

484. M. Conrad und C. Brückner: Ueber halogensubstituirte Malonsäureester und deren Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben M. Conrad und C. Bischoff eine leicht ausführbare Methode zur Darstellung des Monochlormalonsäureesters angegeben. Dieser Ester wird durch Natronlauge in Tartronsäure, durch eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat dagegen in Natriumchlormalonsäureester übergeführt. Aus letzterer Verbindung lassen sich einerseits verschiedene organisch substituirte Chlormalonsäuren resp. Tartronsäuren, andererseits der Acetyltetracarbonsäureester und der Dicarbintetracarbonsäureester²⁾ gewinnen. Nachdem sich der Monochlormalonsäureester durch seine Reactionsfähigkeit als ein für die Synthese werthvoller Körper erwiesen hatte, glaubten wir durch ein eingehenderes Studium der Einwirkung der Halogene auf Malonsäureester noch anderen Producten zu begegnen, die an und für sich oder als Ausgangsmaterial für neue Synthesen mehrbasischer Säuren allgemeineres Interesse beanspruchen dürften. Unsere Hoffnung, die wir auf diese Arbeit setzten, hat sich allerdings nicht ganz erfüllt. Die hierbei gewonnenen positiven Resultate sind im Nachfolgenden aufgeführt.



Bei der Analyse des durch Einwirkung von Chlor auf Malonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Monochlormalonsäureesters fanden Conrad und Bischoff stets einen etwas zu hohen Chlorgehalt. Es liegt nahe, anzunehmen, dass derselbe durch eine kleine Beimengung von Dichlormalonsäureester verursacht war und dass demnach durch Einleiten von Chlor in Malonsäureester bei gesteigerter Temperatur wohl ausschliesslich ein Dichlorsubstitutionsproduct entsteht. Diese Ansicht erwies sich als vollständig richtig. Als wir den auf 120° erhitzten Monochlormalonsäureester längere Zeit mit Chlorgas behandelten und dann die durch überschüssiges Chlor grünlich gefärbte Flüssigkeit durch Erhitzen auf dem Wasserbade und schliesslich im Vacuum über Natronkalk von Chlor und Salzsäure befreit hatten, erhielten wir ein farbloses Oel, das bei ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 68.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 76.

wöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung grösstentheils zwischen 231—234° übergang.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Zahlen:

- I. 0.2287 g Substanz gaben 0.0884 g Wasser und 0.3073 g Kohlensäure.
 II. 0.3284 g Substanz gaben 0.4095 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_{10}Cl_2O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	36.71	36.65	— pCt.
H	4.38	4.29	— »
Cl	30.94	—	30.78 »

Der Dichlormalonsäureester ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und ähnlichen Solventien.

Das spezifische Gewicht beträgt bei 17° 1.268 gegen Wasser von 15°.

Versetzt man den Ester mit kalt gehaltener alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss, so bildet sich sofort ein Krystallbrei, der aus einem Gemisch der Kalisalze von Dichlormalonsäure und Mesoxalsäure zu bestehen scheint.

Wird der Dichlormalonsäureester mit etwa dem 6- bis 10fachen Volum concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit vermengt, so scheidet sich nach Verlauf von zwei Tagen eine reichliche Quantität von harten glasglänzenden prismatischen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umlösen aus heissem Wasser gereinigt wurden.

I. 0.2277 g lufttrockener Substanz gaben 33.3 ccm Stickstoff; Barom. 752, Temp. 17°.

II. 0.2280 g lufttrockener Substanz gaben 0.3793 g Chlorsilber.

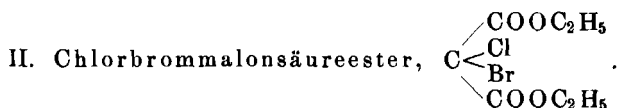
Ber. für $C_3Cl_2O_2N_2H_2$		Gefunden
N	16.38	16.76 pCt.
Cl	41.52	41.07 »

Dem zu Folge ist der Körper das erwartete Dichlormalonylamid.

Dasselbe krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten Prismen, die in Alkohol und Aether schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Es schmilzt bei 202° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt.

Aus 12.5 g Dichlormalonsäureester bekamen wir 4.5 g Dichlormalonylamid. Die alkoholische Mutterlauge gab beim Eindampfen Krystalle, welche bei 98° schmolzen und sich dadurch als Dichloracetamid erwiesen. Das Dichlormalonylamid ist bereits von Zincke und Kegel¹⁾ durch Einleiten von Chlorgas in eine concentrirte wässrige Lösung von Malonylamid, sowie aus dem durch Einwirkung von Methylalkohol auf Hexachlortriketohexylen entstehenden Dichlormalonsäuremethylester erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 245.



Zum Zwecke der Darstellung dieses Körpers brachten wir den bei 219—223° siedenden Monochlormalonsäureester allmählich mit der gleichen Menge Brom zusammen. Die ersten Tropfen Brom verschwanden nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade entfärbte sich plötzlich die ganze Flüssigkeit und zugleich machte sich die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar. Zur weiteren vollständigen Bromirung war eine Wärmezufuhr von aussen nicht mehr erforderlich. Die in üblicher Weise von Brom und Bromwasserstoff befreite farblose ölige Flüssigkeit ging bei 35 mm Druck grösstentheils zwischen 136—139° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet sie unter theilweiser Zersetzung bei 239—241°. Das specifische Gewicht beträgt bei 16° 1.467 gegen Wasser von 15°.

- I. 0.5452 g Substanz gaben 0.6605 g Chlorsilber + Bromsilber.
 II. 0.6605 g Chlorsilber + Bromsilber verloren beim Ueberleiten von Chlor 0.0850 g.

Das Resultat der Analyse ist demnach:

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{ClBr}$	Gefunden
Cl + Br	42.22	41.67 pCt.
Cl	12.96	13.65 »
Br	29.26	28.02 »

Wird der Chlorbrommalonsäureester mit etwa dem vierfachen Volum concentrirter Ammoniakflüssigkeit vermengt, so scheidet sich nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwandung mit einem Glasstabe, ein Theil ab, während ein anderer Theil nach dem Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit als weisse, krystallinische Masse zurückbleibt. Die in Alkohol schwer und in Aether unlösliche Substanz schmolz zwischen 160—165° und gab bei der Analyse Werthe, die zur Annahme führen, dass hier wahrscheinlich ein Gemenge von Chlorbrommalonylamid und Amidochlormalonylamid vorliegt. Der in Alkohol und Aether leicht lösliche und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Antheil erwies sich als Chlorbromacetamid.

- I. 0.3979 g Substanz gaben 0.0615 g Wasser und 0.1985 g Kohlensäure.
 II. 0.4007 g Substanz gaben 0.7697 g Chlorsilber + Bromsilber.
 III. 0.1556 g Substanz gaben 11.7 ccm Stickstoff; Barom. 747, Temp. 16°.

	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClBrNO}$	Gefunden
C	13.92	13.61 pCt.
H	1.74	1.87 »
N	8.12	8.60 »
Cl + Br	66.94	66.89 »

Das Chlorbromacetamid ist ein weisser krystallinischer, in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslicher Körper von süßem Geschmack. Es schmilzt constant bei 117° .

Dieser Schmelzpunkt stimmt nicht überein mit demjenigen, den Cech und Steiner¹⁾ für das aus Chlorbromessigsäureester gewonnene Amid gefunden haben. Möglicherweise konnte hier ein Fall der einfachsten Art zweier stereochemisch isomerer Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff vorliegen. Cech und Steiner finden, dass Monochloressigsäure und Brom bei 160° auf einander wirken und dass hierbei eine bei 201° siedende Monochlormonobromessigsäure entsteht. Sie stellten hieraus den Aethylester dar und beschreiben denselben als farblose, unter partieller Zersetzung bei $160\text{--}165^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, die mit wässrigem Ammoniak das bei 126° schmelzende Amid liefert. Diesen Angaben musste von vornherein ein gewisses Misstrauen entgegengebracht werden. Es wird zwar behauptet, dass beweisende Analysen, die aber nicht veröffentlicht sind, vorhanden wären. Auffallend ist, dass die Chlorbromessigsäure niedriger siedet als die Monobromessigsäure (Sdp. 208°) und die Aethylester beider Säuren ungefähr den gleichen Siedepunkt zeigen. Gegen die Richtigkeit der von Cech und Steiner angeführten Thatsache spricht ferner ein von E. Demole ausgeführter Versuch²⁾, wonach die Monochloressigsäure durch Bromwasserstoff beim Erhitzen auf $140\text{--}150^{\circ}$ in Monobromessigsäure übergeführt wird. Es ist also zu erwarten, dass in gleicher Weise die Chlorbromessigsäure durch Bromwasserstoff in Dibromessigsäure umgewandelt wird. Wir wiederholten den von Cech und Steiner angegebenen Versuch in der Weise, dass wir moleculare Mengen von Brom und Monochloressigsäure in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 180° erhitzten. Da hierbei der grösste Theil des Broms noch unverändert war, steigerten wir auf weitere drei Stunden die Temperatur bis 220° und erhielten so eine bei 16° schmelzende und zwischen $210\text{--}220^{\circ}$ übergehende Säure. Der hieraus dargestellte Aethylester siedete zwischen $178\text{--}182^{\circ}$ und gab mit wässrigem Ammoniak ein bei 140° schmelzendes Amid.

Die Analyse der Säure ergab:

- I. 0.3786 g Substanz lieferten 0.6845 g Chlorsilber + Bromsilber.
- II. 0.6675 g Chlorsilber + Bromsilber verloren beim Ueberleiten von Chlor 0.1205 g.

Hieraus berechnen sich 10.61 pCt. Chlor und 58.70 pCt. Brom.

Die Analyse des Amids ergab:

0.3418 g Substanz gaben 0.6120 g Chlorsilber + Bromsilber und hiervon verloren 0.5900 g beim Ueberleiten von Chlor 0.1164 g = 63.48 pCt. Brom und 7.37 pCt. Chlor.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1174.

²⁾ Diese Berichte IX, 561.

Aus den analytischen Daten erhellt, dass die nach Cech und Steiner dargestellte Chlorbromessigsäure stets mit einer grösseren oder geringeren Menge Dibromessigsäure verunreinigt ist und dass das daraus gewonnene Amid folglich ebenfalls nicht als einheitliches Product aufgefasst werden kann. Es existirt also vorerst nur ein einziges Chlorbromacetamid, welches unter Abspaltung von Kohlensäure aus Chlorbrommalonsäureester und Ammoniak entsteht.



Seine Darstellung ist bereits von Knoevenagel¹⁾ beschrieben worden. Das spezifische Gewicht des hauptsächlich bei 235° übergehenden Esters ist 1.426 bei 15°/15°.

0.2538 g Substanz gaben 0.2045 g Bromsilber.

Ber. für C ₇ H ₁₁ BrO ₄	Gefunden
Br 33.47	34.10 pCt.

Wird Monobrommalonsäureester mit dem doppelten Volum concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit übergossen, so wandelt er sich nach einigen Tagen in eine bromfreie krystallinische Verbindung um. Dieselbe verkohlt bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Vermuthlich liegt hier das von Conrad und Guthzeit²⁾ beschriebene Imidodimalonylamid vor.

IV. Acetattartronsäureester (Essigsaurer Tartronsäureester).

88 g Monobrommalonsäureester wurden mit einer Lösung von 40 g Kaliumacetat in absolutem Alkohol auf etwa 40—50° erwärmt. Alsbald schied sich Bromkalium aus und nach Verlauf von wenigen Stunden war die Reaction, bei der gleichzeitig ein klein wenig Essigäther auftritt, vollendet. Nach dem Verdunsten des Alkohols schieden sich auf Wasserzusatz 66 g eines hellgelben Oeles ab, das grösstentheils zwischen 235°—245° überging.

Der im Vacuum bei 60 mm Druck zwischen 158°—163° siedende Antheil erwies sich bei der Analyse als reiner essigsaurer Tartronsäureester oder Acetattartronsäureester³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1356.

²⁾ Diese Berichte XV, 607.

³⁾ Die durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Hydroxysäuren entstehenden esterartigen Substanzen sollten meiner Meinung nach nicht als Acetylverbindungen, sondern als Acetate bezeichnet werden,

- I. 0.1078 g Substanz gaben 0.0650 g Wasser und 0.1955 g Kohlensäure.
 II. 0.2140 g Substanz gaben 0.1260 g Wasser und 0.3870 g Kohlensäure.

Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₆		Gefunden	
		I.	II.
H	6.42	6.69	6.54 pCt.
C	49.54	49.46	49.32 »

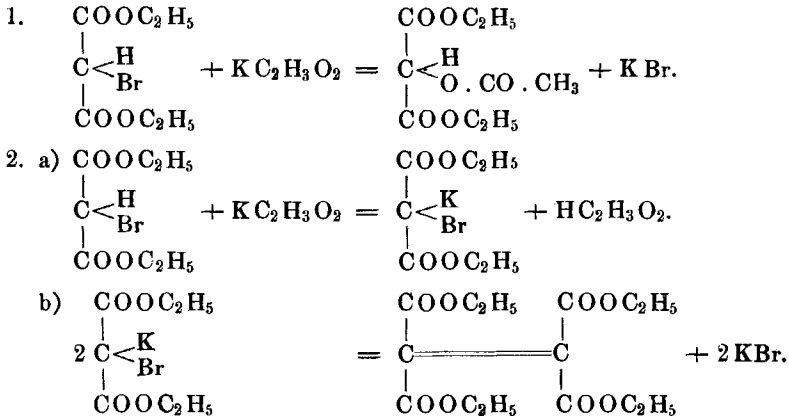
Das spezifische Gewicht des Esters beträgt 1.131 bei 19.5⁰ gegen Wasser von 15⁰.

Neben diesem Acetattartronsäureester entsteht noch ein anderes über 275⁰ siedendes Product, welches fast vollständig erstarrt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und Weingeist gereinigt werden kann. Durch den bei 56⁰ liegenden Schmelzpunkt und durch die Analyse erwies sich die Substanz als Dicarbitetracarbonsäureester.

0.1691 g Substanz gaben 0.0975 g Wasser und 0.3285 g Kohlensäure.

Ber. für C ₁₄ H ₂₀ O ₈		Gefunden
H	6.33	6.41 pCt.
C	53.16	52.87 »

Bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Monobrommalonsäureester gehen demnach gleichzeitig zwei verschiedene durch folgende Gleichungen ausgedrückte Reactionen vor sich.

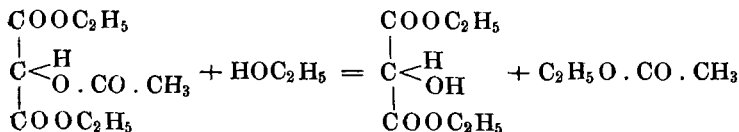


da sonst bei der Nomenclatur leicht Schwierigkeiten entstehen können. Ent-

sprechend der Acetylessigsäure muss die Verbindung: $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ Acetyl-

tartronsäure genannt werden. Die vorgeschlagene Nomenclatur lässt leicht einen Unterschied zwischen Acetatglycolsäure und Acetatäpfelsäure einerseits und Acetylglycolsäure und Acetyläpfelsäure andererseits erkennen. M. C.

Ob die geringe Menge Essigäther, die wir beobachteten, durch die Umsetzung des Acetattartronsäureesters mit Alkohol:



entsteht, konnten wir nicht entscheiden.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch einmal auf das Verhalten des Monobromacetessigesters hinweisen. In demselben lässt sich beim Zusammenbringen mit Kaliumacetat das Brom nicht durch das Radical der Essigsäure ersetzen¹⁾. Es entsteht hier nur der Succinylsuccinsäureester, der aus der zuerst gebildeten Kaliumverbindung hervorgeht. Dadurch findet der Satz, dass das Acetyl die Austauschbarkeit der Wasserstoffatome mehr erleichtert als die Carb-oxäthylgruppe, von Neuem eine Bestätigung²⁾.



Nach den bisherigen Erfahrungen muss in dem Acetattartronsäureester das noch vorhandene Methinwasserstoffatom locker gebunden sein, d. h. es wird sich durch Natrium oder halogene Elemente ersetzen lassen. Um uns hiervon zu überzeugen, liessen wir zunächst Natrium auf eine ätherische Lösung der Acetattartronsäure einwirken. Die Reaction verläuft sehr lebhaft, und es gelingt leicht, einem Molekül des Esters ein Natriumatom zu incorporiren. Zur Reactionsmasse setzten wir nun Jodäthyl und erwärmten etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade. Es wurde sodann zur Lösung des ausgeschiedenen Jodnatriums Wasser hinzugefügt, die ätherische Schicht abgehoben, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. Bei 30 mm Druck ging die Hauptmasse zwischen 151°—153° über. Die Analyse ergab die für die Formel des Aethylacetattartronsäureesters passenden Zahlen.

I. 0.1605 g Substanz gaben 0.1032 g Wasser und 0.3130 g Kohlensäure.

II. 0.1380 g Substanz gaben 0.0912 g Wasser und 0.2683 g Kohlensäure.

III. 0.1480 g Substanz gaben 0.0940 g Wasser und 0.2883 g Kohlensäure.

¹⁾ Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVI, 1554.

²⁾ Conrad und Brückner, Zeitschr. für phys. Chemie 7, 286.

Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₆	Gefunden		
	I.	II.	III.
H 7.32	7.15	7.34	7.06 pCt.
C 53.66	53.19	53.02	53.13 »



Als wir zu dem auf 110° erhitzten Acetattartronsäureester einige Tropfen Brom brachten, bemerkten wir die Entwicklung von Bromwasserstoff. Da aber hierbei eine grössere oder geringere Menge Brom unverändert entwich, so liessen wir etwas mehr als die moleculare Menge Brom hinzutröpfeln. Das erhaltene Product wurde mit Wasser gewaschen und dann destillirt. Im luftverdünnten Raum bei 50 mm Druck ging der grösste Theil zwischen 140—145° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedete das Oel etwa bei 220° (uncorrigirt).

Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether konnte die Substanz rein erhalten werden. Sie schmolz bei 57°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

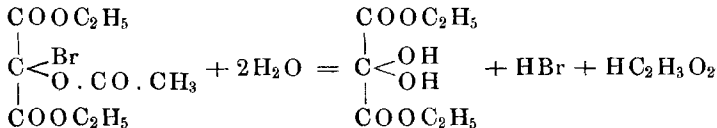
I. 0.1717 g Substanz gaben 0.0962 g Wasser und 0.2755 g Kohlensäure.

II. 0.1460 g Substanz gaben 0.0820 g Wasser und 0.2336 g Kohlensäure.

Hieraus berechnet sich die Formel C₇H₁₂O₆.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H	6.25	6.22	6.24 pCt.
C	43.75	43.76	43.64 »

Die fragliche Substanz ist demnach nichts anderes als Mesoxalsäureester, der durch Einwirkung von Wasser aus dem Bromacetattartronsäureester nach der Gleichung:



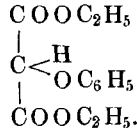
entstanden ist.

Der Mesoxalsäurediäthylester ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Petrieff¹⁾ hat ihn aus mesoxalsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt und als ein in Wasser unlösliches Oel beschrieben. Vermuthlich war dieses Präparat durch eine geringe Verunreinigung nicht zum Krystallisiren zu bringen. Die Thatsache, dass der Mesoxalsäureester

¹⁾ Diese Berichte VIII, 730; XI, 415.

anscheinend unverändert, also ohne Abspaltung von Wasser destillirt, liefert von Neuem einen Beweis dafür, dass Mesoxalsäure als eine Dioxymalonsäure aufzufassen ist.

VII. Phenylattartronsäureester (Phenoxy-malonsäureester),



Zur Darstellung dieses Esters lösten wir 2.3 g Natrium in 35 ccm Alkohol und brachten zu dieser Lösung erst 9.4 g Phenol und dann weiter noch 24 g Brommalonsäureester hinzu. Das Reactionsgemisch erwärmte sich sofort unter Abscheidung von Bromnatrium und reagierte nach kurzer Zeit neutral. Der Alkohol wurde grösstentheils verdunstet und dann durch Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, das wir durch Schütteln mit Aether von der wässrigen Schicht trennten und im Vacuum destillirten. Der bei 60 mm Druck zwischen 230°—240° siedende Antheil ergab bei der Analyse Zahlen, die annähernd zur obigen Formel passen.

0.1427 g Substanz gaben 0.0792 g Wasser und 0.3200 g Kohlensäure.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$	Gefunden
H	6.35	6.17 pCt.
C	61.91	61.16 »

Durch Verseifung des Esters und nachheriges Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether isolirten wir die freie Phenylattartronsäure. Da dieselbe aber nur schwierig krystallinisch zu erhalten war, so stellten wir daraus durch Erhitzen auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechende einbasische Säure dar. Dieselbe bildet lange seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 96° und ist daher mit der aus Natriumphenylat und Chloressigsäure gewonnenen Phenylatglycolsäure (Phenoxylessigsäure) identisch.

0.1005 g Substanz gaben 0.047 g Wasser und 0.2315 g Kohlensäure.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	Gefunden
H	5.26	5.19 pCt.
C	63.16	62.81 »



Dibrommalonsäureester kann direct aus Malonsäureester oder aus Monobrommalonsäureester dargestellt werden. Die Reaction geht ohne äussere Wärmezufuhr bei Einwirkung von directem Sonnenlicht vor sich. Der Ester siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zer-

setzung zwischen 250° — 256° , bei 25 mm Druck geht er grösstentheils unzersetzt zwischen 145° — 155° über.

0.4335 g Substanz gaben 0.516 g Bromsilber.

Ber. für $C_7H_{10}Br_2O_4$	Gefunden
Br 50.31	50.65 pCt.

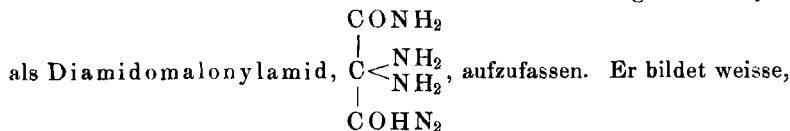
Der Dibrommalonsäureester ist bereits früher von J. Wislicenus¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des Phtalyl-dimalonsäureesters neben Phtalylmalonsäureester erhalten worden. Auch Auwers und Bernardi²⁾ haben diese Verbindung vor Kurzem beschrieben.

Versetzt man den Dibrommalonsäureester mit etwa der andert-halbfachen Menge gut abgekühlter concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit weisse glänzende Krystalle ab, und nach Verlauf von zwei Tagen ist die ganze Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse erstarrt. Das Reactionsproduct wurde abgesaugt und mit alkoholischem Ammoniak solange ausgewaschen, bis jede Spur Brom daraus entfernt war. Die zwischen Papier gepresste und getrocknete Substanz wurde alsbald analysirt. Wir lassen hier Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen folgen.

- I. 0.2300 g Substanz gaben 0.1218 g Wasser und 0.2380 g Kohlensäure.
 II. 0.1483 g Substanz gaben 0.0818 g Wasser und 0.1528 g Kohlensäure.
 III. 0.1746 g Substanz gaben 0.0932 g Wasser und 0.1795 g Kohlensäure.
 IV. 0.1078 g Substanz gaben Vol. = 39.7 bei Barom. = 757 mm, Temp. = 18.7° .

Ber. für $C_3O_2N_4H_8$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
H 6.06	5.89	6.13	5.93	— pCt.
C 27.27	28.22	28.10	28.04	— »
N 42.43	—	—	—	42.17 »

Der Kohlenstoffgehalt ist allerdings durchweg für die berechnete Formel zu hoch gefunden worden. Allein die vorliegende Substanz ist sehr wenig beständig; sie nimmt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 60° — 100° an Gewicht ab. Dieser Gewichtsverlust rührt, wie leicht wahrnehmbar ist, von entweichendem Ammoniak her. Unzweifelhaft ist der fragliche Körper



glänzende, warzenförmig gruppirte Krystalle, die sich bei 150° bräunen,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 76.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2229.

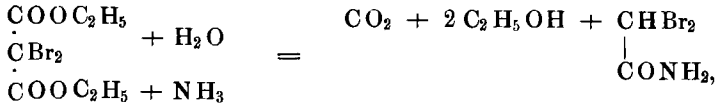
ohne vorher zu schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser unter Zersetzung und Abspaltung von Ammoniumcarbonat.

Die Ausbeute an Diamidomalonylamid entspricht keineswegs der theoretischen Menge. Es verläuft nämlich noch eine andere Reaction neben her. Wird das Filtrat von Diamidomalonylamid eingedampft und der Rückstand mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, so erhält man reines Dibromacetamid, welches durch den bei 156° liegenden Schmelzpunkt und durch eine Brombestimmung als solches erkannt wurde.

0.2728 g Substanz gaben 0.4713 g Bromsilber.

Ber. für C ₂ H ₃ Br ₂ NO	Gefunden
Br 73.74	73.52 pCt.

Der Dibrommalonsäureester erleidet also durch Ammoniak einen theilweisen Zerfall nach folgender Gleichung:



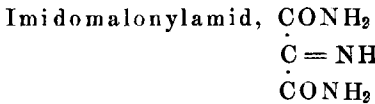
Es ist bemerkenswerth, dass das eben beschriebene Verhalten des Dibrommalonsäureesters zu Ammoniak wesentlich von dem des Dichlormalonsäureesters abweicht ¹⁾. —

Das Diamidomalonylamid verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf 90—100° ein Molekül Ammoniak.

0.3581 g Diamidomalonylamid verloren 0.0461 g Ammoniak.

Berechnet	Gefunden
NH ₃ 12.88	12.76 pCt.

Der hierbei resultirende Körper, dem verschiedene Formeln zuerkannt werden können, dürfte wohl am richtigsten als



aufgefasst werden. Die Analysen verschiedener Präparate ergaben nachstehende Resultate:

- I. 0.2139 g Substanz gaben 0.0835 g Wasser und 0.2445 g Kohlensäure.
- II. 0.1298 g Substanz gaben 0.0581 g Wasser und 0.1507 g Kohlensäure.
- III. 0.1375 g Substanz gaben 0.0620 g Wasser und 0.1595 g Kohlensäure.
- IV. 0.1112 g Substanz gaben Vol. = 35 bei Temp. = 16°, Bar. = 743 mm.

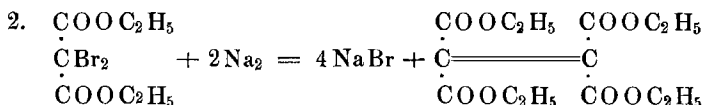
¹⁾ Dibrommalonylamid, das also nicht aus Dibrommalonsäureester und überschüssigem Ammoniak dargestellt werden kann, wurde von Freund durch Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von Malonylamid erhalten. Diese Berichte XVII, 782.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_3H_5N_3O$	I.	II.	III.	IV.
H	4.35	4.34	4.97	5.01	— pCt.
C	31.30	31.17	31.66	31.64	— »
N	36.52	—	—	—	35.85 »

Das Imidomalonylamid löst sich leicht in Wasser, die schwach röthliche, anfangs neutrale Lösung entwickelt beim Erwärmen Ammoniak, wird schwach sauer und hinterlässt einen undeutlich krystallinischen, in Alkohol unlöslichen Rückstand, dessen Reindarstellung uns nicht gelang.

Zur weiteren Charakteristik des Dibrommalonsäureesters führen wir noch folgende Versuche an:

Wird der mit Benzol vermischte Ester längere Zeit mit der erforderlichen Quantität drahtförmigen Natriums erwärmt, so wandelt er sich nach der Gleichung:



in Dicarbintetracarbonsäureester um. Dieser bei 56° schmelzende Ester wurde analysirt.

0.1830 g Substanz gaben 0.1060 g Wasser und 0.3550 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$	Gefunden
H	6.53	6.43 pCt.
C	53.16	52.91 »

Durch Digeriren mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumacetat wandelt sich der Dibrommalonsäureester theilweise in den bei 57° schmelzenden und bei 220° siedenden Mesoxalsäureester um.

0.1595 g Substanz gaben 0.0905 g Wasser und 0.2547 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
H	6.25	6.30 pCt.
C	43.75	43.55 »

Mit Natriumphenylat setzt sich der Dibrommalonsäureester zu Diphenoxymalonsäureester (Diphenylatmesoxalsäureester) um. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2.3 g Natrium in 30 ccm Alkohol gelöst und hierzu erst 9 g Phenol und darauf 16 g Dibrommalonsäureester gebracht. Es schied sich sofort eine reichliche Menge von Bromnatrium aus. Nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler und nach dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade erhielten wir auf Zusatz von Wasser und durch Ausschütteln mit Aether ein farbloses Oel, das im Vacuum destillirt wurde. Bei 60 mm Druck ging der Hauptantheil, etwa 15 g, zwischen $250-260^\circ$ über und erwies sich bei der Analyse als Diphenoxymalonsäureester.

I. 0.1547 g Substanz gaben 0.0832 g Wasser und 0.3738 g Kohlensäure.
 II. 0.1269 g Substanz gaben 0.0665 g Wasser und 0.3062 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
H	5.81	5.97	5.82 pCt.
C	66.28	65.89	65.81 »

Der Ester wurde durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge verseift. Aus dem schwer löslichen, weissen, krystallinischen Natriumsalz, das abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurde, konnten wir durch Ansäuern mit Salzsäure und mehrmaliges Ausschütteln mit Aether leicht die freie Diphenoxymalonsäure gewinnen. Sie war anfangs syrupartig, wurde aber nach einiger Zeit fest. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt bei 173° unter Entwicklung von Kohlensäure.

I. 0.1420 g Substanz gaben 0.0536 g Wasser und 0.3223 g Kohlensäure
 II. 0.1197 g Substanz gaben 0.0465 g Wasser und 0.2727 g Kohlensäure

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
H	4.17	4.19	4.31 pCt.
C	62.50	61.90	62.13 »

IX. Monobromäthylmalonsäure.

Nach Petrieff¹⁾ wird die Malonsäure in wässriger Lösung durch die Einwirkung von Brom nur zum geringsten Theile in Dibrommalonsäure übergeführt, in grösserer Menge entsteht daraus unter Abspaltung von Kohlensäure Di- und Tribromessigsäure. In analoger Weise konnten die monoalkylsubstituirten Malonsäuren in wässriger Lösung mit Brom neben etwas Monobromalkylmalonsäuren hauptsächlich in Dibromalkylessigsäuren umgewandelt werden. Zur Prüfung dieser Verhältnisse versetzten wir eine auf dem Wasserbade gelinde erwärmte wässrige Lösung von Aethylmalonsäure mit Brom im Ueberschuss. Als wir nach beendigter Reaction die entstandene Säure mit Aether ausschüttelten, erhielten wir ausschliesslich eine der Theorie entsprechende Quantität reiner Monobromäthylmalonsäure.

0.3260 g exsiccatorrockene Säure gaben 0.2891 g Bromsilber.

	Ber. für $C_5H_7O_4Br$	Gefunden
Br	37.91	37.74 pCt.

Die Monobromäthylmalonsäure schmilzt bei 104° unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Monobrombuttersäure.

¹⁾ Diese Berichte VII, 400; VIII, 730.