

0.1451 g Sbst.: 0.3333 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 0.1262 g BaSO₄.

C₂₆H₂₈N₂O₄S₂. Ber. C 62.90, H 5.65, S 12.90.
Gef. » 62.66, » 5.79, » 12.30.

Wird 1 g Phtalimidoamylmercaptan in 2 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 2.5 ccm Alkohol und dann mit 1.25 g Bromamylphtalimid versetzt und 1/2 Stunde gekocht, so erstarrt die Lösung beim Abkühlen mit Eis zu haarfeinen, gekrümmten Nadeln von

ε-Phtalimidoamyl-sulfid, [C₈H₄O₂:N.(CH₂)₅.]₂S.

0.1309 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 0.0748 g BaSO₄.

C₂₆H₂₈N₂O₄S. Ber. C 67.24, H 6.03, S 6.90.
Gef. » 66.98, » 6.03, » 7.12.

Das Sulfid schmilzt bei 98°; die Ausbeute beträgt 46 pCt. der Theorie.

217. Albert Manasse: Ueber Diamidosulfonal.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einer Reihe von Jahren hat W. Michels¹⁾ versucht, vom Phtalimidoäthylmercaptol des Acetons (C₈H₄O₂:N.C₂H₄S)₂C(CH₃)₂, zu einem Diamidosulfonal zu gelangen, allein es zeigte sich, dass das Mercaptol schon bei dem Versuch, die Phtalsäurereste mit Salzsäure abzuspalten, in Aceton und Amidomercaptan zerlegt wird.

Ebenso wenig schien sich nach den Beobachtungen von S. Gabriel und Th. Posner²⁾ das Phtalimidoacetonäthylmercaptol,



zur Gewinnung eines Amidosulfonals verwerthen zu lassen, da es durch Salzsäure gleichfalls nicht nur die Phtalylgruppen verliert, sondern gleichzeitig in Aethylmercaptan und Amidoceton zerfällt.

Seit aber Th. Posner³⁾ gezeigt hat, dass man aus letztgenanntem Mercaptol zum gewünschten Amidosulfonal gelangt, wenn man das Mercaptol zunächst zum entsprechenden Disulfon oxydirt und erst dann die Phtalsäure abspaltet, war es nicht ausgeschlossen, auch das erstgenannte Mercaptol von Michels in gewünschter Weise umzusetzen.

Ich habe die nachstehenden Versuche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3054 [1892]. ²⁾ Ebenda 27, 1041 [1894].

³⁾ Ebenda 32, 1239 [1899].

Die Darstellung des Phtalimidoäthylmercaptols des Acetons wird zweckmäßiger als nach Michels in der Weise vorgenommen, dass man Phtalimidomercaptan in 5 Th. Aceton mit Salzsäuregas unter zeitweiliger Kühlung sättigt; die Lösung erstarrt hierbei zu einem Brei, und die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Umwandlung in das

Diphtalimidosulfonal, $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4.SO_2)_2C(CH_3)_2$,

wird das Mercaptol in 10 Th. Eisessig mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Chamäleon, welches in der 20-fachen Menge 50-procentiger Essigsäure gelöst ist, unter Umrühren oxydirt, dann die verbliebene Röthung mit Schwefligsäuregas zerstört und Wasser behufs Lösung des Manganosalzes zugesetzt; hierauf werden die suspendirten Krystalle des Disulfons aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet quadratische Blättchen und wird schwer von Eisessig und Alkohol, nicht von Aether, Ligroin und Benzol aufgenommen.

0.2010 g Sbst.: 0.3910 g CO_2 , 0.0769 g H_2O . — 0.1697 g Sbst.: 0.1447 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{22}O_8N_2S_2$. Ber. C 53.28, H 4.25, S 12.35.

Gef. » 53.06, » 4.28, » 11.73.

Zur Abspaltung der Phtalsäure werden 10 g obigen Sulfonals mit je 50 ccm rauchender Salzsäure (1.19) und Eisessig im Rohr 3 Stunden auf 150^0 erhitzt, der Rohrinhalt filtrirt und abgedampft, der Rückstand mit Eiswasser aufgenommen und wieder auf dem Wasserbade völlig eingedunstet, die Krystallmasse mit wenig Alkohol angerieben, auf Thon in den Exsiccator gebracht und aus Alkohol, der einige Procente Wasser enthält, umkrystallisirt. Das so gewonnene Chlorhydrat, $(NH_2.C_2H_4.SO_2)_2C(CH_3)_2.2HCl$, ist leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich, bräunt sich von etwa 227^0 an und ist bei 233^0 völlig zersetzt:

0.2210 g Sbst.: 0.2051 g CO_2 , 0.1209 g H_2O . — 0.1444 g Sbst.: 0.1254 g $AgCl$, 0.2044 g $BaSO_4$.

$C_7H_{20}O_4N_2S_2Cl_2$. Ber. C 25.38, H 6.04, Cl 21.45, S 19.33.

Gef. » 25.32, » 6.12, » 21.47, » 19.49.

Das Chloroplatinat, $C_7H_{20}O_4N_2S_2Cl_6Pt$, stellt farrnkrant-ähnliche, schwer lösliche, gezahnte Nadeln dar und zersetzt sich bei $248-250^0$.

0.1498 g Sbst.: 0.0439 g Pt.

$C_7H_{20}O_4N_2S_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 29.19. Gef. Pt 29.30.

Das Goldsalz, $C_7H_{18}O_4N_2S_2.2HAuCl_4$, bildet mässig lösliche, rhombische Blättchen und zerfällt bei $223-224^0$.

0.1698 g Sbst.: 0.0715 g Au.

$C_7H_{20}O_4N_2S_2Au_2Cl_8$. Ber. Au 42.01. Gef. Au 42.11.

Um das freie

Diamidosulfonal, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$,

zu gewinnen, versetzt man die concentrirte Lösung des Chlorhydrats mit festem Kali und schüttelt mit Chloroform; beim Verdunsten der filtrirten Chloroformschicht auf dem Wasserbade bleibt die Base als schnell erstarrendes Oel zurück. Sie krystallisirt aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmp. 84—86°, zieht aus der Luft Kohlensäure an, löst sich sehr leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction und wird auch von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Ueber der Flamme erhitzt, wird sie gelb und hinterlässt unter Verbreitung eines widerlichen Geruchs einen kohligen Rückstand.

0.1791 g Sbst.: 0.2112 g CO_2 , 0.1073 g H_2O . — 0.2033 g Sbst.: 0.2424 g CO_2 , 0.1225 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 32.56, H 6.98.
Gef. » 32.17, 32.52, » 6.71, 6.75.¹⁾

Das Diacetylamidosulfonal,

$(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$,

hinterbleibt, wenn man die Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eindampft, als Syrup, der auf Zusatz von Wasser erstarrt und aus Alkohol in Säulen vom Schmp. 165° anschießt. Es ist sehr leicht in warmem Wasser, Eisessig und Aceton, weniger in absolutem Alkohol und nicht merklich in Aether, Ligroin und Benzol löslich.

0.2007 g Sbst.: 0.2848 g CO_2 , 0.1180 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 38.59, H 6.43.
Gef. » 38.70, » 6.58.

218. Richard Willstätter: Ueber einige Halogenderivate der Malonsäure.

[Mith. aus dem chem. Labor. der Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 27. März 1902.)

Dibrommalonsäure.

W. Petrieff²⁾ stellte die Dibrommalonsäure durch Bromiren von Malonsäure in kleinen Portionen in sehr verdünnter Chloroformlösung³⁾ her; seine Beschreibung der Verbindung bedarf zum Theil der Richtigstellung und auch seine Vorschrift für ihre Gewinnung er-

¹⁾ Die etwas zu niedrigen Wasserstoffzahlen dürften auf einen Kohlenstoffgehalt der Base zurückzuführen sein.

²⁾ Diese Berichte 7, 400 [1874] und 11, 414 [1878].

³⁾ Auf gleichem Wege gewann auch G. Massol (Ann. de chim. et de phys. [7], 1, 200 [1894]), dem die Publicationen von Petrieff entgangen zu sein scheinen, die Dibrommalonsäure für physikalische Messungen; seine Substanz scheint, da sie als zerfließlich beschrieben wird, nicht rein gewesen zu sein.