Über die Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Glutaconsäureester;

von *Ferdinand Henrich*

unter Mitwirkung von *W. Reichenburg, G. Nachtigall,
W. Thomas und C. Baum.*¹⁾

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingelaufen am 9. August 1910).

Die Einwirkungsprodukte von Diazobenzolsalzen auf Glutaconsäureester wurden schon vor längerer Zeit von mir entdeckt²⁾ und sind seitdem in Gemeinschaft mit meinen oben genannten Schülern studiert worden. Wenn es so lange dauerte, bis abschließende Resultate veröffentlicht werden konnten, so lag das an äußeren Umständen und daran, daß bedeutende experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren. Wie so häufig, wollte es auch hier der Zufall, daß der erste bekannt gewordene Körper zu den zersetzlichsten der ganzen Gruppe gehörte, der durch bloßes Umkrystallisieren bereits ganz oder teilweise verändert wird. Auch jetzt gelingt die Darstellung mehrerer dieser Körper nur dann, wenn man sich ganz genau an die gegebenen Vorschriften hält.

Glutaconsäureester hat, wie ich seinerzeit zeigte, ein reaktionsfähiges Methylen. Er vermag, wie alle derartigen Körper, im Sinne zweier Formeln zu reagieren:

¹⁾ Siehe deren Dissertationen. Im experimentellen Teil bedeuten die Buchstaben R., N., Th. und B. hinter den einzelnen Körpern obige Namen.

²⁾ Monatsh. f. Chem. **20**, 539 (1899).

Derivate der Formel I sind z. B. die *farblosen* Methylierungsprodukte des Esters. Von der Formel II muß man das Natriumsalz ableiten, das sich aus dem farblosen Ester beim Zusatz von etwas Natrium unter Wasserstoffentwicklung als *gelbes* Pulver abscheidet. Seine Analyse zeigte, daß — wie zu erwarten — ein Mononatriumsalz vorliegt.

Die Molekularrefraktion des Glutaconsäureäthylesters fand ich zu 47,27. Berechnet man mit Hilfe der Atomrefraktionen und Inkremente die Molekularrefraktionen obiger Formeln, so erhält man für Formel I den Wert 46,870, für Formel II 47,811. Der gefundene Wert liegt zwischen den beiden berechneten und darum kann man den Glutaconsäureester als ein Gemisch von beiden desmotropen Formen ansehen.

Welche Formel tritt beim Ersatz der Methylenwasserstoffatome in Funktion? Bisher wurde dieser Ersatz in der Regel so interpretiert, daß ein Wasserstoffatom der Methylengruppe in Formel I *direkt* z. B. durch Methyl substituiert wird.¹⁾ Man kann aber auch die Formel II als die primär reaktionsfähige betrachten. Dann hätte man sich — in Analogie mit ähnlichen Reaktionen — den Eintritt der substituierenden Gruppe X, gewissermaßen auf Umwegen, etwa folgendermaßen vorzustellen:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4925 (1907).

Nach neueren Untersuchungen von O. Dimroth u. a. schien mir ein derartiger Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconester der wahrscheinlichere zu sein.¹⁾ Nach Dimroths Darlegungen und Untersuchungen ist ein Reaktionsverlauf nach obigem Schema u. a. bei dem Tribenzoylmethan experimentell erwiesen. Von den beiden Desmotropen:

reagiert nur die Enolform II mit Diazobenzol, nicht aber die Ketoform I. Es bildet sich unter gewissen Reaktionsbedingungen bei dieser Einwirkung zuerst ein Diazokörper vom Typus $\equiv \text{C} \cdot \text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5$, der dann mehrfache Umlagerungen erleiden kann. Den Gesamtverlauf kann man bei der Enolform des Tribenzoylmethans wie folgt formulieren:

¹⁾ O. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4013 (1908). Siehe auch Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4304 (1908); Bucherer, ebenda **42**, 48 (1909). — Außerdem machte mich Herr Dr. B. Prager in

Als wir unter den verschiedensten Bedingungen 1 Mol. Diazobenzol auf Glutaconester einwirken ließen, erhielten wir u. a. einen hellgelben Körper, der äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen zu haben schien, die Dimroth u. a. beschreiben. Bald zeigte es sich aber, daß unser Körper keine Reaktion der Diazoverbindungen zeigt. Auch nach längerem Kochen mit Alkohol krystallisiert er unverändert wieder aus, er kuppelt nicht mit R-Salz, ja er läßt sich unzersetzt destillieren. Alle Eigenschaften des Körpers stimmen vielmehr auf die Formeln:

Früher wurde dieser Körper in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. Glutaconester erhalten. Jetzt haben wir die Bedingungen gefunden, unter denen er sich leicht und in guter Ausbeute erhalten läßt.

Analoge Körper wurden nach ähnlichen Vorschriften aus substituierten Diazobenzolen hergestellt.

Alle Versuche, Diazokörper des Glutaconsäureesters vom Typus:

zu erhalten, hatten bis jetzt keinen Erfolg. Dennoch habe ich Gründe für die Annahme, daß die Bildung der Azoverbindungen des Glutaconsäureesters über solche Diazozwischenprodukte geht und zwar wegen folgender Beobachtungen:

freundlicher Weise privatim auf seine Abhandlung [diese Annalen 338, 360 ff (1905)] aufmerksam, in der die hier nahegelegende Analogie der offenen und geschlossenen Kohlenstoffketten bereits behandelt ist.

1. Am glattesten verläuft die Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconester in schwach essigsaurer Lösung. Darum wurde stets eine gut gekühlte alkoholisch-wäßrige Lösung von Glutaconester mit Natriumacetat mit einer wäßrigen Diazosalzlösung vermischt. Die Kuppelung findet dann *nicht auf einmal* und rasch statt, *sondern ganz allmählich* und langsam und vollendet sich erst im Laufe von $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Nicht wesentlich schneller geht die Reaktion bei Zimmertemperatur vor sich (wobei aber keine reinen Produkte entstehen).

2. Betrachtet man die mit Natriumacetat versetzte alkoholisch-wäßrige Glutaconesterlösung vor dem Zusammengeben, so bemerkt man, daß sie *schwach gelb* gefärbt ist. Der farblose Glutaconsäureester löst sich völlig farblos in reinem und verdünntem Alkohol. Auf Zusatz von konzentrierter wäßriger Natriumacetatlösung¹⁾ *entsteht stets eine schwache Gelbfärbung*. Diese Gelbfärbung kann wohl nur daher rühren, daß geringe Mengen des oben erwähnten Natriumglutaconesters in der Lösung vorhanden sind, denn dieser ist in Substanz gelb und bildet gelbe wäßrige Lösungen. Mit diesen geringen Mengen Natriumglutaconsäureester reagiert das Diazobenzolsalz wohl zuerst. In dem Maße, wie das Natriumsalz verschwindet, bildet sich neues aus dem vorhandenen Glutaconester und reagiert dann wieder mit Diazobenzolsalz. So erklärt sich meines Erachtens am besten die *allmähliche* Bildung der Einwirkungsprodukte von Diazobenzol auf Glutaconsäureester und man kann sie durch folgendes Schema (S. 126) darstellen:

Die Produkte nach Formel I konnten bisher in Substanz nicht gefaßt werden. Man muß annehmen, daß sie sich unter den bisherigen Reaktionsbedingungen sofort mit unmeßbarer Geschwindigkeit umlagern. Die Verbindungen nach den Formeln IIa und IIb stehen im Ver-

¹⁾ Das Natriumacetat wurde bei den entscheidenden Versuchen mehrmals umkrystallisiert und dann erst verwendet.

Körper aus diesen Gründen die Konstitution nach Formel III, und mit dieser Formel stimmen denn auch Eigenschaften und Reaktionen dieser Körper gut überein.

Fast alle diese Verbindungen spalten mehr oder weniger leicht 1 Mol. Alkohol ab und die entstehenden Produkte dürften sich nach folgender Formulierung bilden:

Sie sind also *Pyridazonderivate*. Analysen, Äthoxylbestimmung und sonstige Eigenschaften stimmen auf diese Konstitution.

In dieser Abhandlung beschreibe ich nun Bildung und Eigenschaften der Körper, welche durch Einwirkung von 1 und 2 Mol. Diazosalz auf 1 Mol. Glutaconsäureester entstehen, sowie die Pyridazonderivate aus den letzteren.

Die Nomenklatur gestaltet sich am einfachsten, wenn man die Reaktionsprodukte von 1 und 2 Mol. Diazosalz auf Glutaconester von dem (noch unbekannten) Keton-säureester:

ableitet. Früher haben wir diesen Ester bereits *Glutaconon-säureester* genannt.

Die Körper aus 1 Mol. Diazosalz und 1 Mol. Glutaconsäureester sind dann *Glutacononsäureesterarylhidrazone* bzw. *Arylazoglutaconsäureester*.

Die Reaktionsprodukte aus 2 Mol. Diazosalz auf 1 Mol. Glutaconsäureester wären als *3-Arylazoglutacononsäureesterarylhidrazone* zu bezeichnen.

Die Alkoholabspaltungsprodukte aus den letzteren Körpern lassen sich leicht als 1, 3, 5-Derivate des Pyridazons benennen (s. obige Formel).

Der Benzolazoglutaconsäureester und seine im Benzol-

kern substituierten Derivate sind alle intensiv hellgelb gefärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie rotorange Lösungen. Setzt man einige Tropfen Bichromatlösung zu, so wird die Flüssigkeit grüngelb.

Löst man die getrockneten Substanzen in absolutem Äther und setzt metallisches Natrium zu, so entwickelt sich Wasserstoff. Allmählich überzieht sich das Natrium mit orangefarbenen Krusten, die sich beim Schütteln ablösen. Als sie nach dem Abfiltrieren mit Wasser übergossen wurden, blieben sie anfangs unverändert, allmählich zersetzten sie sich aber mit Wasser und das gelbe Ausgangsmaterial bildete sich wieder. Das Wasser reagierte dann alkalisch. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dieses Natriumsalz sofort.

Die Produkte der Einwirkung von 2 Mol. Diazosalz auf 1 Mol. Glutaconester in essigsaurer Lösung sind durchweg intensiv rot gefärbt, freilich mit verschiedener Nuance.

Der Benzolkörper:

besitzt ein sattes Hochrot, das bei den Krystallen durch den prachtvollen Reflex noch glänzender wird. Je mehr Methylgruppen in die Benzolkerne eintreten, desto tiefer wird die Farbe, die auch bei o-ständiger Äthoxylgruppe tiefrot ist. Durch den Eintritt von Halogenen in den Benzolkern wird die Farbe aber etwas heller rot. Alle diese Verbindungen lassen sich in prachtvollen Krystallen erhalten, die einen starken Glanz besitzen. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien sind diese Verbindungen in der Kälte indifferent, beim Erwärmen werden sie langsam zersetzt. Mit konz. Schwefelsäure entstehen schöne blaugüne und grüne Lösungen.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen diese Körper beim Erhitzen mit Alkohol. Der Benzolkörper spaltet

hierbei sehr leicht Alkohol ab und geht in eine Substanz über, deren Bildung man bis jetzt am besten folgendermaßen erklärt:

Diese Abspaltung von Alkohol geht nun bei den verschiedenen der dargestellten Verbindungen verschieden leicht vor sich. Das *Benzolderivat* braucht man nur durch gelindes Erwärmen in Alkohol zu lösen, dann krystallisiert beim Erkalten das Alkoholabspaltungsprodukt bereits aus. Das *Mesitylenderivat* läßt sich dagegen aus Alkohol ohne Veränderung umkrystallisieren und spaltet selbst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keinen Alkohol ab. Das legte den Gedanken nahe, daß sterische Hinderungen bei der Alkoholabspaltung wirksam sein können, d. h. daß das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Substituenten in o-Stellung gleichsam vor der Abspaltung geschützt wird:

Darum wurden mit Hilfe von o- und p-Toluidin Körper dargestellt, die in o- und p-Stellung zur Imidgruppe Methylgruppen enthalten. Als beide Körper auf ihre Fähigkeit hin geprüft wurden, Alkohol abzuspalten, zeigte sich ein wesentlicher Unterschied. Der in o-Stellung substituierte Körper spaltet *wesentlich schwerer* Alkohol ab, als der in p-Stellung substituierte. Als je 0,05 g der Verbindungen mit 2 ccm Alkohol 1—2 Minuten gekocht wurden, schied sich nach dem Einengen der o-Körper

unverändert wieder aus, der p-Körper aber war in sein Alkoholabspaltungsprodukt übergegangen. So leicht wie der nichtsubstituierte Benzolkörper geht aber auch der p-Toluidinkörper nicht mehr in den um 1 Mol. Alkohol ärmeren Körper über. Die Methylgruppe verzögert also schon an sich die Alkoholabspaltung, aber sie verzögert sie viel stärker in o- als in p-Stellung. So zeigte es sich denn beim *Xylidinkörper*:

daß durch Kochen mit Alkohol eine vollständige Überführung in das alkoholärmere Produkt überhaupt nicht mehr zu erreichen war. Man muß hier mit Essigsäureanhydrid kochen, um seinen Zweck zu erreichen. Daß der Mesidinkörper auch durch dieses energisch wirkende Mittel nicht verändert wird, habe ich bereits mitgeteilt.

Aber wie der Mesidinkörper verhält sich auch die Verbindung, welche aus o-Phenetidin erhalten wird:

Auch sie konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid keines Moleküls Alkohol beraubt werden, während der o-Toluidinkörper beim längeren Kochen seiner alkoholischen Lösung den alkoholärmeren Körper liefert.

Da nun die Äthoxylgruppe für positiver gilt wie die Methylgruppe, so war es möglich, daß auch der spezifische Charakter der substituierenden Gruppe eine Rolle spielt. Daher untersuchte ich die Halogensubstitutionsprodukte auf ihre Fähigkeit, Alkohol abzuspalten.

In der Tat gehen die p-Cl-, p-Br-, m-Br-Substitutionsprodukte beim ganz kurzen Erhitzen bereits in die alkoholärmeren Körper über und auch das o-Bromsub-

stitutionsprodukt liefert beim Kochen mit Alkohol den neuen Körper. Aber bei ihm geht doch die Alkoholabspaltung wesentlich langsamer vor sich, als bei seinen Stellungsisomeren.

Für den Übergang der substituierten Benzolazoglutacononsäureesterhydrazone in die um 1 Mol. Alkohol ärmeren Pyridazonderivate gilt somit folgende Regel: *Die relative Leichtigkeit der Alkoholabspaltung hängt einerseits von der Natur und andererseits von der Stellung der Substituenten im Benzolkern ab. Je negativer der Substituent, desto leichter erfolgt die Abspaltung, vorausgesetzt, daß diese Substituenten nicht in o-Stellung stehen. o-Substituenten wirken sterisch hindernd auf die Alkoholabspaltung ein.*

Die so erhaltenen Pyridazonderivate sind durchweg braun bis braungelb gefärbt. Die Nuance ist beim Xylidinkörper am dunkelsten, bei den Halogensubstitutionsprodukten am hellsten, soweit sie Halogen nicht in o-Stellung enthalten. Auch diese Körper werden von kalten verdünnten Säuren und von wäßrigen Ätzalkalien nicht angegriffen. Konz. Schwefelsäure löst sie mit rotgelber Farbe, beim Verdünnen trübt sich die schwefelsaure Lösung wieder. Beim Behandeln mit salzsaurer Zinnchlorürlösung geben die Alkoholabspaltungsprodukte (Pyridazonkörper) schwachgelb gefärbte Reduktionsprodukte, deren Natur noch nicht völlig aufgeklärt ist. Über sie wird später berichtet werden.

1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

Glutacononsäureesterphenylhydrazon (B.),

0,9 g Glutaconsäureester werden in 50 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 5 g Wasser versetzt.

0,4 g Anilin werden in 30 ccm Wasser mit 3 g konz. Salzsäure und 0,7 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert. Beide Lösungen werden in einer Kältemischung gut gekühlt

und Lösung I in Lösung II auf einmal eingetragen, die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb; nach öfterem Umschütteln und längerem Stehen geht die gelbe Farbe in orange über. Bald zeigt sich eine Trübung. Nach zweistündigem Stehen fügt man noch 10 ccm Alkohol hinzu, nimmt die Reaktionsmasse aus der Kältemischung heraus und läßt sie bei Zimmertemperatur stehen. Es scheiden sich reichlich orangegelbe Flocken aus, die auf der Nutsche gesammelt und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet werden. Die fein gepulverte Masse wird aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Erkalten scheiden sich hellgelbe, lange, glänzende Krystalle vom Schmelzpt. 67—68° ab.

0,1111 g gaben 0,2531 CO₂ und 0,0627 H₂O.

0,1094 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 737 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄	Gef.
C	62,06	62,13
H	6,25	6,32
N	9,66	9,87

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Alkohol, Ligroin und Benzol in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht, in Eisessig schon in der Kälte leicht. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe.

2 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

3-Benzolazoglutaconsäureesterphenylhydrazon (R., N., Th.),

Dieser Körper war lange Zeit schwierig herzustellen. Man erhält ihn auf folgende Weise in guter Ausbeute und in vollkommen reinem Zustand. Man löst 19 g Glutaconsäureester in 1500 ccm Alkohol versetzt mit einer Lösung von 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser und gießt diese, in Kältemischung gekühlte Flüssigkeit zu einer eiskalten Diazobenzollösung aus 19 g Anilin, 450 g Wasser, 60 g konz. Salzsäure und 14,4 g Natriumnitrit.

Man schüttelt gut um, und läßt die sofort gelb gewordene Mischung einige Zeit in Kältemischung stehen. Nach kurzer Zeit geht die gelbe Farbe über orange in rot über, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet bald rote Flocken ab. Nun läßt man das Gefäß noch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Die Flocken setzen sich ab und werden nach Beginn des Versuches abgesaugt. Man wäscht mit einer kalten Mischung von 50 g Wasser und 150 g Alkohol, streicht dann auf einen Tonteller und trocknet im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure vollkommen.¹⁾ Zum Umkrystallisieren benutzt man am besten eine siedende Mischung von 20 g Benzol und 80 g Ligroin, in die man vorsichtig je 5 g sehr fein gepulvertes, ganz trocknes Rohmaterial einträgt. Nach gutem Umschütteln wird diese Lösung entweder sofort oder nach ganz kurzem Erhitzen abfiltriert. Es scheiden sich dann prachtvoll glänzende, rote rhombisch sphenoide Krystalle ab. Der reine Körper schmilzt bei 117° unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung. Die Substanz ist selbst in der Kälte außerordentlich leicht löslich in Benzol, schwieriger in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, noch schwieriger in Ligroin. Von Essigsäure, Alkohol und Pyridin wird er chemisch verändert. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist die Verbindung völlig indifferent. In Berührung mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure färben sich die Krystalle tiefblau und lösen sich, indem die Farbe durch dunkelgrün in rotbraun übergeht. Die Verbindung gibt die Bülowsche Reaktion, was ein Beweis dafür ist, daß sie ein Imidwasserstoffatom besitzt.

Hr. R. Schröder war so liebenswürdig, im Erlanger mineralogisch-geologischen Institut des Hrn. Prof. Dr. Lenk die Krystalle zu messen und zu zeichnen.

¹⁾ Die Kuppelung von Diazobenzol und Glutaconsäureester findet auch in Pyridinlösung statt. Vgl. die Dissertation von W. Thomas S. 84.

Analysen:

0,1866 g	gaben	0,4384 CO ₂	und	0,1012 H ₂ O.
0,1650 g	„	0,3870 CO ₂	„	0,0866 H ₂ O.
0,1156 g	„	15 ccm Stickgas	bei 21°	und 739 mm Druck.
0,1072 g	„	14 ccm „	„ 21°	„ 741 mm „
		Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₄ N ₄	Gef.	
C		63,96	64,07	63,97
H		5,58	6,06	5,87
N		14,21	14,40	14,50

Fig. 1.

rhombisch-sphenoidisch $a : b : c = 0,4423 : 1 : 0,6561$.

Äthoxylbestimmungen:

0,2568 g	lieferten	0,2868 AgJ.		
0,2859 g	„	0,3221 AgJ.		
		Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₄ N ₄	Gef.	
OC ₂ H ₅		22,8	21,41	21,6

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Benzol.

a) Angewandt: 23,98 g Benzol; $k = 26,1$ (M, ber. 394.)

Substanz- menge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Mol.-Gew.
0,1610 g	0,67 Proz.	0,037°	474
0,3610 g	1,50 „	0,103°	381
0,5751 g	2,39 „	0,153°	409
0,7918 g	3,30 „	0,210°	410

Man sieht aus den Resultaten und der unregelmäßigen Form der Kurve, daß hier ein abnormes Verhalten der Substanz in Benzollösung vorliegt. Obwohl sie gegen Benzol noch am beständigsten ist und sich aus Benzol-Ligroin krystallisieren läßt, wird sie doch beim Kochen damit etwas zersetzt. Hr. Thomas führte deshalb eine *Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrier-methode* aus.

Fig. 2.

b) Angewandt: 21,92 g Benzol; $k = 50$. (M, ber. 394.)

Substanz- menge	Prozentgehalt der Lösung	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,1172 g	0,53 Proz.	0,076°	351
0,3248 g	1,48 „	0,193°	384
0,5316 g	2,42 „	0,308°	394
0,7478 g	3,41 „	0,434°	393
0,9706 g	4,42 „	0,562°	394
1,1871 g	5,41 „	0,686°	395

Fig. 3.

Nunmehr ergab die Kurve einen normalen Verlauf. Das berechnete Molekulargewicht beträgt 394 und man sieht, daß sich der obere Zweig der Kurve fast mit diesem Werte deckt.

Der Körper ist somit 3-Phenylazoglutacononsäureesterphenylhydrazon:

Verhalten des 3-Phenylazoglutacononsäureesterphenylhydrazons gegen Alkohol (R., N., Th.).

1-Phenyl-5-benzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester,

5—10 g des fein gepulverten roten Esters wurden mit 100 g absolutem Alkohol übergossen und unter öfterem Umschwenken durch Erhitzen in Lösung gebracht. Mit zunehmender Temperatur löst sich der Körper auf und beim Erkalten erstarrt, die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit zu einem braungelben Krystallkuchen. Nach dem Absaugen wurden bis zum konstanten Schmelzp. 161° umkrystallisiert.

0,2480 g lieferten 0,5956 CO₂ und 0,1050 H₂O.¹⁾

0,1796 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 25° und 739 mm Druck.

0,3006 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0,1952 g AgJ.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₄	Gef.
C	65,5	65,50
H	4,6	4,73
N	16,1	16,12
OC ₂ H ₅	12,9	12,45

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol.

c) Angewandt: 23,26 g Benzol; k = 26,1. (M, ber. 348.)

Substanz- menge	Prozentgehalt der Lösung	Erhöhung	Mol.-Gew.
0,1791 g	0,77 Proz.	0,064°	316
0,3870 g	1,67 „	0,126°	347
0,5689 g	2,46 „	0,182°	353
0,7621 g	3,30 „	0,245°	351

¹⁾ Weitere Analysen siehe in der Dissertation von W. Thomas. Erlangen 1908.

Fig. 4.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß durch bloßes Kochen mit Alkohol aus dem 3-Phenylazoglutaconsäureesterphenylhydrazon, 1 Mol. Alkohol abgespalten wurde. Diese Abspaltung gelingt auch durch Aufkochen der Substanz mit Methylalkohol, Eisessig, Pyridin u. a. In diesen Lösungsmitteln wurde dann der abgespaltene Äthylalkohol der Sicherheit halber auch noch nachgewiesen (s. Dissertation von W. Thomas, S. 47).

Der so entstandene Pyridazoncarbonsäureester bildet braungelbe Nadeln vom Schmelzp. 161°. Er ist in Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig bereits in der Kälte leicht löslich. Kalter Alkohol löst sehr wenig, heißer mehr auf und scheidet den Körper beim Erkalten kristallisiert ab. Ligroin und Äther lösen den Körper auch beim Kochen nur in geringer Menge auf. Mit konz. Schwefelsäure geht der Ester mit rotbrauner Farbe in Lösung. Auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung findet keine Farbenreaktion statt.

2 Mol. *o*-Toluyldiazoniumchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-*o*-Toluolazoglutaconsäureester-*o*-toluylhydrazon (Th.),

Man versetzt 7,6 g Glutaconsäureester in 600 ccm Alkohol mit einer Lösung von 60 g Natriumacetat in 60 g Wasser, und diazotiert 8,8 g *o*-Toluidin in 180 g

Wasser mit 24 g konz. Salzsäure und 5,8 g Natriumnitrit.

Weiter wurde genau so verfahren wie beim Diazobenzolchlorid. Die bei der Vereinigung sich abscheidenden Flocken sind jedoch dunkler gefärbt. 6 g des Rohmaterials wurden aus 20 g Benzol + 80 g Ligroin umkrystallisiert. Die dunkelroten, stark glänzenden Kristalle schmolzen bei 134° , nachdem bei 130° schon Sinterung eingetreten war.

0,1029 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 18° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{26}O_4N_4$	Gef.
N	13,27	13,38

In Benzol ist es in der Kälte momentan, in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff etwas schwieriger in Ligroin noch schwieriger löslich. Durch Essigsäure Alkohol und Eisessig wird der Körper beim Erhitzen chemisch verändert, aber schwieriger wie der analoge Benzolkörper. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper im Anfang mit grüner Farbe, die bald in orange übergeht.

Abspaltung von Alkohol aus dem 3-o-Toluolazoglutacononsäureester-o-toluylylhydrazon: 1-o-Toluylyl-5-o-toluolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester (Th.). Das Hydrazon wurde eine Viertelstunde mit der 20fachen Menge absolutem Alkohol unter Rückfluß erhitzt, dann wurde 1 Tl. des Alkohols abdestilliert und die Lösung stehen gelassen. Es schieden sich dunkelbraune Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren einen konstant bleibenden Schmelzpunkt von 152° zeigten (Sinterung bei 150°). Eine Stickstoffbestimmung gab ein auf den erwarteten Körper stimmendes Resultat:

0,1056 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_3N_4$	Gef.
N	14,89	14,92

Dieser Körper ist dunkler gefärbt und leichter löslich wie das entsprechende Benzolderivat. Konz. Schwefel-

konz. Salzsäure und 1,45 g Natriumnitrit. Beim Zusammengeben beobachtet man die gleichen Erscheinungen wie bei der Reaktion mit 2 Mol. Diazobenzolchlorid. Die Aufarbeitung geschieht genau so wie früher angegeben und man erhält schließlich aus einer Mischung von 20 Tln. Benzol und 80 Tln. Ligroin prachtvoll glänzende, hochrote, schief abgeschnittene, kurze Prismen vom konstanten Schmelzp. 160—161°.

0,1237 g gaben 0,3023 CO₂ und 0,0751 H₂O.

0,0932 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für C ₂₅ H ₃₀ O ₄ N ₄	Gef.
C	66,63	66,65
H	6,72	6,81
N	12,45	12,65

Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform in der Kälte und Wärme sehr leicht, in Essigäther in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht löslich. Von Alkohol und Eisessig wird es in der Kälte mäßig, in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen. Mit alkoholischem Kali wird die Verbindung beim Kochen verseift; nach Verdunsten des Alkohols und Zusatz von Wasser blieb eine klare gelbliche Lösung zurück. Beim Ansäuern fielen daraus gelbliche Flocken aus. Bei starkem Erhitzen mit Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid wird der Körper chemisch verändert. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit grünlicher Farbe, die in rotbraun übergeht. Gegen verdünnte Säuren und Basen ist der Körper indifferent.

1-m-Xylyl-5-m-xylylazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester (B.),

0,5 g des fein gepulverten, eben beschriebenen Hydrazons wurden unter Erhitzen über freier Flamme gelöst und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich rotbraune Kry-

Der Körper löst sich momentan in Äther und Chloroform, in Eisessig ist er in der Kälte mäßig leicht, in der Wärme leicht, in Benzol und Ligroin in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

2 Mol. Diazomesitylchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

3-Mesitylazoglutacononsäureestermesitylhydrazon (B.),

Eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von 1 g Glutaconsäureester, 125 g Alkohol, 7 g Natriumacetat und 7 g Wasser wurde mit einer Diazolösung aus 3 g Mesidin, 15 ccm Wasser, 5 g konz. Salzsäure und 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Die Farbenercheinungen waren ähnlich wie früher und auch sonst wurde wie bisher verfahren. Das tief orangefarbige Rohprodukt kann aus Ligroinlösung in tief rotgefärbten, diamantglänzenden Krystallen erhalten werden, die bei 143—150° konstant schmelzen.

0,1891 g gaben 0,4703 CO₂ und 0,1193 H₂O.

0,1205 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 16° und 725 mm Druck.

	Ber. für C ₂₇ H ₃₄ O ₄ N ₄	Gef.
C	67,78	67,83
H	7,11	7,06
N	11,72	11,81

Das Hydrazon ist in der Kälte momentan löslich in Benzol, Chloroform und Essigäther, in kaltem Ligroin löst es sich schwer, in heißem leicht und krystallisiert wieder daraus aus. Ähnlich ist das Verhalten gegen Alkohol und Eisessig. Hierbei spaltet sich beim längeren Kochen kein Alkohol ab.

1 Mol. Diazophenetidinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:

Glutacononsäureester-o-phenetylhydrazon (B.),

0,65 g o-Phenetidin, 25 ccm Wasser, 3 g konz. Salzsäure und 0,65 g Natriumnitrit wurden in der üblichen Weise zusammengegeben und mit einer kalten Lösung von 0,9 g Glutaconsäureester, 40 ccm Alkohol und 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt. Die Umsetzung erfolgte ähnlich wie früher angegeben und das Rohprodukt ließ sich aus verdünntem Alkohol krystallisieren. Hellgelbe, stark glänzende Krystalle, die einen konstanten Schmelzpunkt von 85° hatten.

0,1451 g gaben 0,3251 CO₂ und 0,0867 H₂O.

0,1392 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 17° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_5$	Gef.
C	61,07	61,11
H	6,63	6,68
N	8,38	8,50

In Äther, Chloroform löst sich der Körper momentan, in Eisessig leicht, in Benzol und Ligroin ziemlich leicht; konz. Schwefelsäure nimmt ihn mit oranger Farbe auf.

2 Mol. Diazo-o-phenetidinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester:
3-o-Phenetylazoglutacononester-o-phenetylhydrazon (B.),

1,9 g Glutaconsäureester in 150 ccm Alkohol und 10 g Natriumacetat in 10 g Wasser; 2,74 g o-Phenetidin in 40 g Wasser und 6 g Salzsäure mit 1,45 g Natriumnitrit diazotiert. Aufarbeitung wie üblich. Das dunkelrote, flockige Reaktionsprodukt liefert aus Benzol umkrystallisiert dunkelrote, diamantglänzende Krystalle vom konstanten Schmelzp. 195°; beim Schmelzen zerfließen sie mit prächtiger, metallblauer Farbe.

0,1891 g gaben 0,4318 CO_2 und 0,1065 H_2O .

0,1490 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_4$	Gef.
C	62,24	62,28
H	6,27	6,30
N	11,63	11,74

In Benzol und Chloroform löst sich das Hydrazon in der Kälte momentan auf. Essigäther nimmt bei gewöhnlicher Temperatur eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf, ähnlich verhält sich Alkohol, der etwas schwerer löst. Beim Übergießen mit Eisessig färbt sich die Substanz braun und löst sich beim Erwärmen leicht darin auf. Konz. Schwefelsäure färbt sich grünblau mit der Substanz, auf Zusatz von Bichromat wird die Lösung braun.

Bisher gelang es nicht Alkohol aus der Substanz abzuspalten.

2 Mol. *p*-Chlordiazoniumchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-*p*-Chlorphenylazoglutacononsäureester-*p*-chlorphenylhydrazon (Th.),

19 g Glutaconsäureester werden in 1500 ccm Alkohol mit 100 g Natriumacetat in 100 g Wasser versetzt. Dazu kam in der üblichen Weise eine Lösung von 26 g diazotiertem *p*-Chloranilin (450 g Wasser, 60 g konz. Salzsäure, 14,4 g Natriumnitrit).

Das Reaktionsprodukt ist ähnlich orange gefärbt wie das aus Anilin gewonnene und krystallisiert aus 20 Tln. Benzol und 80 Tln. Ligroin auch in ähnlich schönen, glänzenden Prismen. Schmelzp. 138°.

0,2012 g gaben 0,4029 CO₂ und 0,0826 H₂O.

0,1499 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 20° und 738 mm Druck.

0,1678 g „ 0,1029 AgCl.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₀ O ₄ N ₄ Cl ₂	Gef.
C	54,43	54,61
H	4,32	4,59
N	12,10	12,33
Cl	15,33	15,16

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Diazobenzolkörper. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper blaugrün.

Beim Erhitzen mit Alkohol wird das 3-p-Chlorbenzolazoglutaconsäureester-p-chlorphenylhydrazon sehr rasch in 1-p-Chlorphenyl-5-p-chlorbenzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester (Th.) übergeführt. Als 1,5 g desselben mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und erhitzt wurden, löste sich es allmählich auf. Bei bestimmter Temperatur aber klumpt sich der noch ungelöste Teil der Substanz plötzlich zusammen und war dann in einen hellbraunen voluminösen Körper übergegangen. Derselbe wurde durch Zusatz von mehr Alkohol und durch Erwärmen in Lösung gebracht und krystallisierte beim Erkalten in feinen, voluminösen, hellbraunen Nadelchen wieder aus. In reinem Zustand schmolz dieser Körper bei 208—209°, nachdem bei 205° Sinterung eingetreten war.

0,2186 g gaben 0,4375 CO₂ und 0,0691 H₂O.

0,1342 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

0,1816 g „ 0,1232 AgCl.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₄ O ₃ N ₄ Cl ₂	Gef.
C	54,67	54,58
H	3,35	3,53
N	13,43	13,62
Cl	17,03	16,71

Der Körper bildet sich auch sehr rasch, wenn man das Ausgangsmaterial mit Methyl- oder Amylalkohol kocht. Er ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich.

2 Mol. Diazo-m-brombenzolchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-m-Brombenzolazoglutaconsäureester-m-bromphenylhydrazon (Th.),

4,7 g Glutaconsäureester in 375 ccm Alkohol, 25 g Natriumacetat in 25 g Wasser. Dazu kam eine filtrierte Lösung von 8,9 m-Bromanilin in 115 g Wasser und 15 g konz. Salzsäure, die mit 3,6 g Natriumnitrit diazotiert war.

Weiter wurde so verfahren wie beim Diazobenzol-

chlorid. Der nach der Vereinigung sich ausscheidende Körper erschien in harzig zusammengebackenen Flocken. Die Ausbeute war gut. Aus Benzol-Ligroin ließ sich der Körper leicht krystallisiert erhalten. Diese Krystalle schmolzen bei 130° und waren den früher beschriebenen ähnlich, jedoch kleiner und blasser, sie waren nicht so schön rot gefärbt.

0,1982 g gaben 0,3322 CO_2 und 0,0617 H_2O .

0,1379 g „ 12,9 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$	Gef.
C	45,65	45,71
H	3,62	3,48
N	10,14	10,38

In konz. Schwefelsäure löst sich das 3-m-Brombenzolazoglutaconsäureester-m-bromphenylhydrazon mit schöner, blaugrüner Farbe, die rasch in dunkelgrün übergeht.

Auch der soeben beschriebene Körper geht beim Erhitzen mit Alkohol sehr rasch in 1-m-Bromphenyl-5-m-brombenzolazo-6-pyridazon-3-carbonsäureester (Th.) über. Schon nach kurzem Erhitzen scheidet er sich in hellbraunen, seidenglänzenden, mikroskopischen Nadelchen ab, die mehrmals umkrystallisiert bei 149° schmolzen.

0,2189 g gaben 0,3603 CO_2 und 0,0575 H_2O .

0,1388 g „ 13,9 ccm Stickgas bei 21° und 738 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{Br}_2$	Gef.
C	45,06	44,89
H	2,76	2,93
N	11,07	11,09

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol (2,5 g erfordern über 100 ccm siedenden Alkohol). Von konz. Schwefelsäure wird er mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

2 Mol. o-Brombenzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-o-Brombenzolazoglutaconsäureester-o-bromphenylhydrazon.

(Formel analog wie beim m-Derivat.)

Die Mengenverhältnisse der miteinander reagierenden Produkte waren dieselben wie beim m-Brombenzol-

körper, nur wurde die gleiche Menge o-Bromanilin diazotiert. Nach dem Vermischen der beiden Lösungen schieden sich im Verlaufe einer halben Stunde orange-farbige Flocken ab, die abgesaugt und scharf getrocknet wurden. Sie ließen sich aus Ligroin umkrystallisieren und schmolzen nach zweimaliger Krystallisation bei 143—144°.

0,1531 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 23° und 738 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2$		Gef.
N	10,14	10,40

Das 3-o-Brombenzolazoglutacononsäureester-o-bromphenylhydrazon ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform. Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther lösen in der Kälte eine mäßige Menge, in der Hitze mehr auf. Äther löst in der Kälte und Wärme sehr wenig von der Substanz auf.

Konz. Schwefelsäure löst mit graugrüner Farbe, die beim Schütteln dunkelgrün wird.

Dieser Körper geht mit Alkohol viel langsamer in das Pyridazonderivat über als seine Isomeren. Man muß einige Zeit unter Rückfluß kochen, um die Reaktion zu vervollständigen, und auf ein kleines Volumen bringen, weil der Körper leichter löslich in Alkohol ist. Er krystallisiert aus 3 Tln. Benzol und 7 Tln. Ligroin in dunkelbraunen Blättchen vom Schmelzp. 166—167°. Er löst sich in Benzol, Chloroform und Essigäther momentan, in Ligroin schwer. Mit konz. Schwefelsäure wird er rot.

2 Mol. p-Brombenzoldiazoniumchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: 3-p-Brombenzolazoglutacononsäureester-p-bromphenylhydrazon (Th.).

(Formel analog dem m-Derivat.)

Man verfährt genau so wie beim Diazo-m-brombenzolchlorid. Die sich hier ausscheidenden Flocken sind orange gefärbt. Die reinen Krystalle schmolzen bei 140° konstant.

0,1390 g gaben 12,9 ccm Stickgas bei 18° und 733 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{22}O_4N_4Br_2$		Gef.
N	10,14	10,34

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Diazo-m-brombenzolchlorid. Die Substanz färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelblau. Diese Farbe schlägt rasch in dunkelgrün und hellgrün um.

Beim Kochen mit Alkohol geht dies Hydrazon sehr leicht in den alkoholärmeren *1-p-Bromphenyl-5-bromphenyl-azo-6-pyrazon-3-carbonsäureester* über. Er krystallisiert aus Alkohol in braunen Nadelchen vom Schmelzp. 229°.

0,1235 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_3N_4Br_2$	Gef.
N	11,07	11,19

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und wird von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen.

1 Mol. Diazo-p-nitranilinchlorid und 1 Mol. Glutaconsäureester: Glutaconsäureester-p-nitrophenylhydrazon (B.),

0,9 g Glutaconsäureester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt. Andererseits wurden 0,7 g p-Nitranilin in 3 g konz. Salzsäure heiß gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 25 g Wasser versetzt und mit 0,65 g Natriumnitrit diazotiert.

Nach Vereinigung der Lösungen wurde genau so verfahren wie beim Diazobenzolchlorid. Man erhält ein gelbes krystallinisches Pulver, das bei 109° konstant schmilzt.

0,1245 g gaben 0,2460 CO₂ und 0,0568 H₂O.

0,1150 g „ 13 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{17}N_3O_3$	Gef.
C	53,73	53,89
H	5,07	5,10
N	12,55	12,73

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol und

Ligroin ziemlich leicht. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

Das Einwirkungsprodukt von 2 Mol. o-Nitrodiazobenzolchlorid auf Glutaconsäureester wurde bisher erst in sehr geringer Menge erhalten. Es bildet hochrote Krystalle, die ähnliche Reaktionen zeigen, wie die früher beschriebenen analogen Körper.

In meiner früheren Abhandlung wurden bereits die wahren Formazylverbindungen beschrieben,¹⁾ die sich durch Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumsalz auf 1 Mol. freie Glutaconsäure in schwach essigsaurer Lösung bilden. Hier sei noch nachgetragen ein Formazylkörper, der durch *Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf 1 Mol. Monomethylglutaconsäure*:

in schwach essigsaurer Lösung von Hrn. Thomas erhalten wurde.

Es ist die *Formazyl-α-methylacrylsäure* (Th.),

7,4 g Methylglutaconsäure (1 Mol.) und 50 g krystallisiertes Natriumacetat wurden in 1 Liter Wasser gelöst und die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt. Hierzu kam eine stark gekühlte Lösung von 9,5 g Anilin (2 Mol.) in 250 ccm Wasser und 30 g konz. Salzsäure, die mit 7,2 g Natriumnitrit diazotiert war, auf einmal hinzu. Die klaren Flüssigkeiten trübten sich nun sofort und wurden schmutziggelb. Nach kurzer Zeit ging diese gelbe Farbe in dunkelrot über und nach viertelstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln schied sich ein rotbrauner, harziger Körper in reichlicher Menge ab. Nun wurde aus der Kältemischung herausgenommen und einige

¹⁾ In Gemeinschaft mit Thomas, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4924 (1907).

Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei eine Entwicklung von Kohlensäure sichtbar wurde. Nach längerem Stehen saugte man ab, wusch mit Wasser und trocknete das Reaktionsprodukt. Es ließ sich aus Alkohol krystallisieren und zeigte dann unter Zersetzung einen Schmelzpunkt von 193° , nachdem vorher Verfärbung eingetreten war.

0,2136 g gaben 0,5171 CO_2 und 0,1043 H_2O .

0,1312 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.
C	66,23	66,21
H	5,20	5,47
N	18,18	18,01

Die Formazyl- α -methylacrylsäure bildet dunkle, zu Drüsen vereinigte Nadelchen, die sich leicht lösen in warmem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Pyridin, schwer dagegen in Ligroin und Petroläther. Wenn man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat versetzt, entsteht ein schwer lösliches, rotbraunes Silbersalz. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelblaugrüner Farbe.

Um Diazobenzolsalzlösung unter ähnlichen Bedingungen auf Monomethylglutaconester einwirken zu lassen wie auf Glutaconsäureester, wurde der *Diäthylester der Monomethylglutaconsäure* in der üblichen Weise dargestellt. Er sott unter 17 mm Druck bei 136° und färbte sich mit Natriumalkoholat in ähnlicher Weise gelb wie Glutaconsäureester, erlitt also eine ähnliche Kondensation.

Als nun ganz analoge Lösungen von Monomethylglutaconsäureester und 2 Mol. Diazobenzolchlorid in der gleichen Weise zusammengegeben wurden, wie beim Glutaconsäureester, trat keine analoge Farbenreaktion und keine Ausscheidung orangefarbiger Flocken ein, wie beim Glutaconsäureester. Die Reaktion nahm vielmehr einen ganz anderen Verlauf und es trat nur 1 Mol. Diazobenzol in das Molekül ein.