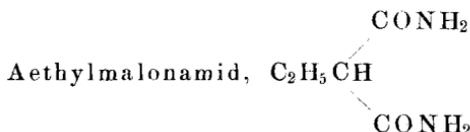


225. Martin Freund und Byron B. Goldsmith: Ueber einige Derivate der Aethylmalonsäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCVIII.]

(Eingegangen am 28. März.)

Die Aethylmalonsäure ist bisher wenig untersucht worden; sie wurde von Conrad¹⁾ aus ihrem Diäthyläther durch Verseifen gewonnen. Wir haben im Anschluss an die vorige Untersuchung einige ihrer Derivate bereitet.

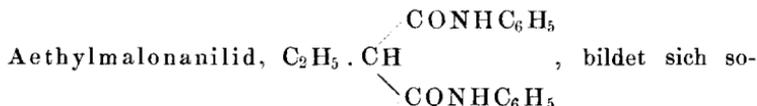


Das Aethylmalonamid wurde aus dem nach der Methode von Conrad und Bischoff bereiteten Aethyläther $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, durch Schütteln mit wenig concentrirtem, wässrigen Ammoniak dargestellt. Nach mehreren Stunden hat sich die grösste Menge des Amids ausgeschieden, während ein weiterer Theil beim Eindampfen der Mutterlauge, allerdings verunreinigt durch etwas äthylmalonsaures Ammonium, zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung rein erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 207—208°. Versuche, das Amid aus dem Aether durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck zu gewinnen, gaben kein befriedigendes Resultat.

0.199 g Substanz gaben 0.3395 g Kohlensäure, 0.1505 g Wasser.

0.1975 g Substanz gaben 37.5 ccm Stickstoff bei 16 g und 7.50 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	46.15	46.5 pCt.
H	7.69	8.3 »
N	21.53	21.86 »



wohl aus dem Aether als auch aus dem Amid der Aethylmalonsäure. Wird 1 Molekül des Aethers mit 2 Molekül Anilin mehrere Stunden lang unter Rückfluss gekocht, so erstarrt der Inhalt des Kolbens beim Erkalten zu einer festen Masse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 215° ergibt. Aus dem Amid lässt sich derselbe Körper durch vor-

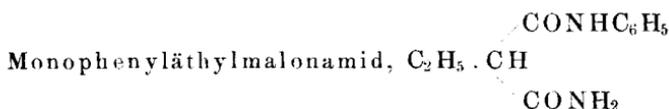
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

sichtiges Erhitzen mit Anilin bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung und Umkrystallisiren des Reactionsproductes gewinnen. In Wasser ist er nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Beim Erhitzen mit Phosgen unter Druck geht er in eine ölige, vorläufig nicht weiter untersuchte Verbindung über. Die Analyse ergab Folgendes:

0.203 g Substanz gaben 0.540 g Kohlensäure, 0.1215 g Wasser.

0.2155 g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 14° und 758 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_5H_{10}N_2O_2$	I.	II.	
C	72.34	72.5	—	pCt.
H	6.38	6.65	—	»
N	9.92	—	10.22	»

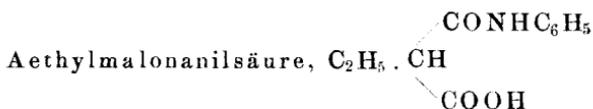


Erhitzt man 1 Molekül des Amides mit nur 1 Molekül Anilin im Oelbade etwa 1 Stunde lang auf 200—220°, so enthält das Reactionsproduct nach dem Erkalten neben etwas unverändertem Amid sowohl den Mono- wie auch den Diphenylkörper. Da letzterer in heissem Wasser unlöslich ist, so macht die Trennung keine Schwierigkeit. Man pulverisirt die Masse, kocht sie zur Entfernung des Anilins mit Wasser aus und filtrirt dann heiss. Das Anilid bleibt auf dem Filter zurück, während das Filtrat zu einem Brei verfilzter Krystalle erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol ist die Substanz rein und schmilzt constant bei 182°. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0.202 g Substanz gaben 0.474 g Kohlensäure und 0.1292 g Wasser.

0.2055 g Substanz gaben 25.75 ccm Stickstoff bei 21° und 745 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{11}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	
C	64.07	63.9	—	pCt.
H	6.79	7.17	—	»
N	13.59	—	14.7	»



Man kocht das rohe, in Wasser gelöste Monophenylmalonamid mit einem Ueberschuss von Kalkmilch bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt — was erst nach einigen Stunden eintritt —, lässt erkalten und filtrirt. In das Filtrat leitet man Kohlensäure ein, kocht auf.

filtrirt wiederum und dampft stark ein. Auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich schöne, weisse Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind. Der auch in Alkohol lösliche Körper schmilzt bei 150° unter Abspaltung von Kohlensäure.

0.2084 g Substanz gaben 0.487 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.

0.1915 g Substanz gaben 12.0 ccm Stickstoff bei 16° und 750mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{12}NO_3$	I.	II.
C	64.07	63.72	— pCt.
H	5.82	6.2	— »
N	6.79	—	7.2 »

Durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat, erhält man einen lichtempfindlichen, weissen Niederschlag von äthylmalonanilsaurem Silber. In der bei 100° getrockneten Substanz wurde das Silbergehalt ermittelt.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3 Ag$	Gefunden
Ag	34.39	34.6 pCt.

226. Siegfried Ruhemann: Ueber das Amid der Dioxyisonicotinsäure.

(Eingegangen am 31. März.)

Wie früher ¹⁾ gezeigt wurde, wird Acetylcitronensäureäthyläther sowohl als Aconitsäureäther unter dem Einfluss wässrigen Ammoniaks in das Amid der Dioxyisonicotinsäure — Citrazinamid — übergeführt. Kürzlich hat A. Schneider ²⁾ den Aconitsäuremethyläther gleichfalls mit Ammoniak behandelt; er giebt jedoch an, die Säure selbst — Citrazinsäure — erhalten zu haben. Die Säure, wie ihr Amid zeigen in der That ein ähnliches Verhalten: beide sind sehr schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus einer grösseren Menge siedenden Wassers umkrystallisiren, beide sind gelbbraun gefärbt. Sie unterscheiden sich hingegen darin von einander, dass die Säure eine warme wässrige Kaliumnitritlösung sofort tiefblau färbt, während das Amid nur auf vorsichtigen Zusatz einer Mineralsäure diese Reaction giebt. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass der Aconitsäuremethyläther gegen Ammoniak dasselbe Verhalten zeigen wird, wie der Aethyl-

¹⁾ Diese Berichte XX, 799 und 3366.

²⁾ Diese Berichte XXI, 670.