

II. Carbamidimidazid-perchlorat

entsteht aus 5 g Amidoguanidinnitrat, 20 ccm 20-prozentiger Überchlorsäure, 3 g Natriumnitrit durch Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure, Lösen des Rückstandes in absolutem, schwach erwärmtem Alkohol und Konzentrieren dieser Lösung im Vakuum in farblosen, glasglänzenden, sechsseitigen, doppeltbrechenden, dicken Tafeln, die nach kurzem Trocknen im Vakuum über Pentoxyd noch Wasser enthalten.

0.1842 g Sbst.: 0.0393 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1121 g Sbst. (nach Dumas): 34.2 ccm N (19°, 710 mm red.). — 0.0801 g Sbst. (nach Dumas): 24.8 ccm N (20°, 700 mm red.).

CN₅H₃, ClO₄H + 1½ H₂O. Ber. C 5.65, H 3.29, N 32.94.

Gef. » 5.82, » 3.17, » 33.22, 33.34.

In Wasser löst sich dieses Salz mit saurer Reaktion spielend leicht, mit Silbernitrat entsteht erst nach Zusatz von Ammoniak eine gelbe Fällung, aus der überschüssiges Ammoniak Silberazid auslöst, während Cyanamidsilber hinterbleibt.

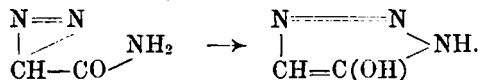
Es verhält sich also dieses Perchlorat dem von Thiele¹⁾ auf dieselbe Weise erhaltenen Nitrat sehr ähnlich; doch ist Thieles Nitrat durch Schlag oder Reibung nicht zur Explosion zu bringen und verpufft beim Erhitzen nur schwach mit großer, orangegelber Flamme, während unser Perchlorat auf Papier abgebrannt, wie Schießbaumwolle aufblitzt und unter dem Hammer sehr heftig detoniert.

172. August Darapsky: Über den sogenannten unsymmetrischen Azinbernsteinsäureester.

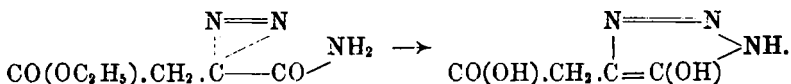
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. April 1910.)

Curtius und Thompson²⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetamid unter dem Einfluß von Alkalien sich zu 5-Triazolon (5-Oxy-1.2.3-triazol) umlagert:

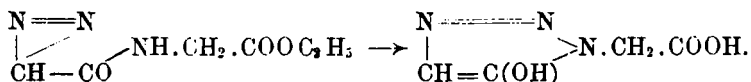


Danach konnte man erwarten, daß Diazosuccinaminsäureester einer ähnlichen Umwandlung zu Oxytriazol-essigsäure fähig sei:

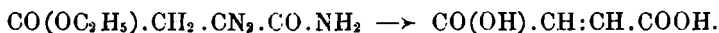


¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 46 ff. [1892]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4140 [1906].

Die so entstehende 5-Oxy-1.2.3-triazol-4-essigsäure wäre von besonderem Interesse wegen ihrer Stellungsisomerie mit der aus Diazoacetyl-glycinester erhaltenen 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-essigsäure¹⁾:



Auf Veranlassung von Curtius hat Hr. Poizat vor zwei Jahren im hiesigen Institut die Einwirkung von Alkalien auf Diazosuccinaminsäureester näher untersucht. Er fand, daß der Diazoester hierbei schon in der Kälte zum größten Teil unter Stickstoffentwicklung und Abspaltung von Ammoniak zu Fumarsäure verseift wird:



Dieses Ergebnis steht auch mit dem Verhalten der übrigen Derivate der Diazobernsteinsäure im Einklang, deren Molekül weit unbeständiger ist, als das der Diazoessigsäure; so liefert roher Diazobernsteinsäureester beim Versuch, ihn durch Destillation mit Wasserdampf über Barythydrat zu reinigen, unter Abgabe seines Stickstoffs Fumarsäureester²⁾ und erleidet auch bei der Destillation im Vakuum stürmische Zersetzung³⁾.

Hr. Poizat konnte aber weiter zeigen, daß Diazosuccinaminsäureester mit Alkalien außer Fumarsäure noch eine andere Verbindung liefert, die sich zwar wegen ihrer äußerst geringen Menge nicht isolieren ließ, die aber durch eine sehr empfindliche Reaktion mit salpetriger Säure ausgezeichnet ist. Versetzt man nämlich die alkalische Reaktionsflüssigkeit mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an und übersättigt darauf mit Ammoniak, so erhält man eine deutliche Gelbfärbung.

Wie sich ferner ergab, entsteht offenbar die gleiche Verbindung beim Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester mit Pyridin. Hr. Poizat gelangte so zu einem farblosen, in schönen Blättchen krystallisierenden Körper vom Schmp. 209°; dieser gab in verdünnter, wäßriger Lösung mit salpetriger Säure dieselbe Reaktion, während in konzentrierter Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit und Schwefelsäure ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der von Alkalien mit orangegelber Farbe spielend aufgenommen wurde. Mit Diazotoluolsulfat lieferte die Substanz in alkalischer Lösung einen

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3409, 4142 [1906].

²⁾ Curtius und Müller, diese Berichte **37**, 1265 [1904].

³⁾ Ebenda; Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] **44**, 564 [1891].

gelben, flockigen Niederschlag. Ein gleiches Verhalten gegen Diazoniumsalze zeigt aber nach den Beobachtungen von Curtius und Thompson¹⁾ 5-Oxy-1.2.3-triazol-1-essigsäure; danach schien die durch Einwirkung von Pyridin auf Diazosuccinaminsäureester erhaltene Verbindung in der Tat ein Derivat der erwarteten isomeren 5-Oxy-1.2.3-triazol-4-essigsäure darzustellen. Aus Mangel an Material konnte Hr. Poizat nur eine Stickstoff-Bestimmung ausführen; diese ergab indessen 3 % Stickstoff weniger, als der Zusammensetzung eines Oxytriazoleessigesters entspricht.

Da Hr. Poizat aus äußeren Gründen nicht in der Lage war, die Untersuchung fortzusetzen, so habe ich mich im Einverständnis mit Hrn. Geheimrat Curtius dieser Aufgabe unterzogen. Zunächst wurden neue Mengen der Verbindung durch Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester mit Pyridin dargestellt. Es gelang weiter, die gleiche Substanz, wenn auch in bedeutend schlechterer Ausbeute, durch Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester allein ohne Zusatz von Pyridin zu erhalten; das Pyridin nimmt somit an der Zusammensetzung des Körpers nicht teil, sondern wirkt nur als Lösungsmittel.

Die Analysen und die Bestimmung der Molekulargröße führten zu der empirischen Formel $C_{10}H_{12}O_5N_4$. Danach entsteht die Verbindung aus zwei Molekülen Diazosuccinaminsäureester unter Austritt von einem Molekül Stickstoff und einem Molekül Alkohol und muß somit eine ganz andere Konstitution besitzen, als ursprünglich angenommen wurde. Die durch Einwirkung von salpetriger Säure daraus gewonnene Substanz zeigte die Eigenschaften eines Isonitrosokörpers, der sich seiner Zusammensetzung nach von der ursprünglichen Verbindung durch Austausch zweier Wasserstoffatome gegen die Isonitrosogruppe ableitet.

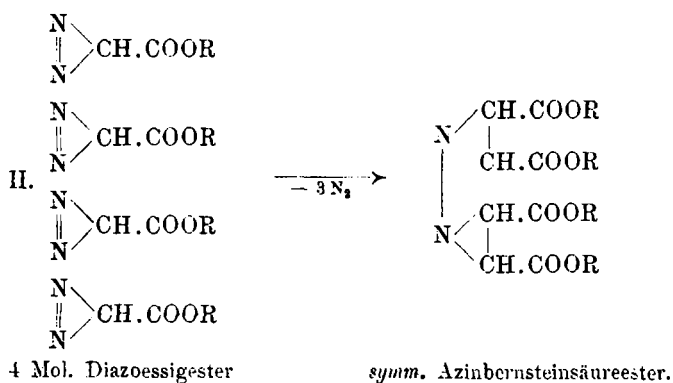
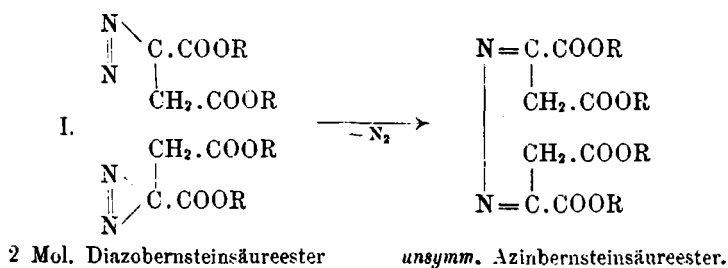
Obige Umwandlung des Diazosuccinaminsäureesters beim Erhitzen erinnert in ihrem Verlauf an eine schon vor 25 Jahren von Curtius und Koch²⁾ beschriebene analoge Reaktion des Diazobernsteinsäuremethylesters. Wie dort, so treten auch hier beim Erhitzen oder Aufbewahren zwei Moleküle Diazoester unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoff mit einander zusammen zu einer gut krystallisierenden Verbindung vom Schmp. 149—150°. Letztere wurde von Curtius³⁾ als α - oder unsymmetrischer

¹⁾ Diese Berichte 39, 4143 [1906].

²⁾ Diese Beriche 18, 1299 [1885]; Curtius und Jay, Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 53 [1889].

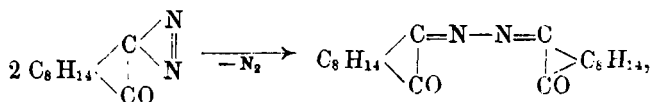
³⁾ Diese Berichte 18, 1304 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 133 [1889].

Azinbernsteinsäureester bezeichnet zum Unterschied von einem isomeren, nicht krystallisierenden, im übrigen Verhalten aber äußerst ähnlichen Methylester, dem β - oder symmetrischen Azinbernsteinsäureester, der durch Erhitzen von Diazoessigsäure-methylester unter Stickstoff-Entwicklung entsteht; nach seiner Anschauung läßt sich die Bildung dieser beiden Ester folgendermaßen darstellen:



Freilich wies Curtius¹⁾ gleichzeitig darauf hin, »daß erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden müsse, ob die Azinbernsteinsäuren in der Tat diese Konstitution besitzen.«

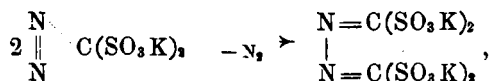
Inzwischen haben Angeli und Rimini²⁾ in der Umwandlung von Diazocampher in Azocamphenon oder Biscamphanonazin,



¹⁾ Diese Berichte **18**, 1304 [1885].

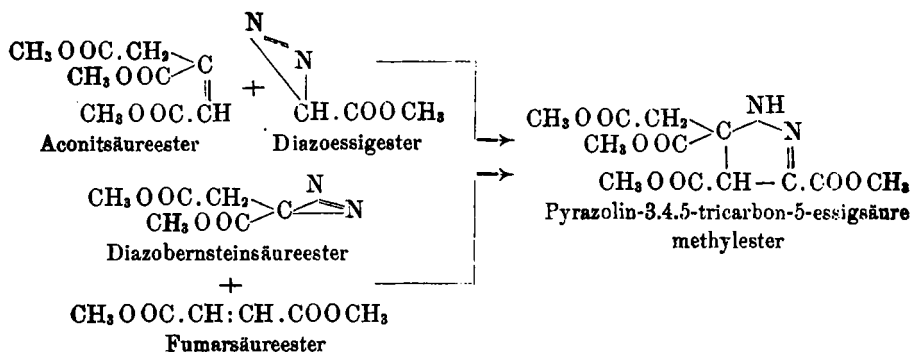
²⁾ Gazz. chim. Ital. **24**, II, 44 [1894].

sowie v. Pechmann¹⁾ in der Bildung von azinmethan-disulfosaurem Kalium aus diazomethan-disulfosaurem Kalium,



Reaktionen aufgefunden, die dem Übergang der Diazobernsteinsäure in unsymmetrische Azinbernsteinsäure völlig entsprechen würden. Gleichwohl handelt es sich hierbei nur um eine scheinbare Analogie; während nämlich Azocamphenon als echtes Hydrazinderivat außer durch Erhitzen von Diazocampher auch aus Campherchinon durch Einwirkung von Hydrazin gewonnen werden kann und umgekehrt azinmethandisulfosaures Kalium mit Säuren neben schwelliger Säure Hydrazin abspaltet, haben bereits Curtius und Koch beobachtet, daß unsymmetrische Azinbernsteinsäure bei der Zersetzung mit Säuren kein Hydrazin liefert.

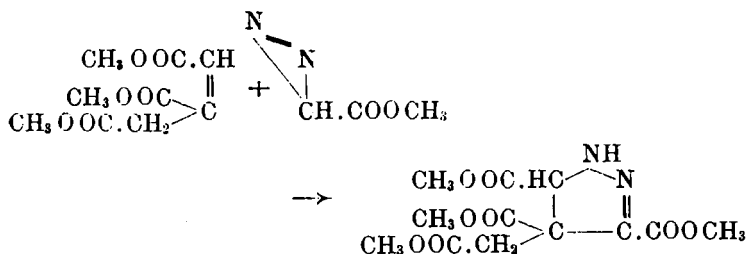
Dies veranlaßte mich, die Untersuchung des sogenannten *unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylesters von neuem aufzunehmen. Ich konnte dabei zunächst die früheren Angaben von Curtius und Koch über die Zusammensetzung und das Verhalten des Körpers durchaus bestätigen, fand indessen den Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 154°. Des weiteren ergab sich die überraschende Tatsache, daß der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäuremethylester völlig identisch ist mit dem von Buchner und Witter²⁾ durch Vereinigung von Aconit-säuremethylester und Diazoessigsäuremethylester dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbonessigsäure-methylester vom Schmp. 153°. Die Bildung dieser Verbindung aus Diazobernsteinsäureester ließe sich so erklären, daß letzterer zum Teil unter Verlust seines Gesamtstickstoffs in Fumarsäureester übergeht und dieser sich sodann mit unverändertem Diazoester zum Pyrazolinring zusammenschließt:



¹⁾ Diese Berichte 28, 2374 [1895]; 29, 2161 [1896].

²⁾ Diese Berichte 27, 873 [1894].

War diese Erklärung richtig, so mußte die gleiche Verbindung auch aus fertigem Fumarsäureester und Diazobernsteinsäureester entstehen; in der Tat läßt sie sich auch so und zwar, wie zu erwarten, noch schneller und in besserer Ausbeute gewinnen, als aus dem Diazoester allein. Endlich aber folgt aus dieser Synthese, daß der Essigsäurerest im Pyrazolinring sich in 5-Stellung befinden muß, während seither dessen Stellung unbekannt war, da die Kondensation von Aconitsäureester und Diazoessigester ebenso gut auch folgendermaßen vor sich gehen könnte:



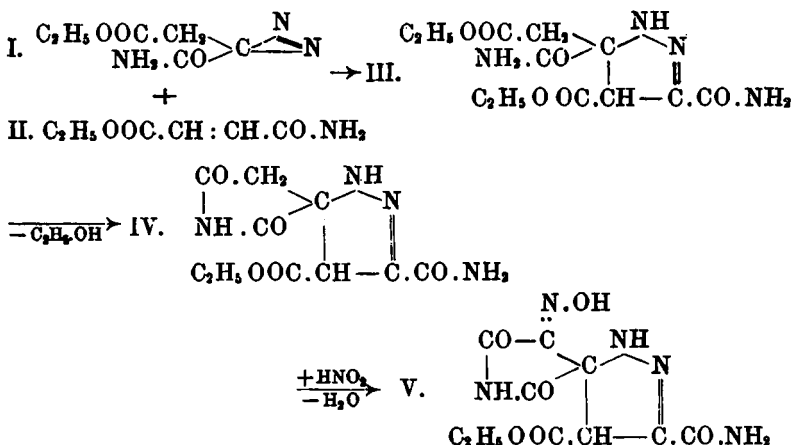
Der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylester besitzt also zweifellos die Konstitution eines Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäuremethylesters.

Bei der Kondensation von Aconitsäureester und Diazoessigester erhielten Buchner und Witter¹⁾ als erstes Produkt eine Verbindung vom Schmp. 104°, die dann bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in den stereoisomeren Ester vom Schnp. 153° überging. Auch bei der Darstellung des letzteren aus Diazobernsteinsäureester allein oder unter Zusatz von Fumarsäureester entstehen, wie ich fand, allerdings nur sehr geringe Mengen des niedrig schmelzenden Esters; das primäre Hauptprodukt der Reaktion bildet hier umgekehrt der isomere, hoch schmelzende Ester.

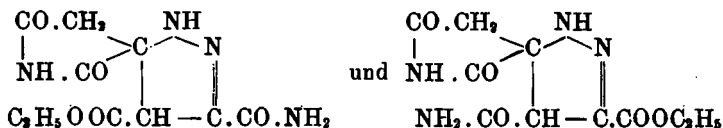
Die Erkennung der wahren Natur des sogenannten *unsymm.* Azinbernsteinsäureesters lieferte endlich auch den Schlüssel zur Konstitution der aus Diazosuccinaminsäureester erhaltenen Verbindung. Diese stellt offenbar gleichfalls ein Derivat der Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure dar: Unter Abgabe seines Diazo-Stickstoffs geht Diazosuccinaminsäureester (I) in Fumaraminsäureester (II) über, welcher letzterer sich sodann mit unverändertem Diazoester im Sinne der Buchnerschen Synthese von Pyrazolinderivaten kondensiert; der so gebildete Aminsäureester (III) liefert darauf unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol ein Aminsäure-ester-imid (IV)

¹⁾ Diese Berichte **27**, 873 [1894].

von der gefundenen Zusammensetzung. Die mit salpetriger Säure entstehende Verbindung endlich ist als das Isonitrosoderivat (V) dieses Aminsäure-ester-imids zu betrachten:



Für obiges Aminsäure-ester-imid (IV) lassen sich a priori noch vier andere Formeln aufstellen: eine stellungsisomere durch Vertauschung der beiden Gruppen ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}$) und ($\text{CO} \cdot \text{NH}_2$) und drei strukturisomere, von denen zwei neben dem Pyrazolinring gleichfalls einen fünfgliedrigen, die dritte dagegen einen sechsgliedrigen Imidring aufweisen. Eine Entscheidung zwischen den beiden stellungsisomeren Formeln



läßt sich natürlich nicht treffen; dagegen halte ich im Hinblick auf die Bildung der Isonitrosoverbindung einerseits, sowie die besonders leichte Entstehung fünfgliedriger Ringe andererseits die noch außerdem möglichen strukturisomeren Formeln für wenig wahrscheinlich, so daß ich dieselben nicht weiter berücksichtigen will.

Als Aminsäure-ester-imid liefert die Verbindung beim Kochen mit starken Alkalien zwei Mol. Ammoniak; mit verdünnter Natronlauge erhält man dagegen annähernd ein Mol. Ammoniak, indem offenbar zunächst nur die Säureamidgruppe Verseifung erleidet, der Imidring dagegen nicht aufgespalten wird.

Daß die aus Diazosuccinaminsäureester erhaltene Verbindung in der Tat als Derivat der Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-

essigsäure zu betrachten ist, wurde endlich durch die Überführung in den bei 154° schmelzenden Methylester unmittelbar nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde die Substanz durch anhaltendes Kochen mit starker Natronlauge verseift, das Natriumsalz in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die so erhaltene, in Wasser spielend lösliche Säure lieferte bei der Behandlung mit Diazomethan einen Methylester, der sich als völlig identisch erwies mit der aus Diazobernsteinsäureester allein oder unter Zusatz von Fumarsäureester, sowie mit der aus Diazoessigester und Aconitsäureester gewonnenen Verbindung.

Experimentelles.

Darstellung von Diazosuccinaminsäure-äthylester.

Asparagin (Kahlbaum) wurde nach dem vortrefflichen Verfahren von Schiff¹⁾ zu Asparaginsäure verseift und diese nach den Angaben von E. Fischer²⁾ in den salzsauren Diäthylester übergeführt. Letzterer wurde durch längeres Stehen im Vakuum über Natronkalk von überschüssiger Salzsäure befreit und nach der Vorschrift von Curtius und Müller³⁾ vorsichtig unter guter Kühlung mit Natriumnitrit diazotiert. Der so erhaltene Diazobernsteinsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Curtius und Koch⁴⁾ auf Diazosuccinaminsäure-äthylester verarbeitet:

Der rohe Diazoester wurde in einer dickwandigen, verschlossenen Flasche mit dem 2-fachen Volumen konzentriertem, wäßrigem Ammoniak bei 0° unter öfterem Umschütteln 8–14 Tage bis zum völligen Verschwinden des Öls stehen gelassen. Der ausgeschiedene Diazosuccinaminsäureester ward abgesaugt, mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man krystallisiert das Rohprodukt am besten aus siedendem, absolutem Alkohol um (3 Volumina auf 1 Gewichtsteil Substanz); das beigemengte Fumarsäureamid bleibt hierbei ungelöst zurück, aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen im Kältegemisch reiner Diazosuccinaminsäureester vom Schnp. 112° fast vollständig aus.

150 g Asparagin (1000 M. M.⁵⁾) gaben 34 g reinen Diazosuccinaminsäureäthylester, entsprechend 20 % der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2929 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 34, 453 [1901].

³⁾ Diese Berichte 37, 1265 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 18, 1298 [1885]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 475 [1888].

⁵⁾ M. M. Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol. Vergl. Ernst Mohr, Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen bei chemischen präparativen Arbeiten. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1909.

Ein Versuch, Diazosuccinaminsäureester mit flüssigem, wasserfreiem Ammoniak darzustellen, führte zu einer gewaltigen Explosion von geradezu verheerender Wirkung:

Etwa 30 g Diazobornsteinsäureester wurden in einer Volhardschen Bombe unter Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniaks überschichtet und die Röhre zugeschmolzen. Schon beim Erwärmen auf Zimmertemperatur traten an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten einige Gasbläschen auf; nach dem Vermischen des Rohrinhalts wurde die Gasentwicklung stärker und steigerte sich plötzlich derart, daß mein Assistent und ich es für geraten hielten, uns zurückzuziehen. Wenige Minuten später erfolgte eine Explosion von beispielloser Heftigkeit: Die Bombe war völlig zersplittert; die Sprengstücke zerschlugen zunächst mehrere in der Nähe befindliche Flaschen, andere Glassplitter hatten sich in das Holz eines ungefähr 3 m entfernt stehenden Schrankes tief eingebohrt, wieder andere waren durch die offen stehende Zimmertür bis in eine Entfernung von ca. 8 m in den anstoßenden Saal zerstreut worden, ein Sprengstück endlich hatte ein von der Bombe 1 m entferntes, senkrecht stehendes, 1 cm weites Glasrohr in horizontaler Richtung glatt durchschossen. — Es ist somit vor der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Diazobornsteinsäureester dringend zu warnen.

Obiger Versuch bildet einen weiteren Beweis für die geringere Beständigkeit des Diazobornsteinsäureesters gegenüber der von Diazoessigester, welch letzterer mit flüssigem Ammoniak ohne Zersetzung das sogenannte Pseudodiazoacetamid liefert¹⁾.

Diazosuccinaminsäure-äthylester und Natronlauge.

1.71 g pulverisierter Diazoester (10 M. M.) wurden mit 40 ccm 1.0-n. Natronlauge (40 M. M.) versetzt und bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Der Ester löste sich im Laufe von 24 Stunden unter anhaltender Stickstoff-Entwicklung allmählich auf zu einer hellgelben Flüssigkeit, die starken Geruch nach Ammoniak zeigte. Auf Zusatz von 40 ccm 1.0-n. Salzsäure (40 M. M.) wurde die gelbe Lösung unter geringer Gasentwicklung völlig entfärbt. Eine Probe der Flüssigkeit wurde mit etwas Natriumnitrit und einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt; dabei trat deutliche Gelbfärbung auf. Die Hauptmenge wurde sodann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand enthielt neben Kochsalz Fumarsäure; diese wurde durch die Überführung in den bei 102° schmelzenden Dimethylester nachgewiesen.

Das braune ammoniakalische Filtrat bei der früher beschriebenen Darstellung des Diazosuccinaminsäureesters lieferte beim Eindampfen

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte 39, 8425 [1906].

im Vakuum eine dunkle, klebrige Masse; auch diese gab in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure und Ammoniak starke Gelbfärbung.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-äthylesterimid (Formel IV, S. 1101).

I. Darstellung aus Diazosuccinaminsäure-äthylester und Pyridin.

Erhitzt man Diazosuccinaminsäure-äthylester (1 Mol.) mit Pyridin (2 Mol.) auf dem Wasserbad, so scheidet sich auch nach mehrstündigem Erwärmen aus der entstandenen gelben Flüssigkeit beim Erkalten die unveränderte Substanz in gelben Blättern wieder ab; steigert man aber die Temperatur bis zum Siedepunkt des Pyridins, so erfolgt Reaktion.

8.55 g fein zerriebener Diazosuccinaminsäure-äthylester (50 M. M.) wurden mit 7.9 g trockenem Pyridin (100 M. M.) versetzt und am Rückflußkühler im Ölbad langsam auf 125° erhitzt; das obere Ende des Kühlers stand durch ein Gasentbindungsrohr mit einem mit Wasser gefüllten Maßzylinder von 1 l Inhalt in Verbindung. Der Diazoester ging zunächst mit gelber Farbe in Lösung; dann begann lebhafte Stickstoff-Entwicklung, die nach einstündigem Erhitzen (Ölbadtemperatur: 125°) so gut wie beendet war.

Erhalten wurden 673 ccm N (23°, 753 mm), entsprechend 598 ccm N (0°, 760 mm).

Ber. für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff aus 2 Mol. Diazoester:
360 ccm N. Gef. 598 ccm N.

Der Rückstand bildete einen dunkelbraunen Syrup. Eine Probe entwickelte beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Stickstoff; unveränderter Diazoester war also nicht mehr vorhanden. Zur Entfernung des Pyridins wurde die Masse mit viel Äther ausgekocht, die ätherische Lösung abgossen und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Nach kurzem Stehen im Vakuum zur Verjagung des noch anhaltenden Äthers wurde der Rückstand in siedendem, absolutem Alkohol gelöst; beim Erkalten schieden sich bräunlich gefärbte Blättchen ab, die zur Reinigung nochmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Durch Eindampfen des dunklen alkoholischen Filtrats, Auskochen des Rückstandes mit Äther und erneute Krystallisation aus Alkohol konnte eine weitere Menge Substanz erhalten werden. Die reine Verbindung bildet weiße, vielfach mit einander verwachsene, silberglänzende Blättchen, die bei 209° unter lebhafter Zersetzung schmelzen; bei raschem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt höher bis zu 215°. Die Ausbeute betrug 2.1 g, entsprechend 31 %.

Zur Analyse wurde die mit Tierkohle gereinigte Substanz nochmals an Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2816 g Sbst.: 0.4627 g CO_2 , 0.1176 g H_2O . — 0.2026 g Sbst.: 0.3336 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.1522 g Sbst.: 28.7 ccm N (21° , 747 mm). — 0.1885 g Sbst.: 34.8 ccm N (18° , 747 mm). — 0.2019 g Sbst.: 37.8 ccm N (19° , 744 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$ (268.1).

Ber. C 44.75, H 4.51, N 20.90.

Gef. » 44.81, 44.91, » 4.67, 4.58, » 20.97, 20.86, 20.96.

Die Molekulargröße M. wurde durch Gefrierpunktniedrigung in wäßriger Lösung bestimmt.

Substanz	Wasser	Gefrierpunkt des Wassers	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung
0.1564 g	23.41 g	2.805°	2.706°	0.045°

M. Ber. 268.1. Gef. 274.7.

Ein weiterer Versuch mit mehr Substanz (0.2932 g) führte zu keinem Ergebnis, da dieselbe beim Abkühlen der Lösung schon vor dem Gefrieren teilweise wieder ausfiel.

Die Verbindung ist in Wasser mäßig löslich mit neutraler Reaktion, in Äther schwer löslich; aus der heißen, alkoholischen Lösung (auf 1 Gewichtsteil Substanz 20 Volumteile 96-prozentiger Alkohol) scheiden sich beim Erkalten $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge wieder ab. Beim Kochen mit Natronlauge entweicht Ammoniak. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Silbernitrat, so bleibt dieselbe zunächst klar; erst bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich ist.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Fügt man zur wäßrigen Lösung Natriumnitrit und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so bildet sich sofort eine citronengelbe, krystallinische Fällung; diese löst sich in Natronlauge auf zu einer gelbten Flüssigkeit. In sehr verdünnter Lösung erhält man an Stelle eines Niederschlags nur schwache Gelbfärbung, die aber auf Zusatz von Alkali deutlich hervortritt. Da nach dem Vorigen die Einwirkungsprodukte von Natronlauge, sowie von Ammoniak auf Diazosuccinaminsäureester die gleiche Reaktion liefern, so entstehen sehr wahrscheinlich auch dort Spuren obigen Aminsäure-ester-imids.

Mit Diazotoluolsulfat gibt die Lösung der Substanz in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge einen gelben, flockigen Niederschlag; dieser löst sich in überschüssigem Alkali zu einer braunroten Flüssigkeit und wird hieraus beim Ausäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden.

Verseifung mit Natronlauge.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-äthylester-imid spaltet beim Kochen mit verdünnter Natronlauge annähernd 1 Molekül, mit stärkerer 2 Moleküle Ammoniak ab; letzteres wurde in überschüssiger 0.1-n. Schwefelsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren mit 0.1-n. Natronlauge mit Rosolsäure als Indicator quantitativ bestimmt.

0.5089 g Sbst. wurden mit 20 ccm 1.0-n. NaOH 30 Minuten gekocht; verbraucht wurden 21.64 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. für 1 Mol. Ammoniak: 0.0323 g NH_3 . Gef. 0.0368 g NH_3 .

0.4000 g Sbst. wurden mit 20 ccm 5.8-n. NaOH 50 Minuten gekocht; verbraucht wurden 29.30 ccm 0.1-n. H_2SO_4 .

Ber. für 2 Mol. Ammoniak: 0.0507 g NH_3 . Gef. 0.0498 g NH_3 .

II. Darstellung durch Erhitzen von Diazosuccin-amin-säure-äthylester allein.

0.85 g Diazosuccinaminsäureäthylester (5 M. M.) wurden in einem Schwefelsäurebad vorsichtig — bei raschem Erhitzen erfolgt Verpuffung — ungefähr 3 Stunden auf 114—116° erhitzt. Der Ester schmolz zunächst zu einer gelben Flüssigkeit, die sich unter anhaltender Gasentwicklung in eine dunkelbraune, klebrige Masse verwandelte. Aus der Lösung des Rückstandes in heißem Alkohol fielen nach 12-stündigem Stehen hellbraune, glänzende Blättchen aus. Ausbeute: 0.06 g entsprechend 9 % der Theorie.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol wurde ein weißes Produkt gewonnen, das bei 209° unter lebhafter Zersetzung schmolz und auch alle übrigen Eigenschaften der nach I. dargestellten Verbindung besaß. So gab die wäßrige Lösung der Substanz mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure gleichfalls den charakteristischen, gelben Niederschlag der im Folgenden näher beschriebenen Isonitrosoverbindung.

Isonitroso-pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-äthylester-imid (Formel V, S. 1101).

1.07 g des vorher beschriebenen Amid-ester-imids (4 M. M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst, eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0.6 g Natriumnitrit (ca. 9 M. M.) zugefügt und unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei schieden sich hellgelbe, glänzende Blättchen aus; diese wurden nach halbstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ihre Menge betrug 1 g, entsprechend einer Ausbeute von 84 %.

Das Rohprodukt lieferte bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0.2078 g Sbst.: 0.3092 g CO_2 , 0.0682 g H_2O . — 0.1478 g Sbst.: 30.8 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1585 g Sbst.: 32.5 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_6N_5$ (297.1). Ber. C 40.39, H 3.73, N 23.57.

Gef. » 40.58, » 3.67, » 23.64, 23.69.

Die Verbindung schmilzt bei 198° unter lebhafter Zersetzung und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter beim Erwärmen; die wäßrige Lösung ist gelb gefärbt. In Alkalien (Natronlauge oder Ammoniak) ist die Substanz leicht löslich zu einer gelbroten Flüssigkeit und scheidet sich aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern unverändert wieder aus. Die Liebermannsche Reaktion zeigt die Verbindung nicht.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-methylester
(Formel S. 1099).

I. Aus Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-amid-
äthylester-imid.

1.61 g Amid-äthylester-imid (6 M. M.) wurden mit 20 ccm 6.0-n. Natronlauge (120 M. M.) 12 Stunden am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung gekocht. Die alkalische Lösung wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisiert; auf Zusatz einer Lösung von 4.5 g Bleinitrat (12 M. M. = 3.96 g) in 18 ccm Wasser schied sich pyrazolin-tricarbon-essigsäures Blei als dichter, weißer Niederschlag aus. Letzterer wurde abgesaugt, mit Wasser angerieben, von neuem abgesaugt und endlich gut mit Wasser gewaschen. Das noch feuchte Bleisalz wurde in 100 ccm Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde im Vakuum zuerst bei 40°, dann im Exsiccator völlig eingedampft; dabei blieb Pyrazolintricarbonessigsäure als farblose, hygroskopische Masse zurück. Letztere wurde in der 5-fachen Menge Methylalkohol gelöst und allmählich mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan versetzt, die nach v. Pechmann¹⁾ aus Nitrosomethylurethan mittels alkoholischem Kali dargestellt war; unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung schied sich ein weißer Niederschlag in geringer Menge ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des Methylalkohols wurde der Rückstand in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, das halbe Volumen mit Bromwasserstoff in der Kälte gesättigter Eisessig zugefügt und nach 12-stündigem Stehen im Vakuum bei 50° eingedampft. Die teilweise krystallinisch erstarrte Masse lieferte beim Umkrystallisieren aus kochendem Methylalkohol zu Büscheln vereinigte, weiße Nadeln, die bei 154° schmolzen.

Die Substanz entfärbte, in Sodalösung suspendiert, Kaliumpermanganat sofort und besaß auch alle übrigen Eigenschaften des nach

¹⁾ Diese Berichte 27, 1888 [1894].

II. dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäure-methylesters vom gleichen Schmelzpunkt.

II. Aus Diazoessigsäure-methylester und Aconitsäure-trimethylester¹⁾.

Aconitsäure wurde nach dem von Fittig²⁾ modifizierten Verfahren von Hentschel³⁾ aus Citronensäure dargestellt, durch Kochen mit der 5-fachen Menge 10-prozentiger methylalkoholischer Schwefelsäure in den Methylester übergeführt und dieser durch Destillation im Vakuum (Sdp. 158° bei 15 mm) gereinigt.

Nach Buchner und Witter⁴⁾ erstarrt die Mischung äquimolekularer Mengen Aconitsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester nach dem Erhitzen baldigst zu dem niedrig schmelzenden Ester vom Schmp. 104°; die von mir hierbei erhaltene schellackähnliche Masse zeigte auch nach wochenlangem Stehen keinerlei Neigung fest zu werden und wurde darum zur Überführung in den höher schmelzenden, stereoisomeren Ester in der 8-fachen Menge Eisessig gelöst, die 4-fache Menge Eisessig-Bromwasserstoff zugefügt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum bei 50° hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 154° schmolz; Buchner und Witter geben den Schmp. zu 153° an. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 40%. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen einen dicken, hellbraunen Sirup, der nach mehrwöchentlichem Stehen langsam erstarrte und beim Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol weiße Nadeln des Esters vom Schmp. 103—104° lieferte.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Kondensationsprodukt mit der zuletzt erhaltenen Substanz vom Schmp. 103—104° geimpft, wobei dasselbe rasch zu einer weißen krystallinischen Masse des niedrig schmelzenden Esters erstarrte.

III. Aus Diazobernsteinsäure-dimethylester und Fumarsäure-dimethylester.

Darstellung von Diazobernsteinsäure-dimethylester⁵⁾.

133 g Asparaginsäure (1000 M. M.) wurden in 665 ccm über Kalk destilliertem Methylalkohol suspendiert und, ohne zu kühlen, trockenes Salzsäuregas unter öfterem Umschütteln bis zur Lösung eingeleitet. Nach ein-

¹⁾ Buchner und Witter, diese Berichte **27**, 873 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. **314**, 15 [1901].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **35**, 205 [1887].

⁴⁾ Diese Berichte **27**, 873 [1894].

⁵⁾ Curtius und Koch, diese Berichte **18**, 1294 [1885].

stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die alkoholische Flüssigkeit im Vakuum zuerst bei 30°, dann im Exsiccator völlig eingedampft; der weiße krystallinische Rückstand wurde zerrieben und zur Entfernung der noch anhaftenden Salzsäure längere Zeit im Vakuum über Natronkalk stehen gelassen.

Der so erhaltene salzsaure Asparaginsäure-dimethylester wurde in 100 ccm Wasser gelöst, vorsichtig mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 100 g Natriumnitrit diazotiert und der gebildete Diazoester mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit Sodalösung durchgeschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert; dabei blieb Diazobernsteinsäure-dimethylester als dunkelgelbes Öl zurück. Ausbeute: 70 g, entsprechend 41% der Theorie

Bestimmung des Diazostickstoffs durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure¹⁾.

0.2358 g Sbst.: 23.6 ccm N (23°, 739 mm). — 0.2573 g Sbst.: 25.0 ccm N (23°, 739 mm).

$C_6H_8O_4N_2$ (172.1). Ber. N 16.3. Gef. N 10.9, 10.6.

Die gefundene Menge Stickstoff (im Mittel 10.7%) entspricht einem Gehalt von 66% reinen Diazoesters; somit entsprechen 261 g Rohprodukt 172 g (1000 M. M.) der reinen Verbindung.

Kondensation mit Fumarsäure-dimethylester.

13 g des obigen Diazobernsteinsäure-dimethylesters (50 M. M.) wurden mit 7 g pulverisiertem Fumarsäure-dimethylester auf 60° erwärmt. Die zuerst entstandene gelbe Lösung wurde bald dickflüssig und erstarrte nach 2-stündigem Erhitzen völlig zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde mit wenig Methylalkohol angerieben, abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Rohprodukt (10.8 g) schmolz scharf bei 153° und gab beim Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol (145 ccm) schneeweiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln (9.2 g) vom Schmp. 154°, die völlig identisch waren mit der nach II. aus Diazoessigester und Aconitsäureester gewonnenen Substanz.

0.2063 g Sbst.: 16.65 ccm N (19°, 749 mm). — 0.1674 g Sbst.: 12.8 ccm N (14°, 763 mm).

$C_{12}H_{16}O_8N_2$ (316.1). Ber. N 8.86. Gef. N 9.10, 8.99.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft; das zurückbleibende dicke Öl erstarrte zum Teil nach längerem Stehen. Durch Anreiben mit Methylalkohol und Absaugen wurden so noch 0.3 g ge-

¹⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 418 [1888].

wonnen, die gleichfalls bei 153° schmolzen. Gesamtausbeute somit: 11.1 g, entsprechend 70% der Theorie.

Die Mutterlauge wurde von neuem eingedampft; nach mehrmonatlichem Stehen wurde der klebrige Rückstand fest. Durch Behandlung mit wenig kaltem Methylalkohol wurden ungefähr 2 g eines in warmem Methylalkohol sehr leicht löslichen Esters erhalten vom Schmp. 103°. Da Fumarsäuremethylester bei der gleichen Temperatur schmilzt, so wurde die erhaltene Substanz zur Identifizierung mittels Eisessig-Bromwasserstoff in den isomeren Ester vom Schmp. 154° übergeführt.

IV. Aus Diazobernsteinsäure-dimethylester allein (*unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylester)¹⁾.

52 g des obigen Diazobernsteinsäure-dimethylesters (entsprechend 200 M. M. reinem Ester) wurden in einem mit Rückflußkühler und Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen 96 Stunden ununterbrochen auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 17-stündigem Erhitzen hatten sich ungefähr 2 l Stickstoff entwickelt; die zuerst dicke Flüssigkeit war teilweise kristallinisch erstarrt.

Insgesamt wurden erhalten 2700 ccm N (17°, 743 mm), entsprechend 2438 ccm N (0°, 760 mm).

Ber. für den Austritt von 1 Mol. }
Stickstoff aus 2 Mol. Diazoester: } 2240 ccm N. Gef. 2438 ccm N.

Der Rückstand wurde mit Methylalkohol angerieben, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12.3 g, entsprechend 39%. Das Rohprodukt schmolz bei 154° und wurde in heißem Methylalkohol (14 Volumteile auf 1 Gewichtsteil Substanz) gelöst; beim Erkalten schieden sich 11.1 g in weißen Nadeln wieder aus, die gleichfalls bei 154° schmolzen, während der sogenannte *unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylester nach den früheren Angaben²⁾ einen Schmp. 149—150° zeigt. Zur Analyse ward die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1730 g Sbst.: 0.2901 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1569 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₂H₁₆O₈N₂ (316.2). Ber. C 45.55, H 5.10, N 8.86.

Gef. » 45.73, » 5.14, » 9.11, 8.94.

Das methylalkoholische Filtrat bildete nach dem Eindampfen einen dunkelbraunen, dicken, klebrigen Sirup, der nach mehreren Monaten zum Teil fest wurde. Die ausgeschiedene Substanz (2 g) zeigte indessen auch nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol einen ganz unscharfen Schmelzpunkt; sie begann schon bei 100° zu erweichen,

¹⁾ Curtius und Koch, diese Berichte 18, 1299 [1885].

²⁾ Ebenda 1301.

schmolz indessen erst bei 131° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Mutterlauge lieferte nach erneutem Einengen und Stehenlassen eine zweite Krystallisation (0.3 g) vom scharfen Schmp. 103° . Beide Krystallisationen gingen mit Eisessig-Bromwasserstoff in den bei 154° schmelzenden Ester über; die Fraktion vom Schmp. $100-131^{\circ}$ bestand somit jedenfalls aus einem Gemenge der beiden stereoisomeren Ester vom Schmp. 104° und 154° .

Der bei 154° schmelzende Ester wurde in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge gelöst und Natriumnitritlösung hinzugefügt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die unveränderte Substanz wieder aus. — Der Ester reagiert also nicht mit salpetriger Säure zum Unterschied von dem früher beschriebenen, aus Diazosuccinaminsäureester erhaltenen Amid-esterimid.

Zur weiteren Identifizierung des sogenannten *unsymm.* Azinbernsteinsäure-methylesters mit Pyrazolin-3.4.5-tricarbon-5-essigsäuremethylester wurde derselbe durch Erhitzen unter Stickstoff-Abspaltung nach den Angaben von Buchner und Witter¹⁾ in Trimethylen-*cis*-3-*trans*-1.2-tricarbonsäure-*cis*-1-essigsäuremethylester übergeführt.

9.5 g Ester vom Schmp. 154° (30 M. M.) gaben 5.5 g des Trimethylen-derivates vom Sdp. 188° bei 9 mm; das erhaltene farblose Öl war trotz zweimaliger Destillation noch nicht stickstofffrei. Nach zweitägigem Stehen war das Destillat erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus viel Ligroin wurden farblose Prismen der reinen, stickstofffreien Verbindung erhalten. Schmp. 65° ; Buchner und Witter fanden 67° . Zur Analyse war die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet:

0.2618 g Sbst.: 0.4790 g CO_2 , 0.1321 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (288.1). Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. » 49.90, » 5.64.

Dieser Ester wurde auf gleichem Wege, allerdings nur in flüssigem Zustand, bereits von Curtius und Jay²⁾ erhalten, aber nicht weiter untersucht und als Maleinsäuremethylester angesprochen.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. Fritz Köhler, der mich bei dieser Untersuchung mit großem Eifer und Geschick unterstützt hat, auch an dieser Stelle bestens zu danken.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 875 [1894].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 53 [1889].