

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.

weist sich als nicht recht zuverlässig. Wiederholt wurden genau unter den von Petrieff angegebenen Bedingungen Reactionsproducte vom Bromgehalt der Monobrommalonsäure erhalten.

Sehr gut eignet sich zur Gewinnung der Dibromsäure die Bromirung der Malonsäure in concentrirter ameisensaurer Lösung¹⁾; auch erhält man sie beim Schütteln mit Brom und concentrirter Schwefelsäure.

25 g fein gepulverte Malonsäure werden in einem geräumigen Kolben mit 50 g concentrirter Ameisensäure (spec. Gewicht 1.2) übergossen und die ganze Brommenge (78 g) auf einmal zugefügt; setzt man die Flüssigkeit den Sonnenstrahlen aus, so dauert es nur einige Minuten, bis Erwärmung und dann eine äusserst heftige Reaction eintritt; man mässigt dieselbe zweckmässig mit einer bereit gehaltenen Kältemischung, sodass die Temperatur nicht zu hoch steigt. Im diffusen Licht dauert es länger, bis die Reaction eintritt und die Ausbeute ist etwas geringer. Die erkaltete Lösung scheidet bei eintägigem Stehen einen Brei farbloser Prismen und Nadeln aus, der an der Pumpe möglichst scharf abgesaugt und mit Ameisensäure gewaschen wird. Kurze Zeit auf Thon abgepresst und im Vacuum über Natronkalk getrocknet, war das Präparat analysenrein. Die Ausbeute an dieser ersten Krystallisation betrug 90—100 pCt. des Ausgangsmaterials.

0.3017 g Sbst.: 0.4322 g Ag Br (nach Carius).

$C_3H_2O_4Br_2$. Ber. Br 61.05. Gef. Br 60.96.

Titration 0.4284 g Sbst. neutralisirten 32.8 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH; berechn. 32.7 ccm.

Nach dem Einengen der Lauge im Vacuum auf das halbe Volumen erhält man noch eine reichliche zweite Krystallisation reiner Dibromsäure (und zwar bei langsamer Concentration prachtvolle, über 5 cm lange, harte Prismen); die alsdann unter vermindertem Druck zur Trockne gedampfte Mutterlauge hinterliess ein bromärmeres Product, das zu erneuter Bromirung Verwendung fand.

Die Reinigung kann man, wie Petrieff angegeben hat, mit Hilfe von Aether und Chloroform bewirken; aber es empfiehlt sich, dabei das Abdampfen der Lösungen stets im Vacuum vorzunehmen. Trotz ihrer Unlöslichkeit in Chloroform kann man mit diesem die Dibrommalonsäure nicht aus ätherischer Lösung ausfällen, da sie nach allem Anschein mit Aether eine Verbindung eingeht; man dunstet deshalb die ätherischen Lösungen der Säure unter Zusatz von Chloroform ein.

Den Schmelzpunkt (unt. Zers.) der Dibrommalonsäure, welche in reinem Zustand luftbeständig ist, fand ich bei 130—131° (nach Petrieff 126—128°). Irrthümlich ist die Angabe dieses Autors, dass

¹⁾ Auch bei anderen Halogenirungen leistet, wie ich mich überzeugt habe, Ameisensäure bessere Dienste als Eisessig.

die Säure sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetze. Sie spaltet vielmehr schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser glatt 1 Molekül Kohlsäure ab und liefert Dibromessigsäure.

Titration. 0.2482 g Dibrommalonsäure, mit Wasser aufgeköcht, neutralisirten 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH; berechnet für Dibrommalonsäure 18.9 ccm, für daraus entstandene Dibromessigsäure 9.5 ccm.

Bei der Einwirkung von concentrirten wässrigen oder methylalkoholischen Ammoniaklösungen auf die bromirte Säure in der Kälte gelingt es nicht, die Aminogruppe an die Stelle des Broms einzuführen; aus der methylalkoholischen Flüssigkeit krystallisirt das Ammoniumsalz der Dibrommalonsäure in schön ausgebildeten, durchsichtigen, harten Prismen und Tafeln aus, welche in Wasser sehr leicht, in Aethylalkohol äusserst schwer löslich sind.

0.3178 g Sbst.: 0.4010 g AgBr (nach Carius).

$C_3H_5O_4N_2Br_2$. Ber. Br 54.01. Gef. Br 53.60.

Mit einer salpetersauren Silbernitratlösung giebt das Ammoniumsalz eine Fällung von wohlkrystallisirtem Silbersalz.

Lässt man andererseits auf die Ester der Dibrommalonsäure Ammoniak einwirken, so findet der Ersatz des Halogens durch die Aminogruppen nicht ohne gleichzeitige Amidbildung statt; dies haben schon M. Conrad und C. Brückner¹⁾, sowie R. S. Curtiss²⁾ beobachtet, und ich fand es unter verschiedenen Bedingungen bestätigt³⁾.

Dibrommalonsäuredimethylester.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des in einer folgenden Mittheilung beschriebenen Tetramethyldiaminomalonesters benützte ich den gebromten Methylester⁴⁾, welcher viel leichter als der flüssige Aethylester vollkommen rein zu erhalten ist. Er wird ebenso wie nach M. Conrad und C. Brückner⁵⁾ der Aethylester durch directe Bromirung von Malonsäuremethylester (am Besten im diffusen Licht unter Einstellen des geräumigen Bromirungskolbens in kaltes Wasser) gewonnen und durch Vermischen des isolirten Productes der Bromirung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols schön krystallisirt er-

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3001 [1891].

²⁾ Amer. chem. Journ. **19**, 691 [1897].

³⁾ Mit Rücksicht auf die kürzlich erschienene Arbeit von E. Fischer und A. Dilthey, (diese Berichte **35**, 844 [1902]), ist es vielleicht von Interesse, dass bei den Dibrommalonestern zuerst Amidbildung stattfindet, ehe das Brom ersetzt wird; ich beabsichtige, später darüber Ausführlicheres zu veröffentlichen.

⁴⁾ M. Conrad und G. Reinbach haben sich kürzlich ebenfalls des Methylesters bedient, denselben aber nicht beschrieben. (Diese Berichte **35**, 522 [1902].)

⁵⁾ Diese Berichte **24**, 3001 [1891].

halten. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther, worin er in der Hitze ziemlich schwer, kalt recht schwer löslich ist, oder aus Alkohol (darin heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht löslich) erhält man den Methylester in farblosen, glänzenden Nadeln und Blättern, welche luftbeständig sind und bei 63—65° schmelzen.

0.2102 g Sbst.: 0.2709 g AgBr (nach Carius).

$C_5H_6O_4Br_2$. Ber. Br 55.15. Gef. Br 54.85.

Dijodmalonsäure.

Bei der Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure in siedender wässriger Lösung entstehen, wie A. Angeli¹⁾ beobachtet hat, Dijodessigsäure und Trijodessigsäure. Durch Jodirung mit Jod und Jodsäure in kalter ameisensaurer Lösung gelingt es hingegen, Dijodmalonsäure darzustellen.

10 g feingepulverte Malonsäure wurden mit 19.6 g fein gepulvertem Jod, 6.8 g Jodsäure und 50 g Ameisensäure (spec. Gew. 1.2) 48 Stunden in einer Stöpselflasche mit Hülfe der Schüttelmaschine digerirt; dabei entsteht eine reichliche krystallinische Ausscheidung (mikroskopische Nadelchen), die durch ungelöstes Jod verunreinigt bleibt. Man saugt dieselbe scharf ab, wäscht mit wasserfreier Ameisensäure nach und trocknet sie auf Thon. Bei längerem Liegen an der Luft oder bei gelindem Erwärmen verdunstet das beigemengte Jod, sodass man die gebildete Dijodmalonsäure in ziemlich reinem Zustand erhält (16—20 g).

Analyse des Rohproductes. 0.3419 g Sbst.: 0.4528 g AgJ (nach Carius).

$C_3H_2O_4J_2$. Ber. J 71.32. Gef. J 71.56.

Es ist sehr schwierig, die jodirte Säure vollständig zu reinigen, da sie in Berührung mit allen möglichen Lösungsmitteln ungemein leicht Zersetzung erfährt.

In Wasser löst sich die Dijodmalonsäure sehr leicht auf, die Lösung beginnt schon beim Stehen in der Kälte sehr bald Kohlensäure zu entwickeln, bei gelindem Erwärmen wird die Entbindung von Kohlensäure, neben der die Abspaltung von etwas Jod einhergeht, ganz rapid, und es scheidet sich zunächst die jodirte Essigsäure in glänzenden, gelben Krystallblättern aus. Die so entstehenden Zersetzungsproducte, welche je nach den Bedingungen verschieden sind, habe ich nicht genauer untersucht, da Angeli sich bereits damit beschäftigt hat.

In ätherischer und alkoholischer Lösung spaltet die Dijodmalonsäure bald Jod ab, ebenso in Berührung mit Schwefelkohlenstoff und auch bei längerem Stehen der Lösung in wasserfreier Ameisensäure (löslich in der Kälte in 15—16 Theilen).

¹⁾ Diese Berichte 26, 595 [1893].

Am Besten gelingt es, wenn auch unter Verlust (infolge theilweiser Zersetzung), die jodirte Säure rein zu erhalten, indem man sie aus wenig krystallisirter Ameisensäure unter Erwärmen möglichst rasch umkrystallisirt; dabei scheidet sie sich in glänzenden, hellgelben Krystallblättchen aus, die leicht von etwas beigemengtem Jod befreit werden können. Den Schmelzpunkt fand ich bei 119—120° (unscharf, unter Zersetzung, welche schon vorher beginnt).

0.2437 g Sbst.: 0.3196 g AgJ. (nach Carius).

$C_3H_2O_4J_3$. Ber. J 71.32. Gef. J 70.86.

Titration. 0.2138 g Säure neutralisirten 11.9 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH, berechn. 12.0 ccm.

Dijodmalonsäuredimethylester.

Für die Darstellung dieses Esters lässt sich keine gute Vorschrift geben, da er sich ähnlich wie die Säure äusserst leicht unter Abspaltung von Jod zersetzt. Ich erhielt den Dijodmalonsäureester durch kurzes Aufkochen von Dibrommalonsäureester mit feingepulvertem Jodkalium und wenig Alkohol, schnelles Abkühlen und Ausscheiden durch vorsichtigen Zusatz von Wasser und reinigte ihn durch möglichst rasches Umkrystallisiren aus Petroläther, worin er in der Hitze schwer, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Er bildet feine, seidenglänzende, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 79—80°.

0.1343 g Sbst.: 0.1633 g AgJ (nach Carius).

$C_5H_6O_4J_2$. Ber. J 66.11. Gef. J 65.70.

In Wasser ist der Dijodmalonsäuredimethylester unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; die Lösungen färben sich bald braun.

219. Richard Willstätter: Ueber Derivate der Diaminoessigsäure und Diaminomalonsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März 1902.)

Unter den Producten, welche bei der Spaltung des Caseïns durch Salzsäure entstehen, fand E. Drechsel¹⁾ vor zehn Jahren eine Verbindung auf, die er auf Grund von Analysen des Monobenzoylderivats und des Chlorhydrats als Diaminoessigsäure auffasste. Die auffälligsten Eigenschaften der Substanz scheinen mir die Beständigkeit gegen Natronlauge, gegen Silberoxyd und namentlich gegen Salzsäure (bei 140°) zu sein; gerade aus dem Verhalten gegen Salzsäure fol-

¹⁾ Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **24**, 115 [1892].