

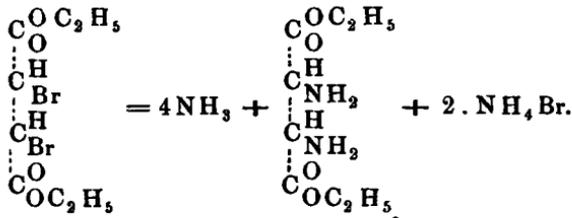
124. Ad. Claus und J. Helpenstein: Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäureester.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einigen Vorversuchen, bei denen in die ätherische Lösung des Ester's trocknes Ammoniakgas eingeleitet wurde, ergab es sich, um immer mit genau bestimmten Mengen des Reagenzes operiren zu können, wieder am praktischsten, titrirte alkoholische Ammoniaklösungen (etwa 5—6 pCt. Ammoniak enthaltend) anzuwenden. Unsere damit ausgeführten Versuche haben zunächst ergeben, dass sich der Bibrombernsteinsäureester nach einer Richtung hin gegen Ammoniak wesentlich anders verhält, als das unsere neulich mitgetheilten Untersuchungen (diese Berichte XIV, 150) für den Chlormaleinsäureester festgestellt haben. — Ein, nur eine Amidgruppe enthaltendes, Derivat der Bibrombernsteinsäure zu erhalten, gelingt nicht. Namentlich der Bibromsuccinaminsäureester, der wohl analog der Entstehung des Chlormaleaminsäureester's bei Einwirkung von 1 Molekül Ammoniak hätte erwartet werden können, entsteht nicht, sondern immer und unter allen Umständen wirft sich die Reaktion des Ammoniaks zuerst auf die Bromatome: Eine interessante Bestätigung der allgemeinen Regel, dass die zugleich neben Wasserstoffatomen an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Halogenatome, wie die Bromatome in der Bibrombernsteinsäure, derartigen Umsetzungen leichter zugänglich sind als solche Halogenatome, die, wie das Chloratom in der Chlormaleinsäure, an, keinen Wasserstoff mehr führende Kohlenstoffatome sich angelagert befinden.

Bringt man gleiche Moleküle Bibrombernsteinsäureester und Ammoniak in Reaktion, so bleibt der grösste Theil des ersteren ($\frac{2}{3}$) unangegriffen und neben Bromammonium, das sich schon in der Kälte bald nach dem Vermischen der Substanzen auszuscheiden beginnt, wird nur Diamidobernsteinsäureester gebildet nach der Gleichung:

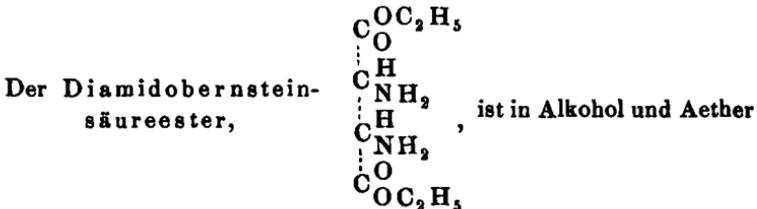


In demselben Sinn verläuft die Umsetzung auch bei Anwendung von 2 oder 3 Molekülen Ammoniak auf 1 Molekül Ester, indem eine entsprechende Menge des letzteren unverändert aus der Reaktion

hervorgeht, und erst bei dem Verhältniss 4:1, wie es der obigen Gleichung entspricht, tritt vollständige Umsetzung zu Diamidobbernsteinsäureester ein; weiter aber geht die Einwirkung des Ammoniaks auch bei Anwendung eines noch so grossen Ueberschusses in der Kälte nicht, sondern, um die Oxäthylgruppen des Ester's gegen Amid auszutauschen, ist Erhitzen in verschlossenen Gefässen nöthig, wofür selbstverständlich, wenn man von dem Bibromester ausgehen will, so viel Ammoniak angewendet werden muss, dass vorher die Bromatome durch Amid ersetzt werden. Am besten geht man daher für die Darstellung des Säurediamids von dem fertiggebildeten Diamidobbernsteinsäureester aus, indem man denselben mit 2 Molekülen Ammoniak in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren entweder 20 Stunden lang auf 105° C oder 2—3 Stunden auf 120° C erhitzt. Die Bildung nicht unbedeutlicher Mengen von braunen, theils humusartigen Nebenprodukten ist in beiden Fällen nicht zu vermeiden.

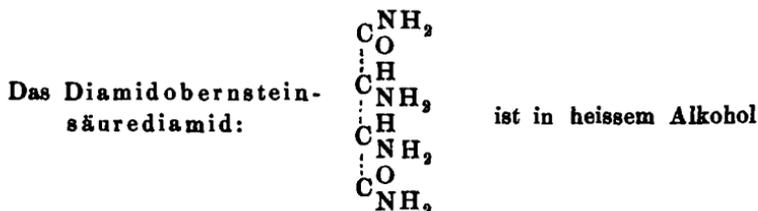
Versuche, durch Erhitzen von 1 Molekül Ammoniak mit 1 Molekül Diamidobbernsteinsäureester den Diamidosuccinaminsäureester zu erhalten, lieferten nicht das gewünschte Resultat, sondern ein Theil des Esters blieb unverändert, der andere Theil wurde in Diamid übergeführt.

Von den 9 verschiedenen Derivaten des Bibrombernsteinsäureesters, die sich durch Einführung von 1, 2, 3 und 4 Amidgruppen für Brom resp. für Oxäthyl theoretisch ableiten, haben wir also nur 2: den Diamidobbernsteinsäureester und das Diamidobbernsteinsäureamid erhalten können.



leicht löslich, in Wasser dagegen, auch in kochendem, fast unlöslich. Er krystallisirt aus verdünnter wässrig alkoholischer Lösung in Nadeln, aus absolutem Alkohol in rhombischen Säulen: die Krystalle beider Formen sind nach dem Reinigen mit Thierkohle vollkommen farblos und schmelzen übereinstimmend bei 122° C. (uncorr.) Unter Umständen erhält man die Verbindung in Form eines hellgelben Oeles, das erst nach wochenlangem Stehen krystallinisch wird und dann zu rhombischen Säulen erstarrt. Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			
		I	II	III	
C ₈	47.06	47.08	47.10	—	pCt.
H ₁₆	7.84	7.92	7.91	—	-
N ₉	13.78	13.84	13.80	13.72	- (Oelförm. Verb.)
O ₄	—	—	—	—	-



leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei 160° C (uncorr.) schmelzen. In Aether ist die Verbindung unlöslich und auch von kochendem Wasser wird sie nur in Spuren aufgenommen; die bei den Analysen erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	
C ₄	32.37	32.28	32.17	pCt.
H ₁₀	6.85	6.86	6.87	-
N ₄	38.36	38.35	38.54	-
O ₂	—	—	—	-

Durch vorsichtiges Behandeln mit Alkalien erhält man aus beiden Verbindungen leicht die entsprechenden Salze der Diamidobernsteinsäure; diese scheint sich aber von der Asparaginsäure wesentlich dadurch zu unterscheiden, dass ihre Amidgruppen für die Einwirkung von Alkalien viel leichter zugänglich sind, denn wenn man den Diamidobernsteinsäureester mit einem Ueberschuss von Kalilauge, selbst ziemlich verdünnter, erwärmt, so tritt sofort Entwicklung von Ammoniak ein. Man verfährt daher zur Verseifung dieses Esters am besten so, dass man seine Auflösung in absolutem Alkohol mit etwas weniger als 2 Molekülen Kalihydrat resp. Natronhydrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, versetzt. Das Alkalisalz fällt dann bald aus und kann nun aus Wasser umkrystallisirt werden. Beide neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten bisher, wohl weil die uns zu Gebote stehenden Mengen zu gering waren, noch nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden, Silber- und Bleisalz werden durch doppelte Umsetzung der neutralen Alkalisalze leicht als unlösliche Niederschläge erhalten. Auch das Kupfersalz fällt aus concentrirten Lösungen als hellgrüner Niederschlag. Das Silbersalz färbt sich schnell dunkel, seine Analyse ergab: 60.3 pCt. Silber.

Die Formel $\text{Ag}_9 \cdot \text{C}_4 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_4$ verlangt 59.66 pCt. Ag.

Das Bleisalz ergab: 58.63 pCt., berechnet: 58.66 pCt. Pb.

Das Kupfersalz ergab: 30.02 pCt., berechnet: 30.10 pCt. Cu.

Die freie Diamidobernsteinsäure haben wir theils aus dem Natronsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether, theils aus dem Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie ist in Aether, Alkohol und Wasser löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in weissen Nadeln, oder mehr säulenförmigen Krystallen, welche bei 151°C (uncorr.) schmelzen. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C_4	32.56	32.56	32.58 pCt.
H_6	5.40	5.46	5.74 -
N_2	18.94	—	18.90 -
O_4	—	—	— -

Zur eingehenderen Untersuchung der Säure und ihrer Derivate, auch in optischer Beziehung, werden eben im hiesigen Laboratorium grössere Mengen des Diamidobernsteinsäureesters dargestellt.

Freiburg, 10. März 1881.

125. Edv. Hjelt: Ueber ein neutrales Bromid aus Diallylmalonsäure.

(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Aus Diallylmalonsäure wollte ich das Tetrabromid darstellen, um zunächst die Einwirkung von Baryumhydrat auf dieses Bromid zu untersuchen.

Die Diallylmalonsäure wurde in Eisessig gelöst und zwei Moleküle Brom eingeführt. Das Brom wurde sofort und vollständig aufgenommen. Nach kurzer Zeit setzten sich Krystalle ab. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so als weisse, seideglänzende Blättchen erhalten. Sie fingen bei 130° an zu schmelzen. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, in kochendem lösen sie sich, so auch in warmem Alkohol und Aether, nur wenig in kaltem. Die Brombestimmungen (nach Carius) gaben folgende Zahlen:

Br	Gefunden		Berechnet für	
	46.84	46.85	$\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{O}_4 \text{Br}_2$	$\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_4 \text{Br}_2$
			46.51	46.78 pCt.

Derselbe Körper bildete sich auch, wenn ein Ueberschuss von Brom angewendet wurde. Die Lösung blieb hierbei gefärbt. Auch entstand dieses Bromid, wenn Brom in eine Wasserlösung von Diallylmalonsäure eingeführt wurde. (Bromgehalt gef. 46.64 pCt.)