

Endreaktion auf Jodkaliumstärkepapier  $11.5 \text{ cm}^2$  einer zwei-prozentigen Natriumnitritlösung verbraucht, das sind  $0.23 \text{ g}$  Nitrit statt  $0.22 \text{ g}$ , der für den Verbrauch von 1 Mol berechneten Menge. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich sofort ein grünes Öl ab, das alsbald zu hellgrünen Krystallen erstarrt.<sup>1</sup> Diese zeigten nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt  $54^\circ$ , nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei sie farblos wurden, den Schmelzpunkt  $56^\circ$ , waren stickstofffrei, reduzierten sofort alkalische Permanganatlösung und gaben sich durch diese Eigenschaften und durch das Ergebnis der Elementaranalyse (gef. C  $53.02$ , H  $6.29$ ; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ : C  $53.14$ , H  $6.38$ ) als Dicarbintetracarbonsäureester zu erkennen.

Diese beiden Reaktionen des Ammoniakadditionsproduktes, welche unter Rückbildung von Dicarbintetracarbonsäureester verlaufen, könnten, für sich allein betrachtet, zu der Annahme führen, daß das Ammoniak nicht an die Äthylendoppelbindung, sondern an die Carbonyldoppelbindung einer Estergruppe gebunden sei unter Bildung derselben Gruppe  $-\text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ , die Joh. Meister<sup>2</sup> — ob mit Recht oder Unrecht bleibe dahingestellt — im Ammoniakadditionsprodukt des  $\beta$ -Uramidocrotonsäureesters angenommen hat. Einer solchen Annahme würde aber die Beständigkeit unseres Produktes gegen Säuren und Alkalien widersprechen, die nur mit der Addition an die Äthylenbindung vereinbar ist. Das Produkt wäre darnach Asparagindicarbonsäuretetraäthylester ( $\alpha$ -Aminoäthan- $\alpha\alpha\beta\beta$ -tetracarbonsäureäthylester)  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ . Das wird auch durch die bekannte Entstehungsweise von inaktiver Asparaginsäure und deren Ester beim Erhitzen von Fumar- und Maleinsäure, beziehungsweise deren Estern mit Ammoniak und ähnliche Vorgänge,<sup>3</sup> sowie durch die im folgenden Kapitel mitgeteilte Tatsache, daß Dicarbintetracarbonsäureester mit flüssigem Ammoniak Asparagindicarbonsäuretetramid liefert, höchst wahrscheinlich

<sup>1</sup> Die grüne Farbe rührt von einem in kleiner Menge entstandenen Nitrosokörper her, der sich beim Erhitzen des Rohproduktes unter Bildung brauner Dämpfe zersetzt.

<sup>2</sup> Annalen, 244, 242 (1888).

<sup>3</sup> Vgl. Weyl's Methoden der organischen Chemie (1911), II, 900, 907.