

erlitt, während sie oberhalb 60°, wie oben angedeutet, bereits zusammensinterte. Nichtsdestoweniger ergab die bei 65° ausgeführte Bestimmung des Gehaltes an Krystallbenzol ein für die angegebene Formel annähernd stimmendes Resultat.

$C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$ . Ber. ( $C_6H_6$ ) 18.39. Gef. ( $C_6H_6$ ) 17.84.

Der Gehalt an Krystallbenzol ebenso wie die Eigenschaft, auch aus einem Gemenge von Benzol und Phenol nur in benzolhaltiger Form zu krystallisiren, beweisen, dass auch hier eine von der im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindung verschiedene Substanz vorliegt.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich unzweideutig aus der Synthese derselben.

Somit ist mit der vorliegenden Untersuchung dem von Täubler und Walder geführten directen Beweise für die Constitution jener im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindungen ein indirecter hinzugefügt.

### 32. Wilhelm Traube: Ueber die Anlagerung des Cyans an Natrium-Malonsäureester.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Eine alkoholische Lösung von Natrium-Malonsäureester absorbt Cyangas unter starker Erwärmung. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines dunkelrothen, krystallinischen Niederschlages. Man unterbricht das Einleiten des Gases, wenn auf zwei Moleküle Malonsäureester etwa ein Molekül Cyan von der Lösung aufgenommen ist.

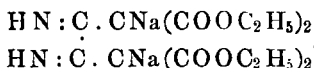
Die Abscheidung des Niederschlages dauert auch nach dem Abstellen des Gasstromes fort und ist bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 24 Stunden beendet; durch Erwärmen wird sie sehr beschleunigt.

Die Menge des gebildeten Productes beträgt etwa 80 pCt. vom Gewichte des angewendeten Malonsäureesters.

In dem rothen Körper liegt eine durch Anlagerung zweier Moleküle Natrium-Malonsäureester an ein Molekül Cyan gebildete Verbindung vor. Die Analysen des Niederschlages geben hierfür zwar keine völlig stimmenden Zahlen, da in demselben stets geringe Mengen Cyannatrium enthalten sind und er andererseits sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren lässt. Aus den bei den Analysen der später

erwähnten Derivate sich ergebenden Werthen geht es jedoch mit Gewissheit hervor.

Eine Vereinigung zweier Moleküle Natrium-Malonsäureester mit einem Cyanmolekül kann in verschiedener Weise erfolgen. Am wahrscheinlichsten erscheint von vornherein die Annahme, dass die Vereinigung unter Kohlenstoffsynthese<sup>1)</sup> vor sich geht und ein Diimidoderivat des Oxalyldimalonsäureesters entsteht:



Für diese Formel sprechen alle bisher gemachten Beobachtungen; insbesondere auch, dass die Verbindung beim Behandeln mit Alkalien den Stickstoff als Ammoniak abspaltet.

Die anfangs erwähnte rothe Natriumverbindung ist in Alkohol, Aether u. s. w. nicht löslich, von Wasser wird sie in einen neuen Körper übergeführt. Um diesen rein darzustellen, löst man jene erste Verbindung in der gerade hinreichenden Menge warmen Wassers und fügt Alkohol hinzu. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Lässt man nun langsam abkühlen, so krystallisiren stark glänzende, braune Nadelchen von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$  aus.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$ . Ber. C 40.00, H 3.89, N 7.77, Na 12.77.  
Gef. » 39.57, » 4.14, » 7.62, » 12.60.

Zur Entstehung dieses Salzes aus dem ersten muss man annehmen, dass bei der Berührung mit Wasser die in jenem enthaltenen beiden Natriumatome als Natriumhydrat frei werden und auf zwei Carboxäthylgruppen unter Verseifung und Salzbildung einwirken.

Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Erwärmt man es mit verdünnter Salzsäure, so wird eine schwach gelb gefärbte Substanz abgeschieden, welche die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$  besitzt; sie enthält also zwei Moleküle Wasser weniger, als die dem braunen Natriumsalz zu Grunde liegende Säure.

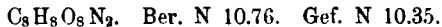
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. C 51.42, H 4.29, N 10.00.  
Gef. » 51.14, 51.33, » 4.53, 4.52, » 10.09, 10.37.

Bei der Bildung der Verbindung ist eine zweifache Anhydridbildung, wohl zwischen den Carboxylen und den Imidgruppen, eingetreten.

<sup>1)</sup> Der von Nencki (diese Berichte 5, S. 886) aus Cyan und Barbitursäure dargestellte Cyanmalonylharnstoff besitzt eine andere Constitution, wie die von mir erhaltenen Verbindungen. Wie aus seiner Ueberführung in Malobiersäure hervorgeht, ist bei seiner Bildung das Cyan mit dem Stickstoff und nicht mit der Malonylgruppe der Barbitursäure in Reaction getreten.

Denselben Körper erhält man, wenn man die ursprüngliche rothe Natriumverbindung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt.

Erwärmt man das rothe Salz mit zwei Molekülen Natriumhydrat in verdünnter wässriger Lösung, so erfolgt nach einiger Zeit ein Farbenumschlag der Flüssigkeit von purpurroth nach gelbroth. Man kühlt nun rasch ab, da sich sonst Ammoniak aus der Flüssigkeit entwickelt, und versetzt mit verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss. Es scheiden sich hellgelbe Nadeln ab, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Dieselben stellen die dem ersten Reactionsproduct entsprechende freie Säure dar.

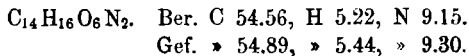


Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie unter Gasentwicklung zersetzt; Alkalien spalten in der Wärme Ammoniak ab.

Beim Behandeln mit essigsauerm Phenylhydrazin entsteht ein schön krystallisirender, brauner Körper vom Schmp. 210°.

Kocht man die bei der Vereinigung des Natrium-Malonsäureesters mit Cyan gebildete Natriumverbindung mit Methyljodid und Alkohol am Rückflusskühler, so erfolgt allmählich Umsetzung. Es resultirt eine in schönen, tief-gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 150° schmilzt.

Dieselbe besitzt nicht die zu erwartende Zusammensetzung eines einfachen Dimethylderivates, sondern sie enthält die Elemente zweier Moleküle Alkohol weniger. Es ist wieder Anhydridbildung eingetreten, wohl in derselben Weise, wie bei dem vorhin beschriebenen Körper, als dessen Homologes sich dieser durch Methylierung erhaltene darstellt.



In ähnlicher Weise wie auf Natrium-Malonsäureester wirkt Cyan auch auf Natrium-Acetessigester und analoge Natriumverbindungen ein. Die hierbei gebildeten, sowie die oben kurz beschriebenen Verbindungen sollen eingehend untersucht und weiterhin auch die Einwirkung des Cyans auf Zinkalkyle und Alkalisulfite studirt werden.

---