

Das Pikrat wurde durch 20-proz. Natronlauge zerlegt und die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. Nach Ausschütteln des Kondensates mit Äther und Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat erhält man sie als wasserhelles, geruchloses Öl, das leichter als Wasser ist. Sdp.<sub>20</sub> 163°.

#### 4. Alkylierung am Kohlenstoff.

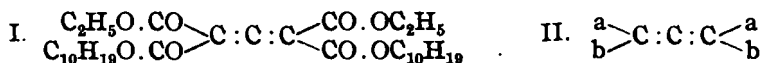
*n*-Propyl-malonester: Eine Lösung von 2.3 g Natrium (= 0.1 Mol.) in 50 ccm Äthanol wurde mit 16.4 g Malonester (= 0.1 Mol.) versetzt und zum entstandenen Krystallbrei 22 g *n*-Propylester (= 0.1 Mol.) zugefügt. Für wenige Minuten entstand eine klare Lösung, die dann plötzlich völlig erstarrte. Zur Vollendung der Umsetzung wurde noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das schwach gelbe Reaktionsprodukt vom entstandenen *p*-toluol-sulfonsauren Natrium (18 g, statt 18.3 g) abgesogen, mit 100 ccm *n*-Chlorcalcium-Lösung, dann 3-mal mit Äther durchgeschüttelt und die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Sdp.<sub>17</sub> 120–122° ging Mono-*n*-propyl-malonester<sup>25)</sup> als wasserhelles Öl über. Ausbeute 13 g = 63% d. Th. Durch Verseifung mit alkohol. Kalilauge wurde *n*-Propyl-malonsäure vom Schmp. 96° erhalten.

### 98. Franz Faltis, Josef Pirsch und Leib Bermann: Über die Stereochemie der Allen-Verbindungen.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 23. Januar 1930.)

Nachdem es F. Faltis und J. Pirsch gelungen war, Allen-tetracarbonsäure-tetraäthylester nach einwandfreier Methode aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha,\gamma$ -dicarboxyl-glutaconsäure-ester,  $(C_2H_5O_2C)_2CBr.CH:C(CO_2C_2H_5)_2$ , darzustellen<sup>1)</sup>, wurde der Aufbau des *symm.* Allen-tetracarbonsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-esters (I) versucht.



van't Hoff hat bekanntlich vorausgesagt, daß Allen-Verbindungen vom Typus II in zwei Spiegelbild-Formen auftreten werden, da die an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen haftenden Radikale *a* und *b* sich in zwei aufeinander senkrechten Ebenen befinden müßten (Molekül-Asymmetrie). Dies setzt natürlich voraus, daß man die Doppelbindung als Grenzfall eines Ringsystems auffaßt, nämlich als „Zweierling“, wofür ja alle experimentellen Tatsachen sprechen, welche durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit um die Achse der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome erklärt werden müssen (geometrische Isomerie von Fumar- und Maleinsäure einerseits, von *cis*- und *trans*-Hexahydro-phthalsäuren andererseits). Doch spricht ebensoviel gegen die Auffassung der Doppelbindung als „Zweierling“, welche auch beim Hineintragen der Spannungs-Theorie etwas Starres an sich hat. Vor allem das bekannte eigentümliche Verhalten

<sup>1)</sup> B. 60, 1621 [1927].

der konjugierten Doppelbindungen bei der Addition, wofür ja in jüngster Zeit durch R. Kuhn<sup>2)</sup> ein besonders schönes Beispiel im 1.10-Diphenyldekapentaen beigebracht worden ist, welches bei der Reduktion mit Aluminium-amalgam in 1.8-Dibenzyl-oktatetraen übergeht.

Es ist daher vielleicht richtiger, bei einer Betrachtung der sog. Doppelbindung von der Tetraeder-Vorstellung vollständig abzugehen, sie mit ihrer Eigentümlichkeit (Aufhebung der freien Drehbarkeit) rein formal durch die Beteiligung von 4 Valenz-Elektronen an der Bindung der beiden C-Atome zu charakterisieren und dann die vierwertige Gruppe  $>C:C<$ , bzw.  $>C:C:C<$ , als neue Einheit dem vierwertigen Atom  $>C<$  gegenüberzustellen. Für die Beschreibung des Verhaltens der Verbindungen  $CR_4$  in stereochemischer Hinsicht leistet die Tetraeder-Vorstellung alles, was man von einem Modell erwarten darf; sie verlangt zumindest bei gleichen Substituenten regelmäßige räumliche Verteilung dieser (in den Eckpunkten des Tetraeders) und damit auch der Bahnen der vier Valenz-Elektronen-Paare (Valenzwinkel  $109^\circ 28'$ ). Als Begründung dieses Modells kann man annehmen, daß sich bei der Verteilung der Substituenten das Bestreben zur Herausbildung eines Systems mit größtem Symmetriegrad als regulierendes Prinzip geltend macht. Dieses System ist im Fall  $CR_4$  die tetraedrische Verteilung der Substituenten im Raum, welche 6 Symmetrie-Ebenen im Gefolge hat<sup>3)</sup>. Gleichmäßige Verteilung in der Ebene würde nur 5 Symmetrie-Ebenen bedingen. Wendet man dasselbe Prinzip auf  $R_2C:CR_2$  an, so folgt daraus regelmäßige plane Lagerung der 4 Substituenten (Valenzwinkel  $120^\circ$ ), wiederum in Übereinstimmung mit den bisher geltenden Vorstellungen. Für  $R_2C:C:CR_2$  hingegen, also für Verbindungen vom Allen-Typus, folgt dieselbe regelmäßige Anordnung der Substituenten in einer Ebene (3 Symmetrie-Ebenen) im Gegensatz zum Modell von van't Hoff, in welchem die beiden Radikalpaare in zwei aufeinander senkrechten Ebenen liegen, also das ganze System nur 2 Symmetrie-Ebenen aufweist. Dieselbe Überlegenheit des Symmetrie-Grades findet man auch wieder, wenn man ihn durch einfache Dreh- und Drehspiegel-Achsen darstellt.

Als Konsequenz dieser Annahme können auch bei Körpern vom Allen-Typus nur geometrische Isomere, nicht aber optische Antipoden auftreten. Die gelungene Spaltung etwa der 1-Methyl-cyclohexyliden-(4)-essigsäure<sup>4)</sup>, die gewöhnlich als Bestätigung der Vorhersage van't Hoffs bezüglich der Allen-Verbindungen angeführt wird, hat natürlich damit nichts zu tun, sondern ist nur die Konsequenz der Aufhebung der freien Drehbarkeit der doppelt gebundenen C-Atome. Die Ebene des 6-gliedrigen Ringes ist zugleich die des Substituenten-Paares  $CO_2H, H$ ; das Paar  $CH_3, H$  hingegen liegt in einer hierzu senkrechten Ebene.

Unter Zugrundelegung der Annahme van't Hoffs stellt nun der Aufbau des Allen-tetracarbonsäure-di-1-menthyl-diäthyl-esters von obiger Formel eine Art asymmetrischer Synthese dar; es war also die Bildung eines Gemenges

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 123 [1928].

<sup>3)</sup> Für  $BR_3$  gilt also gleichmäßige Verteilung der 3 Substituenten in der Ebene (Valenzwinkel  $120^\circ$ ), für  $NR_3$  hingegen mit freiem Valenz-Elektronen-Paar ( $R_3N$ ): angenähert wenigstens die tetraedrische Verteilung im Raum (das freie Elektronen-Paar spielt in einer Ecke des Tetraeders die Rolle eines Substituenten; Dipolmoment), die zur regelmäßig tetraedrischen beim Übergang zu  $(R_3N)^+$  wird.

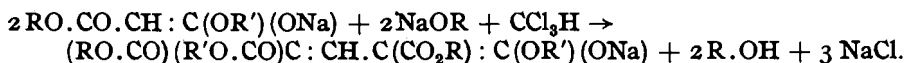
<sup>4)</sup> W. Marckwald u. R. Meth, *B.* **39**, 1171 [1906].

vom *d*-Allen-di-*l*-menthyl- und *l*-Allen-di-*l*-menthylester oder überwiegend das Entstehen eines von beiden Diastereomeren zu erwarten. Im ersteren Falle mußte ein Gemisch eines schwach links oder sogar rechts drehenden mit einem stark linksdrehenden Körper entstehen. Im zweiten Falle mußte die isolierte Substanz ein ganz anderes Drehvermögen zeigen, als es einem Menthylester einer inaktiven, in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe ungesättigten Säure entspricht (vergl. später).

Ist jedoch nur die Möglichkeit von geometrischer Isomerie gegeben, so muß ein Körper (oder ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Form) von der annähernd vorauszusagenden Äquivalenz-Rotation eines *l*-Menthyl-esters einer inaktiven Säure entstehen. Die Verschiedenheit des Drehvermögens von *cis*- und *trans*-Form wird nur eine unbedeutende sein.

Die Synthese ist uns unter mühsamer Herausarbeitung der richtigen Versuchs-Bedingungen gelungen, wenn auch die Ausbeute an dem gewünschten Körper noch viel zu wünschen übrig läßt. Wir stellten vor allem den bis heute unbekannten Malonsäure-*l*-menthyl-äthyl-ester dar, welcher besser durch Umesterung von Malonsäure-diäthylester mit *l*-Menthol, als auf dem Wege über malon-äthylestersaures Kalium<sup>5)</sup>, Malon-äthylestersäure und Malon-äthylestersäure-chlorid<sup>6)</sup> erhalten werden kann. Denn auch auf diesem umständlichen und verlustreichen Weg war infolge der Reaktions-Trägheit des Chlorids und der dadurch bedingten Notwendigkeit des Erhitzens Umesterung und Bildung von Malonsäure-di-*l*-menthylester nicht zu vermeiden. Daß die Umesterung so glatt verläuft, steht im direkten Widerspruch zu den Angaben von A. Shimomura und B. Cohen<sup>7)</sup>, welche behaupten, daß unter keiner Bedingung eine Einwirkung von Menthol auf Malonsäure-diäthylester eintritt.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß umgekehrt Malonsäure-dimenthylester auch bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung keine Umesterung erfährt, versuchten wir zuerst die Darstellung des Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-esters nach der üblichen Vorschrift<sup>8)</sup> in alkoholischer Lösung durch Kondensation des gemischten Malonesters mit Chloroform und Natrium zu erzielen:



Die Ausbeute an gelbem, krystallinischem Natriumsalz war sehr schlecht. Die Analysen zeigten das Vorliegen eines Gemisches von *l*-Menthyl-triäthyl- mit Tetraäthylester-Natriumsalz an. Also war so weitgehende Umesterung eingetreten, daß an eine präparative Verwendung dieser Methode nicht gedacht werden konnte. Die Ursache war jedenfalls darin zu suchen, daß das Natriumsalz des Malonesters mit der Atomgruppierung  $> \text{C(OR) (ONa)}$  zugleich Enoläther ist, eine Körperklasse, die bekanntlich leicht verseifbar und daher auch der Umesterung sehr zugänglich ist.

Versuche, die im experimentellen Teil ersichtlich sind, zeigten wirklich, daß Malonsäure-dimenthyl- und -menthyl-äthyl-ester der Umesterung unter den Bedingungen der Kondensation auch im indifferenten

<sup>5)</sup> M. Freund, B. 17, 780 [1884].

<sup>6)</sup> F. Marguery, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 543; C. 1905, II 30.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, 883; C. 1922, III 1166.

<sup>8)</sup> M. Conrad u. M. Guthzeit, A. 222, 249 [1884].

Lösungsmittel in weitgehendem Maße unterliegen. Während es sich bei den Umesterungs-Versuchen an den freien Estern gezeigt hat, daß Menthol den Äthylalkohol leicht verdrängt, nicht aber letzterer das Menthol, ist bei der Umesterung der Enolsalze der Äthylalkohol dem Menthol überlegen.

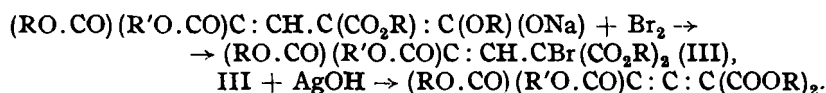
Da also Alkohol als Lösungsmittel umgangen werden mußte, versuchten wir die Guthzeitsche Reaktion<sup>6)</sup>, d. h. die Kondensation des Malonsäure-diäthylesters mit Chloroform und krystallalkohol-freiem Natriumäthylat in indifferentem Lösungsmittel durchzuführen. Dies gelang auch mit gutem Erfolg bei Anwendung von Toluol, wo die Ausbeute an gelbem Natriumsalz 55–60% d. Th. betrug, während sie in Benzol und Xylol etwas geringer war (45–50%).

Da Alkohol vollständig vermieden werden sollte, übertrugen wir zuerst die Toluol-Methode auf die Kondensation von Malonsäure-*l*-menthyl-äthyl-ester mit Chloroform unter Anwendung von Menthol-natrium. Das Ergebnis war negativ; die Schuld hieran lag jedenfalls an der Benutzung des Menthol-natriums, welches kein geeignetes Kondensationsmittel darstellt, da auch Malonsäure-diäthylester sich mit Menthol-natrium in Toluol-Lösung nicht im gewünschten Sinn kondensieren ließ.

Die Anwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel war daher nicht zu umgehen. Auch bei Benützung eines Minimums davon, nämlich von 2 Mol. krystallalkohol-freiem Natriumäthylats (die zwei anderen Natriumatome wurden direkt in den Malonsäure-menthyl-äthyl-ester eingeführt) wurde nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten. Nach zahlreichen Versuchen erwies sich als beste Art der Versuchsansatz: 2 Mol. Malonsäure-*l*-menthyl-äthyl-ester, 4 Mol. krystallalkohol-freies Natriumäthylat, 1 Mol. Chloroform und 2 Mol. Menthol in Benzol-Lösung, wobei dem zugesetzten Menthol die Aufgabe zugeordnet war, die Umesterung durch den bei der Kondensation freiwerdenden Alkohol möglichst zurückzudrängen. Eine weitere Erhöhung des Menthol-Zusatzes erschwerte die Aufarbeitung zu sehr.

Aber auch so erzielten wir von dem gewünschten Salz bestenfalls 20% d. Th. Daneben wurde aus der Mutterlauge immer eine Krystallisation erhalten, deren Analysen auf Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-menthyl-triäthyl-ester stimmten. Wegen der Konstanz der Analysenwerte wurde auf das Vorliegen einer einheitlichen Substanz geschlossen. Nie aber trat ein äthoxyl-ärmeres und damit menthyl-reicheres Natriumsalz auf; es scheint daher einmal gebildeter Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-ester keine Umesterung durch Menthol mehr zu erfahren, also auch die Möglichkeit der sekundären Bildung des unerwünschten isomeren Dimenthyl-diäthyl-esters,  $(C_2H_5O.CO)_2C:CH.CH(CO.O C_{10}H_{19})_2$ , aus dem Menthyl-triäthyl-ester ausgeschlossen zu sein. Vor der Kondensation durch Umesterung aus Malonsäure-methyl-äthyl-ester gebildeter Dimenthy-lester scheint der Kondensation überhaupt nicht zugänglich zu sein, wie ein Versuch zeigte.

Mit dem weniger wertvollen vermeintlichen Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-methyl-triäthyl-ester wurden zuerst die weiteren Umsetzungen durchprobiert, die zum Allen-Körper führen:



Die Bromierung wie die Brom-Entnahme verliefen ganz normal. Das Reaktionsprodukt war ein schwach gelblich gefärbtes, halogen-freies Öl, das beim langen Erhitzen mit Ligroin Krystalle lieferte, welche sich durch Analyse und Misch-Schmelzpunkt als Allen-tetracarbonsäure-tetra-äthylester erwiesen. Es hatte also anscheinend trotz der Analysen-Konstanz und dem einheitlichen Aussehen dieses Natriumsalzes ein äquimolekulares Gemenge von Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-dimethyl-diäthyl-ester mit Tetra-äthylester vorgelegen.

Dieselbe Reaktionsfolge, auf das Natriumsalz des Dimethyl-di-äthyl-esters angewendet, lieferte ein Öl, welches beim längeren Trocknen zu einem amorphen, pulverisierbaren Glas erstarrte, das in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war. Es war durch keine Behandlung, auch nicht durch die oben zum Ziele führende, zur Krystallisation zu bewegen. Die Analysen beweisen das Vorliegen des erwarteten Allen-tetracarbonsäure-dimethyl-diäthyl-esters. Durch Petroläther in 4 Fraktionen zerlegt, zeigten alle Anteile das gleiche Drehvermögen.

Die Äquivalenz-Rotation  $M/x \times 100. [\alpha]_D$ , wobei  $x$  die in der Molekel enthaltene Anzahl von Menthylresten bedeutet, ist von Th. P. Hilditch<sup>9)</sup> und H. Rupe<sup>10)</sup> bestimmt worden (Hilditch arbeitete in Chloroform, Rupe in Alkohol-Lösung, doch ist der Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehvermögen nur geringfügig). Die gefundenen Werte liegen innerhalb folgender Grenzen, wobei zu bemerken ist, daß Doppelbindungen, die entfernter als in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Carboxyl stehen, geringeren Effekt zeigen:

Menthylester von 1.) gesättigten Monocarbonsäuren (H.): Essigsäure — 158.2°. Propionsäure — 156.6°, Buttersäure — 161.2°, *n*-Valeriansäure — 161.9°, *n*-Capronsäure — 164.4°;

2.)  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Monocarbonsäuren (R.): Crotonsäure — 203.0°, *n*-Pentensäure — 177.1°, *n*-Hexensäure — 172.5°, *n*-Heptensäure — 175.5°;

3.) Sorbinsäure,  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{H}$  (R.): — 221.3°;

4.) gesättigten Dicarbonsäuren (H.): Oxalsäure — 190.3°, Malonsäure — 150.6°, Bernsteinsäure — 161.3°, Glutarsäure — 163.7°, Adipinsäure — 176.8°;

5.)  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbonsäuren (H.): Hydro-muconsäure — 187.4°;

6.) Muconsäure,  $\text{CO}_2\text{H}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{H}$ , — 195.2°.

Dazu kommt noch der von uns gefundene Wert für Malonsäure-menthyl-äthyl-ester: — 161.3° in Alkohol, — 166.7° in Chloroform.

Das Drehvermögen aller Fraktionen des Allen-tetracarbonsäure-dimethyl-diäthyl-esters lag bei ca. — 66°, wodurch sich die Äquivalenz-Rotation zu — 180.8° errechnet, wie sie sich für den Menthylester einer zweimal in  $\alpha, \beta$ -Stellung, aber nicht konjugiert ungesättigten Dicarbonsäure aus den Analogie-Fällen vorhersehen läßt.

Infolgedessen kann man mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß eine optische Aktivierung des Allen-Komplexes II durch die asymmetrische Synthese nicht geglückt, also van't Hoff's Voraussage nicht erfüllt ist. Eher scheint in dem amorphen Reaktionsprodukt ein schwer trennbares Gemisch von geometrischen Isomeren ohne wesentliche Verschiedenheit im Drehvermögen vorzuliegen.

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 1570; C. **1909**, II 1895.

<sup>10)</sup> A. **327**, 164 [1903].

Um das Ergebnis einwandfrei zu gestalten, versuchten wir, die *l*-Menthylreste durch Erhitzen mit Methylalkohol und dann mit dem höher molekularen Cetylalkohol zu verdrängen (im letzteren Fall bei Gegenwart von Äthylalkohol), um so zur gewünschten Allen-Konfiguration ohne aktive Menthylgruppen zu gelangen und diesen Allen-ester auf optische Aktivität prüfen zu können. In keinem Falle trat freies Menthol auf, eine Umesterung war also nicht eingetreten.

Als Ergänzung dieses negativ verlaufenden Versuches einer asymmetrischen Synthese von optisch-aktivem Allen-ester wurde Allen-tetracarbonsäure-tetraäthylester in absolut-alkoholischer Lösung mit 2 Mol. NaOH verseift. Dies geschah in der begründeten Erwartung, daß hierbei überwiegend das Natriumsalz  $(\text{NaO} \cdot \text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO})\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{CO} \cdot \text{ONa})(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)$  entstehen müsse, da erfahrungsgemäß bei der stufenweisen Verseifung von Estern mehrbasischer Säuren nur bei unmittelbar benachbarten Carboxylgruppen eine starke Verzögerung der Verseifung des zweiten Carboxyls durch den Übergang des ersten in  $-\text{CO}_2^-$  zu beobachten ist. Die Verseifung verlief unter teilweiser Zersetzung der Substanz, da der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wurde, nicht vollständig in wasser-freiem Aceton löslich war. Das Umgelöste erwies sich als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.3 g aus 5 g Ester). Die acetonige Lösung der Estersalze wurde mit einer wäßrig-acetonigen Lösung von überschüssigem Brucin-Sulfat versetzt und die Fällungen (soweit sie nicht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw. reines Brucin-Sulfat waren), sowie der Abdampfrückstand in 5 Anteile zerlegt. Die Fraktionen wurden in Wasser gelöst und nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen erwiesen sich alle als vollständig optisch inaktiv.

Die vereinigten und eingedampften Ausätherungen hinterließen mehr als 60%, berechnet auf den angewendeten Allen-ester, als öligen Rückstand. Es war also das Gemenge, welches im wesentlichen aus Estersalz von obiger Konstitution bestehen und nach van't Hoff spaltbar sein mußte, durch Überführung in das Brucin-Salz nicht in diastereomere Salze zu zerlegen.

Wir verkennen nicht, daß diese vereinzelt negativen Versuche keine Entscheidung bringen; die Veröffentlichung derselben will nur das Interesse der Fachkollegen auf diese prinzipiell wichtige Frage lenken.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Malonsäure-*l*-menthyl-äthyl- und -di-*l*-menthyl-esters durch Umesterung.

In einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben wurden 35 g gut getrocknetes *l*-Menthol und 35 g frisch destillierter Malonsäurediäthylester, also in annähernd molekularem Verhältnis, erwärmt. Anfangs bildeten sich zwei Schichten, da sich das Menthol erst beim Erwärmen im Ester löste; eine Einwirkung aufeinander fand aber nicht statt. Erst beim Erhitzen im Ölbad auf  $173^\circ$  Außentemperatur begann die eigentliche Reaktion: das Gemisch siedete ununterbrochen weiter, wobei der sich abspaltende Alkohol tropfenweise überdestillierte (9.8 g). Der Rückstand wurde einer fraktionierten Destillation im Vakuum bei 11 mm Hg unterworfen, wobei von  $81^\circ$  an eine farblose Flüssigkeit überzudestillieren begann. Die Temperatur des Dampfes stieg langsam an, so daß eine scharfe Scheidung des Destillates undurchführbar war (Destillat a). Bei  $130^\circ$  wurde die Vorlage

gewechselt, worauf das zweite Destillat (b) bis 175° aufgefangan wurde. Von diesem Punkt an war deutliche Zersetzung bemerkbar. Doch wurde ein kleiner Teil des Rückstandes weiter erhitzt: bei 221° kondensierten sich die Dämpfe zu farblosen, langen Nadeln, während Zersetzungs-Dämpfe den Kolben verließen; der Rest verkohlte.

Das Destillat a (16.5 g) lieferte, im Vakuum nochmals fraktioniert, 15 g einer zwischen 87–103° siedenden Flüssigkeit, welche stark nach Menthen roch. Eine Methoxyl-Bestimmung bestätigte die Vermutung, daß hier ein Gemisch von unverbrauchtem Malonester und Menthen vorlag.

0.1360 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2877 g AgJ. Gef. 40.58 %  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , ber. für Malonester,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ , 56.27 %  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Das Gemenge bestand also aus rund 10.5 g Malonester und 4.5 g Menthen, ca. 5 g Menthol entsprechend.

Das Destillat b, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, wurde nochmals im Vakuum (12 mm Hg) destilliert, wobei, von einem kleinen Vorlauf abgesehen, die Hauptmenge zwischen 155–168° übergang. Nach wiederholtem Fraktionieren ergab sich als Siedepunkt der reinen Substanz 161–164° (11 mm Hg). Die Analysen zeigten, daß der bisher unbeschriebene Malonsäure-*l*-menthyl-äthyl-ester vorlag. Die Rohausbeute betrug 18 g, entspr. 9.27 g Menthol.

0.2035 g Sbst.: 0.4941 g  $\text{CO}_2$ , 0.1784 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1681 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1456 g AgJ. — 0.1772 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1542 g AgJ.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ . Ber. C 66.62, H 9.69,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  16.67. Gef. C 66.22, H 9.81,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  16.62, 16.70.

Drehvermögen a) in absol. Alkohol:  $c = 3.065$ ,  $l = 1$  dm,  $\alpha = -1.83^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -59.7^\circ$ . — b) in Chloroform:  $c = 2.30$ ,  $l = 1$  dm,  $\alpha = -1.42^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -61.7^\circ$ .

Der Rückstand, eine fluoreszierende, zähflüssige Masse, erstarrte nach einigen Stunden zu bräunlichen Krystallen, aus denen durch Umlösen aus Methylalkohol weiße Nadeln vom Schmp. 60–61° erhalten wurden. Es lag also der bereits von Th. Hilditch (l. c.) beschriebene Malonsäure-di-*l*-menthylesser vor. Rohausbeute 20 g, entspr. 14.63 g Menthol.

0.1505 g (vak.-trochn.) Sbst.: 0.3988 g  $\text{CO}_2$ , 0.1446 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_4$ . Ber. C 72.57, H 10.60. Gef. C 72.27, H 10.75.

Drehvermögen a) in absol. Alkohol:  $c = 3.029$ ,  $l = 1$  dm,  $\alpha = -2.16^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -71.3^\circ$ . — b) in Chloroform:  $c = 2.157$ ,  $l = 1$  dm,  $\alpha = -1.65^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -76.5^\circ$  (Hilditch fand bei  $c = 5$ :  $[\alpha]_D = -79.24^\circ$ ).

Einwirkung von siedendem absol. Alkohol auf Malonsäure-di-*l*-menthyl-ester.

Eine Lösung von 5 g Dimenthylester in 25 ccm absol. Alkohol wurde 6–8 Stdn. am Wasserbade erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert (13 mm Hg). Erst ab 188° trat Sieden ein, wobei die überdestillierenden Tropfen fast augenblicklich zu schneeweißen Krystallen vom Schmp. 61° erstarrten. Es lag also unveränderter Menthylester vor; das Auftreten von freiem Menthol war nicht zu beobachten.

Einwirkung von Alkohol auf Natrium-Malonsäure-di-*l*-menthyl-ester und Natrium-Malonsäure-*l*-menthyl-äthyl-ester unter den Bedingungen der Kondensation in Benzol-Lösung.

1. In eine Lösung von 5 g Malonsäure-dimenthylester in 15 ccm Benzo, wurden 0.3 g Na (1 Atom) und 1.2 g absol. Äthylalkohol (2 Mol.) eingetragen

und das Ganze 8 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Das klare Reaktionsprodukt wurde mit 20 ccm verd. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Das so isolierte Ester-Gemisch wurde bei 18 mm Hg der Vakuum-Destillation unterworfen. Zwischen 93—101° gingen 3.54 g einer Flüssigkeit über, aus der sich nach einigen Stunden eine reichliche Krystallisation von Menthol abschied. Die Fraktion war also ein Gemenge von Menthol und Malonsäure-diäthylester. Die nächste Fraktion, welche dem Siedepunkt (120 bis 138°) nach viel Malonsäure-methyl-äthyl-ester enthielt, betrug nur 0.4 g. Der Rückstand erstarrte bald zu den charakteristischen Krystallen des Malonsäure-dimenthylesters. Es war also zu 80% Umesterung eingetreten, und zwar überwiegend unter Bildung von Malonsäure-diäthylester.

2. Ansatz: 5 g Malonsäure-menthyl-äthyl-ester (entspr. 1.92 g Malonsäure, 2.89 g Menthol, 0.85 g Alkohol), 0.43 g Na (1 Atom), 0.85 g Alkohol (1 Mol.), sonst wie oben. Bei der Vakuum-Destillation des Reaktionsproduktes ging zwischen 73—90° eine stark nach Menthol riechende Flüssigkeit (2.69 g) und zwischen 148—156° eine zweite Fraktion ohne Vorlauf in einer Menge von 0.9 g über, dem Siedepunkt nach fast reiner Menthyl-äthyl-ester. Der Rückstand (0.9 g) erstarrte erst nach längerer Zeit zu einer verölten Krystallmasse, die im wesentlichen Dimenthylester war.

Der Äthoxylgehalt der ersten Fraktion von 21.53% (0.1933 g Sbst.: 0.2170 g AgJ) zeigte, daß ein Gemisch von 1.67 g Menthol mit 1.02 g Malonsäure-diäthylester vorlag. Die ungereinigten Krystalle des Dimenthylesters zeigten noch einen Äthoxyl-Gehalt von 3.59% (1.0584 g Sbst.: 0.0296 g AgJ) entsprechend einer Beimengung von Menthyl-äthyl-ester, so daß 0.71 g reiner Dimenthylester und 1.9 g Menthyl-äthyl-ester erhalten wurden.

Es stellt sich daher folgendes Bild über die Verteilung von Malonsäure, Menthol und Alkohol in den isolierten Fraktionen dar:

	Malonsäure	Menthol	Alkohol
	g	g	g
2.69 g Vorlauf .....	0.66	1.67	0.59
1.09 g Menthyl-äthyl-ester .....	0.42	0.63	0.19
0.71 g Dimenthylester .....	0.19	0.58	—
	1.27	2.88	0.78

Beim Vergleich mit den ursprünglich vorhandenen Mengen zeigt es sich, daß Menthol fast restlos wiedergefunden wurde, Malonsäure hingegen einen Verlust von 0.65 g (ca.  $\frac{1}{3}$ ) aufwies. Der Verlust an Malonsäure (und Alkohol) konnte nur durch intramolekulare Verseifung eingetreten sein:  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_4$  (bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  bei Anwesenheit von etwas Wasser).

Die Malon-menthylester-säure dürfte bei der Vakuum-Destillation entweder unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Menthylacetat, welches infolge seiner Flüchtigkeit (Sdp.<sub>15</sub> 108°) sich im Vorlauf findet, zum Teil auch in Menthen (und Essigsäure) zerfallen. Beides wurde als Menthol in Rechnung gestellt.

Daß die Bildung des Dimenthylesters auf Umesterung durch das in Freiheit gesetzte Menthol zurückzuführen ist, zeigte folgender Versuch: Eine Lösung von 2.5 g Malonsäure-menthyl-äthyl-ester in ca. 20 ccm Toluol wurde 8 Stdn. im Ölbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand fraktioniert, wobei fast die gesamte Menge bei 166—169° (16 mm Hg) überging. Es war also trotz der hier angewendeten höheren Temperatur keine Veränderung des Ausgangsmaterials eingetreten.

Übertragung der Guthzeitschen Reaktion<sup>11)</sup> auf indifferente Lösungsmittel.

Das nach J. Bredt<sup>12)</sup> aus 2.3 g Na dargestellte krystallalkohol-freie Natriumalkoholat, 3.3 g Chloroform und 8 g Malonsäure-diäthylester wurden in 75 ccm trocknes Benzol eingetragen und am Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, wobei sich allmählich ein hellbraunes Salz abzuscheiden begann und nach 30 Min. die alkalische Reaktion verschwunden war. Der filtrierte und mehrmals mit absol. Alkohol ausgekochte Niederschlag ergab die für die fast vollständige Umsetzung erforderliche Menge Kochsalz, während der aus den Benzol- und Alkohol-Lösungen auskrystallisierende hellgelbe Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-tetraäthylester in einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten wurde.

Das Arbeiten in Toluol-Lösung (Ölbad von 110°) verlangte 1-stdg. Erhitzen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion; das gesammelte gelbe Natriumsalz konnte in einer Menge gewonnen werden, die 55–60% d. Th. betrug. Die Ausbeute an diesem Salz sank bei Anwendung von siedendem Xylol wieder auf 45–50%.

Endgültige Darstellungsweise von Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-ester.

Vorversuche hatten gezeigt, daß für die Kondensation des Malonsäurementhyl-äthyl-esters (im Gegensatz zum Diäthylester) das Arbeiten in Benzol-Lösung wesentlich günstiger ist als das in siedendem Toluol.

In einem 200 ccm fassenden, weithalsigem Rundkolben wurde aus 2.3 g Na und 5 ccm absol. Alkohol krystallalkohol-freies Natriumäthylat dargestellt, eine Lösung von 13.5 g Malonsäurementhyl-äthyl-ester in 100 ccm Benzol, 3.3 g Chloroform und 7.8 g Menthol hinzugefügt und 12 Stdn. am Wasserbade bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Hierauf wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert und aus dem dunkelroten Rückstand durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Äther die Hauptmenge des Menthols herausgelöst. Es hinterblieb eine nicht mehr viscose Salzmasse, die in eine Glasnutsche mit Filterplatte gebracht wurde. Unter Anwendung von 30 ccm Aceton, welches in einem Rundkolben, der mit dem Ansatzrohr der Glasnutsche verbunden war, zum Sieden erhitzt wurde, extrahierten wir aus dem Rückstand das gebildete Natrium-estersalz. Hierbei blieb neben den letzten Resten des Menthols auch das Menthyl-triäthyl-ester-natriumsalz in Aceton gelöst, während das schwerer lösliche Dimenthyl-diäthyl-ester-salz in Form hellgelber blättriger Krystalle in der Hitze (noch während der Extraktion) sich abschied. Das Ende der Extraktion war dadurch gekennzeichnet, daß nach 2–3-maligem Wechsel der Vorlage das abgelassene Aceton fast farblos erschien und der am Filter bleibende Rückstand, der das gesamte Natriumchlorid in annähernd der theoretisch geforderten Menge enthielt, rein weiß wurde.

Die vereinigten Aceton-Auszüge wurden filtriert und die erhaltenen Krystalle aus Aceton im Filterrohr umgelöst, wodurch sie fast farblos erhalten wurden.

<sup>11)</sup> M. Conrad u. M. Guthzeit, l. c.<sup>12)</sup> A. 299, 167 [1898].

0.1320 g (bei 110° getr.) Sbst.: 0.1123 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 4.695 mg Sbst.: 11.110 mg CO<sub>2</sub>, 3.660 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1616 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1362 g AgJ. — 0.1700 g Sbst.: 0.0212 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>O<sub>8</sub>Na. Ber. C 64.99, H 8.63, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15.73, Na 4.02.  
Gef. „ 64.53, 64.54, „ 8.36, 8.72, „ 16.17, „ 4.04.

Analysen von Fraktionen anderer Darstellung: 0.1457 g (bei 110° getr.) Sbst. (nach Zeisel): 0.1158 g AgJ. — 0.1297 g Sbst.: 0.1022 g AgJ. — 0.1494 g Sbst.: 0.1228 g AgJ.  
Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 15.24, 15.12, 15.77.

Es lag also Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-ester vor, welcher, in kaltem Alkohol gelöst, beim Versetzen mit Eisenchlorid eine rotviolette Enolfärbung zeigt. Die Ausbeute schwankt zwischen 2.5–2.8 g (bis 20% der Theorie).

Etwas reichlicher ist die Ausbeute an Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-*l*-menthyl-triäthyl-ester, welcher aus den Mutterlaugen der Äther- und Aceton-Auszüge auskrystallisiert. Sie beträgt bis 3.5 g (ca. 30%). Auch dieses Estersalz, welches ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt wurde, zeigt die rotviolette Eisenchlorid-Reaktion.

0.1545 g (bei 110° getr.) Sbst. (nach Zeisel): 0.2422 g AgJ.  
C<sub>33</sub>H<sub>53</sub>O<sub>8</sub>Na. Ber. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 29.23. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 30.07.

Analysen von Fraktionen anderer Darstellung: 0.1579 g (bei 110° getr.) Sbst. (nach Zeisel): 0.2324 g AgJ. — 0.1591 g Sbst.: 0.2401 g AgJ. — 0.1874 g Sbst.: 0.2813 g AgJ. — 0.1581 g Sbst.: 0.2378 g AgJ.

Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 28.24, 28.95, 28.79, 28.85.

Auch später zeigte sich immer wieder, daß jene Krystallisationen, die sich noch während der Extraktion mit Aceton in der Hitze als blättrige Krystalle abschieden, ausschließlich Dimethyl-diäthyl-ester-salz waren, während die beim Einengen der Mutterlaugen wie die aus den ätherischen Auszügen ausfallenden gelben Krystalle Methyl-triäthyl-ester-natriumsalz darstellten.

Es wurde noch versucht, durch Variieren der Menthol-Menge eine günstigere Ausbeute zu erhalten, was jedoch nicht gelang, da durch Zusatz von nur 1 Mol. Menthol die Ausbeute um 20–25 % herunterging, während die Zugabe von 4 Mol. die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes so sehr erschwerte, daß krystallisiertes Salz nur in geringer Menge erhalten werden konnte. Auch durch Anwendung von 2 Mol. Na als krystallalkohol-freies Na-Äthylat und 2 Mol. als Na-Malonsäure-menthyl-äthyl-ester wurde die Ausbeute nicht erhöht.

Zum Schluß sei noch ein Versuch einer Kondensation von Na-Malonsäure-dimenthylester erwähnt: Eine Lösung von 19 g Ester in 60 ccm Benzol wurde mit 1.15 g Natrium versetzt und 12 Stdn. am Wasserbade erhitzt. In die resultierende klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche das Na-Salz gelöst enthielt, wurden krystallalkohol-freies Na-Äthylat (aus 1.15 g Na) und 3.3 g Chloroform eingetragen und das Ganze am Wasserbade 12 Stdn. bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellte eine dunkelbraune Lösung dar, welche an die bei den negativ verlaufenen Kondensationsversuchen mittels Menthol-natriums erhaltenen erinnerte. Beim Extrahieren mit Äther im Filterrohr wurden der Farbstoff und das Menthol herausgelöst, während bei der darauffolgenden Extraktion mit Aceton nur 0.6 g des gewünschten Salzes gewonnen wurden.

0.1540 g (nach Zeisel): 0.1295 g AgJ. — Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 16.13.

Beim Einengen der Mutterlauge wurde 1 g Methyl-triäthyl-ester-natriumsalz erhalten: Beim Vergleich mit der vorhin beschriebenen end-

gültigen Versuchs-Anordnung der Kondensation von Malonsäure-menthyl-äthyl-ester, welche gleichviel Menthol in Reaktion bringt, ergibt sich eine wesentlich schlechtere Ausbeute, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß der Malonsäure-dimethylester der Kondensation im gewünschten Sinn nicht fähig ist. Eine solche tritt nur insoweit ein, als vorher Umesterung des Dimethylesters zum Menthyl-äthyl-ester vor sich gegangen ist.

Darstellung des  $\gamma$ -Brom- $\alpha,\gamma$ -dicarboxyl-glutaconsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-esters.

4.5 g Na-Dicarboxyl-glutaconsäure-dimethyl-diäthyl-ester (statt 4 g ber.) wurden in 50 ccm Äther suspendiert und partieweise mit einer Lösung von 1.12 g reinem Brom in 100 ccm Äther unter Umschwenken versetzt. Hierauf wurde vom gebildeten NaBr und vom unverbrauchten Rest des Na-Estersalzes filtriert und der Niederschlag mit Äther nachgewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, welches im Vakuum vorgenommen wurde, blieb das Reaktionsprodukt aus dem ätherischen Filtrat als dickes, farbloses Öl zurück.

Darstellung des Allen-tetracarbonsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-esters.

Vorversuche mit bromiertem Menthyl-triäthyl-ester hatten gezeigt, daß die Entbromung mit Silberoxyd bei Zimmer-Temperatur äußerst langsam verläuft. Es wurde daher das Bromprodukt in einem höher siedenden Lösungsmittel, nämlich in wasser-freiem Aceton, aufgenommen, mit frisch bereitetem  $\text{Ag}_2\text{O}$  (3 Mol.), welches durch Waschen mit Aceton und Äther möglichst von Feuchtigkeit befreit worden war, versetzt und das Ganze 45 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Von der nach Filtrieren der Silber-salze erhaltenen Lösung wurde das Aceton im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung der letzten Spuren des Lösungsmittels im Vakuum bei  $60^\circ$  getrocknet. Es resultierte eine sehr viscose, schließlich glasartig erstarrende Masse, die vollständig halogen-frei war und nach dem Verreiben ein farbloses, amorphes Pulver darstellte. Sie schmilzt unscharf zwischen  $51-54^\circ$ . Beim Versuch, eine Destillation dieser Substanz im Hochvakuum durchzuführen, trat vollständige Zersetzung ein. Die Analysen des im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Pulvers zeigten, daß der erwartete Allen-tetracarbonsäure-di-*l*-menthyl-diäthyl-ester vorlag.

0.1324 g Sbst.: 0.3270 g  $\text{CO}_2$ , 0.1085 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.840 mg Sbst.: 11.985 mg  $\text{CO}_2$ , 3.910 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1198 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1032 g AgJ.

$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_8$ . Ber. C 67.84, H 8.82,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  16.43.  
Gef. „ 67.36, 67.53, „ 9.17, 9.04, „ 16.52.

Durch partieweises Weglösen mit tiefsiedendem Petroläther, in welchem die Substanz verhältnismäßig schwer löslich ist, wurde sie in 4 annähernd gleich große Anteile zerlegt, die keine Unterschiede in ihren Eigenschaften aufwiesen.

3.910 mg Sbst. (Frakt. 1): 9.634 mg  $\text{CO}_2$ , 3.100 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.860 mg Sbst. (Frakt. 3): 9.520 mg  $\text{CO}_2$ , 3.070 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 67.20, 67.26, H 8.87, 8.90.

## Bestimmung des Drehvermögens in Aceton:

Fraktion 1:  $c = 2.011$ ,  $l = 1$  dm,  $\alpha = -1.33^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -66.1^\circ$ .,, 2:  $c = 2.046$ ,  $l = 1$  „ „,  $\alpha = -1.36^\circ$ , „ „  $= -66.5^\circ$ .,, 3:  $c = 2.166$ ,  $l = 1$  „ „,  $\alpha = -1.43^\circ$ , „ „  $= -66.0^\circ$ .,, 4:  $c = 1.384$ ,  $l = 1$  „ „,  $\alpha = -0.92^\circ$ , „ „  $= -66.5^\circ$ .

Einwirkung von Methylalkohol auf den Allen-ester: 1.52 g Ester wurden mit 10 ccm absol. Methylalkohol 16 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der letzte Rest im Vakuum entfernt. Beim Erhitzen bis  $150^\circ$  im Vakuum wurde weder hier, noch beim folgenden Versuch auch nur eine Spur von Menthol erhalten.

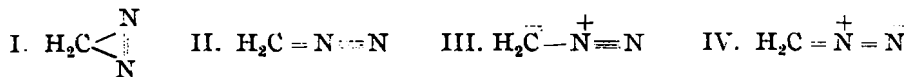
Einwirkung von Cetylalkohol bei Gegenwart von Äthylalkohol: 1.8 g Allen-ester, 3.2 g Cetylalkohol und 8 ccm absol. Äthylalkohol wurden im Bombenrohr 18 Stdn. auf  $100^\circ$  und 16 Stdn. auf  $140^\circ$  erhitzt. Bei der darauffolgenden Vakuum-Destillation des braunen Reaktionsproduktes (nach Entfernung des Äthylalkohols) sublimierte bei  $132^\circ$  in sehr geringer Menge eine farblose Substanz über, die sich durch den Schmp. ( $49-50^\circ$ ) und Misch-Schmp. (ebenso) als reiner Cetylalkohol erwies.

## 99. Hans Lindemann, August Wolter und Rudolf Groger: Die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Die Auffassung über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen hat dieselben Wandlungen durchgemacht wie die Anschauung über die Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester<sup>1)</sup>. Während Curtius, der Entdecker beider Körperklassen, ihnen ringförmigen Bau entsprechend der Formel I zuschrieb<sup>2)</sup>, haben später Angeli<sup>3)</sup> und Thiele<sup>4)</sup> unabhängig voneinander die offene Formel II in den Vordergrund gestellt.



Für die Azide ist kürzlich die Richtigkeit der Dreiring-Formel dargetan worden<sup>1)</sup>. Damit ergibt sich die Frage, ob auch für die aliphatischen Diazoverbindungen die alte Struktur-Auffassung von Curtius zutrifft.

Vom Standpunkt der Oktett-Theorie aus ist Formel II unmöglich. Das am Kohlenstoff haftende Stickstoffatom hat — bei Abwesenheit von Elektrovalenzen — seine äußere Elektronen-Schale schon bei Betätigung von drei Covalenzen aufgefüllt. Die Formel II ist demnach durch III mit semipolarer Doppelbindung oder durch IV mit drittelpolarer Dreifachbindung zu ersetzen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 61, 1529 [1928].<sup>2)</sup> B. 23, 3023, 3036 [1890]; Journ. prakt. Chem. [2] 39, 107 [1889].<sup>3)</sup> Atti R. Accad. Lincei 20, I 626.<sup>4)</sup> B. 44, 2522 [1911].<sup>5)</sup> vergl. die gleichen Verhältnisse bei der von Thiele für die Stickstoffwasserstoffsäure angenommenen Formel, B. 61, 1529 [1928].