Menge Quecksilberdämpfe aufzunehmen, welche nach anderen Bestimmungen der Sättigungscapacität derselben entsprechen sollte.

8. Quecksilberdämpfe werden leicht von Goldchlorid absorbirt, und reduciren das Gold aus demselben (4). Die Reaction ist so fein, dass die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur auf diese Weise innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. Dadurch ist u. a. auch die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei -8° und unter Wasser nachgewiesen worden.

Quecksilberdämpfe reduciren ebenfalls Silbernitrat und Platinchlorid.

Diazo- und Azoverbindungen der Fettreihe.

II. Abhandlung.

Ueber Diazobernsteinsäure, Diazosuccinaminsäure. α -Diazopropionsäure und ihre Derivate;

von

Th. Curtius und Franz Koch.

Chlorhydrate der Asparaginsäureäther.

Die salzsauren Aether der leicht zugänglichen Asparaginsäure¹⁾ sind leider nur schwierig in reinem Zustande zu gewinnen. Die doppelt alkylirte Säure, welche man durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure erhält, giebt allein beständige Diazoverbindungen. Die Verbindungen sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Asparaginsäurediäthyläther-Chlorhydrat

Sternförmig gruppirte Nadelchen aus Alkohol, welche bei 95° erweichen. Zerfliesst an der Luft.

¹⁾ Curtius u. Koch: Ber. 18, 1294; Koch: Inauguraldissertat., Klausenburg 1885.

0,4759 Grm. gaben 0,3133 Grm. AgCl + 0,0020 Grm. Ag = 0,315957 Grm. HgCl; entspr. 0,7816 Grm. Cl.

Ber. auf $C_8H_{16}NO_4Cl$:	Gefunden:
Cl = 35,5	15,74 % Cl
	16,43 % Cl.

Asparaginsäuredimethyläther-Chlorhydrat. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hygroskopischen Prismen, welche nicht ganz rein erhalten werden konnten.

Asparaginsäuremonoäthyläther-Chlorhydrat

Wird bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure erhalten. Lange, farblose Nadeln, welche bei 199°—200° schmelzen.

0,2704 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt bei 20° und 766 Mm. 19 Cem. N; entspr. 0,02041 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $C_8H_{12}NO_4Cl$:	Gefunden:
N = 14	7,087 % N
	7,55 % N.

Asparaginsäuremonoäthyläther - Halbchlorhy-

drat $\begin{array}{c} \text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{array} + \frac{1}{2} \text{HCl}$ ist das einzige salzsaure

Salz eines Asparaginsäureäthers, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol keine Veränderung zu erleiden scheint. Man erhält es, wenn man den unreinen salzsauren Diäthyläther mit wenig kohlensaurem Natron versetzt. Lange Prismen, welche bei 180°—181° schmelzen.

0,8213 Grm. gaben 0,34997 Grm. AgCl; entspr. 0,08658 Grm. Cl.

0,1072 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 22° und 713 Mm. 8 Cem. N; entspr. 0,008480 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,1606 Grm. gaben mit CuO und Silber verbrannt 0,2363 Grm. CO_2 und 0,0896 Grm. H_2O ; entspr. 0,06445 Grm. C u. 0,009954 Grm. H.

Ber. auf $(C_8H_{11}NO_3)_2\text{HCl}$:	Gefunden:
$C_{12} = 144$	40,16 % C
$H_{23} = 23$	6,41 „ H
$N_2 = 28$	7,81 „ N
$O_3 = 128$	35,72 „ O
Cl = 35,5	9,90 „ Cl
M = 358,5	100,00 %
	100,00 %

Diazobernsteinsäure und Diazosuccinaminsäure.

Zur Darstellung des Diazobernsteinsäureäthers wurde das Rohprodukt verwandt, welches man erhält, wenn man die mit Salzsäuregas gesättigte, alkoholische Lösung der Asparaginsäureäther auf dem Wasserbade eindampft und den zurückbleibenden Syrup 3 bis 4 Wochen²⁾ über Aetzkali stehen lässt. Die Lösung des Diäthyläthers erstarrt bald zu einer sich fettig anführenden Masse von kugelförmig gestalteten Nadelbüscheln; der Dimethyläther erhärtet erst nach längerer Zeit zu einem Gemenge nadelförmiger Krystalle. Eine Probe dieser Verbindungen darf in Eiswasser gelöst auf Zusatz von Natriumnitrit keine wesentliche Gasentwicklung zeigen. Man verfährt ganz wie bei der ausführlich mitgetheilten Darstellung des Diazoessigäthers.³⁾ Das restirende dunkelgelbe Oel wird durch getrocknete, auf 30°—40° erwärmte Luft schliesslich gänzlich von Aether befreit.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, eine Methode aufzufinden, um Diazobernsteinsäureäther aus diesen Rohprodukten in reinem Zustande darzustellen. Der rohe Methyl- und Aethyläther bildet ein neutral reagirendes, dunkelcitronengelbes Oel, ersterer von schwachem, letzterer von stärkerem, angenehm ätherischem Geruche. Mit Wasserdämpfen sind diese Aether nur partiell unzersetzt flüchtig.

Die Ausbeute an Diazobernsteinsäureäther aus den oben beschriebenen Asparaginsäurederivaten beträgt bis zu 50% der Theorie. Kaum mehr als $\frac{3}{4}$ des Rohproduktes besteht nach wiederholt ausgeführten Stickstoffbestimmungen auf nassem Wege⁴⁾ aus Diazobernsteinsäureäther. Die verunrei-

¹⁾ Curtius u. Koch: Ber. 18, 1294.

²⁾ Lässt man diesen Syrup sehr lange über Kali stehen, so zersetzen sich die Aether wieder unter Bildung von Produkten, welche nur noch sehr wenig Diazoverbindung geben.

³⁾ Dies. Journ. [2] 38, 401 u. folg.

⁴⁾ Das. S. 417.

nigenden Bestandtheile sind Fumarsäureäther (daneben wahrscheinlich Aepfelsäureäther), Alkohol und Azinbernsteinsäureäther.¹⁾ Man kann rohen Diazobernsteinsäureäther nicht lange unverändert aufbewahren. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt er sich sehr schnell.

Da die Aether der Diazobernsteinsäure nicht analysirt werden konnten, wurden dieselben, analog der Bildung von Diazoacetamid aus Diazoessigäther, mittelst wässrigen Ammoniaks in die leicht rein zu erhaltenden, vortrefflich charakterisirten Diazosuccinaminsäureäther übergeführt. Hierdurch, wie durch die später zu beschreibende Ueberführung von Diazobernsteinsäure durch reducirende Mittel in Asparaginsäure und Ammoniak wird zur Genüge bewiesen, dass dem

Diazobernsteinsäureäther die Zusammensetzung $\begin{array}{c} \text{CN}_2\text{CO}_2 \cdot \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}_2 \cdot \text{R} \end{array}$ in der That zukommt, derselbe also analog der Bildung von Diazoessigäther ebenfalls durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus dem Nitrit des Asparaginsäureäthers entsteht.

Diese Körper entstehen durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther, indem in letzterem ein Oxäthyl durch Amid ersetzt wird.

Darstellung. Diazobernsteinsäureäther wird, mit dem zweifachen Volumen concentrirtesten wässrigen Ammoniaks überschichtet, in einer verschlossenen Flasche eine Woche der Winterkälte ausgesetzt.

Die ganze Flüssigkeit erstarrt nach dieser Zeit zu einem dichten Brei von gelben Blättchen (Diazosuccinaminsäureäther), welcher je nach der Reinheit der angewandten Substanz mit wenig oder mehr von einem braunen, sandigen Pulver (Fumaramid) untermischt ist. Man kocht die abgepresste Masse wiederholt mit Aether aus, wobei alle Diazo-

¹⁾ Siehe die später folgende Abhandlung über das Hydrazin.

verbindung in Lösung geht. Durch oftmaliges Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether gewinnt man eine weitere Menge Diazosuccinaminsäureäther, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sofort rein zurückbleibt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt im Vacuum ebenfalls noch Diazosuccinaminsäureäther in grossen Tafeln aus. — Die Ausbeute an Aethyläther betrug bis zu 40⁰/₀.

Die Aether der Diazosuccinaminsäure sind gelbe, neutral reagirende Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, welche unter Gasentwicklung schmelzen, bei raschem Erhitzen jedoch verpuffen. Sie werden ziemlich schwierig von kaltem, leichter von kochendem Aether aufgenommen. In Eiswasser sind sie ziemlich schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und können daraus unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diazosuccinaminsäureäther wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in mehr als zolllangen, goldgelben Prismen, welche bei 84° schmelzen.

0,1507 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,21145 Grm. CO₂ und 0,0648 Grm. H₂O; entspr. 0,05766 Grm. C und 0,007199 Grm. H.

0,1104 Grm. gaben bei 21° und 721 Mm. 27,5 Ccm. N, entspr. 0,02966 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf C ₅ H ₇ N ₃ O ₃ :			Gefunden:	
C ₅ = 60	38,22 %	C	38,26 %	C
H ₇ = 7	4,45 „	H	4,77 „	H
N ₃ = 42	26,76 „	N	26,86 „	N
O ₃ = 43	30,57 „	O	30,11 „	O
M = 157	100,00 %		100,00 %

Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Prismen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und bei 110°—112° unter Gasentwicklung schmelzen.

1. 0,0918 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 8° und 722 Mm. 20,0 Cem. N; entspr. 0,02294 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

2. 0,1336 Grm. gaben bei 11° und 726 Mm. 28,4 Cem. N; entspr. 0,0326 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

0,2030 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,3142 Grm. CO₂ und 0,0940 Grm. H₂O; entspr. 0,08569 Grm. C und 0,01044 Grm. H.

Berechnet auf:			Gefunden:		
C ₆ H ₉ N ₃ O ₃			2.	1.	
C ₆ = 72	42,10 %	C	42,21 %	C	—
H ₉ = 9	5,26 „	H	5,14 „	H	—
N ₃ = 42	24,57 „	N	24,41 „	N	24,99 %
O ₃ = 48	28,07 „	O	23,24 „	O	—
M = 171	100,00 %		100,00 %		—

Der Diazostickstoff der Verbindung wurde durch Kochen mit verdünntem HCl nach dem früher gegebenen Verfahren¹⁾ bestimmt.

0,1430 Grm. gaben bei 13° und 702 Mm. 20,4 Cem. N; entspr. 0,02224 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf C ₆ H ₉ N ₃ O ₃ :		Gefunden:
N ₃ = 28	16,38 % N	15,55 % N.

Diazobernsteinsäureäther und Wasser.²⁾

Man durfte analog der Bildung von Glycolsäure aus Diazoessigsäure erwarten, dass Aepfelsäure entsteht, wenn man Diazobernsteinsäureäther mit Wasser kocht. In der That bildet sich aber wesentlich Fumarsäureäther, indem an Stelle des Stickstoffs kein Wasser aufgenommen wird. Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:

Diazobernsteinsäureäther wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Kocht man den Methyläther mit Wasser anhaltend am Rückflusskühler, so entweicht lebhaft Stickstoff, und die entfärbte Flüssigkeit ist nach dem Erkalten mit glänzenden, farblosen Prismen erfüllt. Der Körper ist Fumarsäuredimethyläther C₂H₂ $\begin{array}{l} \{ \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \{ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$. Er wurde

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 417 u. folg.

²⁾ Curtius u. Koch: Ber. 18, 1296.

mit Wasserdampf übergetrieben und mittelst Aether dem Wasser leicht entzogen. Aus Aether krystallisirte die Verbindung in grossen dreieckigen Tafeln, oder in feinen Prismen, welche bei 101° — 102° schmolzen.

Den bekannten Eigenschaften des Körpers¹⁾ kann noch diejenige hinzugefügt werden, dass der mit Wasserdämpfen verflüchtigte, nicht unangenehm, schwach aromatisch riechende Aether schmerzhafte, rothe Anschwellungen an Augenlidern, Stirn und Nase erzeugt.

0,2900 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,5313 Grm. CO_2 und 0,14525 Grm. H_2O ; entspr. 0,1449 Grm. C und 0,01614 Grm. H.

Ber. auf $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$:		Gefunden:
$\text{C}_6 = 72$	50,00 % C	49,96 % C
$\text{H}_8 = 8$	5,55 „ H	5,56 „ H
$\text{O}_4 = 64$	44,45 „ O	44,48 „ O
$\text{M} = 144$	100,00 %	100,00 %

Lässt man den Aether mit starkem wässrigem Ammoniak überschichtet stehen, so geht er rasch in Fumaramid $\text{C}_2\text{H}_2 \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$ über, welches sich als sandiges, schwer lösliches Pulver abscheidet.

Fumaramid krystallisirt bei langsamer Abkühlung aus siedendem Wasser in kleinen, weissen Nadelbüscheln, welche bei 232° sich unter Schwärzung zersetzen.

0,2059 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,81875 Grm. CO_2 und 0,0941 Grm. H_2O ; entspr. 0,08692 Grm. C und 0,01046 Grm. H.

0,1992 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 11° und 722 Mm. 44,8 Ccm. N; entspr. 0,05072 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$:		Gefunden:
$\text{C}_4 = 48$	42,10 % C	42,21 % C
$\text{H}_6 = 6$	5,26 „ H	5,08 „ H
$\text{N}_2 = 28$	24,57 „ N	25,45 „ N
$\text{O}_2 = 32$	28,07 „ O	27,25 „ O
$\text{M} = 114$	100,00 %	100,00 %

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Zersetzung von Diazobernsteinsäure, in welcher die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind,

¹⁾ Anschütz: Ber. 12, 2282.

Fumarsäure und nicht Maläinsäure entsteht. Bei der Leichtigkeit, mit welcher jene Verbindungen ineinander übergehen, ist die Entstehung von Fumarsäure aus Diazobernsteinsäure allerdings nicht für die Formulirung der ersteren von Bedeutung.

Wir vermuthen, dass neben Fumarsäure partiell auch Aepfelsäure aus Diazobernsteinsäure durch Kochen mit Wasser entsteht. Die Zersetzungerscheinungen konnten nicht an ganz reiner Substanz beobachtet werden, aber es wurde stets weniger Fumarsäure erhalten, als man hätte erwarten sollen. Aus den syrupösen Bestandtheilen der Mutterlauge wurde Aepfelsäure noch nicht isolirt, wohl aber unsymmetrischer Azinbernsteinsäureäther.¹⁾

Diazosuccinaminsäureäther und Wasser.

Wasser wirkt auf Diazosuccinaminsäureäther unter Bildung von Malaminsäureäther, resp. freier Malaminsäure neben Fumaraminsäureäther ein. Beim Austritt des Stickstoffs wird also, wie bei der Einwirkung von Wasser auf Diazoessigäther, Wasser aufgenommen. Bei der Zersetzung des Diazobernsteinsäureäthers haben wir wie gesagt neben Fumarsäureäther Aepfelsäureäther nicht isoliren können. Der Process vollzieht sich nach den Gleichungen:

Die Zersetzung wurde in folgender Weise herbeigeführt. Reiner, krystallisirter Diazosuccinaminsäureäther wird in möglichst wenig Wasser gelöst und, da dieser Körper selbst durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird, der Beginn der Stickstoffentwicklung durch Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure eingeleitet. Die Reaction geht hierauf spontan

¹⁾ Siehe Anm. 1 Seite 475.

in der Kälte zu Ende. Die farblose Flüssigkeit wird von in geringer Menge ausgeschiedenen, schmierigen Substanzen abfiltrirt, die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt, und die klare Lösung alsdann im Vacuum eingedunstet. Zunächst krystallisiren die schwerer löslichen Verbindungen der Fumaraminsäure, dann Malaminsäureäther, resp. freie Malaminsäure aus.

Bei der Zersetzung der Aethylverbindungen wurde vorwiegend Malaminsäure erhalten.

Schwefelsäure befreite Lösung des zersetzten Diazosuccinaminsäureäthyläthers hinterliess beim Eindampfen im Vacuum einen Syrup, welcher erst auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure theilweise krystallinisch erstarrte. Die von der Mutterlauge abgesaugte Verbindung erwies sich als freie Malaminsäure, entstanden durch Verseifung entweder in Folge des Zusatzes von Schwefelsäure oder durch das Barytwasser. Die abgesaugte Mutterlauge enthielt sehr wahrscheinlich noch viel von dem nicht verseiften und offenbar sehr schwierig krystallisirenden Malaminsäureäthyläther. Die Säure wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,2065 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,2740 Grm. CO₂ und 0,1040 Grm. H₂O; entspr. 0,07473 Grm. C und 0,01155 Grm. H.

2. 0,1370 Grm. gaben mit CuO verbrannt 0,1815 Grm. CO₂ und 0,0675 Grm. H₂O; entspr. 0,0495 Grm. C und 0,007499 Grm. H.

0,1515 Grm. gaben mit CuO verbrannt 14 Ccm. N bei 14° und 734 Mm.; entspr. 0,0159 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Berechnet auf		Gefunden:	
CH(OH)CONH ₂		1.	2.
CH ₂ CO ₂ H			
C ₄ = 48	36,08 % C	36,18 % C	36,13 % C
H ₇ = 7	5,26 „ H	5,59 „ H	5,47 „ H
N = 14	10,52 „ N	—	10,50 „ N
O ₄ = 64	48,14 „ O	—	47,90 „ O
M = 133	100,00 %	—	100,00 %

Malaminsäure krystallisirt in kurzen, dicken, farblosen Prismen, welche bei 146° schmelzen. Der Körper reagirt

lebhaft sauer und verbindet sich nicht mehr mit Schwefelsäure. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Beim Eindampfen des mit Wasser zersetzten Diazosuccinaminsäuremethyläthers schied sich zunächst Fumaraminsäuremethyläther in Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die sehr geringe Substanz reichte nicht zu einer vollständigen Analyse aus.

0,0495 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0840 Grm. CO₂; entspr. 0,62291 Grm. C.

Ber. auf C ₂ H ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right.$:	Gefunden:
46,51 % C	46,28 % C.

Um zu beweisen, dass die Substanz wirklich Fumaraminsäuremethyläther war, wurde der Rest der Verbindung in Fumaramid übergeführt. Nach dem Auflösen des Aethers in wässrigem Ammoniak schied sich nach wenig Augenblicken Fumaramid als schweres, unlösliches Pulver ab. Die Eigenschaften der gut charakterisirten Verbindung wurden schon weiter oben angegeben.

0,0425 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 745 Mm. 9,3 Ccm. N; entspr. 0,01042 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf C ₂ H ₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right.$:	Gefunden:
24,57 % N	24,53 % N.

Fumaraminsäuremethyläther C₂H₂ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right.$ krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Tafeln, welche bei 160°—162° unzersetzt schmelzen und im Rohr erhitzt unzersetzt sublimiren. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Die vom Fumaraminsäuremethyläther abfiltrirte Mutterlauge erstarrte erst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum zu einem krystallinischen Brei, welcher, abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich als Malaminsäuremethyläther erwies. Aus dem letzten Reste der Mutterlaugen schied sich dann ein Gemisch von freier Malaminsäure und Malaminsäuremethyläther aus, wie man

aus dem zwischen 90° und 146° liegenden Schmelzpunkt und der sauren Reaction des Productes schliessen konnte.

0,1345 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2000 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O ; entspr. 0,03454 Grm. C und 0,0085 Grm. H.

0,0735 Grm. gaben bei 16° und 747 Mm. 6,2 Cem. N; entspr. 0,007104 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{array}{c} \text{CH(OH)CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}$		Gefunden:
C _s = 60	40,83 % C	40,58 % C
H ₉ = 9	6,12 „ H	6,32 „ H
N = 14	9,52 „ N	9,66 „ N
O ₄ = 64	43,53 „ O	43,44 „ O
M = 147	100,00 %	100,00 %

Der Körper krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, welche bei 105° schmelzen, und in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind.

Diazosuccinaminsäureäther und organische Säuren.

Wie durch die Einwirkung von organischen Säuren auf Diazoessigäther acidylirte Glycolsäureäther entstehen¹⁾, so bilden sich durch die Einwirkung derselben Agentien auf die Derivate der Diazobernsteinsäure acidylirte Aepfelsäuren. Der Process vollzieht sich, wenn R „Acetyl“ oder „Benzoyl“ bezeichnet, nach der allgemeinen Gleichung:

Durch Einwirkung organischer Säuren auf Diazobernsteinsäure und ihre Abkömmlinge entstehen keine Derivate der Fumarsäure, wie bei der Einwirkung von Wasser auf dieselben Verbindungen.

Diazosuccinaminsäureäthyläther und Benzoëssäure. — Benzoëssäure und Diazosuccinaminsäureäthyläther wirken bei 140° — 150° unter lebhafter Stickstoffentwicklung

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 426.

aufeinander ein. Der röthlich gefärbte, zähflüssige Rückstand wurde durch Aether aufgenommen, mit Soda geschüttelt, und die ätherische Lösung langsam verdunstet. Der zurückbleibende Krystallbrei wurde abgesaugt und aus Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute an reiner Verbindung ist beträchtlich. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung eines Benzoylmalaminsäureäthyläthers.

1. 0,207 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1058 Grm. H_2O ; entspr. 0,01176 Grm. H.

2. 0,163 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3496 Grm. CO_2 und 0,086 Grm. H_2O ; entspr. 0,09535 Grm. C und 0,009554 Grm. H.

0,4083 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 14° und 740 Mm. 20 Ccm. N; entspr. 0,02291 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $CH(OC_6H_5CO)CONH_2$		Gefunden:	
$CH_2CO_2C_2H_5$		1.	2.
$C_{13} = 156$	58,87 % C	—	58,49 % C
$H_{15} = 15$	5,66 „ H	5,68 % H	5,86 „ H
$N = 14$	5,28 „ N	—	5,61 „ N
$O_5 = 60$	30,19 „ O	—	30,04 „ O
M = 265	100,00 %	—	100,00 %

Benzoylmalaminsäureäthyläther

krystallisirt aus Aether in schön ausgebildeten, farblosen, klinobasischen Krystallen von den scheinbaren Formen eines Rhomboëders, welche bei 96° — 97° schmelzen. Der Aether ist in Wasser ziemlich leicht löslich, desgleichen in Aether und Alkohol. Er reagirt neutral, hat aber noch schwach basische Eigenschaften. Er löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure auf; das chlorwasserstoffsäure Salz wird aber durch Zusatz von Wasser schon wieder in seine Bestandtheile zerlegt unter gleichzeitiger partieller Abspaltung von Benzoësäure.

Benzoylmalaminsäuremethylether wird ebenso wie der Aethyläther gewonnen. Er bildet farblose, neutral-reagirende Krystalle, welche bei 78° — 80° schmelzen und in Aether leicht löslich sind.

Kochender Eisessig wirkt ebenfalls unter Abspaltung von Stickstoff lebhaft auf Diazosuccinaminsäureäther ein.

Die entstehenden Derivate der Acetylmalaminsäure konnten bei der geringen Menge von Substanz, welche zu diesen Versuchen zur Verfügung stand, nicht isolirt werden.

Diazosuccinaminsäure und Halogene.

Diazosuccinaminsäureäthyläther und Jod. — Durch Vereinigung beider Körper entsteht unter Stickstoffentwicklung Dijodsuccinaminsäureäther.¹⁾ Da Diazobernsteinsäure unzweifelhaft die beiden Stickstoffatome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden enthält, weil sie aus Asparaginsäure entsteht und bei der Reduction (siehe später) wieder Ammoniak und Asparaginsäure bildet, so liegt hier ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure vor.

Wir haben diesen interessanten Körper noch nicht direct mit dem entsprechenden, noch unbekannten symmetrischen Derivat der Bernsteinsäure vergleichen können.

Zur Darstellung trägt man so lange Jod in eine ätherische (nicht alkoholische) Lösung von Diazosuccinaminsäureäther ein, bis unter Entfärbung der Flüssigkeit kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Der in Aether schwer lösliche Körper scheidet sich sofort aus und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten.

Die Reaction verläuft ebenso wie beim Diazoessigäther und Diazoacetamid quantitativ. Der Stickstoffgehalt des Diazosuccinaminsäureäthers lässt sich mit einer Jodlösung annähernd titriren.²⁾

Versuche, den rohen Diazobernsteinsäureäther mit Jod zu titriren, führten dagegen zu keinem Resultate, weil der Farbumschlag in Folge der Verunreinigungen nicht beobachtet werden kann.

¹⁾ Koch: Tanúlmányok zsírsorozatbeli Diazovegyületekröl, kolozsvárt 1885.

²⁾ Vergl. die analogen Versuche. Dies. Journ. [2] 38, 422.

bildet lange, fast weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 110° sich dunkelorange färben, bei 128° erweichen und bei 134° gänzlich geschmolzen sind. Erst durch Erhitzen auf 150° entweichen Joddämpfe. Ein Präparat dieses Körpers besass die merkwürdige Eigenschaft, beim Aufbewahren im Dunkeln sehr rasch braun zu werden und sich am Lichte nach kurzer Zeit wieder vollständig zu entfärben.

Es gelang nicht, aus diesem Körper mittelst Silberoxyds die interessante Ketonsäure $\begin{array}{c} \text{COCO}^{\text{OH}} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CO}^{\text{OH}} \end{array}$ darzustellen.

1. 0,1933 Grm. gaben, mit Bleichromat, CuO und Silber verbrannt, 0,1267 Grm. CO_2 und 0,0402 Grm. H_2O ; entspr. 0,03455 Grm. C und 0,004466 Grm. H.

2. 0,1383 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,0265 Grm. H_2O ; entspr. 0,002944 Grm. H.

1. 0,210 Grm. gaben ebenso verbrannt bei 21° und 715 Mm. 7,2 Ccm. N; entspr. 0,007690 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

1. 0,1312 Grm. gaben nach Carius 0,1552 Grm. AgJ; entspr. 0,08387 Grm. J.

Ber. auf $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3\text{J}_2$:

Gefunden:

			1.	2.
C_8 = 72	18,13 % C	17,88 % C	—	—
H_9 = 9	2,26 „ H	2,27 „ H	2,12 % H	—
N = 14	3,52 „ N	3,66 „ N	—	—
O_3 = 48	12,11 „ O	12,32 „ O	—	—
J_2 = 254	63,98 „ J	63,87 „ J	—	—
M = 397	100,00 %	100,00 %	—	—

Unsymmetrischer Dibromsuccinaminsäureäthyl- und Methyläther, auf analoge Weise, wie die Jodverbindung dargestellt, sind gelbliche Oele, welche bei -10° noch nicht fest werden.

Reduction der Diazobernsteinsäure.

Das Rohprodukt der Einwirkung von Natriumnitrit auf Asparaginsäurediäthylätherchlorhydrat wurde genau ebenso wie Diazoessigäther¹⁾ mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt. Nach der Abscheidung des Platinsalmiaks:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 440.

486 Curtius u. Koch: Ueber Diazobernsteinsäure etc.

0,7516 Grm. mit Alkohol ausgekochte und bei 110° getrocknete Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,3303 Grm. Pt.

Ber. auf $\text{PtCl}_2(\text{NH}_4)_2$:	Gefunden:
Pt = 196,7 44,14 % Pt	44,00 % Pt

und dem Entfernen von überschüssigem Platin mit Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat zunächst mit Barytwasser gekocht, um den Aether der Asparaginsäure vollständig zu verseifen, durch Kohlensäure überschüssiges Baryum entfernt und hierauf so lange Kupfersulfatlösung zugesetzt, bis kein schwefelsaurer Baryt mehr gefällt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Einengen asparaginsaures Kupfer in warzenförmigen, ultramarinblauen Massen aus. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es nur schwer löslich ist, in himmelblauen Nadelbüscheln gewonnen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch drei Moleküle Krystallwasser besitzen. Letzteres entweicht erst über 140° vollständig; gegen 150° zersetzte sich die Substanz.

0,3505 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben bis 145° erhitzt 0,0810 Grm. H_2O ab und lieferten nach dem Glühen 0,1107 Grm. CuO ; entspr. 0,08824 Grm. Cu .

Ber. auf	$\begin{array}{l} \text{CHNH}_2\text{CO}_2 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2 \end{array} \text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden:
$\text{Cu} = 63$	25,40 % Cu	25,18 % Cu
$3\text{H}_2\text{O} = 54$	21,77 % H_2O	23,11 % H_2O

Ritthausen¹⁾ hat ein Kupfersalz der Asparaginsäure mit $4\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser erhalten.

Die Hauptmenge der gewonnenen Kupferverbindung wurde mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, und die in kleinen Täfelchen sich ausscheidende Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung der Asparaginsäure. Die Krystalle der auf diesem Wege erhaltenen Säure schienen in Wasser nicht unerheblich löslicher zu sein, als diejenigen der aus Asparagin dargestellten Asparaginsäure. Genauere Versuche konnten wegen Mangel an Material nicht angestellt werden.

¹⁾ Ritthausen: dies. Journ. 107, 268.

0,1488 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1955 Grm. CO₂ und 0,0720 Grm. H₂O; entspr. 0,05331 Grm. C und 0,007998 Grm. H.

0,1304 Grm. gaben bei 18° und 725 Mm. 12,4 Cem. N; entspr. 0,01248 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf $\begin{array}{c} \text{CHNH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$:		Gefunden :
C ₄ = 48	36,08 % C	35,82 % C
H ₇ = 7	5,26 „ H	5,37 „ H
N = 14	10,46 „ N	10,52 „ N
O ₄ = 64	48,20 „ O	48,29 „ O
M = 133	100,00 %	100,00 %

Diazobernsteinsäure wird demnach nach der Gleichung:

zu Ammoniak und Asparaginsäure reducirt.

Dieser Process ist für die Constitution der Diazobernsteinsäure entscheidend. Er beweist, dass die beiden Stickstoffatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind. Der aus Diazosuccinaminsäureäther mittelst Jod erhaltene Dijodsuccinaminsäureäther ist somit zweifellos ein Derivat der unsymmetrischen Dijodbernsteinsäure.

α -Diazopropionsäureäther. CH₃CN₂CO₂C₂H₅.

Die Untersuchung der Diazoverbindung, welche das Alanin mit salpetriger Säure liefert, hat der eine von uns¹⁾ leider nicht zu Ende führen können. Einige wichtige Resultate mögen aber hier schon ihre Stelle finden.

Alaninäthylätherchlorhydrat wird wie das entsprechende Säuresalz der Glycinäther²⁾ dargestellt. Die alkoholische, salzsaure Lösung erstarrt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade über Aetznatron zu einer sehr hygroskopischen, krystallinen Masse. Dieselbe bestand aus büschelförmigen Krystallen, welche bei 64°—68° schmolzen. In dem über Aetznatron getrockneten Rohprodukte wurde der Gehalt an Chlor bestimmt.

0,6522 Grm. gaben 0,63715 Grm. AgCl; entspr. 0,1576 Grm. Cl.

¹⁾ F. Koch.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 159.

Ber. auf $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$:	Gefunden:
Cl = 35,5 23,13 % Cl	24,07 % Cl.

Alaninätherchlorhydrat verhält sich beim Diazotiren den Asparaginsäureäthern ausserordentlich ähnlich. In beiden Fällen tritt auf Zusatz von Säure zu der Mischung von salzsaurem Aether und Nitril ein penetranter carbylamin-ähnlicher Geruch auf, eine Erscheinung, welche bei der Diazotirung der Glycinäther niemals wahrgenommen werden kann. Die Aetherchlorhydrate beider Säuren haben ferner die Neigung gemeinsam, syrupös zu bleiben.

Während aber die Diazobernsteinsäure eine relativ beständige Verbindung bildet, verändert sich der anfänglich in ganz normaler Weise bei der Diazotirung entstehende α -Diazopropionsäureäther sehr rasch.

Der ätherische Auszug der Diazoverbindung erscheint unmittelbar nach dem Ausschütteln tief gelb gefärbt; er hinterlässt ein gelbes Oel, welches mit Säuren unter Stickstoffentwicklung aufbraust und Jod unter Entfärbung der rothen Lösung und Gasentwicklung aufnimmt. Es entsteht also unzweifelhaft hier ein Diazofettsäureäther von denselben charakteristischen Eigenschaften, welche den Diazoverbindungen der Essigsäure und der Bernsteinsäure zukommen, eine Diazoverbindung, welche man ihrer Entstehung nach wohl mit Gewissheit als α -Diazopropionsäureäther ansprechen kann.

Lässt man aber den rohen Diazopropionsäureäther in ätherischer Lösung über Chlorcalcium stehn, so beobachtet man äusserlich zwar keine wesentlichen Veränderungen, aber eine Probe giebt nach dem Verjagen des Aethers nicht mehr die obigen, für eine fette Diazoverbindung so charakteristischen Reactionen. Die concentrirte ätherische Lösung färbte sich bei weiterem Stehen über Chlorcalcium dunkelorange-gelb. Der Aether wurde schliesslich völlig abgedampft, und der Rückstand im luftverdünnten Raum zweimal fractionirt. Dabei wurden zwei sehr charakteristisch voneinander verschiedene Aether erhalten.

I. $\frac{2}{3}$ der ganzen Menge gingen zwischen 80° und 86° ($85''$) bei 120 Mm. Druck über. Der Körper bildete eine

farblose, leichtbewegliche, stickstofffreie, neutral reagirende Flüssigkeit von höchst penetrantem, eigenthümlichem Geruch. Er gab beim Verseifen mit Baryumhydrat ein leicht lösliches Barytsalz.

1. 0,2293 Grm. sorgfältig fractionirtes Oel gaben, mit CuO verbrannt, 0,3995 Grm. CO₂ und 0,1554 Grm. H₂O; entspr. 0,1089 Grm. C und 0,01726 Grm. H.

2. 0,3646 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2330 Grm. H₂O; entspr. 0,02589 Grm. H.

3. 0,3129 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5465 Grm. CO₂ und 0,2102 Grm. H₂O; entspr. 0,1490 Grm. C und 0,02335 Grm. H.

Berechnet auf			Gefunden:		
C ₁₀ H ₁₈ O ₇ :			1.	2.	3.
C ₁₀ = 120	48,00 %	C	47,56 %	—	47,63 %
H ₁₈ = 18	7,20 „	H	7,53 „	7,10	7,46 „
O ₇ = 112	44,80 „	O	44,91 „	—	44,91 „
M = 250	100,00 %		100,00 %	—	100,00 %

II. $\frac{1}{3}$ oder der Rest der Verbindung destillirte zwischen 120° und 150° über. Das wenig riechende Oel erstarrte alsbald vollständig zu einer Masse, welche aus farblosen, breiten, glänzenden Krystallprismen bestand. Dieselben reagiren völlig neutral, geben beim Kochen mit Barytwasser ein ziemlich schwer lösliches, pulvriges Barytsalz und sind in Aether und Alkohol, wie in Wasser leicht löslich. Die Verbindung schmilzt bei 95°.

0,063 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1105 Grm. CO₂ und 0,0458 Grm. H₂O; entspr. 0,03013 Grm. C und 0,005089 Grm. H.

0,0743 Grm. gaben mit CuO verbrannt bei 21° und 736 Mm. 7,8 Ccm. N; entspr. 0,008592 Grm. N bei 0° und 760 Mm.

Ber. auf C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₈ :			Gefunden:	
C ₁₀ = 120	48,76 %	C	47,83 %	C
H ₁₈ = 18	7,32 „	H	8,08 „	H
N ₂ = 28	11,40 „	N	11,56 „	N
O ₈ = 80	32,52 „	O	32,53 „	O
M = 246	100,00 %		100,00 %	

Vielleicht kann man den niedrig siedenden Aether C₁₀H₁₈O₇ als einen Di-Oxypropionsäureäther von der Zusammensetzung

490 Curtius u. Koch: Ueber Diazobernsteinsäure etc.

betrachten, und den Aether $C_{10}H_{18}N_2O_5$ vom Schmelzp. 95° als Azoxypropionsäureäther von der Formel:

auffassen.

Man kann sich vorstellen, dass diese beiden Körper aus dem β -Diazopropionsäureäther

unter Abgabe von Stickstoff durch Wasseraufnahme und die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure etwa im Sinne der folgenden Gleichungen entstehen:

Wir hoffen, später auf dieses interessante Verhalten des α -Diazopropionsäureäthers noch ausführlich zurückkommen zu können.

München und Erlangen, im August 1886; revidirt und ergänzt Erlangen, im October 1888.