

A DIAZOBOROSTYÁNKŐSÁV-, DIAZOSUCCINAMINSÁV-, α - DIAZOPROPIONSÁV- ÉS EZEK DERIVATUMAIRÓL.

Dr. Koch Ferencztől.

1883-ban Th. Curtius fölfedezte a zsírsorozatbeli diazovegyületeket és kimondotta a következő általános tételt: Az amidosavaetherek chlorhydrátjai concentrált vizes oldatban vizet elvonó anyag (főlös sav) jelenlétében összehozva egy nitrittel, sárga, vízben kevésbé oldható olaj alakjában a megfelelő diazosavaethert adják, amely az oldatból aetherrel könnyen kivonható. E tételt igazolva találta a következő, könnyebben hozzáférhető amidosavaknál: Glycin-, alanin-, tyrosin-, leucin-, amidomalonsav-, asparaginsav- és glutaminsavnál.

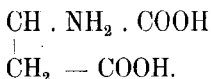
Th. Curtius behatóan csak a glycinaether chlorhydrátjából nyert diazoecetsavaethereket és ezek derivatumait tanulmányozta és itt oly érdekes eredményekhez jutott, hogy 1885- és 1886-ban, a midőn a müncheni és erlangeni laboratoriumokban dolgoztam, Curtius engemet kért föl, hogy tanulmányozzam a könnyen hozzáférhető és aránylag olcsó asparaginsavaetherchlorhydrátjaiból a diazotálásnál nyert diazovegyületeket és ezek derivatumait, hogy így összehasonlításokat tehessünk és általánosabban jellemezhezzük a zsírsorozatbeli diazovegyületeket. Az 1886-ik tanév végén még az alanint is fölvettem tanulmányozásra. Az időközönként elért eredmények részint a „Vegytani Lapok“-ban ¹⁾; részint német folyóiratokban ²⁾ szétszórta lettek közölve, s azért tanulmányaim elméleti részét illetőleg idézett helyekre utalva; a teljesen összeállított kísérleti részt röviden összefoglalva e helyen közlöm.

¹⁾ „Vegytani Lapok“: III. köt. 97—120. I. IV. köt. 49—53. I.; 100—111 I.; 167—173. I.

²⁾ Berichte d. d. ch. Gesellschaft: XVIII. köt. 1293—1301; XIX. köt. 2460—2462. Journal f. prakt. Chemie 38. köt. 472—490. I.

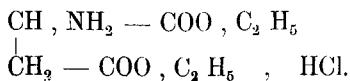
Az amidosav átváltoztatása diazovegyületté, már igen kis mennyiségű anyaggal is sikerül és épen ezen érzékeny reactio által alkalmas módszer áll rendelkezésünkre annak eldöntésénél, hogy valamely test, mely az amidosav általános viselkedését mutatja, csakugyan mint ilyent tartalmazza e az amido csoportot. A kísérletet következőleg teszszük meg. A megvizsgálandó anyagból egynehány centigrammot kémlőcsőben összehozunk abs. alkohollal és ebbe vezetünk a telíttség sósavgázt. A fölös sósavgáz és alkohol elűzése után, megkapjuk az illető amidosav igen hygroskopikus aetherchlorhydrátját. Ezt lehetőleg kevés vízben odjuk, ez oldatot jól hűtjük és ehhez töltjük a légenyessavasztrium conc. vizes oldatát. Az oldat azonnal homályos és sárgás lesz a képződött diazovegyülettől. Hogy ez el ne bomoljon, rögtön kivonjuk aetherrel. Ezt elűzve, visszamarad sárgás, olajos csepp alakjában a diazovegyület, mely sajátos, kellemes, aetheres szaggal bír. Hogy diazovegyülettel van dolgunk, azt elárulja azon erős pezsgés (légeny-fejlődés), melyet észlelünk egy csepp sav hozzáadásánál. Már ezen kis próbánál láttuk, hogy első dolog, kiindulva az amidosavból, előállítani ennek aetherchlorhydrátját, mert a mi épen jellemző a zsírsorozatbeli diazovegyületekre, csakis az aetherchlorhydratok adnak diazovegyületeket, magok a szabad amidosavak nem.

1. *Asparaginsav.*

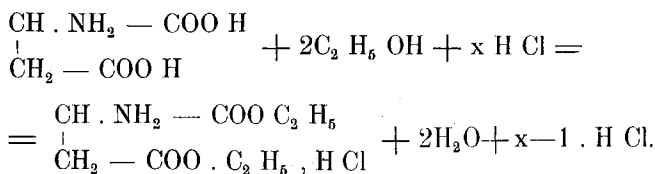


Első dolgom volt tehát az asparaginsavból előállítani a szükséges mennyiségű aethyl- és methylaetherchlorhydratokat. Magát az asparaginsavat előállítottam az asparaginból Schiff módszere szerint, a mely igen előnyös, mert 500 gr. asparaginból átlag 420 gr. asparaginsavat nyertem. Az asparaginsav forró vízből átjegesztve, teljesen tiszta volt.

2. *Asparaginsaudiaethylaetherchlorhydrat.*



Asparaginsavat (200 gr.) 4—5 lit. lombikban összehoztam 1 lit. abs. alkohollal és ebbe vezettem sósavgázt addig, a mig az asparaginsav teljesen oldatba ment, az oldat erősen fölmelegedett és nagy mennyiségű sósavgáz távozott már el (5—6 óra). Az alkohol és sósavgáz fölöslegét először vízfürdőn való szabad hevítés s azután vacuumban H_2SO_4 és $NaOH$ fölött való állás által távolítottam el. Elég, ha egynehány napig áll vacuumban. Az aetherchlorhydrat képződését a következő egyenlet értelmében kell gondolnunk:



Ezen asparaginsavdiaethylaetherchlorhydrat szerfölött hygroscopikus. Alkoholból átjegecztve, tűket képez és 95° -nál megpuhul. Meghatároztam benne a chlort.

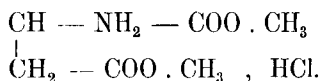
0.4759 gr. anyag adott 0.31595 gr. $AgCl$ -t; megfelel 0.07816 gr. Cl -nak.

Kiszámítva $C_8 H_{16} NO_4 Cl$ -re.	talált %:
$Cl = 35.5$	$15.74\% Cl$ 16.43%

Ezen meghatározásból kitűnik, hogy az asparaginsavdiaethyl-aetherchlorhydrat nem egészen tiszta. Valószínűleg a még leírandó asparaginsavmonoaethylchlorhydratból van hozzá keverve egy kis mennyiség.

Miután teljesen tisztán nem lehet előállítani, azért a diazotálásnál nem is adja a kiszámított mennyiségű diazovegyületet. Th. Curtius az Amidoeczetsavaetherchlorhydratot egészen tisztán nyerte és majdnem a kiszámított mennyiségű diazoeczetsavaethert kapta.

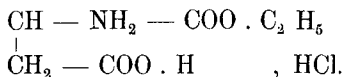
3. Asparaginsavdimethylaetherchlorhydrat.



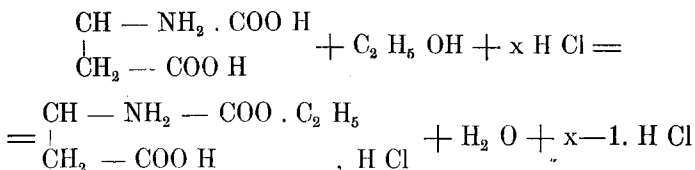
Aethylalkohol helyett methylalkoholt véve, az előállítás tökéletesen úgy történik, mint az előbbi aethernél. A vegyfolyamat is ugyanolyan. Az asparaginsavdimethylaetherchlorhydrat még nagyobb mértékben hygroscopikus, mint az aethylaether. Gyengén sárgás-fehér

szinű szörpöt képez, mely abs. alkoholból többször átjegecztve, fényes hygroskopikus prizmákban jegecedik. A diazoborostyánkősav-methylaether előállítására ezt használtam.

4. *Asparaginsaumonoaethylchlorhydrat.*



Ezen, valamint a következő pontban leírandó vegyület nem használhatók ugyan diazovegyület előállítására, de miután említve még sehol nincsenek, új vegyületeknek tekintendők.



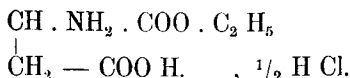
egyenlet értelmében akkor áll elő, ha a sósavgáz az asparaginsav lehűtött alkoholos oldatára hat. Alkoholból átjegecztve szép nagy, szintelen tűket képez, 199°-nál olvad és nem oly hygroskopikus, mint az előbbi aetherek.

Az elemzés eredményei:

0.2085 gr. anyag adott 0.1509 gr. Ag Cl-t; megfelel 0.03734 gr. Cl-nak.
0.2704 gr. anyag CuO-el és Ag-el elégetve, 20° C-nál és 766 mm.-nél adott 19 c. c. légenyt; megfelel 0.02041 gr. légenynek 0° C-nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva C ₆ H ₁₂ NO ₄ Cl-re %		talált %.
Cl = 35.5	18.14 Cl	17.91 Cl.
N = 14.0	7.087 N	7.55 N.

5. *Asparaginsaumonoaethylaethersemichlorhydrat.*



Ezen vegyülethez, mely az asparaginsav aetherjei közül a legállandóbb, véletlenül jutottam. Mielőtt az asparaginsavdiaethylaetherchlorhydráthoz a megfelelő diazovegyület nyerésére légenyessavasnat-

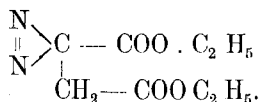
riumot adtam volna, előbb mindig egy bizonyos mennyiségű szénsavasnatrium oldattal a fölös mennyiségű szénsavat közönyösítettem. Mindaddig, míg a légenyessavasnatriumot azonnal összehoztam a közönyösített oldattal, nem jutottam az új testhez. Egy alkalommal a közönyösített oldatot hosszabb ideig a hűtő keverékben hagytam állani és ekkor észrevettem, hogy az egész lombik megtelt szép fehér, selyemfényű jegecsekkel. Ezeket vízből átjegecztítve tisztítottam. 0.8213 gr. anyag adott 0.34997 gr. Ag Cl-t; megfelel 0.08658 gr. Cl-nak. 0.1072 gr. anyag Cu O-el és Ag-el elégetve, adott 22° C-nál és 713 mm.-nél 8 c. c. légenyrt; megfelel 0.00848 gr. légenynek 0° C-nél és 760 mm.-nél.

0.1606 gr. anyag Cu O-el és Ag-el elégetve, adott 0.2363 gr. CO₂-t és 0.0896 gr. H₂O-t; megfelel 0.06445 gr. C-nek és 0.009954 gr. H-nek

	Kiszámítva (C ₆ H ₁₁ NO ₄) ₂ . H Cl-re %:	talált %:
C ₁₂ = 144	40.16 C	40.14 C.
H ₂₂ = 23	6.41 H	6.20 H.
N ₂ = 28	7.81 N	7.91 N.
O ₈ = 128	35.72 O	35.21 O.
Cl = 35.5	9.90 Cl	10.54 Cl.
M = 358.5	100.00	100.00.

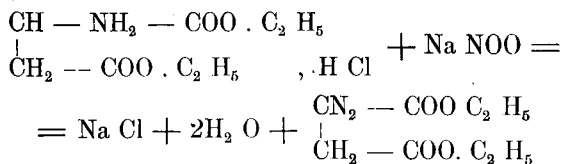
Az asparaginsavmonoethylaethersemichlorhydrat vízben könnyen, de aránylag mégis nehezebben oldódik, mint a többi, eddig leírt aether. Vízből lassan kifejegetve szép, hosszú, szintelen prismákban nyerhető. Alkoholban szintén könnyen oldódik, de ebből nem válik ki oly szép jegecsekben. Olvadáspontja állandóan 180°-nál fekszik.

6. Diazoborostyánkhösaethylaether.



Előállítására az asparaginsavdiethylaetherchlorhydratot használtam. 50-50 grammnyi mennyiséget lehetőleg kevés vízben oldot-
tam, jól hűtöttem és ehhez a kiszámított mennyiségű Na NO₂-nek kétszeresét használtam a diazotálásra. Az asparaginsavaethert először kevés szénsavasnatrium oldattal kezeltem, hogy a fölös sósav leköt-

tessék. Ehhez töltöttem a légenyessavasztrium conc. oldatából az egyik felét. Azonnal előállott a homályos sárga-fehéres zavarodás, a mely a következő egyenlet:



értelmében keletkezett diazoborostyánkősavaethylaether volt. Hogy ez el ne bomoljon, rögtön kivontam aetherrel. A maradékból az által, hogy azt több ízben kevés hig kénsavval és később a légenyessavasztriumoldat másik felével kezeltem, leválasztottam még tetemes mennyiségű diazovegyületet. Minden egyes részletet (20—25-ször) külön-külön vontam ki aetherrel.

Az egyesített aetheres oldatokat azonnal mostam hig szénsavasztrium oldattal és azután vízzel. Most Ca Cl_2 -ra töltöttem és ezen állott 3—4 napig. A Ca Cl_2 -ről leszűrt oldatot először vízfürdőn hevítettem, a míg az aether legnagyobb mennyiségét lepároltam. Az aether utolsó részleteit úgy távolítottam el, hogy a már sűrű oldaton keresztül hosszabb ideig száraz és szénsavmentes levegőáramot vezettem.

Az így nyert diazoborostyánkősavaethylaether egy sötét citromsárga olajos folyadék, mely közönyösen reagál és sajátos, kellemes aetheres szaggal bír.

Ezen diazoborostyánkősavasaethylaether azonban nem tiszta termék. Egy módszert, melyet Th. Curtius a diazoecetsavaether tisztításánál alkalmazott, itt nem volt használható, mert a diazoborostyánkősavaether rohamos légenyfejlés mellett nagyobb részt elbomlik. A további feldolgozásra tehát a nyers diazovegyületet kellett használni. Hogy mégis közelítőleg megtudjam a diazovegyület tartalmát, egy módszer szerint, melyet Curtius alkalmazott a diazoecetsavaethernél, meghatároztam a diazo-légenyt és ebből kiszámítottam a diazovegyületet.

0.2002 gr. anyag 15°C -nál és 710 mm.-nél adott 15.1 c. c. légenyt; megfelel 0.0165 gr. légenynek 0°C -nél és 760 mm.-nél.

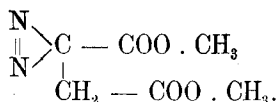
0.2069 gr. anyag 15°C -nál és 710 mm.-nél adott 18.8 c. c. légenyt; megfelel 0.01955 gr. légenynek 0° -nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva C₃ H₁₂ N₂ O₄-re %: talált %:
 N₂ = 28 14 N. 8.25; 9.4 N.

Ezen légeny meghatározások szerint a nyers diazovegyület csak $\frac{2}{3}$ részben áll diazoborostyánkősavaethylaetherből; a többi $\frac{1}{3}$ rész pedig tisztátalanságokra esik. Ezek valószínűleg a fumársav és a később leírandó érdekes azinborostyánkősavaether.

A nyereség is igen kevés volt, mert Curtius az amidocetzetsavaetherchlorhydratból majdnem a quantitativ mennyiségű diazoeczet-savaethert nyerte, míg én a diazoborostyánkősavból csak a kiszámított mennyiségnek 56%-ét.

7. *Diazoborostyánkősavamethylaether.*



Ezt az asparaginsavdimethylaetherchlorhydratból nyertem. Az eljárás tökéletesen megegyezik az előbbi pontban leírttal. A nyert diazoborostyánkősavamethylaether szintén sötét citromsárga olaj, melynek szaga valamivel gyengébb, mint az aethylaetheré.

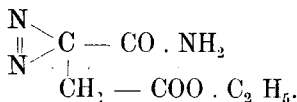
A légeny meghatározás itt is azt mutatta, hogy e nyers termény csak $\frac{2}{3}$ -ban áll diazovegyületből.

0.2318 gr. anyag 11° C-nál és 715 mm.-nél adott 27.8 c. c. légenyt; megfelel 0.0312 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

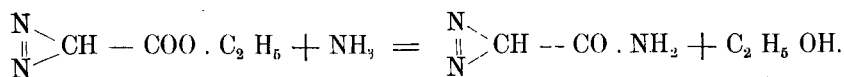
0.2272 gr. anyag 9° C-nál és 712 mm.-nél adott 25.8 c. c. légenyt; megfelel 0.0290 gr. légenynek 0° C-nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva C₆ H₈ N₂ O₄-r %: talált %:
 N = 28 16.28 N . . . 1. 13.44 2. 12.98 N.

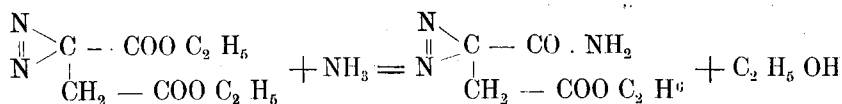
8. *Diazosuccinaminsavaethylaether.*



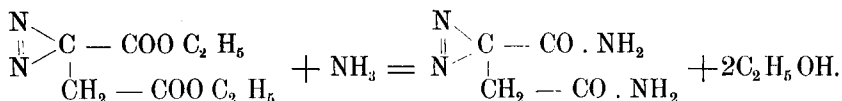
A zsírsorozatbeli diazosavaetherek alkoholos ammoniakkal nem szenvednek hosszabb állás után sem észrevehető változást; ha azonban erős vizes ammoniakkal lesznek összehozva, akkor diazoamidek vagy diazoaminsavak képződnek. Így a diazoeczet-savaetherből



egyenlet értelmében diazoacetamid; a diazoborostyánkősavaetherből pedig



az egyenlet szerint diazosuccinaminsavaether képződik. A diazosuccinamid, melynek



egyenlet értelmében kellene képződni, eddig még nem lett nyerve.

Miután a diazosuccinaminsav aetherek gyönyörűen jegecedő és állandó vegyületek, azért igen alkalmasak a diazoborostyánkősav constitutiójának tanulmányozására és a következő vizsgálatoknál többnyire kiindulási anyagul szolgáltak.

A diazosuccinaminsavaethylaethert úgy nyertem, hogy a diazoborostyánkősavaethert körülbelől 30--40 grammnyi adagokban egyszerű üveg dugós palaczkba adtam és ehhez a kétszeres mennyiségű 25%-os vizes ammoniákat töltöttem. Ezt kitettem a téli hidegnek és magára hagytam minden rázás nélkül. Körülbelől egy hét lefolyása után a palaczk telve volt sűrű sárga jegeczes tömeggel, Itt-ott mutatkoztak fehéres homokos kinézésű szemecskék. Az egész jegecz tömeget gyorsan szűrtem és az anyalúgtól lehetőleg elválasztottam. A sárga jegeczek képezték a succinaminsavaethylaethert, a hozzákevert fehéres szemcsék pedig egy mellékterményt, a később leírandó fumáramidot. Ezen fumáramidtól a diazosuccinaminsavaethert úgy választottam el, hogy az egész tömeget abs. aetherrel többször kifőztem. Ez csak a succinaminsavaethert oldotta föl, míg a fumáramid visszamaradt. Az anyalúgban még tetemes mennyiségű succinaminsavaether volt feloldva. Ezt aetherrel való többszöri rázással majdnem teljesen kivontam. Ezen kivonatot egyesítve a főtömeggel, az egészet abs. aetherből való többszöri kifejtés által teljesen vegytiszta állapot-

ban nyertem. Ily módon az elméletileg kiszámított mennyiségnek 67·8^o/_o-át nyertem.

0·0918 gr. anyag Cu O-el elégetve, 8^o C-nál és 722 mm.-nél adott 20·0 c. c. légenyt; megfelel 0·02294 gr. légenynek 0^o C-nál és 760 mm.-nél.

0·1336 gr. anyag Cu O-el elégetve, 11^o C-nál és 726 mm.-nél adott 28·4 c. c. légenyt; megfelelve 0·0326 gr. légenynek 0^o-nál és 760 mm.-nél.

0·2030 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott: 0·3142 gr. CO₂-t és 0·0940 gr. H₂O-t; megfelel 0·08569 C-nek és 0·01044 gr. H-nak.

	Kiszámítva C ₆ H ₉ N ₃ O ₃ -ra %	talált %:
C ₆ = 72	42·10 C	42·21 C
H ₉ = 9	5·26 H	5·14 H
N ₃ = 42	24·57 N	24·41 N és 24·90 N.
O ₃ = 48	28·07 O	28·24 O
M = 171	100·00 %	100·00 %.

Itt, valamint a megfelelő methylvegyület elégetésénél óvatossággal kell bánni, mert magasabb hőfoknál e vegyületek azonnal elpuffannak.

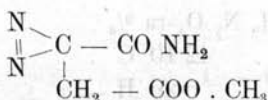
A diazosuccinaminsavaethylaether gyönyörű, egészen hüvelyknyi hosszú, világos-sárga prismákban jegecedik, melyek valószínűleg a rhombos rendszerhez tartoznak. 110—112^o-nál gázfejlődés mellett olvad. Platinlemezen gyorsan fölhevítve, elpuffan. Hideg aether nehezen, forró valamivel könnyebben oldja. Hideg vízben meglehetősen nehezen, forró víz- és alkoholban könnyen oldódik és ez oldatokból változatlanul átjegecezhető. Teljesen tiszta vízzel hosszasan főzhető anélkül, hogy bomlást szenvedne. Főzés előtt, valamint utána is, a sárga oldat teljesen közönyösen reagált, színét nem veszítette el és légenyfejlődés nem mutatkozott. Mind e tények a mellett szólanak, hogy összehasonlítva a diazoborostyánkósavaetherrel, feltűnő nagy állandósággal bír. Savak és aljak irányában azonban ez is igen érzékeny. Már hideg, hig eczetsav is teljesen elbontja erős légenyfejlődés mellett. Halogének hasonlóan viselkednek. Hideg alkaliák légenyt és ammoniákat tesznek szabaddá. Az ezüst és réz közönyös sóoldatait már a hidegben redukálja. Eczetsavasrézoxyd oldatból rézoxydult választ le. A Fehling-féle oldat azonban a főzésnél nem szenved vál-

tozást. A diazolégenyt a Curtius-féle módszer segélyével meghatározva, meggyőződtem, hogy az megfelel a képlet által kívánt mennyiségnek.

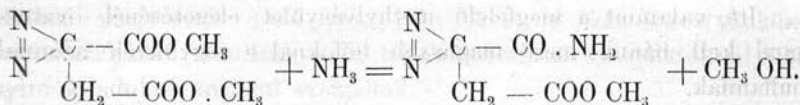
0.1430 gr. anyag 13°-nál és 702 mm.-nél adott 20.4 c. c. légenyt; megfelel 0.02242 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva C₆ H₉ N₃ O₃-ra %: talált %
 Diazolégeny N₂ = 28 . . . 16.37 N . . . 15.68 N.

9. Diazosuccinaminsaumethylaether.



Ez a diazoborostyánkősavmethylaetherből hasonló módon képződik, mint a diazosuccinaminsavaethylaether a diazoborostyánkősavethylaetherből



A különbség csak abban mutatkozott, hogy a képződött diazosuccinaminsavmethylaether főleg az oldatban maradt és ebből aetherrel való igen sokszori kirázással lehetett csak kivonni. A nyert mennyiség is sokkal csekélyebb volt; de annál több volt a melléktermény, a fumáramid.

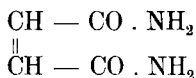
0.1507 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.21145 gr. CO₂-t és 0.0648 gr. H₂O-t; megfelel 0.05766 gr. C-nek és 0.007199 gr. H-nek.

0.1104 gr. anyag Cu O-al elégetve, 21°-nál és 721 mm.-nél adott 27.5 c. c. légenyt; megfelel 0.02966 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

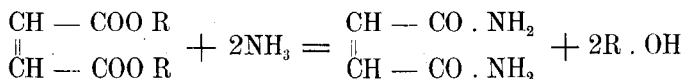
Kiszámítva C ₅ H ₇ N ₃ O ₃ -ra %:		talált %:
C ₅ = 60	38.22 C	38.26 C.
H ₇ = 7	4.45 H	4.77 H.
N ₃ = 42	26.76 N	23.86 N.
O ₃ = 48	30.57 O	30.11 O.
M = 157	100.00	100.00.

Tulajdonságaiban nagyban hasonlít az aethylvegyülethez. Különbség főleg csak az olvadáspontban nyilvánul, mert ez már 80—84°-nál olvad és pedig bomlás nélkül.

10. *Fumáramid.*



Ez azon melléktermény, mely a diazosuccinamisavaetherek előállításánál barnás-fehér homokos por alakjában föllépett. Valószínűleg úgy képződött, hogy a nyers diazobortyánkósavaetherekhez kevert fumársavaetherek a conc. vizes ammoniák behatása alatt



egyenlet értelmében fumáramiddá alakultak.

Tisztítása úgy történt, hogy az aetherben oldhatlan és ennél fogva visszamaradó port, forró vízben oldottam és kevés állati szénnel elszintelenítettem. A leszűrt oldatból kiváltak fehér jegeczek, a melyek forró vízből még egyszer át lettek jegeczítve. Nem olvad, hanem 232° körül megsárgul és 250—260° körül, barnulás mellett, teljesen elbomlik.

0.2059 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott: 0.3187 gr. CO₂-t és 0.0941 gr. H₂O-t; megfelel 0.0869 gr. C-nek és 0.01046 gr. H-nek.

0.1992 gr. anyag Cu O-el elégetve, 11°-nál és 722 mm.-nél adott 43 c. c. légenyt; megfelel 0.048676 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

	Kiszámítva C ₄ H ₆ N ₂ O ₄ -re %:	talált %:
C ₁ = 48	42.10 C	42.21 C.
H ₆ = 6	5.26 H	5.07 H.
N ₂ = 28	24.57 N	24.46 N.
O ₄ = 64	28.07 O	28.26 O.
M = 146	100.00	100.00

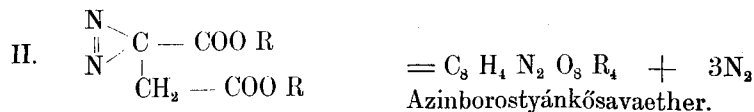
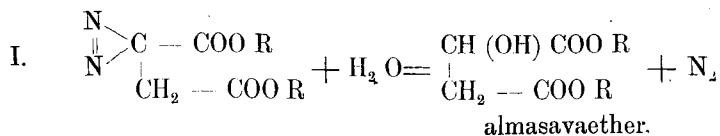
Az eddig fölhozott diazoborostyánkőaetherek és diazosuccinaminsavaetherek azok a vegyületek, a melyek az asparaginsavaetherekből levezethetők és szabad állapotban létképességgel bírnak. A

kétaljú amidosavnál tehát nem elegendő, ha csak egy hydroxylcsoport van helyettesítve oxyalkyl csoporttal s azért az asparaginsavmonoatherek nem is adnak diazovegyületeket. Azt is láttuk, hogy ha az amidosavaether egyik oxyalkylcsoportja helyettesítve van amidocsoporttal, mint a diazosuccinaminsavaetherekben, akkor a diazovegyület állandósága még nagyobb lesz. Általános szabályúl állítható fel, hogy a zsírsavak diazovegyületei csak akkor állandók, ha már nem tartalmaznak szabad carboxylt.

A mint a zsírsorozat diazovegyületei általában, úgy a diazoborostyánkósav is feltűnő nagy reactio képességgel bir. Nagy hajlandóságot mutatnak ugyanis a diazocsoport $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ légenyének leválasztására

és az ez által az egyik széneyatomon szabaddá lett két affinitásnak más gyökök általi helyettesítésére. A légeny leválasztása azonban kétféle módon történik, a mint ugyanis a reactioban csak egy- vagy több tömecs diazovegyület vesz részt. A diazocsoport két légenyatomja a körülmények szerint vagy teljesen lép ki a tömecsből gázalakban, vagy csak részben. Az utóbbi esetben a megmaradt légeny aztán máskép helyezkedik el. A légenynek teljes kilépése általában mindig akkor következik be, ha idegen testek (víz, halogének, savak stb.) hatnak a diazovegyületre. A második bomlás akkor áll be, ha a diazovegyületek tömecsei magukra, idegen testek közreműködése nélkül bomlanak. Élesen határolva e két reactio azonban csak ritkán lép föl; rendszeren a második reactio kíséri az elsőt, habár némely esetben igen alárendelt mértékben.

A két reactio feltüntetésére szolgáljon a következő két vegyolyamat:

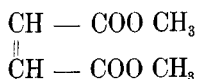


Először a diazovegyületek az I. szerinti elbomlásait fogom tárgyalni s aztán a II. szerinti, mely az érdekes azinvegyülethez vezet.

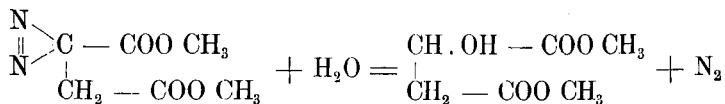
Igen nagy azon vegyületek száma, melyek a zsirsorozatbeli diazovegyületekkel reactióba lépnek. Legerősebben hatnak az ásványsavak, a halogének és a halogénkőnények, leggyengébben a szénkőnények. Kénsav diazosavaetherre csepegtetve, erélyes detonatiót idéz elő. A többi ásványsavak és a halogének szintén már hidegben is a legnagyobb erélylyel hatnak. Erős megmelegedés mellett, az összes légeny rohamosan távozik el. Víz, alkohol és szerves savak csak a melegítésnél hatnak, de akkor szintén erélyesen. Ezen reactiók által a diazovegyületekből könnyen jutnak oly zsirsavderivatumokhoz, a melyek más úton vagy csak nehezen, vagy egyáltalában nem közelethetők meg, a milyen pld. a később leírandó assym. dijódsuccinaminsavaethylaether. Ezen reactiók egynehánya annyira quantitative történik, hogy meghatározhatjuk a diazovegyületek légenytartalmát meglehetősen pontossággal, ha a diazovegyületeket az említett anyagok valamelyikével elbontjuk és a légenyt felfogjuk.

11. Diazoborostyánkősavaether és víz.

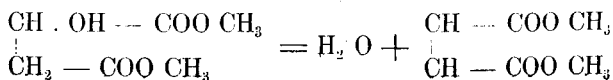
Fumársavmethylaether.



A diazoborostyánkősavmethylaether, melyet a kísérletnél használtam, hideg vízzel nem szenved változást. Ha azonban vízzel hosszabb ideig visszafolyó hűtő alkalmazása mellett lett főzve, akkor rohamos légenyfejlődés áll be és az oldat lassanként teljesen elveszti sárga színét, átmenve szintelen vizes oldattá. A légenyfejlődés megszünte után, az oldatot lehűtve, ebből fényes, szintelen prismák váltak ki. E test a fumársavmethylaether.



egyenlet értelmében ugyan almasavaethert lehetett volna várni, de ez úgy látszik tovább bomlott



egyenlet értelmében és adta a fumársavaethert. De ez is még fel-tűnő, mert inkább képződhetett volna a fumársavval isomer malein-

sav $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ aethere; másrészt azonban tudva van, hogy a malein-sav és a fumársav könnyen átalakulnak egymásba: és ez történhe-tett itt is. Lehet, hogy almasavaether is lépett föl, de az nem volt leválasztható az anyalúgból.

A fumársavaethert úgy tisztítottam, hogy vízgőzzel átpároltam és ezen párlatból aetherrel kivontam.

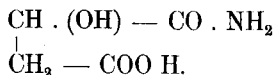
0·2900 gr. anyag Cu O-al elégetve, adott 0·5313 gr. CO₂-t és 0·14525 gr. H₂O-t; megfelel 0·1449 gr. C-nek és 0·01614 gr. H-nek.

	Kiszámítva C ₆ H ₈ O ₄ -re %:	talált %:
C ₆ = 72	50·00 C	49·96 C.
H ₈ = 8	5·55 H	5·56 H.
O ₄ = 64	44·45 O	44·48 O.
M = 144	100·00	100·00

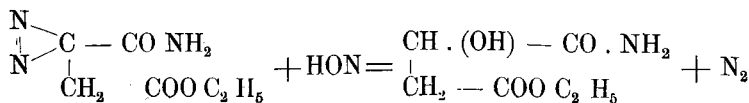
A fumársavmethylaether aetherből nagy táblákban, vagy finom prismákban jegezedik és 101—102°-nál olvad. Főlemlíthető még a következő, eddig föl nem ismert tulajdonság: a vízgőzzel átmenő nem kellemetlen, gyengén aromás szagú aether a szempillákon, a hom-lokon és az orron fájdalmas, égető, vörös daganatokat okoz.

12. Diazosuccinaminsavaethylaether és víz.

Malaminsav.



4 gr. diazosuccinaminsavaethylaether 15—20 c. vízzel leöntve, ehhez a reactio megindítására egynehány csepp hig kénsavat adtam. Rohamos légenyfejlődés mellett a tömeg erősen fölmelegedett és 10 percz lefolyása után a reactio be volt fejezve. Ezen tömegeből levá-lasztottam egy jegeceses testet a malaminsavat.



egyenlet értelmében a malaminsavaethylaethert vártam ugyan, de ez úgy látszik a folyamat alatt el lett szappanosítva. Lehet azonban, hogy a jegecekről leszűrt anyalúgban benne volt az aether is, de ezt nem sikerült itt leválasztanom. Ezt annál inkább tartom lehetségesnek, mert a diazosuccinaminsavmethylaether elbontásánál vízzel csakugyan megkaptam a megfelelő malaminsavaethert.

0·2065 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0·2740 gr. CO₂-t és 0·1040 gr. H₂O-t; megfelel 0·07472 gr. C-nek és 0·011555 gr. H-nak.

0·1370 gr. anyag Cu O-al elégetve, adott 0·1815 gr. CO₂-t és 0·0675 gr. H₂O-t; megfelel 0·0495 C-nek és 0·0075 gr. H-nak.

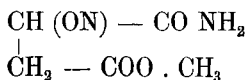
0·1515 gr. anyag Cu O-el elégetve, 14^o-nál és 734 mm.-nél adott 14 c. c. légenyt; megfelel 0·015899 gr. légenynek 0^o-nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva C ₄ H ₇ NO ₄ -re %:	talált %:
C ₄ = 48 36·08 C 1) 36·18 C. 2) 36·13 C.	
H ₇ = 7 5·26 H 5·59 H. 5·48 H.	
N = 14 10·52 N 10·49 N.	
O ₄ = 64 48·14 O 47·74 O.	
M = 133 100·00 100·00	

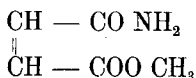
A malaminsav könnyen oldódik már hideg vízben, meglehetősen könnyen forró abs. alkoholban és ez utóbbi oldattól a hűlésnél szép, szintelen, kemény, könnyen porzitható jegecekben válik le. Olvadáspontja változatlanul 146^o-nál fekszik.

13. Diazosuccinaminsavmethylaether és víz.

e) Malaminsavmethylaether.



b) Fumáraminsavmethylaether.



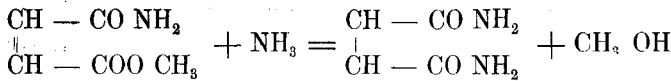
4 gr. diazosuccinaminsavmethylaethert vízzel hasonló módon elbontva, mint az előbbit, a reactio befejeztével azonnal jegecek válottak le, a melyet az előbbi esetben nem észleltem. E jegecek ké-

pezték a fumáraminsavmethylaethert. Miután igen kevés anyag állott rendelkezésemre csak egy elégetést tettem és itt is csak a C-re voltam tekintettel.

0·0495 gr. Cu O-el elégetve, adott 0·084 gr. CO₂-t; megfelel 0·0229 gr. C-nek.

	Kiszámítva C ₅ H ₇ NO ₃ -ra %:	talált %:
C ₅ = 60	46·51 C	46·28 C.

Hogy csakugyan fumáraminsavmethylaether volt, arról meggyőződtem, mert vizes ammoniákkal könnyen átalakítottam

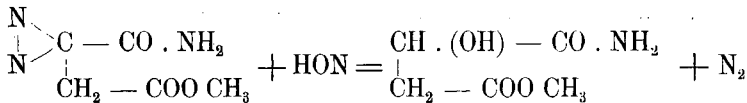


egyenlet értelmében fumáramiddá, a melyből egy légenymeghatározást is tettem.

0·0425 gr. anyag Cu O-el elégetve, 20°-nál és 745 mm.-nél adott 9·3 c. c. légenyt; megfelel 0·010425 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

	Kiszámítva C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ -re %:	talált %:
N ₂ = 28	24·56 N	24·52 N.

A fumáraminsavaether jegeceziről leszűrt oldatból leválasztottam egy másik jegeczes testet, a



egyenlet értelmében képződött melaminsavmethylaethert.

0·1345 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0·20 gr. CO₂-t és 0·0765 gr. H₂O-t; megfelel 0·05454 gr. C-nek és 0·0085 gr. H-nek.

0·0735 gr. anyag Cu O-el elégetve, 16°-nál és 747 mm.-nél adott 6·2 c. c. légenyt; megfelel 0·0071 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

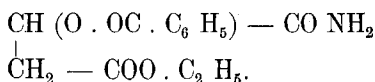
	Kiszámítva C ₆ H ₉ NO ₄ -re %:	talált %:
C ₆ = 60	40·81 C	40·55 C.
H ₉ = 9	6·12 H	6·32 H.
N = 14	9·52 N	9·66 N.
O ₄ = 64	43·05 O	43·47 O.
M = 147	100·00	100·00

A malaminsavmethylaether már hideg alkoholban is könnyen oldódik, úgy szintén vízben is. Olvadáspontja változatlanul 105°-nál fekszik. Alkoholból gyönyörű selyemfényű pikkelyekben jegezedik.

Az utolsó anyalúgból még kaptam oly jegeczeket is, melyek teljesen csak 140° körül olvadtak. A reakciók után itélve, melyet e vegyülettel tettem, malaminsavnak tartom ezt.

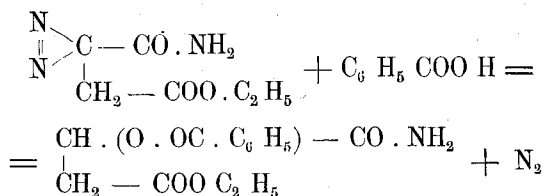
14. Diazosuccinaminsavaethylaether és benzoësav.

Benzoylmalaminsavaethylaether.



Benzoësavat olajfürdön megolvasztva, apró részletekben hozzá adtam a kiszámított mennyiségű diazosuccinaminsavaethylaethert. A reactio befejeztével barna sűrű folyadékot nyertem. Ezt aetherrel kivontam és először szénsavasztriumoldattal utána pedig vízzel mostam. Az aetheres oldat lassú bepárlásánál jegeczes állapotban nyertem a benzoylmalaminsavaethylaethert. Aetherből többször átjegeczítve, egészen tiszta volt.

A vegyület következő vegyfolyamat értelmében képződik:



0.2070 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.1058 gr. H₂O-t; megfelel 0.0075 gr. H-nek.

0.1630 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.3496 gr. CO₂-t és 0.086 gr. H₂O-t; megfelel 0.09534 gr. C-nek és 0.0095 gr. H-nek.

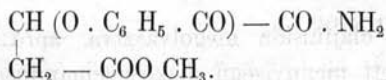
0.4083 gr. anyag Cu O-el elégetve, 14°-nál és 740 mm.-nél adott 20 c. c. légenyt; megfelel 0.02267 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva C ₁₃ H ₁₅ NO ₅ -re %:		talált %:
C ₁₃ = 156	58.86 C	58.49 C.
H ₁₅ = 15	5.66 H	5.82 H. 5.67 H.
N = 14	5.55 N	5.60 N.
O ₅ = 80	29.93 O	30.08 O.
M = 265	100.00	100.00

A benzoylmalaminsavaethylaether nagy, szintelen, rhomb. prismákban jegecedik; könnyen oldódik vízben, alkoholban, aetherben. Olvadáspontja változatlanul 96°-nál fekszik. Közönyösen reagál. Sósavval gyenge melegítésnél könnyen bomlik.

15. Diazosuccinaminsavmethylaether és benzoësav.

Benzoylmalaminsavmethylaether.

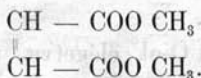


A diazosuccinaminsavmethylaetherből indulva ki, az előállításnál egészen úgy jártam el, mint előbb. Ez is jegeczes vegyület, de oly kis mennyiséget nyertem, hogy csakis olvadáspontját határozhatam meg, mely 78—80°-nál feküdt és egynehány tulajdonságát.

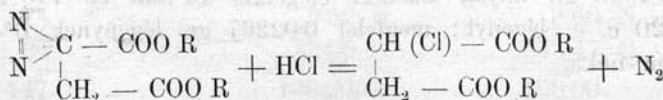
Megvizsgáltam még az eczetsav és a fahéjsav viselkedését diazosuccinaminsavaethylaether irányában. Bár a reactio itt is teljesen hasonló értelemben folyt le, mint a benzoësav alkalmazásánál, izolálható terményekhez, úgymint acetylmalaminsav- és cinnamylmalaminsavaetherekhez azért nem jutottam, mert csak igen kevés anyag állott rendelkezésemre.

16. Diazoborostyánkóssavaetherek és sósav.

Fumársavmethylaether.



Sósav behatásánál a diazoborostyánkóssavaetherekre



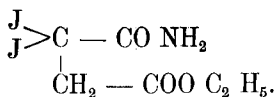
egyenlet értelmében, a monochlorborostyánkősavaetherek fellépését lehetett volna várni, mert Curtius a sósav behatásánál diazoecetsav-aetherre, majdnem quantitativ mennyiségben kapta a chloreccetsav-aethert. Úgy az aethyl, mint a methylaether alkalmazásánál azonban e helyett kaptam fumársavaethereket és ezek elszappanosításával fumársavat, a miről meggyőződtem egy próbának elégetése által.

0.0903 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.1365 gr. CO₂-t és 0.0315 gr. H₂O-t; megfelel 0.03722 gr. C-nek és 0.00405 gr. H-nak.

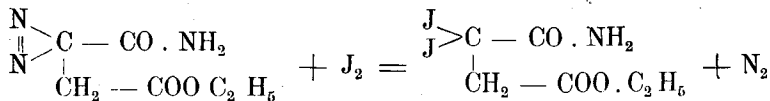
Kiszámítva C ₄ H ₄ O ₄ -re %:		talált %:
C ₄ = 48	41.38 C	41.21 C.
H ₄ = 4	3.44 H	3.87 H.
O ₄ = 64	55.18 O	54.92 O.
M = 116	100.00	100 00

17. Diazosuccinaminsavaethylaether és jód.

Assym. dijódsuccinaminsavaethylaether.



A halogenek: chlor, brom és jód szerfölött könnyen egyesülnek a diazovegyületekkel az összes légeny rohamos kilépése mellett, úgy hogy a szabaddá lett két vegyértéket elfoglalja a halogen. Én a diazosuccinaminsavaethylaetherből indultam ki és ennek is a jódterményét állítottam elő, mert ez egy feltűnően szépen jegecedő és jól tanulmányozható vegyület, mely más úton még nem is volt nyerhető. Ha



egyenlet értelmében diazosuccinaminsavaethylaether össze lesz hozva jóddal, akkor az összes légeny kilép és helyét elfoglalja a két jód-atom. Így keletkezik az érdekes vegyület az assymetrikus-dijódsuccinaminsavaethylaether.

Előállítására a diazosuccinaminsavaethylaetherhez csak annyi aethert adtam, hogy a legnagyobb rész még oldatlanul maradt visz-

sza. Ehhez most egészen tiszta és száraz jódot adtam poralakban apró részletekben addig, míg az aether citromsárga színe átcsapott a vörösbé és ez hosszabb időre is megmaradt. A sárga diazosuccinaminsavaethylaether helyébe az aethertől elfedtetten egy finom jegczes, gyengén zöldessárga, majdnem fehér vegyület kezdett leülepedni. Ez a dijódsuccinaminsavaether. Az aethert lehűtve, a visszamaradó vegyületet aetherrel még egyszer leöblítettem és erre forró vízből többször átjegeczítve, teljesen vegytiszta állapotban lett nyerve.

0·1933 gr. anyag ólomchromattal, Cu O-el és Ag-el elégetve, adott 0·1267 gr. CO₂-t és 0·0402 gr. H₂O-t; megfelel 0·03455 gr. C-nek és 0·004466 gr. H-nak.

0·1382 gr. anyag hasonló módon elégetve, adott 0·0265 gr. H₂O-t; megfelel 0·002944 gr. H-nak.

0·210 gr. anyag hasonló módon elégetve, 21^o-nál és 715 mm.-nél adott 7·2 c. c. légenyt; megfelel 0·00769 gr. légenynek 0^o-nál és 760 mm.-nél.

0·1312 gr. anyag Carius módszere szerint adott 0·1552 gr. Ag J-t; megfelel 0·08387 gr. J-nak.

Kiszámítva C ₆ H ₉ NO ₃ J-re % :		talált % :	
C ₆ =	72	18·13 C	17·88 C.
H ₉ =	9	2·26 H	2·27 H. 2·12 H.
N =	14	3·52 N	3·66 N.
O ₃ =	48	12·11 O	12·32 O.
J ₂ =	254	63·98 J	63·87 J.
M =	397	100·00	100·00.

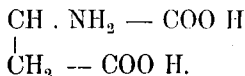
A dijódsuccinaminsavaethylaether hosszú, majdnem fehér, hideg vízben nehezen oldható tüket képez, melyek 110^o-nál sötét narancsszínűek lesznek; 128^o-nál puhulnak és 134^o-nál teljesen megolvadnak. 150^o-ig hevítve, jód-gőzök távoznak el.

Összehoztam a diazosuccinaminsavmethylaethert is jóddal, de itt, bár a reactio szintén igen erélyes volt, jegeczíthető vegyületet nem sikerült leválasztanom. Épen oly erősen reagáltak a diazosuccinaminsavaetherek brommal is; de jegeczíthető vegyületeket itt sem kaptam. Megpróbáltam még a reactiókat alkoholokkal, aldehydekkel, szénkönenyekkel és anilimmal, a melyekkel ugyanis Curtius a diazo-

eczetsavból szép vegyületeket nyert. Bár erős reactio mindenütt mutatkozott, jól jellegzett és ennél fogva tanulmányozható vegyületet nem nyertem.

18. A diazovegyületek oxydálása és redukálása.

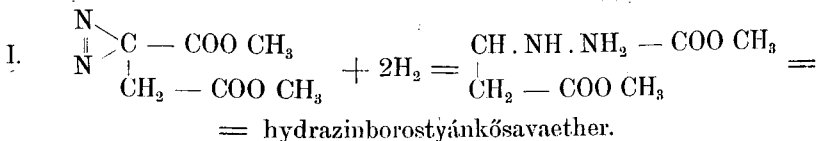
Asparaginsav, nyerve a diazoborostyánkősav redukálása által.

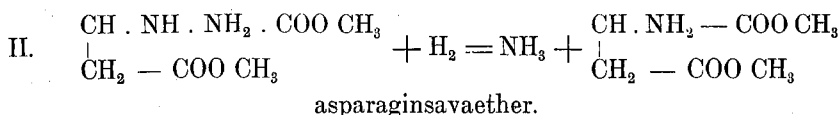


Az eddig leirt diazovegyületek közönyös vagy aljas oldatban igen könnyen támadtatnak meg élnyitó anyagok által és e mellett teljes bomlást szenvednek. Így a diazosuccinaminsavaetherek leválasztják az ezüstöt, a higanyt és a rézet e fémek közönyös vizes sósoldataitól.

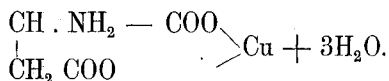
Fontosabb azonban a diazoborostyánkősaether redukálása asparaginsavvá, tehát a kiindulási vegyületté, mert ez szolgáltatja a legszebb bizonyítékot arra nézve, hogy a tárgyalt diazovegyületekben a diazocsoport két légenyatomja egy és ugyanazon szézenyatomon függ.

A redukálásnál eljárásom a következő volt. Diazoborostyánkősavmethylaetherből vettem körülbelül 12 grammot és ezt igen hig aetheres oldatban összehoztam jégezzettel és zinkporral. A redukálás tetemes melegfejtés között történt. A midőn az oldat teljesen elszintelenedett, az aetheres oldatot leszűrtem, ezt elűztem és a visszamaradó részt feloldva vízben, kénhydrogénnel a zinket lecsaptam, a zinkkénegről leszűrt oldat a Fehling-féle oldatot redukálta. A redukált anyag nagyobb része azonban a zinkporral keverten maradt vissza. Ezt tehát vízzel többször kivontam és hasonlóan kénhydrogén gázzal kezeltem. A zinkkénegről leszűrt oldat most már nem redukálta a Fehling-féle oldatot. Azért lepároltam szárazig, miközben sósavat töltöttem hozzá. A redukálás a következő egyenletek értelmében, két phasisban történik.





Az első phasisban hydrazinvegyület képződött (aetheres oldat) és ez redukálta a Fehling-féle oldatot, az a második phasisban tovább lett redukálva asparaginsavaetherré és ammoniákká. Az által, hogy sósavat töltöttem a bepárolt vizes oldathoz az ammoniákot lekötöttem chlorammonium alakjában. Ezt meghatároztam ammonium-platinchlorid $[(\text{NH}_4) \text{Cl}]_2 \text{Pt Cl}_4$ alakjában. 0.7506 gr. anyag porcelántégelyben izzítva, adott 0.3308 gr. Pt-t; megfelel 44.01% ammoniáknak, a kiszámított mennyiség pedig 44.17%. Hogy most az asparaginsavat is kimutassam, az oldatból először H_2S -el kicsaptam a Pt-t és a platinkénegről leszűrt oldatból előállítottam először a Basót és ebből a jól jellegzett asparaginsavasréz-sót



Foró vízből e rézsót kijegecztve, égkék színű tüköt képezett, mely jegeczivizét csak 140° körül veszíti teljesen.

0.3505 gr. anyag kénsav fölött szárítva és 145°-ra hevítve, 0.0810 gr. H_2O -t veszített és kiizzítva 0.1107 gr. Cu O-et adott; megfelel 0.08824 gr. Cu-nak.

Kiszámítva	$\begin{array}{c} \text{CH} \text{NH}_2 - \text{COO} \\ \\ \text{CCH}_2 - \text{COO} \end{array} \text{Cu}, 3\text{H}_2\text{O}$ -ra %:	talált %:
Cu = 63	25.40 Cu	25.18 Cu.
$3\text{H}_2\text{O} = 54$	21.77 H_2O	23.11 H_2O .

Hogy még inkább meggyőződjem, hogy asparaginsav képződött, előállítottam a rézsóból magát az asparaginsavat és ezt égettem el.

0.1458 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.1955 gr. CO_2 -t és 0.072 gr. H_2O -t; megfelel 0.05331 gr. C-nek és 0.007998 gr. H-nak.

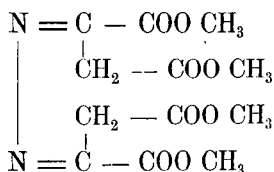
0.1304 gr. anyag Cu O-el elégetve, 18°-nál és 725 mm.-nél, adott 12.4 c. c. légenyt; megfelel 0.01248 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

Kiszámítva		CH. NH ₂ — COO H	-ra %:	talált %:
		CH ₂ — COO H		
C ₄ =	48	36.08 C		35.82 C.
H ₇ =	7	5.26 H		5.37 H.
N =	14	10.46 N		10.52 N.
O ₄ =	64	48.20 O		48.29 O.

E redukálás tehát a diazoborostyánkősavaetherek és a diazo-succinaminsavaetherek constitutióját illetőleg döntő bizonyítékot képez. A két légenyatom csakugyan egy és ugyanazon szénenyatomon függ. Ebből az is következik, hogy a diazosuccinaminsavaetherből nyert jódegyület csakugyan az assym. dijódsuccinaminsavaether.

19. *A diazovegyületek bomlási tünetényei, idegen testek közreműködése nélkül. „Azinvegyületek.“*

Assym. azinborostyánkősavmethylaether.



Ha a nyers diazoborostyánkősavmethylaether hosszabb ideig áll, akkor gyenge légenyfejlődést fogunk észlelni és az eleinte híg folyadék mindinkább sűrűbb, olajosabb lesz. Több ízben állott 40—50 grammnyi mennyiség 3—4 hónapig is. Ily hosszú idő alatt a sűrű olajos folyadékból már meglehetősen mennyiségben, fehér jegeczek is váltak le.

Ezen tömeget két térfogatrésznyi aetherrel felhígítottam s ez által a jegeczek mennyisége még szaporodott. A jegeczeket az anyalúgtól elválasztva, ez utóbbiból még leválasztható egy kis mennyiségű jegeczes vegyület, ha visszafolyó hűtő alkalmazása mellett ezt addig főzzük vízzel, míg még légenyfejlődés észlelhető. Most az egész vízgőzzel átpárolva, az illó fumársavaether átment, míg a jegeczek visszamaradtak. A még az anyalúgban maradt részt fölhasználtam a bariumsó előállítására. Az egyes részleteket egyesítve, alkoholtól kétszer átjegeczítettem, a midőn állandó olvadáspontot mutatott, tehát tökéletesen tiszta volt.

Ez az assymetrikus azinborostyánkősavmethylaether, képződve a diazoborostyánkősavmethylaetherből, a midőn ez magára hagyatva akként bomlott, hogy nem az összes légeny távozott el.

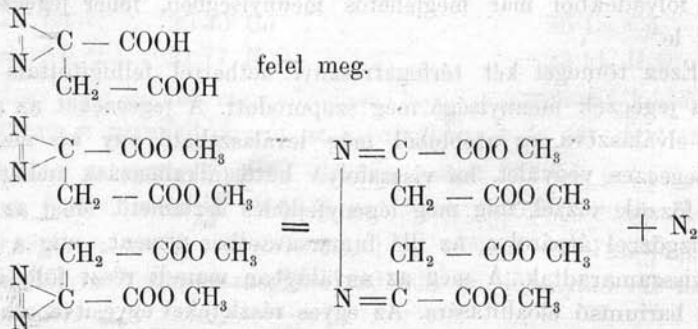
0·1417 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0·2373 gr. CO₂-t és 0·0663 gr. H₂O-t; megfelel 0·06471 gr. C-nek és 0·007365 gr. H-nek.

0·1519 gr. anyag Cu O-el elégetve, 14° C-nál és 712 mm-nél adott 12·3 c. c. légenyt; megfelel 0·01354 gr. légenynek 0°-nál és 760 mm.-nél.

0·14615 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0·2448 gr. CO₂-t és 0·06845 gr. H₂O-t; megfelel 0·06676 gr. C-nek és 0·007605 gr. H-nek.

Kiszámítva C ₆ H ₈ NO ₄ -re % :		talált % :	
C ₆ =	72	45·57 C . .	45·67 C 45·66 C.
H ₈ =	8	5·06 H . .	5·199 H 5·202 H.
N =	14	8·86 N . .	8·917 N
O ₄ =	64	40·51 O . .	40·21 O
M =	158	100·00 . .	100·00

Miután az elemzés C₆ H₈ NO₄ empirikus képlethez vezetett, ez egyenlő lenne a diazoborostyánkősavmethylaether összetételével, kevesebb egy atom légeny. Miután azonban a légeny gázalakban lép ki, kell, hogy az azinvegyület képződésénél legalább is két tömecs diazoborostyánkősavmethylaether szerepeljen és pedig a két tömecsnek egymással egyesülnie kell, mert C₆ H₈ NO₄ összetételű test nem gondolható. Ebből következik, hogy a talált képletnek legalább is kétszeresét kell vennünk és ekkor a reactio, miután a diazoborostyánkősavnak kétségen kívül az assym. constitutio



ezen egyenlet értelmében kell történie és a keletkezett azinvegyület szintén a jelzett assym. constitutióval birnia.

Hogy az assym. azinborostyánkősavmethylaether csakugyan egy ilyen négyaljú savnak az aetherje, arról meggyőződtem, hogy ez aethert barythydrattal elszappanosítva, előállítottam a bariumsót és miután ezt többszöri átjégeztés által megtisztítottam, megelemeztem.

0·2606 gr. anyag 110°-nál szárítva és kénsavval lecsapva, adott 0·22525 gr. Ba SO₄-t; megfelel 0·1324 gr. Ba-nak.

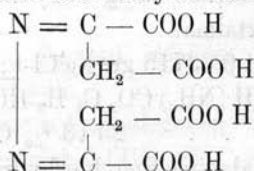
0·1245 gr. anyag 150°-nál szárítva, kiúztatva és kénsavval bepárolva, adott 0·11115 gr. Ba SO₄-t; megfelel 0·06534 gr. Ba-nak.

0·5520 gr. anyag 150°-nál szárítva és kiúztatva, adott 0·4073 gr. Ba CO₃-t; megfelel 0·28325 gr. Ba-nak.

Kiszámítva C₈ H₄ N₂ O₈ Ba₂-ra %: talált %:
Ba₂ = 274 51·70 Ba 50·82; 52·49; 51·30 Ba.

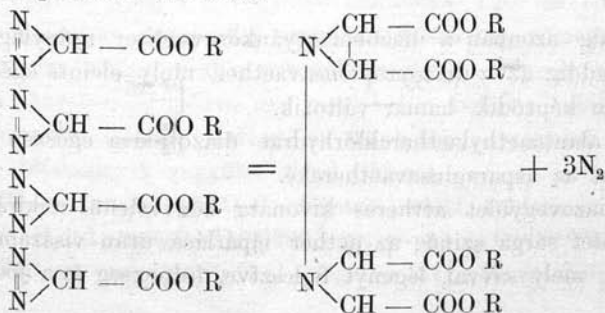
Az assym. azinborostyánkősavmethylaether vízből és alkoholból finom, fehér, selyemfényű, hosszú, erősen anisotrop prismákban jégezdedik. Forró aetherben, hideg vízben és alkoholban nehezen oldódik. A vizes oldat közönyösen reagál. 149—150°-nál bomlatlanul olvad. Vízgőzzel nem illó. A bariumsó finom, fehér poralakú termék, mely oldhatlan.

Magát a szabad savat az assym. azinborostyánkősavat



nem sikerült leválasztanom, bár sok irányban tettem kísérletet.

Az assym. azinborostyánkősavmethylaetherrel kapcsolatban fölemlíthetem, hogy Curtius a diazoeczetsavaetherekből szintén nyert azinaethereket, a melyek isomerek az enyéimmal; de miután a constitutiójuk symmetrikus, sym. azinborostyánkősavaethereknek lettek elnevezve. Képződésük történik:



egyenlet értelmében. Ezen aetherok azonban jegezes állapotban nem nyerhetők, hanem szintén adnak egy nehezen oldható bariumsót és leválasztható belőlük a szabad sym. azinborostyánkősav, mely 245^o-nál teljes bomlás mellett olvad.

II. α -Diazopropionsaether.



Bár a diazovegyület tanulmányozása, melyet az alanin légenyes-savval képez, nem volt befejezhető, mégis egynehány érdekes eredményhez jutottam, a melyeket e helyen röviden összefoglalok.

Az alaninaethylaetherchlorhydrat előállítása alaninból úgy történik, a mint azt az asparaginsavaetherchlorhydrátoknál leirtam. Az alkoholos, sósavas oldat vízfürdőn bepárolva, üvegbúra alatt Na OH fölött egy ideig állva, igen hygroskopikus, jegezes tömeggé mered. Ez csomókká egyesített jegezekből áll, melyek 64—68^o-nál olvadnak. Egy próbában, melyet hosszabb ideig hagytam Na OH fölött állani, meghatároztam a chlor-tartalmat.

0.6522 gr. anyag adott 0.63715 gr. Ag Cl-t; megfelel 0.1576 gr. Cl.

Kiszámítva $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ HCl-re % : talált % :
 Cl = 35.5 23.13 % Cl . . . 24.07 % Cl.

A diazotálásnál az alaninaetherchlorhydrat feltűnő hasonlóságot mutat az asparaginsavaetherekkel. Mindkét esetben föllép egy átható kellemetlen carbylaminszerű szag, ha a sósavaether és nitrit keverékéhez savat adunk. E tüneményt sohasem észlelte Curtius a glycinaether diazotálásánál. Mindkét sav aetherchlorhydrátja még abban is megegyezik, hogy felette hygroskopikusok és szörpöt képeznek.

A mig azonban a diazoborostyánkősavaether aránylag állandó vegyület, addig az α -diazopropionsaether, mely eleinte egészen normál módon képződik, hamar változik.

Az alaninaethylaetherchlorhydrat diazotálása egészen úgy történik, mint az asparaginsavaethereké.

A diazovegyület aetheres kivonata közvetlenül a kirázás után szintén sötét sárga színű; az aether elpárlása után visszamarad egy sárga olaj, mely savval, légenyt fejlesztve, fölpezseg és a jóddal szín-

tén egyesül, elszintelenítve az utóbbinak vörös oldatát. Kétségtelen tehát, hogy itt is előáll egy diazozsirsavaether, ugyanazon jellegző tulajdonságokkal, mint a milyeneket az eczetsav és borostyánkősav diazovegyületei mutatnak. Ezen diazovegyületet, képződését tekintve, bátran elnevezhetjük α -diazopropionsavaethernek.

Ha azonban ezen nyert diazopropionsavaether aetheres oldatban Ca Cl_2 fölött áll, akkor külsőleg ugyan nem veszünk észre feltűnő változást, de egy próba az aether elűzése után már nem adja a fön-
tebb leirt és a diazovegyületekre jellemző reactiókat. A conc. aethe-
res oldat Ca Cl_2 fölött tovább állva, sötét narancssárga lett. Az aether
teljesen elűzve, a maradék légritkított térben kétszer lett fractionálva.
Itt két, egymástól tulajdonságaikban lényegesen eltérő aether lett nyerve.

I. Az egész tömeg $\frac{2}{3}$ része 80° és 86° (85°) között 120 mm.
nyomásnál ment át. Ezen test egy szintelen, könnyen mozgó, légeny-
mentes, közönyösen reagáló folyadék, fölötte átható sajátságos szaggal.
Barythydrattal elszappanosítva, egy könnyen oldható bariumsót adott.

0.2293 gr. gondosan fractionált olaj Cu O-el elégetve, adott
0.3995 gr. CO_2 -t és 0.1554 gr. H_2O -t; megfelel 0.1089 gr. C-nek és
0.01726 gr. H-nak.

0.3646 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.2330 gr. H_2O -t;
megfelel 0.02589 gr. H-nak.

0.3129 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.5465 gr. CO_2 -t és
0.2102 gr. H_2O -t; megfelel 0.1490 gr. C-nek és 0.02335 gr. H-nak.

	Kiszámítva $\text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{O}_7$ -re %:	talált %:
$\text{C}_{10} = 120$	48.00 C	47.56 — 47.63% C.
$\text{H}_{18} = 18$	7.20 H	7.53 7.10 7.46 „ H.
$\text{O}_7 = 112$	44.80 O	44.91 — 44.91 „ O.
<hr/>		
M = 250	100.00	100.00 100.00

II. $\frac{1}{2}$ rész vagyis a vegyület maradéka 120° és 150° között
ment át. A gyenge szagú olaj azonnal teljesen egy tömeggé meredt,
mely szintelen, széles, fényes prismából állott. Teljesen közönyösen
reagálnak barytvízzel főzve egy meglehetősen nehezen oldható, por-
alakú bariumsót adnak. Aether- és alkoholban, valamint vízben is
könnyen oldódnak. A vegyület olvad 95° -nál.

0.063 gr. anyag Cu O-el elégetve, adott 0.1105 gr. CO_2 -t és
0.0458 gr. H_2O -t; megfelel 0.03013 gr. C-nek és 0.005089 gr. H-nak.

0.0743 gr. anyag Cu O-el elégetve 21° -nál és 736 mm.-nél,

