

Mit Zinn und Salzsäure erhielten wir daraus das Aethylenditoluylendiamin. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in anfangs farblosen, später hell violett werdenden langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 158—159° (uncorr.) liegt. Die Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{NH} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \end{array} $		
N	20.74	20.66 pCt.

Salze dieser Base wurden bislang noch nicht untersucht, und wir behalten uns daher vor, fernere Derivate der beschriebenen Körper sowie die Reaktionsprodukte des Aethylenbromids auf andere Nitroamidkörper näher zu studiren.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

198. Martin Freund: Zur Kenntniss der Malon- und Tartronsäure.

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

(Eingegangen am 7. April.)

Meinen letzthin mitgetheilten Untersuchungen¹⁾ über einige Abkömmlinge der Malonsäure, möchte ich heute noch einige weitere Notizen hinzufügen.

Aethylmalonsaures Kalium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{---CH}_2\text{---CO}_2\text{K}$.

Van't Hoff²⁾ erhielt diese Verbindung, indem er zu 1 Molekül Aethylmalonat, welches in Alkohol gelöst war, 1 Molekül alkoholisches Kalihydrat hinzufügte und das entstandene Salz mit Aether völlig ausfällte. Er berechnete den Aschengehalt desselben zu 37.64 pCt. und fand bei einer angestellten Analyse 38.07 pCt. Hier liegt jedoch ein Irrthum vor, denn thatsächlich beträgt der Gehalt an fixen Aschen theilen (K_2CO_3) 40.6 pCt. Bei Wiederholung dieses Versuches fand ich ausserdem, dass man auf die oben angegebene Weise das Salz stets mit malonsaurem Kalium verunreinigt erhält, denn mehrfache Analysen des Produktes ergaben einen um 4—5 pCt. zu hohen Aschengehalt. Reines äthylmalonsaures Kalium gewinnt man am besten folgendermaassen: eine Lösung von 25 g Aethylmalonat in 100 ccm absolutem Alkohol wird unter beständigem Umschütteln mit 8.7 g Kalihydrat, gelöst

¹⁾ Freund, diese Berichte XVII, 133.

²⁾ Van't Hoff, diese Berichte VII, 1572.

in etwa 100 ccm absolutem Alkohol, tropfenweise versetzt. Mitunter erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei, der aber durch Umschütteln erst in Lösung gebracht werden muss, bevor man weitere Mengen Kalihydrat hinzufügt. Man lässt hierauf die ganze Masse solange stehen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Erhitzt man nun den Alkohol zum Sieden und filtrirt heiss, so bleibt das malonsaure Kalium auf dem Filter, während das Filtrat zu einem Brei prachtvoller, grosser, platter Nadeln erstarrt; durch Concentriren der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen, so dass die Gesamtausbeute circa 70–80 pCt. des angewendeten Aethers beträgt. Beim Verglühen einer Probe des Salzes hinterblieb 40.6 pCt. K_2CO_3 , die Theorie erfordert ebenso viel. Die Krystalle erleiden bei 100^0 eine geringe Zersetzung, weshalb sie zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

Das äthylmalonsaure Calcium krystallisirt in leicht löslichen Nadeln. Das Silbersalz fällt aus concentrirten Lösungen als käsiger, weisser Niederschlag, aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in sehr kleinen, weissen, verfilzten Nadeln ab. Es ist sehr unbeständig und schwärzt sich langsam schon mit kaltem, sofort mit heissem Wasser.

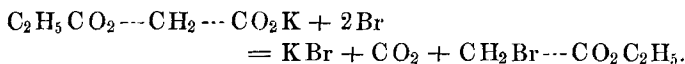
Einwirkung von Brom auf äthylmalonsaures Kalium.

Petrew¹⁾ fand, dass sich die Malonsäure in wässriger Lösung durch Brom zum grössten Theil in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und gebromte Essigsäure zerlegt. Ganz analog verläuft die Einwirkung dieses Halogens auf äthylmalonsaures Kalium. Löst man dasselbe in wenig Wasser und fügt zu der auf $70-80^0$ erwärmten Lösung Brom, so verschwindet letzteres unter Gasentwicklung, während zugleich die Abscheidung eines schweren Oeles beginnt. Dasselbe wurde abgehoben, getrocknet und ging beim Fraktioniren zwischen etwa $160-210^0$ über; besonders im Anfange des Siedens war eine Zersetzung bemerkbar.

Es lag also keine einheitliche Verbindung vor, sondern anscheinend ein Gemenge von Mono-, Di- und Tribromessigsäureäthyläther, deren Siedepunkte bei 159^0 , 192^0 und 225^0 liegen. Da aber durch fraktionirte Destillation eine Trennung nicht zu bewerkstelligen war, so wurde ein Theil des Oeles, in wässrigem Alkohol gelöst, mit Natriumamalgam versetzt, um die Umwandlung aller drei Verbindungen in Essigäther zu bewerkstelligen. Infolge der bei der Reaktion stattfindenden Erwärmung wurde der gebildete Essigäther durch das vorhandene Alkali verseift, durch Erhitzen des Filtrates mit concentrirter

¹⁾ Petrew, diese Berichte VII, 401.

Schwefelsäure der Aether aber zurückgebildet und durch seinen Siedepunkt identificirt. In der von dem obengenannten, bromhaltigen Oel getrennten, wässrigen Lösung wurden reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure und Bromkalium nachgewiesen. Das bei der Reaktion sich entwickelnde Gas bestand hauptsächlich aus Kohlensäure. Die Reaktion ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Das überschüssige Brom wirkt weiter substituierend auf den einfach gebromten Aether ein.

Symmetrisches Malontribromanilid, $\text{CH}_2(\text{CONHC}_6\text{H}_2\text{Br}_3)_2$.

Löst man Malonanilid in Eisessig und fügt Brom tropfenweise in geringem Ueberschuss zu der erwärmten Lösung, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem dichten Brei von Nadeln, die aus Eisessig einige Male umkrystallisirt, bei 145—146° constant schmolzen. Die Substanz schießt aus Eisessig in schönen, seideglänzenden, weissen Nadeln an, die in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich sind. Eine Brombestimmung deutet auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_6$ hin.

	Berechnet	Gefunden
Br	65.9	64.8 pCt.

Ich habe jedoch die Analyse nicht wiederholt, weil aus den Spaltungsprodukten des Körpers seine Zusammensetzung unzweideutig hervorgeht. Erhitzt man nämlich die Substanz mit etwas rauchender Salzsäure im Einschussrohr auf 200° und versetzt mit verdünntem Alkali im Ueberschuss, so fällt ein Körper, der aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, welche durch den Schmelzpunkt 119—120° als symmetrisches Tribromanilin identificirt wurden.

Dibrommalonamid, $\text{CBr}_2(\text{CONH}_2)_2$.

Petrew¹⁾ erhielt durch Eintragen von Malonsäure in eine Lösung von Brom in Chloroform eine Dibrommalonsäure, welche er durch Kochen mit Barytwasser in das mesoxalsäure Baryum überführte. Ich habe in folgender Weise ein Dibrommalonamid dargestellt, welches sich ziemlich bequem zur Herstellung der Mesoxalsäure verwenden lässt.

Löst man Malonamid, welches ich schliesslich bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute erhielt, in Wasser und fügt zu der auf 70—80° erwärmten Lösung tropfenweise die berechnete Menge Brom, so verschwindet dies unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche zur

¹⁾ Petrew, diese Berichte VII, 401.

Fortführung des Processes genügt. Beim Erkalten scheidet sich ein schweres, weisses Krystallpulver ab, welches abgesaugt und mit etwas Wasser und Alkohol gewaschen, zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Aus verdünnten, alkoholischen Lösungen schiesst das Produkt in langen, breiten, oben stumpfen Nadeln, aus concentrirten in derben, schön ausgebildeten, weissen Säulen an, während es sich aus heissen, wässrigen Lösungen beim langsamen Erkalten bisweilen in prachtvollen, grossen, treppenförmigen Oktaëdern abscheidet, welche bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
	f. $C_3H_4N_2O_2Br_2$	
Br	61.5	61.2 pCt.

In kaltem Wasser und Alkohol ist der Körper so gut wie unlöslich, schwer in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Ausbeuten betragen über 80 pCt. der theoretischen.

Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak sowie mit Anilin im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, zersetzt sich das Bromamid unter Abscheidung brauner, nicht krystallisirbarer Massen.

Versucht man den Bromkörper durch Kochen mit Kalkmilch in mesoxalsaures Calcium überzuführen, so bildet sich ausser Calciumbromid und Ammoniak noch kohlenaurer Kalk und Bromoform, welches letzteres sowohl durch die Isonitrilreaktion als auch durch seinen Siedepunkt identificirt wurde. Dass sich keine Mesoxalsäure gebildet hat, geht daraus hervor, dass sich das Reaktionsprodukt in verdünnter Essigsäure klar löst, während Calciummesoxalat nach meinen Beobachtungen darin unlöslich ist. Die Bildung des Bromoforms lässt sich nicht ungezwungen erklären; doch verläuft die Reaktion jedenfalls ganz analog derjenigen, welche von Baeyer¹⁾ bei der Behandlung von Dibrombarbitursäure mit Barytwasser beobachtet worden ist. Ich hoffe später einmal auf diese Untersuchung noch zurückkommen zu können.

Wendet man Kalihydrat zur Verseifung des Bromamides an, so verläuft der Process ähnlich. Der Bromkörper löst sich anfangs klar auf; nach kurzer Zeit, schneller bei gelindem Anwärmen beginnt die Lösung sich zu trüben und deutlichen Bromoformgeruch anzunehmen. Kocht man die Lösung in dieser Phase der Reaktion mit etwas Anilin, so entsteht ein heftiger Isonitrilgeruch. Auch Blausäure ist jetzt neben Bromoform in reichlicher Menge nachzuweisen. Dieselbe ist jedenfalls aus Bromoform und Ammoniak bei Gegenwart von Alkali entstanden. Die erwähnte, von ausgeschiedenem Bromoform herrührende Trübung verschwindet bald und Ammoniak wird jetzt in grossen

¹⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 134.

Mengen entwickelt, wobei sich die Flüssigkeit von selbst stark erwärmt. Kocht man nun noch eine kurze Zeit, fügt Chlorcalciumlösung und dann Essigsäure hinzu, so fällt eine geringe Menge eines Salzes aus, während Kohlensäure entweicht. Dieses Salz wurde in wenig Wasser aufgeschwemmt und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; nachdem man durch Zusatz von Alkohol das gebildete Calciumsulfat abgeschieden hatte, ergab das Filtrat beim Einengen schöne, nadelförmige, aber anscheinend noch nicht ganz reine Krystalle, welche gegen 106 bis 108° schmolzen. Es lag also Mesoxalsäure vor, deren Schmelzpunkt von Deichsel zu 115°, von Böttinger zu 108° angegeben wird.

Ziemlich glatt tauscht dagegen das Bromamid sein Brom gegen Sauerstoff beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd aus. Trägt man letzteres portionenweise in eine Lösung des Bromamides in heissem Wasser ein, so findet sofort eine theilweise Umsetzung statt, die sich durch Aufschäumen zu erkennen giebt. Man kocht dann zur Vollendung der Reaction noch 1—2 Stunden am Rückflusskühler, filtrirt vom gebildeten, stets dunkel gefärbten Bromsilber ab und engt das Filtrat ein, wobei sich häufig noch etwas unzersetztes Bromamid abscheidet. Zu der stark concentrirten, wässrigen, heissen Lösung fügt man absoluten Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten erhält man alsdann kleine, in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether unlösliche Nadeln, die für das Amid der Mesoxalsäure angesprochen wurden. Jedoch ergab eine Elementaranalyse, dass aus dem zweifellos zuerst gebildeten Amide durch Addition von 2 Molekülen Wasser das Ammoniumsalz der Mesoxalsäure entstanden war.

	Berechnet f. $C_3H_{10}N_2O_6$	Gefunden
C	21.1	20.8 pCt.
H	5.9	6.2 »

In der That stimmen auch die Eigenschaften des Körpers mit denen, welche Petriew¹⁾ für das Ammoniumsalz angiebt, vollständig überein.

Das Calciummesoxalat, welches bereits von Petriew erhalten worden ist, fällt, wenn heisse Lösungen des Ammoniumsalzes und von Chlorcalcium zusammengebracht werden, zum Theil sofort als krystallinisches Pulver nieder, während ein anderer Theil beim langsamen Erkalten sich in deutlich ausgebildeten Krystallen abscheidet. Das mesoxalsäure Calcium ist in verdünnter Essigsäure unlöslich; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es Kohlenoxyd. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes deutet auf ein wasserhaltiges

¹⁾ Diese Berichte XI, 414.

Salz von der Formel $C \begin{array}{c} \diagup \text{COO} \diagdown \\ (\text{OH})_2 \\ \diagdown \text{COO} \diagup \end{array} \text{Ca} \cdot 3\text{aq}$, welches folgende Werthe verlangt:

	Ber. für $C_3H_2O_6Ca \cdot 3\text{aq}$	I.	Gefunden II.
CaO	24.56	25.1	24.5 pCt.

Ich habe das wasserfreie Salz bis jetzt nicht erhalten können.

Bei 150—160° getrocknet geht ein Theil des Wassers fort, bei 210—220° findet bereits Zersetzung statt.

Quecksilberverbindung des Dibrommalonamides.

Das Bromamid nimmt, wenn man es in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd kocht, eine reichliche Menge desselben auf. Beim Erkalten scheidet sich ein amorphes, schweres, weisses Pulver ab, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist und durch Auskochen mit einem dieser beiden Lösungsmittel von unzersetztem Bromamid befreit werden kann. In verdünnter Salzsäure löst es sich anfangs klar auf, bald aber beginnt die Abscheidung des regenerirten, in Wasser schwer löslichen Bromamides. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet f. $C_3H_2N_2O_2Br_2Hg$	Gefunden
Br	34.9	35.4 pCt.

Dibromdimethylmalonamid, $CBr_2(\text{CONHCH}_3)_2$.

Auch das Dimethylmalonamid, welches ich früher beschrieben habe¹⁾, $\text{CH}_2(\text{CONHCH}_3)_2$, tauscht, wenn man Brom zur erwärmten, wässrigen Lösung setzt, die Wasserstoffatome der Methylengruppe gegen Halogen aus. Der neugebildete Körper scheidet sich beim langsamen Erkalten bisweilen in prachtvollen, (bis 5 mm) grossen, rhombischen Krystallen ab. Aus concentrirten, wässrigen Lösungen erhält man ihn in grossen, weissen Nadeln, welche bei 162° schmelzen. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet f. $C_5H_8N_2O_2Br_2$	Gefunden
Br	55.5	55.3 pCt.

Ueber einige Derivate der Tartronsäure.

Im Anschluss an obige Untersuchungen habe ich auch einige Derivate der Tartronsäure dargestellt. Conrad und Bischoff²⁾ haben

¹⁾ Freund, diese Berichte XVII, 133.

²⁾ Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, p. 218.

aus Aethylmalonat durch Einleiten von Chlor den Monochlormalonsäureäthyläther, $\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, erhalten, durch Kochen mit Kalihydrat hieraus das Kaliumsalz der Tartronsäure dargestellt und dies in das Kalksalz übergeführt.

Tartronsäureäthyläther, $\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

30 g des Kalksalzes wurden mit absolutem Alkohol übergossen und erst in der Kälte, dann in der Wärme mit Salzsäuregas gesättigt. Nachdem hierauf der überschüssige Alkohol verdunstet worden war, wurde die stark saure Lösung mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, alsdann mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Beim Fraktioniren ging die Hauptmenge bei $215-220^\circ$ über, doch konnte durch wiederholtes Destilliren das Siedepunktsintervall noch enger begrenzt werden, so dass der grösste Theil bei $218-219^\circ$ überging. Der Aether stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Eine Analyse bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

	Ber. f. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$	Gefunden
C	47.72	47.9 pCt.
H	6.81	6.97 »

Tartronamid, $\text{CH}(\text{OH})(\text{CONH}_2)_2$.

Schüttelt man den Tartronäther mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, so löst er sich bald auf, und es scheidet sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von kleinen Krystallen ab. Wendet man verdünnte Ammoniakflüssigkeit an, so erhält man alsbald sehr schöne, zu Gruppen vereinigte, harte, tafelfartige Krystalle. Aus heissem, wässrigem Alkohol schiesst der Körper in prachtvollen, seideglänzenden, schwertartigen Nadeln an, die gegen 198° schmelzen. Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet f. $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	30.5	30.4 pCt.
H	5.08	5.4 »