelsäure-diäthylester ($[\alpha]_D^{20} = +10.18^\circ$) sei. Selbst davon müßten aber 8—13% anwesend sein, um die Drehung der Präparate zu erklären, eine Menge, die der Analyse nicht entgangen wäre. Schließlich dient als Beweis dafür, daß der Diazo-ester selbst der Träger der optischen Aktivität ist, seine Überführung in aktive Halogen-bernsteinsäuren. Die Behandlung des rohen undestillierten Diazotierungsproduktes mit ätherischem Bromwasserstoff lieferte eine Verbindung mit 31.12% Brom (theoret. Wert für Brom-bernsteinsäure-ester 31.60%) und der spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +0.40^\circ$. Bei einem weiteren Versuch mit größeren Mengen wurde aktive Brom-bernsteinsäure (Schmp. 176°; $[\alpha]_D^{20}$ in Äther +60.45°; Analyse: 35.96% Brom, 2.35% Chlor, theoret. Wert: 40.6% Brom) in Substanz isoliert. Die Ausbeute scheint so gering gewesen zu sein, daß eine weitere Reinigung unterblieb. Die Behandlung mit ätherischem Chlorwasserstoff ließ ein Produkt mit 15.35% Chlor (theoret. Wert für Chlor-bernsteinsäure-ester 17.01%) und der spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +0.86^\circ$ entstehen. Das Defizit an Chlor wurde durch die Anwesenheit von 10.23% Fumarsäure erklärt, die sich aus der Wasserstoff-Absorption in Gegenwart von kolloidalem Palladium ergab.

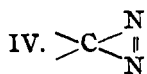
Chiles und Noyes fanden bei ihren — merkwürdigerweise nach links — 1.23° und 1.40° drehenden Präparaten bei der N₂-Abspaltung mit Säure 13.87 und 13.93% N. Abwesenheit von Amino-Stickstoff wurde nach hydrolytischer Spaltung der Diazoverbindung nach van Slyke nachgewiesen.

Lindemann, Wolter und Groger bestätigten in allen wesentlichen Punkten die Angaben von Levene und Mikeska. Sie fanden bei der Analyse (Mikro-Dumas) 14.12% N. Da der Diazo-ester mit 14.7% *d*-Äpfelsäure-diäthylester verunreinigt sein müßte, wenn er diesem die optische Aktivität verdankte, halten die Autoren das letztere für ausgeschlossen. Abwesenheit von Asparaginsäure-ester und 4-Piperidon-2.3.6-tricarbonsäure-ester wiesen sie durch die Unveränderlichkeit des Drehwertes beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Säure nach.

Die von Lindemann und seinen Mitarbeitern vorgenommenen Parachor-Bestimmungen weisen auf die Dreiring-Struktur der aliphatischen Diazogruppe (IV) hin. Da optische Aktivität des Diazo-bernsteinsäure-esters aber nur bei Annahme der offenen Formel (s. o.) verständlich ist, nehmen die genannten Autoren an, „daß in dem Diazokörper Gemische zwischen viel ringförmiger und wenig offener Verbindung vorliegen.“ Beide können, worauf der eine von uns (Weissberger) Hrn. Prof. Lindemann brieflich aufmerksam machte, wegen der Beständigkeit der optischen Aktivität nicht, wie ursprünglich angenommen wurde¹⁴⁾, zueinander im Verhältnis der Tautomerie stehen.

Das erweckte aber den Verdacht, daß der drehende Stoff gar keine Diazoverbindung, sondern eine andere Substanz von — wegen der er-

¹⁴⁾ s. aber B. 63, 1246, u. zw. S. 1248 [1936]



wählten Analysen — derselben Bruttoformel sei. Es war zu erwarten, daß sich beide Stoffe in ihrer Reaktions-Fähigkeit unterscheiden, und daß die kinetische Untersuchung der hydrolytischen Stickstoff-Abspaltung einen Einblick in die vorliegenden Verhältnisse erlaubte.

Wir erhielten bei allen Präparationen wie Levene und Lindemann rechtsdrehende Produkte. Der Vergleich der am Azotometer verfolgten Umsetzung mit Messungen am Polarimeter¹⁵⁾ war aber nicht möglich; denn der Drehwert erleidet bei der Zersetzung mit Säure in wäßrigem Alkohol nicht, wie Levene und Mikeska angeben¹⁶⁾, eine nur sehr geringe, sondern überhaupt keine Veränderung (Versuchs-Teil 2.)

Dadurch wurde der oben geäußerte Verdacht bestärkt und noch weiter durch den Umstand, daß vorsichtige Zersetzung des Esters mit Säuren nicht die erwartete, sondern eine geringere Stickstoff-Entwicklung ergab.

Levene und Mikeska erklärten die vermeintliche Geringfügigkeit der Drehwerts-Änderung bei der Zersetzung des Esters durch Säure damit, daß das Reaktionsprodukt (Äpfelsäure-ester) etwa dieselbe Drehung habe, wie der optisch aktive Anteil des Diazo-esters. Das ist sehr unwahrscheinlich¹⁷⁾, aber nicht von vornherein auszuschließen. Gewißheit darüber, daß nicht eine Substanz vom Verhalten einer aliphatischen Diazoverbindung der Träger der Aktivität ist, brachte das Folgende: Bei der katalytischen Hydrierung von aliphatischen Diazoverbindungen wird der Stickstoff abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt¹⁸⁾. Ein optisch aktiver Diazo-bernsteinsäure-ester müßte dabei also seine Aktivität verlieren; denn der entstehende Bernsteinsäure-ester kann nicht optisch aktiv sein. Aber auch die Hydrierung ergab bei unseren Versuchen mit verschiedenen Präparaten übereinstimmend keine Veränderung des Drehwertes (Versuchs-Teil 3). Die Aktivität des von uns dargestellten Diazo-bernsteinsäure-esters war danach bestimmt nicht diesem, sondern einer Beimengung zuzuschreiben.

Um über die Natur dieser Beimengung Aufschluß zu erlangen, wurden zunächst die noch vorhandenen Fraktionen des etwa 14 Tage alten Präparates b (s. d. Versuchs-Teil) analysiert. Die Ergebnisse sind mit den Drehwerten in der Tabelle auf S. 2900 angegeben. Es zeigen sich große Fehlbeträge gegenüber dem für Diazo-bernsteinsäure-diäthylester theoretischen Stickstoff-Gehalt von 14,02%, und — mit Ausnahme eines Falles — korrespondieren Drehwerte und Mindergehalte an Stickstoff. Als aktive Verunreinigung kamen danach vor allem Äpfelsäure-diäthylester und Chlor-bernsteinsäure-diäthylester in Frage^{18a)}. Beide konnten bei der Diazotierung, die nach Levene-Lindemann in Gegenwart von Salzsäure geschieht, entstanden sein, und die oben erwähnten Präparate b zeigten eine positive Chlor-Reaktion. Die erwähnten N-Bestimmungen hatten aber wegen des Alters der Präparate natürlich nur orientierenden Wert. Deshalb

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 717 [1930].

¹⁶⁾ Journ. biol. Chem. 52 I. c., u. zw. S. 487.

¹⁷⁾ vergl. K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. 64, 703 [1931].

¹⁸⁾ H. Ziehl, Auf Anregung von H. Wienhaus angeführte Dissertat., Göttingen 1914, S. 19; H. Staudinger, A. Gaule u. J. Siegwart, Helv. chim. Acta 4, 212 [1921].

^{18a)} Unveränderter *l*-Asparaginsäure-ester war ausgeschlossen, da dieser in Diazo-bernsteinsäure-ester nach links dreht (Versuchs-Teil 5).

Darstellungsmethode	Präparat	$[\alpha]_D^{20}$	daraus ber. % Äpfel- säure-ester	% N	daraus ber. % Äpfel- säure-ester
Levene-Lindemann	b) Frakt. 2 Dieselbe redestilliert	+2.36	19.2	8.75	37
	Frakt. 1	+3.6	29.5	6.75	52
	Frakt. 2	+2.12	17.3	9.4	33
	Frakt. 3	+1.11	9.2	9.0	36
Versuchs-Teil 1. B.	c) Frakt. 1	+0.95	7.8	12.8	8.5
	Frakt. 2	+0.66	5.4	13.1	6.4
	Frakt. 3	+0.55	4.5	13.23	5.5
Levene-Lindemann, aber ohne Salzsäure	d) Frakt. 4	+0.64	5.2	13.18	5.9
Levene-Lindemann	e) Frakt. 2 Dieselbe redestilliert	+1.15	9.4	12.59	10
	Frakt. 2	+1.15	9.4	12.61 12.7	10

und um zu sehen, ob für die Aktivität der Präparate ein Chlor-Gehalt nötig ist, stellten wir neue Präparate her und zwar c) (siehe die Tabelle) in Gegenwart von Salzsäure, aber unter etwas anderen, u. E. vorsichtigeren Bedingungen, als den von Levene-Lindemann eingehaltenen und d) nach der Vorschrift dieser Autoren, aber unter Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure. Beidemal erhielten wir aktive Präparate, und d) gab keine Reaktion auf Chlor. Dieses ist also für die Aktivität nicht nötig. Die Stickstoff-Gehalte waren wieder beträchtlich geringer als die Theorie erfordert.

Wir standen nach diesem Ergebnis vor der Frage, ob wir annehmen durften, daß die Analysen der bisherigen Bearbeiter des Problems irrtümlich seien. In diesem Dilemma hat uns Hr. Prof. Lindemann, Braunschweig, in dankenswertester Weise geholfen und uns vor unnötigen Ausgaben für teure Ausgangsmaterialien bewahrt. Er gestattete auf unsere Bitte dem einen von uns (Haase), in seinem Laboratorium unter Leitung von Hrn. Dr. Groger, dem wir für seine Mühewaltung ebenfalls bestens danken, die Präparation des Esters auszuführen. Präparat e): Das Präparat war aktiv und hatte, wie die Tabelle zeigt, wieder einen Mindergehalt an Stickstoff. Bei der Hydrierung blieb der Drehwert wie bei den früheren Präparaten unverändert (Versuchs-Teil 3).

Wenn man nun unter der Annahme, die aktive Substanz sei *d*-Äpfelsäure-ester die Gehalte an diesem sowohl aus den Stickstoff-Werten, als aus den Drehwerten¹⁹⁾ berechnet, so sind bei dem alten Präparate b) die aus den Stickstoff-Gehalten ermittelten Mengen des Äpfelsäure-esters wesentlich höher als die aus den Drehwerten folgenden. Das könnte zwanglos mit einer Anwesenheit *rac*. Äpfelsäure-esters, der aus dem Diazo-ester entstanden ist, erklärt werden. Bei den frisch analysierten Präparaten c), d) und e) stimmen demgemäß die aus den Mindergehalten an Stickstoff und aus der Aktivität

¹⁹⁾ Auf Grund der Drehwerts-Bestimmungen von Äpfelsäure-ester in Diazo-bernsteinsäure-ester, B. 63, 702 [1930], u. zw. S. 712.

berechneten Gehalte an Äpfelsäure-ester, wie die Tabelle zeigt, viel besser zueinander. Daß der Äpfelsäure-ester den Diazo-ester bei der Destillation hartnäckig begleitet, wird nach einem Versuche verständlich, bei dem ein Gemisch von gleichen Teilen der beiden Verbindungen innerhalb von etwa 4^o übergang und von Anfang bis zu Ende gelb (Farbe des Diazo-esters) war.

Nimmt man danach an, die aktive Verunreinigung sei *d*-Äpfelsäure-ester, so verliert auch die von Levene und Mikeska angegebene Bildung von *d*-Brom-bernsteinsäure (s. oben) bei der Behandlung des Diazo-esters mit ätherischem Bromwasserstoff ihre Beweiskraft für die Existenz optisch aktiven Diazo-bernsteinsäure-esters; denn unsere Versuche (4) zeigen, daß Brom-bernsteinsäure-ester durch ätherischen Bromwasserstoff aus Äpfelsäure-ester entsteht. Dabei wird die Ausbeute erhöht, wenn man den Äpfelsäure-, mit einem Diazo-ester (Diazo-essigester) gemischt, dem ätherischen Bromwasserstoff zusetzt.

Bedenken dagegen, daß die rechtsdrehende Substanz Äpfelsäure-ester ist, läßt aber das Studium der Literatur erwachen, nach der *l*-Asparaginsäure mit salpetriger Säure *l*-Äpfelsäure bildet²⁰⁾.

Wir sind deshalb mit weiteren Versuchen über die Reaktion von *l*-Asparaginsäure-ester und von *l*-Asparaginsäure mit salpetriger Säure beschäftigt und hoffen, demnächst darüber berichten zu können. Ist so die Frage nach der Natur der optisch aktiven Verunreinigung des Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters noch nicht gelöst, so ist es nach unseren bisherigen Ergebnissen sicher, daß die optische Aktivität des Diazo-bernsteinsäure-esters nicht diesem, sondern einer Verunreinigung zuzuschreiben ist.

Die früheren Angaben über die Existenz von optisch aktivem Diazo-bernsteinsäure-diäthylester sind irrtümlich und aus der Literatur zu streichen. Wir bezweifeln danach auch die optische Aktivität der übrigen, oben genannten, aliphatischen Diazoverbindungen, die noch weniger exakt untersucht wurden²¹⁾ als der Diazo-bernsteinsäure-ester. Sie darf erst dann für erwiesen gelten, wenn sie einer ähnlichen Prüfung, wie die vorstehend beschriebene, standgehalten haben wird.

Beschreibung der Versuche.

Tabelle zu A siehe Seite 2902, zu B siehe Seite 2903.

B. 15 g (80 mMol.) Asparaginsäure-diäthylester wurden in 40 ccm 2-*n*. Salzsäure (80 mMol.) gelöst, im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und mit Eis versetzt. Dazu wurde eine konz. Lösung von 10 g 96-proz. Natriumnitrit (140 mMol.), sowie 10 ccm 2-*n*. Schwefelsäure (10 mMol.) gegeben, ausgeschüttelt und der Äther abgetrennt. Nun wurde wieder mit Äther, Eis und 10 ccm Schwefelsäure versetzt, geschüttelt, abgetrennt und dies so oft wieder vorgenommen, bis sich der Äther nicht mehr gelb färbte. Dann wurden nochmals 10 g gelöstes Natriumnitrit zugegeben und wieder (4-mal) wie oben verfahren. Die über 100 ccm einer 2-*n*. eisgekühlten Natriumcarbonat-Lösung gesammelten Äther-Auszüge wurden 7-mal mit je 25 ccm eiskalter 2-*n*. Sodalösung ausgeschüttelt, die schließlich farblos blieb. Nach Vortrocknen mit Chlorcalcium wurde 3 Stdn. mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Hochvakuum destilliert.

²⁰⁾ Beilstein, Prager, Jacobson, 4. Aufl., Bd. 4, S. 474.

²¹⁾ s. Levene u. Mikeska, Journ. biol. Chem. 55, 795 [1923].

Tabelle zu B.

Asparaginsäure- diäthylester	Präparat Vakuum-Destillation (Volmer-Pumpe) Frakt. Sdp.	[α] _D ²⁰	N-Bestimmung (Curtius ²⁷⁾)		%
			g Sbst.	ccm N	
15 g, [α] _D ²⁰ = -9.49°	c) Kolben taucht we- nig in das Heizbad				
	1 -59°				
	2 59-60°	+0.95	0.1475	15.2 (23°, 736 mm)	11.51
	3 60-61°	+0.66	0.2580	27.4 (23°, 736 mm)	11.88
	4 61-62°	+0.55	0.2339	25.2 (24°, 736 mm)	12.0
			N-Bestimmung von 4 (Dumas-Pregl)		
			3.122 mg	0.361 ccm (23°, 754 mm)	13.23

2. Optisches Verhalten einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Diazo-bernsteinsäure-diäthylester bei der Spaltung mit 0.025-n. Perchlorsäure. Temp. 20° ± 0.1°.

Ausgangsmengen: 4.002 g Diazo-ester,
7 ccm wäßriger Alkohol (64 Gew.-% Alkohol),
3 ccm Säure (0.025 Mol. in 1 l 64-proz. Alkohol)

Minuten	Drehwinkel
0 ²⁸⁾	—
4	1.04
1400	1.04

N-Entwicklung
hat aufgehört

3. Reduktion von Diazo-bernsteinsäure-diäthylester mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium.

Der Drehwert von 1.005 g Diazo-ester (redestilliertes Präparat b, Fraktion 2) in 2.5 ccm 64-proz. Alkohol wurde bei 20° in einem 10-cm-Rohr festgestellt. Er betrug +0.51°. Über eine neue Lösung von 1.005 g Diazo-ester in 2.5 ccm 64-proz. Alkohol, der etwa 0.05 g kolloidales Palladium (Kalle & Co., Biebrich a. Rh.) und 1 Tropfen 2-n. Natronlauge enthält, wurde 5 Std. unter Schütteln ein langsamer Strom von Wasserstoff, der in der üblichen Weise gereinigt und mit dem Dampfe von 64-proz. Alkohol bei 20° gesättigt war, geleitet. Nach 1-tägigem Stehen unter Wasserstoff-Atmosphäre war das Palladium zum größten Teil ausgeflockt. Nun wurde im Apparat von A. Weissberger²⁹⁾ durch ein Cellafilter filtriert und der Drehwert wie

²⁷⁾ Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] 38, 417 [1888]. Wir arbeiteten an Stelle des Eudiometers mit einem Azotometer. Da die Methode, wie Curtius angibt und wir bestätigen konnten, um etwa 1% zu niedrige Werte liefert, ist die entsprechende Korrektur vorzunehmen.

²⁸⁾ Moment der Säure-Zugabe. Bis zur ersten Ablesung waren, wie ein Kontrollversuch unter Messung der N-Entwicklung in der Apparatur von A. Weissberger u. J. Högen (Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 321 [1931]) ergab; höchstens 3.5% des Diazo-esters zersetzt.

²⁹⁾ Der von der Membranfilter G. m. b. H. Göttingen zu beziehende Apparat gestattet Filtrationen, ohne daß die Flüssigkeit mit anderem Material als Glas, Porzellan und dem Filter in Berührung kommt.

oben bestimmt. Er betrug $+0.48^{\circ}$. Die Lösung war von noch gelöstem Palladium schwach braun und roch ester-artig. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein farbloses Öl ab, das mit Säure keine Gasentwicklung gab und nach dem Ausäthern und Trocknen den Sdp.₂₀ 109° , d. h. denjenigen des Bernsteinsäure-diäthylesters, zeigte.

Die Ergebnisse mit Präparat c, Fraktion 2, und dem redestillierten Präparat e, Fraktion 2, waren bei etwas anderen Konzentrationen:

Drehwerte im 10-cm-Rohr

vor der Reduktion $+0.16^{\circ}$	nach der Reduktion $+0.16^{\circ}$
vor der Reduktion $+0.35^{\circ}$	nach der Reduktion $+0.30^{\circ}$

4. Behandlung von *l*-Äpfelsäure-diäthylester mit Bromwasserstoff.

A. 30 g *l*-Äpfelsäure-diäthylester wurden zu 100 ccm unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigtem Äther gegeben. Dann wurde wieder bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet und nach 3-stdg. Stehen in Eis bis zum Sieden des Äthers erwärmt, wieder abgekühlt, auf Eis gegossen, neuer Äther zugefügt und dann noch 3-mal ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen wurden nach dem Trocknen, Waschen mit Wasser und Verjagen des Äthers im Hochvakuum destilliert:

Sdp. (Volmer-Pumpe)	Destillat g	mg Sbst.	Brom-Bestimmung mg AgBr	% Brom
-95° (Vorlauf)	5.3	—	—	—
$95-97^{\circ}$	5.0	9.452	0.180	0.81
97°	1.4	6.405	0.110	0.73
$97-103^{\circ}$	1.3	7.082	0.060	0.36

Der Rückstand wurde mit dem nach dem Verjagen des Wassers im Vakuum von der wäßrigen Lösung zurückbleibenden Sirup vereinigt und mit 80 g 2% Bromwasserstoff enthaltendem Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der gebildete Ester destilliert.

Sdp. (Volmer-Pumpe)	Destillat g	Brom-Bestimmung		% Brom
		mg Sbst.	mg AgBr	
-98° (Vorlauf)	3.5	—	—	—
98°	2.6	} 10.255	0.230	0.95
$98-99^{\circ}$	4.2			
$99-105^{\circ}$	0.8	11.785	0.210	0.76

Unter der Voraussetzung, daß der Bromgehalt von Brom-bernsteinsäure-ester herrührt, ergibt sich eine Bildung an diesem von 0.40 g.

B. Eine Lösung von 5 g *l*-Äpfelsäure-diäthylester in 20 g Diazotessigsäure-äthylester wurde zu 200 ccm unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit Bromwasserstoff gesättigtem Äther getropft. Explosions-artige Reaktion. Nach $1\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen unter Eiskühlung wurde der Äther abgedampft, dann im Vakuum bei 11 mm bis 51° ein Vorlauf abdestilliert und nach Zugabe

von 100 ccm Äther 5-mal mit je 10 ccm Eiswasser gewaschen. Rückstand nach Trocknen und Verdampfen des Äthers im Hochvakuum fraktioniert:

Sdp. (Volmer-Pumpe)	Destillat g	Brom-Bestimmung			α_D 1-dm-Rohr
		mg Subst.	mg AgBr	% Brom	
72—74°	0.6	—	—	—	— 9.60°
74°	2.3	10.860	0.990	3.88	— 10.76°
—108°	0.6	11.650	1.530	5.59	— 14.00°

Nach dem Halogen-Wert sind in 2.9g³⁰⁾ 0.4 g Brom-bernsteinsäure-ester vorhanden, d. s. 6% der theoretischen Ausbeute. Aus den Drehwerten ergibt sich, daß der gebildete Brom-bernsteinsäure-ester optisch aktiv ist.

Ein Parallelversuch ohne Diazo-essigester lieferte eine Ausbeute, die der des Versuches 4A entsprach.

5. Drehwerte von Asparaginsäure-diäthylester in Diazo-bernsteinsäure-diäthylester. Schichtdicke: 5 cm.

Diazo-bernsteinsäure- diäthylester g	Asparaginsäure- diäthylester g	α_D
1.000	—	+0.75
0.983	0.017	+0.64
0.944	0.056	+0.43
0.916	0.084	+0.35
0.854	0.146	+0.12
0.831	0.169	0.00
—	1.000	—4.70

477. W. Manchot, H. Schmid und J. Düsing: Über 3-wertiges Rhenium und sein Verhalten bei der Oxydation (Vorläufige Mittel.).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 9. November 1931.)

Wegen der Beziehungen des Rheniums zu Mangan und zur Platingruppe schien es mir im Zusammenhang mit meinen Arbeiten über Oxydationsvorgänge, sowie über 1-wertiges Mangan¹⁾, Ruthenium²⁾, Platin³⁾ und Palladium⁴⁾ von Interesse, den unteren Wertigkeitsstufen des Rheniums nachzugehen. Ich hatte deshalb meinem Assistenten und mehrfachen Mitarbeiter Enk vorgeschlagen, in dieser Richtung in selbständiger und selbstverantwortlicher Arbeit Versuche anzustellen. Enk hat daraufhin den Schlüssel für einen erfolgreichen Abbau des Kaliumpererrhenats gefunden⁵⁾.

³⁰⁾ Die erste Fraktion, die noch Brom-essigsäure-ester enthalten haben kann, blieb unberücksichtigt.

¹⁾ Manchot u. Gall, B. 60, 191 [1927], 61, 1135 [1928].

²⁾ Manchot u. Enk, B. 63, 1635 [1930].

³⁾ Manchot u. Lehmann, B. 63, 2775 [1930].

⁴⁾ Manchot u. H. Schmid, B. 63, 2782 [1930]. ⁵⁾ Enk, B. 64, 791 [1931].