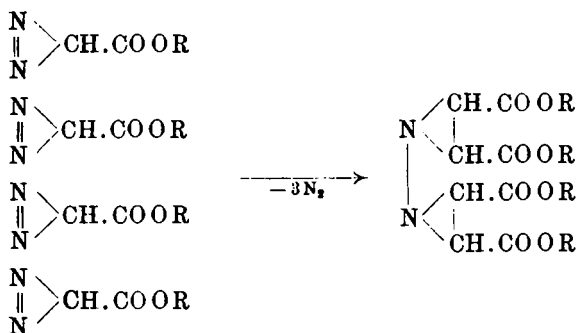


**178. August Darapsky: Über den sogenannten symmetrischen Azinbernsteinsäureester.**

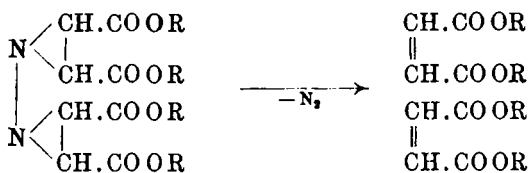
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. April 1910.)

Symmetrischer Azinbernsteinsäureester entsteht, wie Curtius<sup>1)</sup> vor geraumer Zeit fand, beim Erhitzen von Diazoessigester auf 120—130° durch Vereinigung von vier Mol. Ester unter Austritt von drei Mol. Stickstoff



und liefert nach Curtius und Jay<sup>2)</sup> bei 150° durch weitere Stickstoffabspaltung Fumarsäureester:



Im Gegensatz zu dem gut krystallisierenden unsymmetrischen Azinbernsteinsäuremethylester<sup>3)</sup> konnte sowohl der Methyl- wie der Äthylester der *symm.* Azinbernsteinsäure nur als Öl erhalten werden.

Ein weiteres, stickstoffhaltiges Umwandlungsprodukt des Diazoessigesters wird gleichfalls von Curtius<sup>4)</sup> zuerst erwähnt gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von Benzamid, Ammoniak, Cyan und Paraldehyd auf Diazoessigsäure-äthylester; er beobachtete dabei

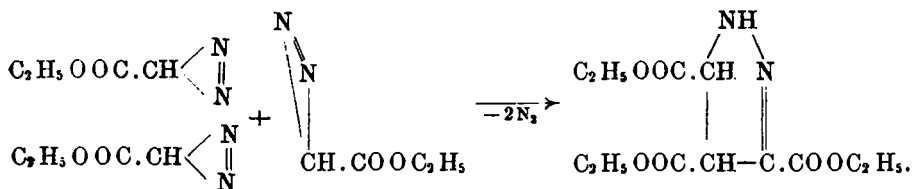
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1302 [1885].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 55 [1889].

<sup>3)</sup> Vergleiche die voranstehende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 956 [1883]; Curtius, Diazoverbindungen der Fettreihe. Habilitationsschrift. (München, Druck von F. Straub, 1886), S. 86 und 99.

das Auftreten eines aus Alkohol in Nadeln krystallisierenden Körpers vom Schmp. 95—98° und sprach gleichzeitig die Vermutung aus, daß dessen Entstehung »wahrscheinlich nur auf der freiwilligen Zersetzung des Diazoesters beruhe, ohne Eingriff der mit ihm in Kontakt gebrachten Substanzen«. Der gleichen Verbindung ist dann Buchner<sup>1)</sup> mit seinen Schülern wiederholt begegnet, sowohl bei der Darstellung bezw. Fraktionierung von Diazoessigsäureäthylester, als auch bei der Einwirkung des Diazoesters auf Benzol, aber die erhaltenen Mengen waren so gering, daß eine weitere Untersuchung unterbleiben mußte. Später haben Buchner und von der Heide<sup>2)</sup> dieselbe Substanz in besserer Ausbeute durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit *gem.*-Dimethylacrylsäureester oder auch von Diazoessigester allein auf dem Wasserbad dargestellt und durch die Analyse und die Überführung in Pyrazol als Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester erkannt. Letzterer entsteht durch Zusammentreten von drei Mol. Diazoessigsäureäthylester unter Abspaltung von zwei Mol. Stickstoff:



Bei dieser Gelegenheit warfen Buchner und von der Heide die Frage auf, ob der nur als Öl beschriebene *symm.* Azinester vielleicht nichts anderes sei als unreiner Pyrazolintricarbonester, glaubten dieselbe aber verneinen zu müssen, da *symm.* Azinbernsteinsäuremethylester beim Erhitzen nach Curtius und Jay<sup>3)</sup> in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester (Schmp. 102°) zerfällt, während der entsprechende Pyrazolintricarbonester<sup>4)</sup> hierbei neben Stickstoff Trimethylen-tricarbonsäuremethylester (Schmp. 59°)<sup>5)</sup> liefert. Außerdem hatte Buchner<sup>6)</sup> selbst zusammen mit Kurtz bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol die Bildung kleiner Mengen von Fumarsäureester beobachtet. Danach wäre also Diazoessigester im Stande, je nach der Temperatur in zweifacher Art unter teilweiser Stickstoff-Abspaltung sich zu kondensieren.

Der Nachweis, daß sowohl der *unsymm.* Azinbernsteinsäureester, als auch der durch Erhitzen von Diazosuccinaminsäureester

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 345 [1901].

<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 55 [1889].

<sup>4)</sup> Buchner und Witter, Ann. d. Chem. **273**, 239 [1893].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **284**, 221 [1895]. <sup>6)</sup> Diese Berichte **34**, 347 [1901].

erhaltene Körper Pyrazolinderivate darstellen<sup>1)</sup>, brachte mich auf den Gedanken, ob nicht am Ende doch der sogenannte *symm.* Azinester, wie schon Buchner und von der Heide in Erwägung zogen, nur stark verunreinigter Pyrazolintricarbonester sei, und veranlaßte mich, durch eine erneute experimentelle Prüfung die Frage zu beantworten.

Dabei ergab sich zunächst, daß Diazoessigester bei 120–130°, entsprechend den früheren Angaben<sup>2)</sup>, beinahe genau  $\frac{3}{4}$  seines Stickstoffs verliert, wie es die Bildung des Azinesters verlangt; der so erhaltene *symm.* Azinbernsteinsäure-methylester stellte einen braunroten dicken Sirup dar, der weder durch Abkühlung, noch durch längeres Stehen zum Krystallisieren gebracht werden konnte, und lieferte beim Kochen mit Barytwasser das charakteristische, schwer lösliche *symm.* azinbernsteinsäure Barium<sup>3)</sup>. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich zwar annähernd die berechnete Menge Stickstoff, aber ungefähr  $2\frac{1}{2}\%$  Barium weniger, als von Curtius der Formel  $C_8H_4O_8N_2Ba$ , entsprechend gefunden wurde.

Nach Curtius und Jay<sup>4)</sup> zerfällt *symm.* Azinbernsteinsäuremethylester bei 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester; meine Versuche führten zu einem anderen Ergebnis. Der Azinester gibt bei dieser Temperatur allerdings einen Teil seines Stickstoffs ab, auch erhielt ich bei nachheriger Destillation im Vakuum Fumarsäureester, aber in so geringer Menge (160 g Diazoester gaben nur ungefähr 0.2 g), daß seine Entstehung nicht einem Zerfall des Azinesters, sondern einer Nebenreaktion zuzuschreiben sein dürfte.

Außer dem festen Fumarsäuremethylester lieferte die Destillation unter vermindertem Druck eine Reihe flüssiger, stickstoffhaltiger Fraktionen von höherem Siedepunkt, sowie endlich eine große Menge eines pechartigen, schwarzen Rückstandes. Alle Versuche, durch wiederholte Fraktionierung der verschiedenen Destillate eine scharfe Trennung der darin enthaltenen Verbindungen zu erzielen, verliefen resultatlos; dagegen gelang es, einen bei 145–153° unter 10 mm Druck siedenden, noch stickstoffhaltigen Anteil herauszuarbeiten, der nach dem Impfen mit auf anderem Wege dargestellten *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-methylester teilweise erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde reiner, stickstofffreier Trimethylenester erhalten vom Schmp. 56–57°<sup>5)</sup> und den übrigen, von Buchner und Witter<sup>6)</sup> angegebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Vergleiche die voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Curtius, diese Berichte 18, 1303 [1885].

<sup>3)</sup> Ebenda.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 56 [1889].

<sup>5)</sup> Braren und Buchner, diese Berichte 34, 996 [1901].

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 284, 221 [1895].

Diese Verbindung kann aber wohl nur aus Pyrazolintricarbonester durch Stickstoff-Abspaltung entstanden sein; es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, daß der sogenannte *symm.* Azinbernsteinsäureester in der Tat Pyrazolin-tricarbonsäureester enthält.

Bei der näheren Untersuchung des *symm.* Azinbernsteinsäure-äthylesters gelang es, die Anwesenheit des Pyrazolinderivates auch unmittelbar nachzuweisen. Der durch längeres Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester auf 120—130° gewonnene, dunkelbraune Sirup erstarrte nämlich nach dem Impfen und mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte teilweise zu Krystallen; die so in einer Ausbeute von 9 % der Theorie erhaltene, farblose Verbindung wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse und direkten Vergleich mit Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester identifiziert.

Die Destillation des *symm.* Azinbernsteinsäure-äthylesters im Vakuum nach vorherigem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 160—180° nahm einen ganz ähnlichen Verlauf, wie die des Methylsters; auch hier wurde eine größere Zahl verschiedener, flüssiger Fraktionen erhalten, ohne daß es gelang, durch längere Fraktionierung reine Verbindungen daraus abzutrennen.

In der niedrigst siedenden Fraktion vom Sdp. 53—57° bei 10 mm wurde durch die Bildung von Glykolsäureamid mittels Ammoniak die Anwesenheit von Glykolsäureester festgestellt; letzterer war vermutlich schon in dem zur Darstellung des Azinesters benutzten Diazoessigester enthalten, obwohl derselbe vorher zur Reinigung mit Wasserdampf über Barythydrat destilliert worden war<sup>1)</sup>.

Zum Nachweis des entstandenen *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-äthylesters wurde diese seither noch nicht beschriebene Verbindung zunächst synthetisch gewonnen durch Erhitzen des entsprechenden Pyrazolintricarbonsäureesters; die bei der gleichen Temperatur, wie das synthetische Produkt, siedende Fraktion enthielt indessen noch geringe Mengen Stickstoff und ergab darum bei der Analyse einen entsprechenden Mindergehalt an Kohlenstoff. Die aus dem Azinester erhaltene Verbindung wurde zur weiteren Identifizierung verseift; die so entstehende *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure<sup>2)</sup> konnte indessen wegen ihrer ungünstigen Eigenschaften auch nicht ganz rein erhalten werden.

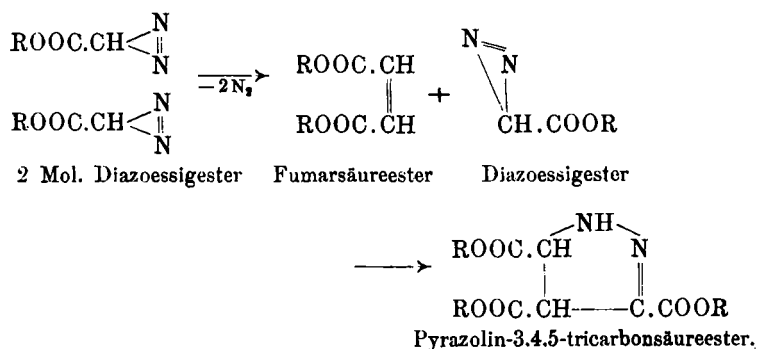
Die höchst siedende Fraktion vom Sdp. 200—220° bei 10 mm lieferte mit wäßrigem Ammoniak ein in Wasser schwer lösliches, gut krystallisierendes, hoch schmelzendes Amid; leider war die erhaltene Menge zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichend.

<sup>1)</sup> Vergl. Curtius und Müller, diese Berichte 37, 1263 [1904].

<sup>2)</sup> Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 220 [1895].

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß der sogenannte *symm.* Azinbernsteinsäureester keine einheitliche Verbindung darstellt und mindestens 9 %, aber wahrscheinlich noch bedeutend mehr Pyrazolintricarbonsäureester enthält; da pyrazolintricarbonsaures Barium<sup>1)</sup> in Wasser sehr schwer löslich ist, so gilt das Gleiche auch von dem nach Curtius<sup>2)</sup> durch Verseifung des Azinesters mit Barytwasser gewonnene, schwer lösliche Bariumsalz. Der sogenannte Azinester enthält weiter neben Spuren von Fumarsäureester auch Trimethylen-tricarbonsäureester, da, wie besondere Versuche mit Pyrazolintricarbonsäureester ergaben, letzterer schon bei 120—130° langsam unter Stickstoff-Entwicklung zerfällt; dementsprechend gibt Diazoessigester bei dieser Temperatur mehr als  $\frac{2}{3}$  seines Stickstoffs ab. Die übrigen Bestandteile bilden vermutlich ein Gemisch hochmolekularer, anderweitiger Zersetzungsprodukte, deren Trennung wenig aussichtsreich erscheint.

Diazoessigester kondensiert sich somit sowohl bei 100°, wie bei 120—130° in gleichem Sinne zu Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureester. Der beim Erhitzen unter bestimmten Bedingungen außerdem erhaltene Fumarsäureester entsteht nicht auf dem Umweg über den Azinester, sondern bildet umgekehrt das Zwischenprodukt bei der Bildung des Pyrazolintricarbonsäureesters:



Findet der stets zuerst entstehende Fumarsäureester noch unveränderten Diazoester vor, so schließen sich beide zum Pyrazolinring zusammen; das ist aber immer der Fall bei langsamer Zersetzung. Erfolgt dagegen die Zersetzung rasch, so muß Fumarsäureester übrig bleiben.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch neuere, interessante Versuche von Loose<sup>3)</sup> über die katalytische Beschleunigung der Stick-

<sup>1)</sup> Buchner und Witter, Ann. d. Chem. **273**, 243 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 1303 [1885].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 507 [1909].

stoffabspaltung durch Metalle bestätigt. Als Loose zu kochendem Ligroin, in dem Kupferbronze suspendiert war, eine Lösung von Diazoessigsäureäthylester langsam zutropfen ließ, entstand nur Fumarsäureester; unter diesen Bedingungen erfolgt nämlich die Zersetzung momentan unter jedesmaligem lebhaftem Aufsieden. Mit anderen, weniger wirksamen Metallen dagegen, wie Platin, Quecksilber oder Aluminium, erhielt Loose auch hier, wie zu erwarten, Pyrazolintricarbonsäureester.

### Experimentelles.

#### *Zersetzung von Diazoessigsäure-methylester.*

Reiner Diazoessigsäure-methylester, über Baryt mit Wasserdampf destilliert und darauf im Vakuum fraktioniert, vom Sdp.  $42^{\circ}$  bei 11 mm Druck wurde am Rückflußkühler im Ölbad längere Zeit zunächst auf  $110^{\circ}$  und dann auf  $120-130^{\circ}$  erhitzt. Man muß sich dabei besonders zu Anfang und bei Anwendung größerer Mengen Diazoester vor zu raschem Erhitzen hüten, da sonst die Zersetzung wegen der damit verbundenen spontanen Wärmeentwicklung explosionsartigen Charakter annehmen kann.

Die anfangs sehr lebhafte Stickstoff-Entwicklung hatte nach 12-stündigem Erhitzen beträchtlich nachgelassen, war aber auch nach 18 Stunden noch nicht ganz zu Ende. Der austretende Stickstoff wurde gemessen.

| Diazoester:      | Dauer des Erhitzens: | Gef. N in ccm:                      | Gef. N in g: |
|------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------|
| 10 g (100 M. M.) | 18 Stunden           | 1840 ccm N ( $19^{\circ}$ , 745 mm) | 2.06 g N     |
| 40 » (400 » »)   | 18 »                 | 7050 » » ( $12^{\circ}$ , 744 » )   | 8.16 » »     |
| 40 » (400 » »)   | 19 »                 | 7050 » » ( $11^{\circ}$ , 739 » )   | 8.13 » »     |

Die erhaltene Menge Stickstoff entspricht in Übereinstimmung mit den früheren Angaben<sup>1)</sup> ungefähr dem Austritt von  $\frac{3}{4}$  des Gesamtstickstoffs; für 10 g bzw. 40 g Diazoester berechnen sich 2.10 bzw. 8.40 g N.

Der Rückstand bildete einen dicken, rotbraunen Sirup, der sowohl bei starkem Abkühlen, als auch bei monatelangem Stehen flüssig blieb.

Bei den ersten Versuchen war der angewandte Diazoester nicht durch Destillation im Wasserdampfstrom mit überschüssigem Barythydrat gereinigt; der daraus dargestellte *symm.* Azinbernsteinsäureester zeigte einen äußerst scharfen Geruch, beim Destillieren mit Wasserdampf ging ein farbloses, stechend riechendes Öl mit den Wasserdämpfen in geringer Menge über. Das Destillat wurde durch Kochen mit Natronlauge verseift. Eine Probe gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Chlorsilber; die Hauptmenge wurde nach starkem Einengen mit Salzsäure genau neutralisiert und mit Kupfervitriollösung versetzt. Nach

<sup>1)</sup> Curtius, diese Berichte 18, 1303 [1885].

12-stündigem Stehen wurde das in grünen, krystallinischen Krusten abgeschiedene Kupfersalz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von etwas frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer hinterließ beim Eindampfen im Vakuum einen weißen, strahlig-krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 79–80° schmolz. Die erhaltene Substanz war in Wasser spielend löslich und zeigte alle Eigenschaften der Glykolsäure, für die in der Literatur der Schmelzpunkt zu 80° angegeben wird.

Der angewandte Diazoester war offenbar durch Chlor-essigester<sup>1)</sup> verunreinigt, wofür letzterer sich dann bei der Verseifung zu Salzsäure und Glykolsäure zersetzt hatte.

Der durch Erhitzen von reinem, chlorfreiem Diazoessigsäure-methylester erhaltene Sirup war so gut wie geruchlos. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging nichts über; nach dem Erkalten wurde der dickflüssige, an der Gefäßwand haftende Sirup von dem darüber stehenden Wasser getrennt, mit wenig warmem Methylalkohol aufgenommen und durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser verseift. Dabei schied sich das bereits von Curtius<sup>2)</sup> näher beschriebene, äußerst schwer lösliche *symm.* azinbernsteinsäure Barium ab in Form eines hellbraunen Niederschlags; zugleich konnte die Entwicklung von geringen Mengen Ammoniak nachgewiesen werden. Dasselbe Bariumsalz wurde in gleicher Weise auch aus dem unten näher beschriebenen Äthylester gewonnen. Die Ausbeute betrug 7.5–10 g aus 100 M. M. Diazoester.

Bei der Reinigung des Rohprodukts nach den früheren Angaben durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Kochen mit Tierkohle und Wiederausfällen mit Baryt geht ungefähr die Hälfte der Substanz verloren; das Salz spaltet nämlich beim Kochen mit Salzsäure Kohlensäure ab, die durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen wurde. Bei der Analyse des sorgfältig gereinigten und bei 150° getrockneten Salzes erhielt Curtius Zahlen, die der Zusammensetzung des azinbernsteinsäuren Bariums entsprachen. Ich fand bei der Analyse von Proben verschiedener Darstellungen sowohl aus dem Methyl- wie Äthylester zwar annähernd die berechnete Menge Stickstoff, aber bis zu 2½ % Barium weniger, als die angenommene Formel verlangt; ich sehe indessen von der näheren Mitteilung der gefundenen Werte ab, da das Salz nach dem Folgenden jedenfalls pyrazolintricarbonsaures Barium, dessen Zusammensetzung sich zudem nur wenig von der des azinbernsteinsäuren Salzes unterscheidet, enthalten muß und somit keine einheitliche Verbindung darstellt.

Ber. für azinbernsteinsäures Barium,  $C_4H_4O_3N_2Ba_2$  (530.9):

C 18.08, H 0.76, N 5.28, Ba 51.77.

Ber. für pyrazolintricarbonsaures Barium,  $C_{12}H_{16}O_{12}N_4Ba_3$  (810.4):

C 17.77, H 0.75, N 6.92, Ba 50.88.

<sup>1)</sup> Curtius und Müller, diese Berichte 37, 1263 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1303 [1885].

Zur Darstellung der freien *symm.* Azinbernsteinsäure wurde der aus 40 g Diazoessigsäure-methylester (400 M. M.) erhaltene Azinester in 50 ccm warmem Methylalkohol gelöst, in eine heiße Lösung von 9.2 g metallischem Natrium (400 M. M.) in einer Mischung von 110 ccm Methylalkohol und 7.2 ccm Wasser (400 M. M.) eingegossen, wobei sich sofort das Natriumsalz als dicker, rötlichbrauner Niederschlag abschied, und zur Beendigung der Verseifung noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; auch hierbei entwickelten sich, wie beim Kochen des Esters mit Barytwasser, geringe Mengen Ammoniak. Das Natriumsalz wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 22 g. Das in trockenem Zustand hellgraue, stark hygroskopische Salz wurde in der 20-fachen Menge Wasser gelöst und die rotbraune Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Das noch immer stark gefärbte Filtrat wurde heiß mit Bleiacetatlösung gefällt und der hellgraue Niederschlag des schwer löslichen Bleisalzes nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Das rötlichgelbe Filtrat vom Schwefelblei wurde im Vakuum zuerst bei 40°, dann bei gewöhnlicher Temperatur völlig zur Trockne verdampft. Dabei blieb die Säure zunächst als dicker, rötlicher Sirup zurück, der nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zu einer blässigen, äußerst hygroskopischen, amorphen Masse erstarrte. Ausbeute: 9.6 g.

Das Rohprodukt wurde in wenig heißem, absolutem Alkohol gelöst; beim Eingießen der alkoholischen Lösung in 300 ccm absoluten Äther schieden sich 2.2 g als amorpher, hellgrauer, flockiger Niederschlag wieder aus. Die so erhaltene Substanz zeigte einen ganz unscharfen Schmelzpunkt: sie begann schon gegen 50°, zu sintern und sich dunkel zu färben; bei 80° blähte sie sich auf und zersetzte sich bei weiterem Erhitzen bis auf 250° ganz allmählich. In Wasser war das Produkt schon in der Kälte spielend löslich zu einer rotbraunen Flüssigkeit und blieb beim Verdunsten derselben im Vakuum als durchsichtige amorphe Haut zurück. Die wäßrige Lösung gab mit Barytwasser einen gelblichweißen Niederschlag des schwer löslichen Bariumsalzes.

Curtius und Jay<sup>1)</sup> haben zur Darstellung der freien Säure das Bariumsalz mit Schwefelsäure zerlegt und erhielten durch Fällung der rohen Säure mit Alkohol-Äther eine weiße, flockige Masse, die beim Umkrystallisieren aus Wasser an der Luft zerfließliche, glänzende, weiße Nadelbüschel lieferte vom Schmp. 245° unter gänzlicher Zer-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 55 [1889].



setzung. Da das Bariumsalz pyrazolintricarbonsaures Barium enthält, so war die so gewonnene, nicht näher untersuchte Verbindung vielleicht Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure, für die Buchner und Witter<sup>1)</sup> allerdings einen niedrigeren Zersetzungspunkt, 220° unter vorherigem Sintern, angeben.

Weitere Zersetzung des sogenannten *symm.* Azinbernsteinsäure-methylesters und Destillation.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde die Menge des austretenden Stickstoffs beim Erhitzen von Diazoessigsäure-methylester indirekt durch Gewichtsabnahme ermittelt.

Der Diazoester wurde zunächst, wie bei den früheren Versuchen, 12 Stunden auf 110°, dann 24 Stunden bis auf 130° erhitzt und nach dem Erkalten zurückgewogen (Verlust I); darauf wurde behufs weiterer Zersetzung des gebildeten Azinesters während 14 Stunden die Temperatur auf 150—160° gesteigert und wieder gewogen (Verlust II):

|   |        |       |        |         |        |
|---|--------|-------|--------|---------|--------|
| Diazoester: Verlust I: Ber. für $\frac{3}{4}$ N <sub>2</sub> : Verlust II: Gesamtverlust: Ber. für N <sub>2</sub> : |        |       |        |         |        |
| 40 g (400 M.M.)   | 9.65 g | 8.4 g | 0.85 g | 10.50 g | 11.2 g |
| » »   | 8.90 g | »     | 1.60 g | 10.50 g | »      |
| » »   | 9.23 g | »     | 0.90 g | 10.13 g | »      |

Die beim Erhitzen auf 110—130° gefundene Menge Stickstoff ist scheinbar etwas größer, als bei direkter Messung nach den früheren Versuchen; dies erklärt sich dadurch, daß auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen die Gasentwicklung leicht so stürmisch wird, daß geringe Mengen Diazoester durch den Kühler hindurch mechanisch mitgerissen werden und so einen weiteren Gewichtsverlust hervorrufen. Aus den Versuchen folgt, daß auch beim Erhitzen auf 150—160° nicht aller Stickstoff aus dem Molekül austritt.

Der nach Obigem aus 160 g Diazoester (1600 M. M.) durch Erhitzen in vier Portionen zu 40 g erhaltene Rückstand wurde nunmehr im Vakuum destilliert. Zu diesem Zweck wurde der dicke Sirup durch Erwärmen auf dem Wasserbad leichter flüssig gemacht, in einen geräumigen Fraktionierkolben übergeführt, der Rest in natriumtrocknem Benzol gelöst und diese Lösung gleichfalls hinzugefügt. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum aus dem Wasserbad wurde der Rückstand unter Erhitzen im Luftbad bei 11 mm Druck fraktioniert; ungefähr  $\frac{3}{4}$  der angewandten Substanz blieben dabei als schwarzes Pech im Destillationskolben zurück.

Das ölige Destillat (Gesamtmenge 43 g) wurde von neuem fraktioniert. Aus den beiden ersten Fraktionen vom Sdp. 100—143° bei 11 mm (4.49 g) schied sich beim Stehen eine feste Substanz in farblosen, langen, dünnen Prismen ab. Diese wurde durch Absaugen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 242 [1893].

von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Methylalkohol ausgewaschen und im Vakuum getrocknet; ihre Menge betrug nur 0.2 g. Die Verbindung schmolz unzersetzt bei 103° und erwies sich bei der näheren Untersuchung als Fumarsäure-methylester; durch Stehenlassen mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak wurde daraus Fumarsäureamid erhalten. Letzteres krystallisierte aus kochendem Wasser in farblosen Prismen, die sich bei 265—270° zersetzten, ohne eigentlich zu schmelzen. Sowohl der Ester, wie das Amid entfärbten in sodaalkalischer Lösung Kaliumpermanganat sofort. Die höher, bis 210° siedenden Fraktionen bildeten gelbliche, dickflüssige Öle von unangenehmem Geruch, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrten. Im Destillationskolben blieb wiederum eine reichliche Menge eines dunklen Harzes (15 g) zurück.

Durch weitere, dreimalige, fraktionierte Destillation gelang es, 6.5 g eines bei 145—153° unter 10 mm Druck siedenden Öls herauszuarbeiten. Dieses war zunächst noch durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt, die sich durch Destillation nicht entfernen ließ, erstarrte aber teilweise beim Impfen mit festem *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-trimethylester, der nach den Angaben von Buchner und Witter<sup>1)</sup> aus Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäuremethylester dargestellt war, und dessen Siedepunkt bei 147° unter 10 mm Druck gefunden wurde. Durch Absaugen und Auswaschen mit wenig eiskaltem Methylalkohol wurden 1.3 g eines stickstofffreien Esters erhalten, der zunächst zwischen 53—55° schmolz; nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem Vergleichspräparat bei 56—57°<sup>2)</sup>. Auch die Analyse der so gereinigten Substanz ergab auf Trimethylentricarbonsäuremethylester stimmende Zahlen:

0.1907 g Subst.: 0.3504 g CO<sub>2</sub>, 0.098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (216.1). Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. • 50.11, » 5.75.

#### *Zersetzung von Diazoessigsäure-äthylester.*

Diazoessigsäureäthylester verhält sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie der Methylester; auch hier ist Vorsicht geboten, da anderenfalls die Zersetzung äußerst stürmisch werden kann. Zu den Versuchen diente ein ganz reiner, chlorfreier Ester, der mit Wasserdampf über Baryt destilliert und im Vakuum fraktioniert war: Sdp. 44° bei 10 mm.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 221 [1895].

<sup>2)</sup> Braren und Buchner, diese Berichte 34, 996 [1901].

34.2 g Diazoessigsäureäthylester (300 M. M.) wurden im Ölbad zunächst mehrere Stunden auf 110°, dann weiter auf 125—130°, im ganzen 28 Stunden, erhitzt; an Stickstoff wurden hierbei erhalten 5700 ccm N (21°, 750 mm).

Ber. für den Austritt von  $\frac{3}{4}$  N<sub>2</sub>: 6.30 g N. Gef. 6.36 g N.

Die entwickelte Menge Stickstoff entspricht somit auch hier den früheren Angaben von Curtius<sup>1)</sup>.

Der Rückstand bildete einen dunklen, braunroten Sirup, der aber bei Zimmertemperatur leichter beweglich war, als der entsprechende Methylester.

Nachweis von Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-triäthylester.

Bei einem zweiten Versuch mit 45.6 g Diazoessigester (400 M. M.) hatten sich aus dem erhaltenen Sirup nach dem Impfen mit einer Spur von auf anderem Wege (siehe später) dargestellten Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester und nach mehrwöchentlichem Stehen bei Winterkälte nicht unbeträchtliche Mengen von Krystallen abgeschieden. Das Gemisch wurde darauf vorsichtig mit Alkohol angerührt, der Niederschlag abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Die gelblichweiße Substanz schmolz zunächst unscharf zwischen 94—96°; ihre Menge betrug 3.5 g, entsprechend 9 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten vom Schmp. 98°, die auch alle übrigen Eigenschaften der zuerst von Buchner und von der Heide<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindung besaßen und bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferten:

0.3198 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 751 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (286.2). Ber. N 9.79. Gef. N 9.73.

Da somit der sogenannte *symm.* Äzinbernsteinsäureäthylester Pyrazolintricarbonester enthält, so muß bei der Verseifung mit Barytwasser die entsprechende Menge des sehr schwer löslichen pyrazolintricarbonsauren Bariums<sup>3)</sup> gebildet werden. Das aus dem Azinester dargestellte Bariumsalz kann also nicht einheitlicher Natur sein.

Ein dritter Versuch mit 45.6 Diazoessigester (400 M. M.), bei dem sofort auf 116° erhitzt wurde, ergab eine sehr heftige Reaktion, die beträchtlichen Substanzverlust zur Folge hatte. Das Erhitzen wurde darum unterbrochen. Nachdem die Reaktion nachgelassen, wurde der unveränderte Diazoester aus dem Wasserbad im Vakuum abdestilliert; dabei wurden 30 g wieder gewonnen. Der Rückstand bildete einen hellbraunen Sirup, der nach dem Impfen schon innerhalb weniger Tage zu einem Krystallbrei von Pyrazolintricarbonester erstarrte. Das Rohprodukt (2.7 g) zeigte einen Schmp. von 97°, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 98° erhöhte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1303 [1885].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 347 [1901].

<sup>3)</sup> Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 278, 243 [1893].

Bei einem vierten Versuch mit der gleichen Menge Diazoester trat bei direktem Erhitzen auf ungefähr 120°, also nur wenige Grade höher, als bei dem vorigen Versuch, eine so stürmische Zersetzung ein, daß die Hauptmenge des gebildeten Produkts mit unverändertem Diazoester zusammen durch den Rückflußkühler hindurchging in Gestalt einer mächtigen, weißen Wolke von äußerst stechendem Geruch, die sehr wahrscheinlich Fumarsäureäthylester enthielt.

#### Weitere Zersetzung des sogenannten *symm.* Azinbernsteinsäure-äthylesters und Destillation.

136.8 g Diazoessigsäureäthylester (1200 M. M.) wurden in drei Portionen von je 45.6 g zunächst 48 Stunden auf 112–130°, sodann 24 Stunden auf 170–180° erhitzt und hierauf im Vakuum bei 11 mm destilliert. Infolge eintretender Zersetzung war der Druck gegen Ende der Destillation auf 20 mm gestiegen.

Im Fraktionierkolben blieben 44 g als schwarzes Pech zurück. Die Gesamtmenge des zwischen 50–200° übergehenden Destillats, das zunächst in 6 verschiedenen Fraktionen aufgefangen wurde, betrug 40 g. Bei viermaligem Durchfraktionieren unter 10 mm Druck wurden 10 Fraktionen erhalten; von diesen wurden 4 näher untersucht.

Fraktion 53–57° bei 10 mm. Ihre Menge betrug 2.8 g. Leicht bewegliches, fast farbloses Öl. Das Produkt enthielt weder Chlor, noch Stickstoff.

Aus seiner Lösung in dem doppelten Volumen konzentriertem wäßrigem Ammoniak schied sich nach mehrtägigem Stehen zunächst ein schwer lösliches Amid in freilich nur sehr geringer Menge (0.02 g) ab; dieses war in viel heißem Wasser löslich und fiel beim Erkalten in kleinen, weißen Krystallen wieder aus, die bis 285° noch nicht geschmolzen waren und, in Sodalösung suspendiert, Kaliumpermanganat nicht reduzierten. Die Substanz war also kein Fumarsäureamid.

Das ammoniakalische Filtrat hinterließ beim Eindampfen im Vakuum ein zweites, in Wasser spielend lösliches Amid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, glänzende Blättchen bildete vom Schmp. 116–117°. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit Glykolsäure-amid und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1004 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 761 mm).

$C_2H_5O_2N$  (75.0). Ber. N 18.67. Gef. N 18.81.

Zum Vergleich wurde Glykolsäureamid durch 24-stündiges Stehen einer Lösung von Glykolsäureester in dem doppelten Volumen konzentrierten Ammoniaks und Eindampfen im Vakuum dargestellt. Die durch Umkrystallisieren des krystallinischen Rückstands aus Alkohol gewonnenen

Blättchen schmolzen ebenfalls bei 116—117°<sup>1)</sup>. Ein Mischschmelzpunkt mit obiger Substanz führte zum gleichen Ergebnis.

Die Fraktion 53—57° bei 10 mm bestand somit wesentlich aus Glykolsäureester; dies stimmt auch mit dem beobachteten Siedepunkt überein, der bei einem Vergleichspräparat von reinem Glykolsäureäthylester bei 66° unter 20 mm Druck gefunden wurde.

Fraktion 158—162° bei 10 mm. Ihre Menge betrug 2.77 g. Fast farbloses Öl. Der Siedepunkt dieser Fraktion entspricht nach dem Folgenden ungefähr dem von reinem, auf anderem Wege dargestellten *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-triäthylester; das erhaltene Öl war aber noch durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt und lieferte darum bei der Analyse 1 1/2% Kohlenstoff zu wenig:

0.1874 g Sbst.: 0.3729 g CO<sub>2</sub>, 0.1190 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (258.1). Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. » 54.27, » 7.10.

*trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure-triäthylester wurde seither noch nicht beschrieben. Derselbe kann leicht durch Stickstoffabspaltung aus Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester erhalten werden.

Letzterer wurde nach den Angaben von Bourcart<sup>2)</sup> durch 12-stündiges Stehen einer Mischung äquimolekularer Mengen Diazoessigsäureäthylester und Fumarsäureäthylester bei Zimmertemperatur und Umkrystallisieren der erstarrten Masse aus Alkohol bereitet; Schmp. 98° in Übereinstimmung mit Buchner und von der Heide<sup>3)</sup>, die die gleiche Verbindung durch längeres Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester auf dem Wasserbad gewannen.

Die Überführung in Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäureäthylester geschah folgendermaßen: 14.3 g Pyrazolintricarbonester (50 M. M.) wurden im Ölbad 12 Stunden zunächst auf 120—130° erhitzt; schon bei dieser Temperatur trat langsame Stickstoff-Entwicklung ein (310 ccm), die bei 180—185° lebhafter wurde und nach 6-stündigem Erhitzen so gut wie beendet war. Insgesamt wurden erhalten 1490 ccm Stickstoff. Der Rückstand lieferte nach zweimaliger Destillation im Vakuum 5.4 g reinen, stickstofffreien Trimethylen-tricarbonsäureäthylester als farbloses, dickes Öl, das auch bei längerem Stehen flüssig blieb. Sdp. 159—160° bei 9 mm.

<sup>1)</sup> In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Glykolsäureamids teils zu 115°, teils zu 120° angegeben.

<sup>2)</sup> Bourcart: Über die Überführung des Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäure-triäthylesters in Pyrazolin-3.4.5-triamin. Inaug.-Diss. Heidelberg. Druck von I. Hörning, 1900.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 347 [1901].

0.3188 g Sbst.: 0.6493 g CO<sub>2</sub>, 0.2042 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (258.1). Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. » 55.55, » 7.16.

Der aus Diazoessigester erhaltene unreine Trimethylentricarbonsäureester wurde zur Verseifung mit Natronlauge (1 : 10) längere Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung 10-mal mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunlich gefärbter Sirup, der nach längerem Stehen zu weißen Warzen erstarrte. Diese wurden auf Ton abgepreßt, in absolutem Äther gelöst und die ätherische Lösung der Verdunstung überlassen. Die so erhaltenen harten, weißen Krystalle waren in Wasser spielend löslich und schmolzen bei 213°; Buchner und Witter<sup>1)</sup> geben den Schmelzpunkt der reinen *trans*-Trimethylen-1.2.3-tricarbonsäure zu 220° an.

Fraktion 190—200° bei 10 mm. Ihre Menge betrug 6.9 g. Bräunliches, dickes Öl. Dieses wurde durch Kochen mit Natronlauge (1:10) verseift; dabei entwickelte sich Ammoniak. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Eindampfen der ätherischen Auszüge wurde eine rotbraune, zähe, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Diese wurde wegen ihrer unerquicklichen Eigenschaften nicht weiter untersucht.

Fraktion 200—220° bei 10 mm. 6.38 g vom gleichen Aussehen, wie die vorhergehende Fraktion. Bei mehrtägigem Schütteln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak schied sich ein schwer lösliches Amid in kleinen, bräunlichen Nadeln aus. Seine Menge betrug 1.05 g. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden 0.83 g wieder erhalten; die so gereinigte Substanz bildete feine, ganz schwach rosa gefärbte Nadeln, die bei 235° anfangen sich zu zersetzen und bei 247° völlig geschmolzen waren. Das Amid ist, in Sodalösung suspendiert, gegen Kaliumpermanganat beständig.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich und wurde darum zur zweiten Stickstoffbestimmung im Rohr mit viel Kupferoxyd gemischt. Die gefundenen Zahlen passen annähernd auf einen Körper von der komplizierten Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>11</sub>; eine Konstitutionsformel läßt sich dafür nicht aufstellen.

0.1862 g Sbst.: 0.2980 g CO<sub>2</sub>, 0.0654 g H<sub>2</sub>O. — 0.1754 g Sbst.: 46.0 ccm N. (18°, 751 mm). — 0.1373 g Sbst.: 36.3 ccm N (15°, 749 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>11</sub> (501.2). Ber. C 43.09, H 3.82, N 30.74.

Gef. » 43.65, » 3.93, » 29.79, 30.35.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **284**, 220 [1895].

Beim Verdunsten des ammoniakalischen Filtrats von obigem Amid im Vakuum hinterblieb ein dunkelbrauner, schmieriger Rückstand, aus dem sich keine feste Substanz mehr gewinnen ließ.

Bei vorstehender Untersuchung erfreute ich mich der wertvollen Mitarbeit meines Privatassistenten Hrn. Dr. Richard Gaetgens, wofür ich demselben auch hier meinen besten Dank ausspreche.

#### 174. O. Stark und M. Bögemann: Über 4.6-Dimethyl-2-ketopyrimidin. III. Mitteilung: Kondensation mit aromatischen Aldehyden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 6. April 1910.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> hat der eine von uns Kondensationsprodukte von 4.6-Dimethyl-2-ketopyrimidin (Acetylaceton-harnstoff) mit aromatischen Aldehyden beschrieben, die — namentlich in Form ihrer Salze — Farbstoff-Charakter haben. Der in den Verbindungen enthaltene Chromophor ist in der früheren Mitteilung näher besprochen worden. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bögemann hat der Verfasser nun noch einige weitere Kondensationsprodukte des Acetylaceton-harnstoffs mit aromatischen Aldehyden untersucht. Mit Vanillin, Protocatechualdehyd und *p*-Dimethylamido-benzaldehyd wurden nach der früher beschriebenen Methode Benzalverbindungen erhalten, die sowohl in freiem Zustand, namentlich aber in Form ihrer Salze, oder deren Lösungen sehr stark gefärbt waren. Diese Kondensationsprodukte erwiesen sich als Monobenzalverbindungen — es hatte nur eine Methylgruppe<sup>2)</sup> kondensiert. Dibenzalverbindungen — der Dibenzalverbindung des Benzaldehyds entsprechend<sup>3)</sup> — wurden nicht beobachtet. Die erhaltenen Kondensationsprodukte waren in Alkohol äußerst schwer löslich<sup>4)</sup>, und die Kondensation blieb daher bei den Monobenzalverbindungen stehen. Für die Farberscheinungen der mit Vanillin und Protocatechualdehyd erhaltenen Körper und ihrer Salze genügen die früher gemachten theoretischen Ausführungen<sup>5)</sup>. Vom Kondensationsprodukt mit Dimethylamido-benzaldehyd hingegen leiten sich zwei Reihen verschieden gefärbter Salze ab. Alle organischen Säuren und, von anorganischen Säuren, Phosphorsäure liefern, einerlei, in welcher Konzentration und welchem Überschuß angewandt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 702 [1909].    <sup>2)</sup> *ibid.* S. 703.    <sup>3)</sup> *ibid.* S. 704.

<sup>4)</sup> *ibid.* S. 703.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **42**, 702 u. 703 [1909].