

29. Martin Freund: Beitrag zur Kenntniss der Malonsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Aus der Malonsäure ist durch Substitution des Wasserstoffs der Methylengruppe eine sehr grosse Zahl von Verbindungen dargestellt worden; dagegen kennt man verhältnissmässig nur wenig Derivate, die sich durch Ersetzung der Hydroxylgruppen bilden. — Von stickstoffhaltigen Verbindungen hatte bisher Osterland¹⁾ nur das Malonamid, $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$, und Wallach und Kamenski²⁾ das Diäthylmalonamid, $\text{CH}_2(\text{CONHC}_2\text{H}_5)_2$, dargestellt; ausserdem sind noch einige von der Chlormalonsäure sich herleitende Körper bekannt.

Das Malonamid erhielt Osterland durch Lösen von Malonsäureäther in wässrigem Ammoniak und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Da bei letzterer Operation ein nicht unbedeutender Verlust dadurch herbeigeführt wird, dass 2 Mol. Wasser 1 Mol. des gebildeten Amides in das Ammoniumsalz der Malonsäure verwandeln, so wendet man nach meinen Versuchen besser recht concentrirte Ammoniakflüssigkeit, etwa 150 ccm von 0.925 specifischem Gewicht auf 50 g des Aethers an, und lässt unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage im verkorkten Kolben stehen. Man erhält alsdann einen ziemlich dicken Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Auch aus der Mutterlauge lässt sich durch Eindampfen noch etwas Amid gewinnen, welches aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol erst gereinigt werden muss. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 70 bis 80 pCt. der theoretischen.

Aus dem Amide stellte ich zunächst eine Quecksilberverbindung von der Formel $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{array} \right\rangle \text{Hg}$ dar, indem ich eine concentrirte, wässrige Lösung desselben mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd erhitzte, wobei eine beträchtliche Menge des letzteren gelöst wird. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein schweres, weisses, amorphes Pulver ab, welches in Alkohol und Aether gar nicht und in heissem Wasser nur schwer löslich ist, dagegen leicht in verdünnter Salzsäure sich auflöst. Schwefelwasserstoff fällt aus dieser Lösung Schwefelquecksilber. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

¹⁾ Diese Berichte VII, 1286.

²⁾ Diese Berichte XIV, 170.

Ber. für $C_3H_4N_2O_2Hg$	Gefunden
Hg 66.66	67.03 pCt.

Acetylchlorid wirkt auf das Malonamid nicht ein, selbst wenn man es mehrere Stunden damit am Rückflusskühler kocht.

Ein Dimethylmalonamid, $CH_2(CONHC_2H_5)_2$, lässt sich in der Weise erhalten, dass man 1 Mol. des Malonäthers und 2 Mol. wässriges ($33\frac{1}{3}$ pCt.) Methylamin schüttelt, bis sich der Aether gelöst hat, und die Lösung zur Trockne eindampft. Die erhaltene Masse wird darauf in einem Kolben mit Benzol übergossen und am Rückflusskühler gekocht. Ungelöst bleibt dabei eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit, die sich am Boden des Kolbens absetzt und wahrscheinlich den Aethyläther der Methylmalonaminsäure, $CH_3HNCO---CH_2---CO_2C_2H_5$, darstellt; doch reichte zur weiteren Untersuchung das Material nicht aus. Die von diesem Oel abgegrlossene Benzollösung scheidet beim Erkalten kleine, platte, an der Luft zerfliessliche Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 128° zeigen. Die Rohausbeute kommt der theoretischen nahe. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 21.5	21.4 pCt.

Das Malonanilid, $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, kann man sowohl aus dem Aethylmalonat als auch aus dem Malonamid erhalten. Wird 1 Mol. des Aethers mit 2 Mol. Anilin mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, so erstarrt der Inhalt des Kolbens beim Erkalten zu einer festen Masse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 223° ergibt.

Aus dem Malonamid bildet sich dieser Körper folgendermaassen:
 $CH_2(CONH_2)_2 + 2NH_2C_6H_5 = CH_2(CONHC_6H_5)_2 + 2NH_3$.

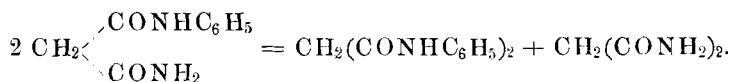
Man kocht das Amid mit der berechneten Menge Anilin, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Das Reaktionsprodukt stellt eine feste Krystallmasse dar, welche durch siedendes Wasser von unzersetztem Amid und Anilin befreit und aus heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt wird. In Wasser und Aether ist die Substanz unlöslich, leicht dagegen in heissem Alkohol und Eisessig. Auch auf das Anilid wirkt Acetylchlorid nicht ein, weder im Einschlussrohr noch am Rückflusskühler. Analysen ergaben folgende Zahlen:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 70.86	70.7 pCt.
H 5.51	5.8 »
N 11.02	11.4 »

Monophenylmalonamid, $\text{NH}_2\text{CO}---\text{CH}_2---\text{CONHC}_6\text{H}_5$. Erhitzt man 1 Mol. des Malonamides mit nur 1 Mol. Anilin im Oelbade allmählich auf $200-220^\circ$, und erhält man etwa $1/2$ Stunde bei dieser Temperatur, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer harten Masse, die neben unzersetztem Amid und Anilin sowohl den Mono- als auch den Diphenylkörper enthält. Man pulverisirt die Masse, kocht sie zur Entfernung des Anilins mit Wasser aus und filtrirt dann durch einen Heisswassertrichter. Das Anilid bleibt auf dem Filter zurück, während das Filtrat zu einem dichten Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und wiederholt aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bis der Körper constant bei 163° schmilzt. Er schießt aus beiden Lösungsmitteln in ganz feinen, weissen, verfilzten Nadeln an. Als Rohausbeute erhält man etwas mehr als das angewandte Amid betrug. Eine Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N 15.7	15.6 pCt.

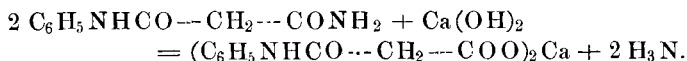
Versuche, aus diesem Körper durch Erhitzen 1 Molekül Ammoniak abzuspalten und so das Malonanil, $\text{CH}_2-\overset{\text{C O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$, zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Selbst wenn man die Temperatur ganz allmählich steigert, stellt sich gleichzeitig mit einer sehr schwachen Ammoniakentwicklung eine weitergehende Zersetzung ein, welche sich durch Dunkelfärbung der geschmolzenen Masse zu erkennen giebt. Beim Auskochen der erstarrten Masse blieb ein in Wasser unlöslicher Körper zurück, der sich als Malonanilid erwies. Es lässt sich daher annehmen, dass die Reaktion in folgendem Sinne vor sich geht:



Das in höherer Temperatur unbeständige Malonamid zersetzt sich unter Ammoniakentwicklung.

Malonanilsaures Calcium, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Ca} \cdot 4\frac{1}{2}\text{aq}$.

Kocht man das rohe, gelöste Monophenylmalonamid mit überschüssiger Kalkmilch, so vollzieht sich folgende Reaction:



Wenn die Ammoniakentwicklung beendet ist, was erst nach circa einstündigem Kochen der Fall ist, so lässt man vollkommen erkalten, um die grösste Menge des durch weitergehende Zersetzung gleichzeitig gebildeten, in kaltem Wasser fast unlöslichen Calciummalonates abzu-

scheiden. Hierauf filtrirt man, leitet Kohlensäure in's Filtrat, kocht, filtrirt abermals und dampft die so erhaltene, klare Lösung zur Krystallisation ein. Auch beim Einengen zersetzt sich noch eine geringe Menge des gebildeten Salzes, wie aus dem Anilingeruch und dem sich abscheidenden malonsauren Kalk wahrzunehmen ist. Man entfernt letzteren und erhält alsdann prachtvolle, etwas bräunlich gefärbte, zu Rosetten vereinigte Nadeln, welche $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie durch Trocknen bei 100° verlieren.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_3Ca \cdot 4\frac{1}{2}$ ag.	Gefunden
H_2O 16.98	17.02 pCt.
Ber für das wasserfreie Salz	
CaO 14.14	14.32 pCt.

Die Malonanilsäure, $C_6H_5NHCO---CH_2---COOH$, lässt sich aus ihrem Calciumsalze durch Zusatz der theoretischen Menge Oxalsäure darstellen. Das heisse Filtrat scheidet nach dem Einengen prachtvoll ausgebildete, grosse Krystalle ab, die gewöhnlich gelblich gefärbt sind und durch Umkrystallisiren unter Anwendung von etwas Thierkohle fast farblos erhalten werden. Sie schmelzen bei 132° unter Zersetzung.

Auch aus alkoholischer und ätherischer Lösung schiesst die Säure in Krystallen an. Analysen bestätigten die angenommene Zusammensetzung:

Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
C 60.33	60.4 pCt.
H 5.03	5.1 >
N 7.8	8.2 >

Das Silbersalz der Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadelchen, die sich am Licht etwas violett färben. Eine Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_9H_8NO_3Ag$	Gefunden
Ag 37.7	37.3 pCt.

Den Malonanilsäureäthyläther konnte ich aus diesem Salze mittelst Jodäthyl nicht erhalten. Ich erhitzte im Einschlussrohr auf 100° , schüttelte mit Aether aus, filtrirte vom Jodsilber ab, verdunstete den Aether und fractionirte. Zunächst gieng etwas Jodäthyl, dann zwischen 195 — 216° einige Tropfen über; hierauf fiel das Thermometer, und es trat Verharzung ein. Durch Ausziehen des Harzes mit Alkohol konnte Nichts krystallisirt erhalten werden. Das zwischen 195 — 216° übergegangene Liquidum war bereits nach kurzer Zeit völlig zersetzt; es zeigte deutlichen Geruch nach Essigäther.

Ebenso wenig erhielt ich den erstrebten Körper durch mehrstündiges Kochen von 1 Mol. Aethylmalonat und 1 Mol. Anilin. Es bildete sich Anilid, während ein Theil des Aethers unverändert blieb.

Dimethyldiphenylmalonamid, $\text{CH}_2(\text{CON}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Während Anilin sowohl auf das Aethylmalonat als auch auf das Amid reagirt, wirkt Monomethylanilin nur auf letzteres unter Bildung des oben genannten Körpers ein. Man kocht das Amid mit einem Ueberschuss von Methylanilin, so lange die Lösung noch klar bleibt und Ammoniak sich in reichlicher Menge entwickelt. Fügt man nach dem Erkalten Salzsäure zu dem Reactionsproduct, so bleibt eine ölige Masse zurück, die nach Zusatz von etwas Wasser erstarrt. Das überschüssige Methylanilin kann man auch ebenso gut durch Auskochen mit Wasser entfernen. Aus wässriger Lösung erhält man sehr schöne, rhombische, tafelfartige Krystalle, die etwas gelb gefärbt sind, aus ätherischer Lösung dagegen beim Verdunsten farblose, rhombische Prismen, die bei 109° schmelzen. Auch in Alkohol ist der Körper leicht löslich. Analysen ergaben:

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	72.34	72.51 pCt.
H	6.38	6.75 »
N	9.93	10.38 »

Die Producte, welche durch Einwirkung von Diaminen auf den Aethyläther oder das Amid der Malonsäure entstehen, sind wenig charakteristisch.

Aethylenmalonamid, $\text{CH}_2\left\langle \begin{array}{c} \text{CONH} \\ \text{CONH} \end{array} \right\rangle \text{C}_2\text{H}_4$, bildet sich, wenn man Aethylendiamin entweder bei $170\text{--}180^\circ$ auf Malonamid wirken lässt, oder es einige Zeit mit der berechneten Menge Aethylmalonat kocht. Im ersten Falle entweicht wiederum Ammoniak, im letzteren bilden sich zwei Schichten, von denen die untere bald erstarrt und obigen Körper darstellt. Da derselbe in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber so gut wie unlöslich ist, so kochte ich ihn damit aus, löste ihn dann in Wasser und fällte ihn mittelst Alkohol wieder aus. Leider hatte ich zu wenig Material, um letztere Operation öfters zu wiederholen; demnach ergab auch eine Analyse nicht völlig genügende Resultate:

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	21.87	23.42 pCt.

Phenylendiamin wirkt in ganz analoger Weise. Man erhält einen amorphen, grauen, in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol

unlöslichen Körper, auf dessen weitere Untersuchung jedoch verzichtet wurde. Die Darstellung der Malonaminsäure habe ich bereits auf verschiedene Weisen versucht, ohne bisher zu Resultaten zu gelangen. Ich beabsichtige demnächst das Chlorid der Aethylmalonsäure darzustellen, welches van't Hoff¹⁾ als eine zwischen 170—200° siedende Flüssigkeit beschreibt, um durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen daraus die Aether der Malonaminsäure u. s. w. zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1572.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Januar 1884 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.
