

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 Diamidobbernsteinsäure 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 Diamidobbernsteinsäureesters 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.)

Es entstand also kein Tetratromid, sondern ein Dibromid und doch wurden zwei Moleküle Brom vollständig aufgenommen. Die essigsäure, sowie die wässrige Lösung enthielt viel Bromwasserstoff. Es war anzunehmen, dass eine Bromwasserstoffabspaltung aus dem erst gebildeten Tetrabromid stattgefunden hatte.

Das Bromid zeigte sich als ein vollkommen neutraler Körper. Die Alkohol- und Aetherlösung zeigten nicht die geringste Reaktion auf Lakmuspapier, die heisse wässrige Lösung reagirte äusserst schwach sauer, fast neutral. Das Entstehen dieses neutralen Körpers aus einer starken zweibasischen Säure kann, scheint es mir, nur durch die Annahme einer Lactonbildung erklärt werden. Es würde dann dieser Körper das erste Beispiel eines Doppellactones sein. Die Bedingung für das Entstehen eines Doppellactones, nämlich zwei Bromatome in der γ -Stellung, ist bei dem Tetrabromid der Diallylmalonsäure vorhanden. Die Bildung dieser Verbindung hat grosse Analogie mit der des Lactones von Bredt und Fittig¹⁾ bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Brenzterebinsäure. Aus der ohne Zweifel zuerst gebildeten Bromcapronsäure tritt das Brom sofort mit dem Wasserstoff des Carboxyls heraus. Ein ähnlicher Vorgang scheint hier stattgefunden zu haben.

Beim Kochen mit Wasser tritt das Brom aus dem Bromid nicht heraus, wohl aber beim Erhitzen mit Baryum- oder Natriumhydrat. Die sich dabei bildende Oxysäure resp. Lacton habe ich noch nicht rein dargestellt. Wie vorauszusehen war, werden bei Einwirkung von Natriumhydrat auf das neutrale Bromid (ein halbstündiges Kochen) gerade vier Moleküle Natriumhydroxyd verbraucht, was ich durch Titiren festgestellt habe.

Bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diallylmalonsäure war ein bromfreies Lacton zu erwarten. Ich habe in der That bei einem vorläufigen Versuche einen wohlkrystallisirten neutralen und bromfreien Körper erhalten, der bei 108° schmolz.

Auch die Diallylmalonsäure scheint bei Einwirkung von Brom sich ähnlich wie die Diallylmalonsäure zu verhalten.

Das hier Angeführte schien mir genug Interesse zu haben, um Gegenstand einer vorläufigen Mittheilung zu sein, und wollte ich diese Untersuchungen, welche nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden, mir gern vorbehalten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im Februar 1881.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 58.