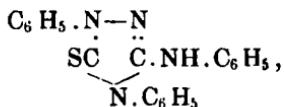


Wärme leicht löslich, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in Gasolin. Die Verbindung besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das eben beschriebene Biazol-derivat, sie ist also mit letzterem isomer und dürfte deshalb, wie früher angedeutet, ein Thiotriazolonderivat der Form,



sein.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.30.

Von dem Isomeren unterscheidet sich die vorliegende Verbindung in chemischer Hinsicht durch das Fehlen der Basicität sowie durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd; während das Metalloxyd in der siedenden alkoholischen Lösung des Thiobiazolons unverändert bleibt, wird es hier bald geschwärzt, ohne dass es allerdings vorerst gelungen wäre, des entschwefelten Körpers in reiner Form habhaft zu werden. — Durch Behandeln der alkalisch alkoholischen Lösung mit Jodmethyl erhält man ein Methylderivat, das aus Alkohol in glänzenden, bei $112-113^\circ$ schmelzenden Blättchen krystallisiert.

48. E. Buchner und C. von der Heide:

Eine neue Condensation des Diazoessigsäureesters.

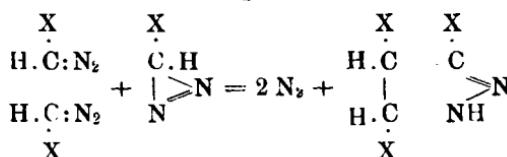
[Aus dem chemischen Laboratorium der Landwirthsch. Hochschule in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. von der Heide.)

In der Absicht, v. Baeyer's Caronsäure synthetisch mittels Diazoessigester herzustellen, liessen wir letztere Verbindung im kochenden Wasserbad auf β - resp. *gem*-Dimethylacrylsäureäthylester einwirken, um durch Addition in der bekannten Weise zu einem Pyrazolinderivat und hierauf unter Stickstoff-Abspaltung zu einem Trimethylenabkömmling zu gelangen. Wir gewannen auf diese Weise in der That einen krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper vom Schmp. 98° , erhielten aber merkwürdigerweise schliesslich den Dimethylacrylsäureester unverändert zurück. Das Product erwies sich als deutlich mit einer krystallisierten Verbindung, die der eine von uns mit Wilhelm Kurtz¹⁾ und mit Wilhelm Braren in geringster, die genaue Untersuchung ausschliessender Menge entstehend schon früher beobachtet hatte, einerseits bei der Darstellung bzw. bei der Fractionirung von Diazoessigester, andererseits auch bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol.

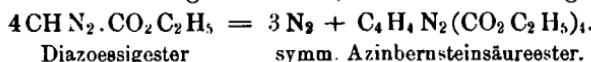
¹⁾ Kieler Inauguraldissertation, Tübingen (Laupp) 1896, S. 13.

Wir haben deshalb mit Erfolg versucht, den Körper durch Erhitzen von Diazoessigester mit Paraffin vom Siedepunkt des Dimethylacrylsäureesters ($149 - 155^\circ$) und schliesslich durch andauerndes Erhitzen von reinem Diazoessigester ohne Zusatz auf dem Wasserbad zu erhalten. Wie durch Ueberführung des Körpers in Pyrazol festgestellt ist, repräsentirt er den noch unbekannten Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester, der durch Zusammentreten von 3 Molekülen Diazoessigester unter Abspaltung von 4 Atomen Stickstoff entstanden ist nach der Gleichung¹⁾:



3 Mol. Diazoessigester Pyrazolintricarbonsäureester.

Nach Angabe von Curtius und Jay²⁾ zerfällt Diazoessigester bei einer Temperatur von $130 - 135^\circ$ in der Weise, dass 4 Molekel Ester 6 Atome Stickstoff abspalten und sog. symmetrischer Azinbernsteinsäureester gebildet wird, nach der Gleichung:



Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob der nur als Oel beschriebene Azinbernsteinsäureester vielleicht nichts anderes ist als verunreinigter Pyrazolintricarboxysäureester; eine derartige Vermuthung ist aber auszuschliessen, weil der symm. Azinbernsteinsäuremethylester nach Curtius und Jay³⁾ beim Erhitzen auf 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester (Schmp. 102°) zerfällt, während der Pyrazolintricarbonsäuremethylester unter Stickstoffabspaltung Trimethylentricarbonsäuremethylester (Schmp. 59°) liefert⁴⁾. Ueberdies erhielt auch der Eine von uns gemeinsam mit W. Kurtz⁵⁾ beim Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Benzol unter gewissen Bedingungen als Nebenprodukt regelmässig kleine Mengen von Fumarsäuredimethylester (Schmp. $103 - 104^\circ$), der zur weiteren Identificirung in das zugehörige Fumaramid übergeführt wurde (krystallisiert aus kochendem Wasser in farblosen, flachen Prismen, die sich bei $265 - 270^\circ$ zersetzen, ohne eigentlich zu schmelzen, und in sodaalkalischer Lösung Permanganat momentan entfärben; der Stickstoffgehalt entsprach der Theorie).

¹⁾ Durch X sei die Carbäthoxylgruppe, $\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, bezeichnet.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, 55 [1889]. ³⁾ ebenda S. 58.

⁴⁾ Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 273, 229 [1893]: 284, 221 [1895].

⁵⁾ S. dessen Inaugural-Dissertation, S. 12.

0.1070 g Sbst.: 22.4 ccm N (14°, 766 mm).

$C_4H_6O_2N_2$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.82.

Auch hier kann die Bildung des Fumarsäureesters nur auf dem Wege über zuerst entstandenen Azinbernsteinsäureester erfolgt sein.

Es vermag demnach der Diazoessigester sich bei verschiedener Temperatur nach zweierlei Art unter theilweiser Stickstoff-Abspaltung zu condensiren. Dass in dem einem Falle unter Zusammentreten von 2 Radicalen ($CH \cdot CO_2C_2H_5$)ⁿ mit einem unveränderten Diazoessigester ein Pyrazolinderivat entsteht, beweist von Neuem die Neigung zur Bildung von heterocyclischen Fünfringen.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester,



100 g Diazoessigester werden mit 30 g *gem*-Dimethylacrylsäureester 2 Stunden im kochenden Wasserbad unter Rückflusskühlung erhitzt, hierauf im Vacuum der Dimethylacrylsäureester und unveränderte Diazoverbindung abdestillirt (bis 80° bei 20 mm Druck) und das Destillat noch 2 Mal dem gleichen Verfahren unterworfen. Die vereinigten Rückstände erstarren von selbst oder auf Aussaat. Man saugt von einer geringen Menge braunen Oeles ab und krystallisiert aus kochendem Sprit um. Kleine, farblose Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Aether; wird von soda-alkalischer Permanganat-Lösung sofort entfärbt. Schmp. 98—99°.

0.2001 g Sbst.: 0.3684 g CO_2 , 0.1144 g H_2O . — 0.1642 g Sbst.: 0.3030 g CO_2 , 0.0988 g H_2O . — 0.3865 g Sbst.: 32.6 ccm N (15°, 764 mm). — 0.1530 g Sbst.: 13.1 ccm N (12°, 766 mm).

$C_{12}H_{18}O_6N_2$. Ber. C 50.30, H 6.35, N 9.81.

| | | | | | |
|----|-----|----|-----|----|-----|
| I. | II. | I. | II. | I. | II. |
|----|-----|----|-----|----|-----|

| | | | | | |
|----------|-----------------|---------------|----------------|--|--|
| Gef. I.) | » 50.21, 50.32, | » 6.41, 6.74, | » 9.98, 10.29. | | |
|----------|-----------------|---------------|----------------|--|--|

Die Ausbeute an Pyrazoltricarbonsäureester beträgt nach diesem Verfahren aus 100 g Diazoverbindung 45 g, woraus etwa 10 g Pyrazol zu erhalten sind, sodass die Methode für Darstellung dieser Verbindung in Betracht kommt. Bei einem vorläufigen Versuch wurden ferner durch Erhitzen von 10 g Diazoessigsäureäthylester für sich auf dem Wasserbade mit Rückfluss 3.7 g Pyrazolinester gewonnen.

Pyrazol-3.4.5-tricarbonsäureäthylester,



Der Pyrazolinester wurde nach dem bekannten Verfahren durch Zusatz von 1 Mol. Gew. Brom in Chloroformlösung unter Bromwasserstoff-Entwicklung glatt in den noch unbekannten Pyrazoltri-

¹⁾ Die Elementaranalyse II wurde von Dr. W. Kurtz ausgeführt, mit beim Erhitzen von Diazoessigester und Benzol erhaltenem Material, die Stickstoffbestimmung II von Dr. W. Braren mit Substanz, die bei der Darstellung von Diazoessigester gewonnen wurde.

carbonsäureäthylester übergeführt. Aus siedendem Wasser erhält man 3—4 cm lange, farblose Prismen, die gegen soda-alkalisches Permanganat beständig sind. Schmp. 71°. Sie verlieren das Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure, wobei sich der Schmelzpunkt auf 91° erhöht.

0.6756 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.0750 g.

$C_{12}H_{16}O_6N_2 \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 11.25. Gef. H_2O 11.10.

0.2817 g Sbst.: 0.5215 g CO_2 , 0.1428 g H_2O . — 0.3484 g Sbst.: 30.0 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}O_6N_2$. Ber. C 50.66, H 5.69, N 9.88.

Gef. » 50.49, » 5.69, » 9.96.

Pyrazol-3.4.5-tricarbonsäure, $C_3HN_2(CO_2H)_3$.

Der Ester wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift, die ausfallende Säure aus Wasser umkristallisiert und zur Analyse bei 130° getrocknet. Der Zersetzungspunkt lag, wie erwartet, bei 233°.

0.2520 g Sbst.: 0.3315 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$C_6H_4O_6N_2$. Ber. C 35.98, H 2.02.

Gef. » 35.88, » 2.05.

Pyrazol, $C_3H_4N_2$.

Aus der Tricarbonsäure durch Erhitzen auf 230—240° erhalten und aus Ligroin umkristallisiert; farblose Prismen, mit dem charakteristischen Geruch nach Pyridin. Schmp. 69°.

0.1455 g Sbst.: 51.4 ccm N (18°, 766 mm).

$C_3H_4N_2$. Ber. N 41.22. Gef. N 41.36.

49. † M. Henze: Ueber ein Vorkommen freier Asparaginsäure im thierischen Organismus.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Seit der ersten Beobachtung Troschel's¹⁾ an Doleum galea sind eine ganze Reihe von Meeresschnecken bekannt geworden, welche ein sauer reagirendes Secret seerniren. Namentlich haben Pauceri und de Luca²⁾ mehrere Arten als Säure producirend beschrieben, bei denen sie die betreffende Säure allgemein für Schwefelsäure hielten. Bei Doleum galea ist dies auch thatsächlich der Fall. Wir wissen, dass dieses Thier ein aus der sogenannten Mitteldarmdrüse stammendes Secret ausspritzt, welches neben etwas Salzsäure ca. 2.18—4.25 pCt. Schwefelsäure enthält. Schönlein³⁾ hat nun in einer

¹⁾ Ann. d. Chem. 93, 614 u. Journ. für prakt. Chem. 63, 170.

²⁾ Compt. R. 65, 577 u. 712. ³⁾ Zeitschr. für Biologie 36, 523.