

und $\text{Sn}_2\text{S}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sn} = 53.8$ pCt., $\text{S} = 21.9$ pCt.) ziemlich nahe, obgleich die Präparate erheblich mehr Schwefel enthielten, als die Theorie verlangt. Die Vermuthung, dass der zu hohe Schwefelgehalt von einer Beimengung dieses Körpers herrühre, hat sich weiterhin bestätigt, denn von Hrn. Edwin Brandenberger neuerdings dargestellte, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gereinigte Präparate lieferten scharf auf die Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3 \cdot \text{X} \text{H}_2\text{O}$ stimmende Werthe.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass mit dem Zinn aus den ersten Präparaten (I bis III) eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen wurde, welche für $\text{Sn} = 118.5$ ergab: 0.5243 g Zinn lieferten nämlich 0.6659 g Zinndioxyd. Diese Zahl¹⁾ liegt ungefähr in der Mitte zwischen den bis jetzt bekannt gewordenen Werthen: Nach Ostwald (Stöchiometrie, S. 125) ist der wahrscheinlichste Werth für $\text{Sn} = 118.10$, Bongartz und Classen²⁾ fanden hingegen $\text{Sn} = 119.1$.

Berlin, Universitäts-Laboratorium, August 1894.

501. S. Ruhemann und R. S. Morrell: Ueber den Aminoäthylendicarbonsäureester.

(Eingegangen am 11. October.)

Wie aus früheren Arbeiten³⁾ hervorgeht, wird der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse von Ammoniak sowohl als von Hydrazin und seinem phenylirten Derivate an der Stelle der einfach gebundenen Kohlenstoffatome gespalten. Liess schon das Verhalten dieser substituirten Ammoniake darauf schliessen, dass sämtliche primären Basen auf den Ester in analoger Richtung wirken würden, so haben wir doch geglaubt, den Versuch auch mit dem einfachsten aromatischen Amin, dem Anilin, anstellen zu sollen, um dadurch eine weitere Stütze für die Allgemeinheit der Reaction zu gewinnen. Unsere Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns die Dissertation von G.

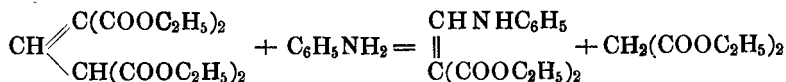
¹⁾ Selbstverständlich ist diese Zahl nur als vorläufige Bestimmung zu betrachten; dieselbe verdient aber mehr Zutrauen, als der oben angeführte Werth, indem bei der Reduction von Zinndioxyd im Wasserstoffstrom sich leicht etwas Zinn verflüchtigen kann. Da sich aber aus dem weissen, ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfid Zinn von grosser Reinheit gewinnen lässt, sollen Atomgewichtsbestimmungen mit derartig gereinigtem Material in grösserem Maassstabe ausgeführt werden.

²⁾ Diese Berichte 21, 2909.

³⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1891, 743 und desgl. 1892, 791. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 1893, 874; diese Berichte 27, 1658.

Band 1) zu Gesichte kam, deren experimenteller Theil unter der Leitung des Hrn. Guthzeit ausgeführt wurde. In dieser berichtet der Verfasser die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Anilin auf den Aethoxycumalindicarbonsäureester und den Dicarboxyglutaconsäureester. Wenngleich das Ergebniss unserer Versuche nicht wesentlich von dem des Hrn. Band abweicht, so erscheint uns dennoch die Veröffentlichung unserer Arbeit geboten, da sie in einigen Fällen Band's Angaben berichtigt, in anderen erweitert.

Anilin wirkt mit derselben Leichtigkeit und in demselben Sinne auf den Dicarboxyglutaconsäureester wie Ammoniak und spaltet denselben gemäss der Gleichung:



in Anilinoäthylendicarbonsäureester und Aethylmalonat. Beim Vermischen der Base mit dem Glutaconsäurederivate giebt sich durch eintretende Erwärmung die Reaction zu erkennen welche durch kurze Digestion auf dem Wasserbade beendigt wird. Das Product wird alsdann mit Wasserdampf destillirt, mit welchem das überschüssige Anilin und der Malonsäureester übergehen, während ein dunkles, beim Abkühlen krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt. Das Destillat wird behufs Entfernung des Anilins mit Salzsäure behandelt und das ungelöste Oel ausgeäthert. Letzteres wurde durch seinen Siedepunkt (196°) mit dem Malonsäureester identificirt. Der oben erwähnte krystallinische Rückstand ist in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich, schwerer in Petroleumäther und krystallisirt aus der mit Thierkohle entfärbten und durch Eis gekühlten Lösung in farblosen, bei 48—49° schmelzenden Krystallen.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel für Anilinoäthylendicarbonsäureester:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

Procente: N 5.33.

Gef. » » 5.42.

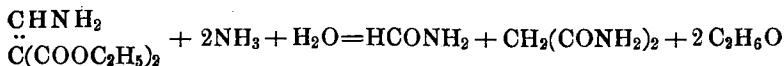
Einwirkung von Anilin auf den Aminoäthylendicarbonsäureester.

In unserer Mittheilung²⁾ über den Dicarboxyglutaconsäureester haben wir erwähnt, dass sein Spaltungsproduct, der Aminoäthylendicarbonsäureester, sich in das Amid von der Formel: $\text{NH}_2\text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ überführen lässt, dass jedoch das zweite Aethoxyl nicht durch die

1) G. Band, Inaug.-Dissert. Leipzig 1894.

2) Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1892, 791.

Amidogruppe ersetzt werden kann; denn beim Erhitzen jenes Esters mit Ammoniak tritt eine nach der Gleichung:



erfolgende Zersetzung ein.

Eine Spaltung in derselben Richtung erleidet der Ester beim Erhitzen mit Anilin.

Kocht man ein Gemisch des ersteren mit einem Ueberschuss von Base, so tritt alsbald Ammoniak - Entwicklung ein, welche mehrere Stunden andauert. Das beim Erkalten erstarrende Reactionsproduct wird mit Aether verrieben, in welchem sich dasselbe zum grösseren Theile löst, während eine aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung zurückbleibt, die durch den Schmelzpunkt, den wir bei 224—225°¹⁾ beobachteten, und durch die Analyse als Malondianilid erkannt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$.

Procente: C 70.87, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.55, 71.12, » 5.79, 5.79, » 11.00.

Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein Oel, welches von warmer verdünnter Salzsäure theilweise aufgenommen wird. Der verbleibende Rückstand erstarrt krystallinisch und schießt aus Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln an, welche bei 118° (nach Band bei 117°) schmelzen und bei der Analyse folgende, der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH} : \text{C} < \begin{array}{l} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$

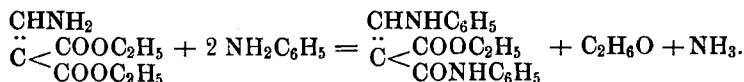
entsprechende Zahlen gaben:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 69.68, H 5.81, N 9.03.

Gef. » » 69.71, » 6.91, » 9.16.

Die Bildung dieses Monanilids findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

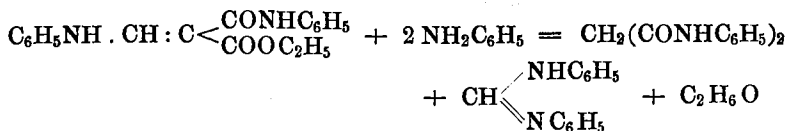


Die Bildung des dieser Formel entsprechenden Stereoeren haben wir nicht beobachtet, die alkoholische Mutterlauge des Monanilids enthält ein Gemenge dieses Körpers und des in Aether gleichfalls etwas löslichen Malondianilids.

Das Auftreten des Dianilids der Malonsäure beim Erhitzen des Aminoäthylendicarbonsäureesters mit Anilin deutet darauf hin, dass

¹⁾ Nach M. Freund (diese Berichte 17, 134) liegt der Schmelzpunkt bei 222°, während Band (Dissert. S. 53) ihn bei 223° angiebt.

der Körper $C_6H_5NHCH \cdot C \begin{matrix} \text{COOC}_2H_5 \\ \text{CONHC}_6H_5 \end{matrix}$ durch die Base theilweise zersetzt wird und dass diese Spaltung im Sinne der Gleichung:



verläuft. Es war daher die gleichzeitige Bildung von Diphenylformamidin zu erwarten. Dasselbe fand sich in der That mit dem überschüssigen Anilin in dem salzsauren Filtrate, welches dem bei 118° schmelzenden Körper entfiel. Das auf Zusatz von Alkali zu dieser Lösung sich abscheidende Oel wurde mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen des letzteren in vacuo auf dem Wasserbade destillirt. Hierbei ging das Anilin über, während eine feste Substanz zurückblieb, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirte und durch den Schmelzpunkt (138°) ¹⁾, durch ihr chemisches Verhalten und eine Stickstoffbestimmung als Diphenylformamidin erkannt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.35.

Im Einklange mit diesem Resultate steht das Ergebniss folgenden Versuches. Als das Product der Einwirkung von Anilin auf den Aminoäthylendicarbonsäureester behufs Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Wasserdampf destillirt und die über dem festen Rückstand lagernde wässrige Lösung eingedampft wurde, hinterblieb ein nach längerem Stehen theilweise erstarrendes Oel. Aus Wasser umkrystallisirt schmolz der Körper bei 46° und wurde dadurch und durch die Bildung von Anilin bei der Hydrolyse als Formanilid charakterisirt. Dasselbe ist unzweifelhaft ein unter dem Einflusse siedenden Wassers entstehendes Zersetzungsproduct des Diphenylformamidins, erfolgt doch, der Beobachtung von Tobias ²⁾ zufolge, theilweise Spaltung des Amidins in Anilin und Formanilid beim Kochen seiner wässrig-alkoholischen Lösung.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Band ³⁾ das Verhalten des Anilins dem Dicarboxyglutacousäureester gegenüber bei erhöhter Temperatur studirt und gefunden hat, dass sich dabei Malondianilid und das Monanilid des Anilinoäthylendicarbonsäureesters bilden. Er hat gleichfalls constatirt, dass beim Erhitzen des letzteren Körpers mit Anilin theilweise Spaltung unter Formation von Malondianilid

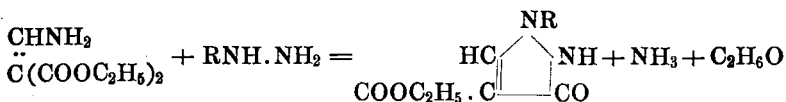
¹⁾ Pinner (diese Berichte 16, 358) fand den Schmelzpunkt bei 140°, während er anderen Angaben gemäss bei 136—139° liegt.

²⁾ Diese Berichte 15, 2450. ³⁾ Inaug.-Dissert. Leipzig 1894.

stattfindet, es gelang ihm jedoch nicht, den sich hierbei abspielenden Vorgang aufzuklären.

Die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf den Aminoäthylendicarbonsäureester

erfolgt mit derselben Leichtigkeit, wie die jener Basen auf den Dicarboxyglutaconsäureester ¹⁾ und führt zu Derivaten des Isopyrazolons, deren Bildung durch die Gleichung:



auszudrücken ist.

Die Mischung des Aminoäthylendicarbonsäureesters mit Hydrazinhydrat entwickelt beim Erwärmen auf dem Wasserbade Ammoniak, und das concentrirte Reactionsproduct erstarrt zu einem Krystallkuchen, welcher aus Alkohol in bei circa 158° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist das Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters. Auf Zusatz von Salzsäure zu seiner wässrigen Lösung fällt der Isopyrazoloncarbonsäureester, welcher als solcher durch seinen Schmelzpunkt (180—181°) und eine Stickstoffbestimmung charakterisirt wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 17.95.

Gef. » » 18.07.

Durch Digestion einer Mischung von Phenylhydrazin und Aminoäthylendicarbonsäureester bildet sich unter Ammoniak-Entwicklung das in Aether unlösliche Ammoniumsalz des Phenylisopyrazoloncarbonsäureesters, das durch Salzsäure zerlegt wird. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung wurde durch ihren Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung mit dem Phenylisopyrazoloncarbonsäureester identificirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 12.07.

Gef. » » 12.20.

Das Studium des Aminoäthylendicarbonsäureesters wird fortgesetzt.

Schliesslich sagen wir Hrn. F. S. Young für die sachkundige Unterstützung, deren wir uns bei vorstehender Arbeit zu erfreuen hatten, unseren besten Dank.

Cambridge. Gonville & Caius College.

¹⁾ Ruhemann, diese Berichte 27, 1658.