

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. Drechsel<sup>1)</sup> 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-

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

gerte<sup>1)</sup> aber Drechsel »mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die beschriebene Substanz wirklich Diaminoessigsäure und nicht eine isomere Verbindung« sei.

Die Diaminoessigsäure beansprucht Interesse in chemischer Hinsicht und auch für den Physiologen, so namentlich wegen ihrer Beziehung zum Allantoin, welche A. Kossel<sup>2)</sup> in seinem Vortrage in Berlin hervorgehoben hat.

Nach einigen erfolglosen Versuchen<sup>3)</sup>, auf synthetischem Wege<sup>4)</sup> Diaminoessigsäure zu gewinnen, hielt ich es für nützlich, die Darstellung dieser Substanz durch die Untersuchung der Ester von alkylirten Diaminoessigsäuren und Diaminomalonsäuren vorzubereiten. Tertiäre Basen sind in gewissen Fällen leichter zu erhalten und zu studiren, als primäre; die Schwierigkeiten, welche man z. B. bei der Herstellung von Aminosäureestern früher gefunden hat, wären sicher vermieden worden, wenn es sich um Derivate tertiärer, nicht primärer Aminosäuren gehandelt hätte.

Im Folgenden sollen einige solche Diaminoverbindungen beschrieben werden, namentlich Tetramethyldiaminoessigsäuremethylester und Tetramethyldiaminomalonsäuredimethylester.

Die Eigenschaften dieser Basen, namentlich ihre Unbeständigkeit gegen Aetzalkalien und Säuren, sogar gegen Wasser, zwingen, wie ich glaube, zu der Folgerung, dass Drechsel's Spaltungsproduct keine Diaminoessigsäure war. Man muss sich wohl von der Diaminoessigsäure ein wesentlich anderes Bild machen: sie wird Silberlösung reduciren, mit Benzoylchlorid und Natronlauge Benzamid, mit Platinchlorwasserstoffsäure Platinsalmiak liefern, überhaupt unter allen Umständen durch Mineralsäuren und auch durch Alkalilaugen zerlegt werden und leicht in Glyoxylsäure bezw. Derivate derselben übergehen.

Die *gem*<sup>5)</sup>-Diaminosäureester erweisen sich in ihrem Verhalten als Analoga einerseits des von M. Conrad und C. Brückner<sup>6)</sup> dargestellten Diaminomalonylamids, andererseits der alkylirten Methyl-

<sup>1)</sup> l. c., S. 118.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3214 [1901].

<sup>3)</sup> Eine Reihe erfolgloser Versuche hat früher E. Klebs in G. Hüfner's Laboratorium ausgeführt, cfr. Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 301 [1894]. — Meine Arbeit war bereits begonnen, bevor die erste Mittheilung von E. Fischer über eine Diaminosäure erschien; später habe ich im Einverständniss mit Hr. Geh. Rath Prof. E. Fischer meine Versuche fortgeführt.

<sup>4)</sup> Auch Spaltungsversuche mit Allantoin gaben nicht das gewünschte Resultat.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 24, 2993 [1891]. Man vergleiche ferner die Dianilino-malonester von R. S. Curtiss (Am. chem. Journ. 19, 691 [1897]), sowie von M. Conrad und H. Reinbach, diese Berichte 35, 511 [1902].

<sup>6)</sup> Nach v. Baeyer's Bezeichnungweise.

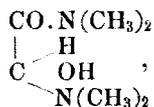
diamine, welche bis jetzt lediglich aus Formaldehyd und Aminen gewonnen worden sind. Den ersten Repräsentanten dieser Gruppe hat S. Kolotow<sup>1)</sup> dargestellt; dann haben A. Ehrenberg<sup>2)</sup>, sowie L. Henry<sup>3)</sup> eine Reihe solcher Diamine in sehr interessanten Untersuchungen kennen gelehrt.

Es sei hier vorläufig erwähnt, dass ich mehrere von diesen Diaminen, z. B. Tetramethylmethyldiamin, auch bei der Einwirkung von Aminen in benzolischer Lösung auf Methylenjodid gewinnen konnte.

Man hätte vielleicht annehmen können, dass die Beständigkeit der *gem*-Diamine von den Methyldiaminen zu den Diaminoessigestern und Diaminomalonsäureestern schrittweise wachsen würde, dass die Carboxylgruppe oder das alkylierte Carboxyl oder ein Paar davon die beiden an das nämliche Kohlenstoffatom gebundenen Aminogruppen schützen würden; allein das ist nicht der Fall. Umgekehrt ist es auch nach einer Beobachtung A. v. Baeyer's<sup>4)</sup> lange bekannt, dass die Carboxylgruppen der Malonsäure in der Aminomalonsäure nicht fester, sondern lockerer gebunden sind: dieselbe spaltet beim Erwärmen mit Wasser Kohlensäure ab.

Tetramethyldiaminoessigsäuremethylester entsteht bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Dijodessigsäuremethylester und bildet eine unzersetzt destillirende Flüssigkeit, die durch Säuren und Aetzalkalien leicht unter Abspaltung von zwei Molekülen Dimethylamin zersetzt wird.

Wendet man statt des jodirten Esters Dibromessigsäuremethylester an, so findet Amidbildung statt, ehe das Halogen in Reaction tritt; da das Reactionsproduct durch Abscheidung mit Pottasche aus wässriger Lösung gereinigt werden musste, so liegt wohl in der gewonnenen Verbindung ein secundäres Product vor, das Dimethylamid der Oxydimethylaminoessigsäure:



sehr wahrscheinlich aus dem zunächst gebildeten Dimethylamid der Tetramethyldiaminoessigsäure bei der Einwirkung von Alkalicarbonat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, Ref. 611 [1885].

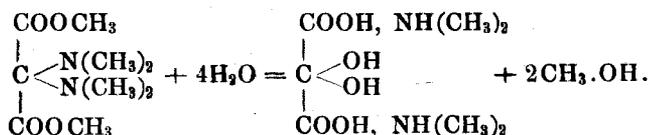
<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 36, 117 [1887].

<sup>3)</sup> Bull. Acad. roy. Belg. [3] 26, 200 [1893] und 28, 355 [1894]. In den Referaten der Berichte sind die Stellen beider Abhandlungen nur richtig citirt.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 131, 295 [1864].

entstanden<sup>1)</sup>. Diese Verbindung spaltet sehr leicht die Hälfte des in ihr enthaltenen Amins ab.

Besonders glatt entsteht aus Dibrommalonsäuredimethylester der prächtig krystallisirende Tetramethyldiaminomalonensäureester, der sich gegen Alkalien und Säuren wie das analoge Essigsäurederivat verhält. Beim Erwärmen mit Wasser geht dieser Ester sehr leicht in das Dimethylaminsalz der Mesoxalsäure über:



Neben diesem wurde in geringerer Menge eine leicht zersetzliche zweite Verbindung von der nämlichen Zusammensetzung aufgefunden, welche wahrscheinlich die Tetramethyldiaminomalonensäure (in wasserhaltigem Zustand) darstellt. Die Untersuchung derselben bedarf noch der Ergänzung.

### Experimenteller Theil.

Dibromessigsäure-methylester,  $\text{CHBr}_2\text{.COOCH}_3$ .

Wird, ebenso wie nach E. Klebs<sup>2)</sup> der Aethylester, am besten nach O. Wallach's eleganter Methode<sup>3)</sup> aus Bromalcyhydrat und zwar mit Natriumacetat in methylalkoholischer Lösung gewonnen. Sdp. 181.5—183.5<sup>0</sup> corr.

0.2934 g Sbst.: 0.4739 g AgBr.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$ . Ber. AgBr 68.94. Gef. AgBr 68.74.

Den Dijodessigsäuremethylester erhielt ich daraus durch Erhitzen mit Jodkalium in alkoholischer Lösung nach der von W. H. Perkin und B. F. Duppa<sup>4)</sup> für die Aethylverbindung angegebene Vorschrift als gelbbraun gefärbtes, die Schleimhäute reizendes Oel. Dieser Ester diente in ungereinigtem Zustand, durch Eindampfen der ätherischen Lösung im Vacuum isolirt, für die folgenden Versuche.

<sup>1)</sup> Gerade umgekehrt gehen nach L. Henry die primären Producte der Einwirkung von Basen auf Formaldehyd, z. B.  $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$ , bei der Einwirkung von Aetzkali über in die Methylendiamine, wie  $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{N(CH}_3)_2 \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$ . In dem hier mitgetheilten Fall wirkt anscheinend die Amidgruppe noch auflockernd auf die Aminradicale.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 303 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 2122 [1877].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 117, 351 [1861].

Tetramethyldiamino-essigsäure-methylester,  
 $\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{COOCH}_3$ .

Für die Darstellung dieser Verbindung wie des unten beschriebenen Amids,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , sollen hier nur vorläufige Angaben gemacht werden.

Vermischt man Dijodessigsäuremethylester mit einer stark abgekühlten, trocknen, ca. 25-procentigen Lösung von Dimethylamin in Benzol ( $4\frac{1}{2}$ —5 Mol. der Base enthaltend), so beginnt nach etwa einer halben Stunde eine lebhafte Reaction einzutreten; die Flüssigkeit erhitzt sich dabei und scheidet Jodhydrat in Form eines schweren, dunkel gefärbten Oeles aus. Nach einer weiteren Stunde wurde durch Verdünnen mit wasserfreiem Aether und Abfiltriren von dem krystallinisch erstarrenden Salze das Reactionsproduct isolirt; nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat und Eindunsten unter vermindertem Druck reinigt man die Base durch wiederholte Fractionirung im Vacuum. Während bei der ersten Destillation syrupöse Rückstände in erheblicher Menge hinterbleiben, geht das Hauptproduct der Reaction bei wiederholtem Destilliren völlig constant und unzersetzt innerhalb eines Grades über.

Der Tetramethyldiaminoessigsäuremethylester siedet unter 12.5 mm Druck bei  $57$ — $58^\circ$  (Quecks. i. D. bis  $20^\circ$ ; Oelbad  $72^\circ$ ) und bildet ein leicht bewegliches, farbloses Oel von basischem und zugleich stechendem Geruch, der auf's Lebhafteste an Formaldehyd erinnert; leichter als Wasser.

0.1789 g Sbst.: 0.3450 g  $\text{CO}_2$ , 0.1629 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1729 g Sbst.: 27.2 ccm N ( $11.5^\circ$ , 718 mm.)

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 52.42, H 10.08, N 17.52  
 Gef. » 52.49, » 10.19, » 17.67.

Beim Erhitzen im Reagirrohr verflüchtigt sich der Ester ohne Zersetzung. — Er löst etwas Wasser auf und ist in Wasser leicht löslich (in ca. 3.5 Theilen), mit den organischen Solventien mischbar.

Mit Silbernitratlösung giebt die Substanz augenblicklich einen sehr starken Silberspiegel. Dagegen ist sie in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat momentan beständig, reducirt aber nach Kurzem eine beträchtliche Menge des Reagens.

Mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Goldchlorid entstehen keine Fällungen.

Gegen kohlen saure Alkalien ist der Ester in wässriger Lösung in der Kälte ziemlich beständig. Eine Probe der Substanz, aus der wässrigen Lösung unter Kühlung durch Pottasche ausgeschieden, zeigte den ursprünglichen Siedepunkt ( $63.5^\circ$  bei 16 mm Druck) und gab bei der Stickstoffbestimmung einen nur wenig zu niedrigen Werth (gefunden 16.40 pCt. N).

Beim Erwärmen mit Alkalicarbonatlösung findet hingegen rasch Zersetzung statt.

Aeusserst leicht wird der Ester unter Abspaltung von Dimethylamin durch Aetzalkalien, sowie durch Mineralsäuren oder Essigsäure zerstört. Beim Erwärmen mit Alkalilauge wird Dimethylamin frei, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in der Kälte entsteht das von F. Hallmann<sup>1)</sup> beschriebene Dimethylamid der Benzoësäure.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung; nimmt man den Ester mit verdünnter Essigsäure auf, so bewirkt das Reagens nach wenigen Augenblicken die Ausscheidung eines hellgelben, krystallinischen Niederschlags, in welchem sehr wahrscheinlich (die Substanz ist noch nicht analysirt worden) das Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylesters vorliegt.

Fügt man die alkoholische Lösung des Tetramethyldiaminoessigsäureesters in der Kälte zu sehr concentrirter Platinchlorwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das Platindoppelsalz des Dimethylamins als hellorangefarbige, mikrokrystallinische Fällung ab, und zwar in einem Betrage, welcher nahezu dem Stickstoffgehalt des Esters entspricht:

0.5062 g Sbst.: 0.1959 g Pt.

$C_4H_{16}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 38.98. Gef. Pt 38.70.

Mithin werden bei der Einwirkung der Säure sofort die beiden Aminradicale eliminirt.

Dibromessigsäure-dimethylamid,  $CHBr_2.CO.N(CH_3)_2$ .

Viel träger und dabei wesentlich anders als auf den Dijodessigsäuremethylester, wirkt Dimethylamin auf den gebromten Ester ein; hier reagirt nämlich nicht das Halogen zuerst, sondern die Estergruppe. Man erkennt dies daran, dass ein beträchtlicher Theil des Ausgangsmaterials, dessen Bromatome noch nicht in Reaction getreten sind, in Form des Dimethylamids der Dibromessigsäure zurückgewonnen wird.

Bei der Fractionirung des Reactionsproductes geht nach der leichtflüchtigen Base unter 12 mm Druck bei ca. 128° (Oelbad 153°) ein dickliches Oel über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieses Product wird leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und aus Aether — in beiden Lösungsmitteln ist es in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme leicht löslich — rein erhalten in dicken, farblosen Prismen mit häufigen Zwillingbildungen. Das Dimethylamid der Dibromessigsäure schmilzt bei 79—80°, zeigt neu-

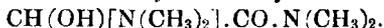
<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 846 [1876].

trale Reaction und entbindet beim Kochen mit Alkalilauge Dimethylamin.

0.2123 g Sbst.: 0.3239 g Ag Br.

$C_4H_7ONBr_2$ . Ber. Br 65.26. Gef. Br 64.93.

Dimethylamid der Oxy-dimethylamino-essigsäure,



Lässt man Dimethylamin (5 Mol.) in abgekühlter, trockner, benzolischer Lösung auf Dibromessigsäuremethylester einwirken, so dauert es etwa eine Stunde, bis die Einwirkung sich durch die Abscheidung von Bromhydrat in Form glänzender Krystallblätter bemerklich macht; zugleich beginnt die Flüssigkeit, sich stark zu erhitzen. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde die Lösung von dem Salze, das sich als fast reines bromwasserstoffsäures Dimethylamin erwies, abfiltrirt und im Vacuum eingedampft; dabei hinterblieb ein Gemenge von stechend riechender Base und bromhaltiger Substanz.

Es gelang mir noch nicht, lediglich durch Destillation das basische Reactionsproduct in analysenreinem Zustand zu gewinnen; eine Reihe von Beobachtungen deutet aber schon darauf hin, dass primär das recht leicht zersetzliche Dimethylamid der Tetramethyldiaminoessigsäure vorlag.

Ein reines Product lässt sich aus dem erhaltenen Gemenge auf folgende Weise isoliren: man nimmt dasselbe mit Wasser auf, filtrirt die Lösung von beigemengtem, bromhaltigem Oel durch ein doppeltes nasses Filter und scheidet unter sorgfältigster Kühlung das Oel durch Pottasche wieder ab. Es wird mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck fractionirt. So erhält man als Hauptfraction eine Substanz, die auf Grund der Analyse und des Verhaltens gegen Platinchlorid als Dimethylamid der Oxydimethylaminoessigsäure anzusprechen ist.

Die Verbindung destillirt unter 12 mm Druck bei 80° (Oelbad 105°) als farbloses Oel von formaldehydähnlichem, zugleich basischem Geruch; sie reagirt stark alkalisch und ist mit Wasser, sowie organischen Lösungsmitteln mischbar.

0.2178 g Sbst.: 0.3906 g CO<sub>2</sub>, 0.1866 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g Sbst.: 0.3018 g CO<sub>2</sub>, 0.1447 g H<sub>2</sub>O. — 0.2086 g Sbst.: 35.0 ccm N (10°, 721 mm).

$C_6H_{14}O_2N_2$ . Ber. C 49.24, H 9.67, N 19.20.

Gef. » 48.91, 48.94, » 9.60, 9.64, » 19.05.

Das Dimethylamid verflüchtigt sich mit Wasserdampf mit stechendem Geruch, es zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Aus Silberlösung fällt es momentan das Metall aus, gegen Alkalilauge, sowie gegen Mineralsäuren ist es unbeständig.

Vermischt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit ganz concentrirter Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt das Chloroplatinat

des Dimethylamins sofort als ziegelrother Niederschlag aus, der für die Analyse mit Weingeist gewaschen wurde.

0.1589 g Sbst.: 0.0615 g Pt.

$C_4H_{16}N_2Cl_6$  Pt. Ber. Pt 38.98. Gef. Pt 38.70.

Die Menge des Platindoppelsalzes entsprach hier nur beinahe der Hälfte des Stickstoffgehalts; wenn man die Mutterlauge des Salzes von den letzten Antheilen desselben durch öfters wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol befreit, so erhält man einen Syrup, der beim Erwärmen mit Alkalilauge wiederum eine reichliche Menge von Dimethylamin entbindet. Nur die Hälfte des Amins ist mithin locker gebunden.

Tetramethyldiamino-malonsäuredimethylester,  
 $C[N(CH_3)_2]_2(COOCH_3)_2$ .

Man kühlt in einer starkwandigen Stöpselflasche 55—60 g (50 g enthalten 4 Mol. Base) trockne 25-procentige Lösung von Dimethylamin in Benzol sorgfältig in Eis-Kochsalz-Mischung ab, trägt 20 g Dibrommalonsäuredimethylester in feingepulverter Form auf einmal ein und schliesst schnell die Flasche. Sofort tritt eine äusserst heftige Reaction ein und zugleich scheidet sich ein Krystallbrei von reinem, bromwasserstoffsauerm Dimethylamin aus. Nachdem die Flasche eine Stunde lang in der Kältemischung und weitere drei Stunden bei Zimmertemperatur gestanden, saugt man die Benzollösung von dem nahezu in berechneter Menge gebildeten Bromhydrat an der Pumpe scharf ab und wäscht mit Aether nach. Das Filtrat wird wieder mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum eingedampft; es liefert fast die theoretische Ausbeute an rohem, noch ziemlich unreinem Aminoester, der eine gelblich gefärbte, krystallinische Masse bildet.

Der Tetramethyldiaminomalonester lässt sich durch zwei- bis drei-maliges Umkrystallisiren, am besten aus Aether, vollständig rein, in prachtvollen, luftbeständigen, farblosen, harten Tafeln von rhomben-förmigem Umriss erhalten, welche bei 83—85° schmelzen. Er ist in siedendem Aether sehr leicht, in kaltem viel schwerer löslich, in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Essigester sehr leicht, in Petroläther in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. In kaltem Wasser ist der Ester mit stark alkalischer Reaction, aber nur wenig, löslich, beim Erwärmen mit Wasser schmilzt er und löst sich reichlicher auf; mit Wasserdampf verflüchtigt sich der Ester sehr leicht mit heftig stechendem Geruch; er ist auch flüchtig mit Benzol- und mit Aether-Dämpfen, sodass sich beim Abdampfen seiner Lösung der Kühler mit eisblumen-artigen Krystallen überzieht. Im Reagirrohr lässt sich die Substanz ohne Zersetzung destilliren.

0.3393 g Sbst.: 0.6198 g CO<sub>2</sub>, 0.2550 g H<sub>2</sub>O. — 0.2096 g Sbst.: 24.7 cem N (11.5°, 714 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 49.48, H 8.33, N 12.87.

Gef. » 49.82, » 8.42, » 13.16.

Gänzlich unbeständig ist der Tetramethyldiaminomalonester gegen Alkalilaugen, die aus ihm Dimethylamin entbinden, und gegen Säuren; die Letzteren lösen ihn auf, aber nur unter Zersetzung: beim Versetzen der frisch bereiteten sauren Lösungen mit Pottasche scheidet sich nichts oder fast nichts von der Base wieder aus. Demgemäss giebt die salzsaure Lösung des Körpers mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure keinen Niederschlag.

Auch Jodmethyl bewirkt schon in der Kälte die Loslösung von Alkylamin aus dem Molekül des Diaminosäureesters; ich erhielt ein Gemenge verschiedener Jodide, aus welchem sich leicht Tetramethylammoniumjodid isoliren liess.

Fügt man zu concentrirter Platinchlorwasserstoffsäure den Ester in alkoholischer Lösung, so scheidet sich augenblicklich Dimethylaminchloroplatinat ab, und zwar erhält man in dieser Form, wie aus dem analogen Derivat der Essigsäure, beinahe 2 Mol. Dimethylamin.

0.1269 g Sbst.: 0.0491 g Pt.

C<sub>4</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 38.98. Gef. Pt 38.69.

#### Verseifung des Tetramethyldiamino-malonsäureesters durch Wasser.

Kocht man die feingepulverte Substanz mit 3 Theilen Wasser mehrere Minuten am Rückflusskühler, oder erwärmt man dieselbe mit 5 Theilen Wasser unter Rühren ca. 2 Stunden auf 50—60°, so entsteht eine schwach alkalisch reagirende, klare Lösung, während nur Spuren von Amin entweichen; kocht man aber längere Zeit, so findet erhebliche Zersetzung unter Entweichen von Dimethylamin statt.

Die so erhaltenen Lösungen zeigen alle Reactionen der Mesoxalsäure: es genügt sogar, um die charakteristischen Fällungen derselben zu erhalten, den Ester einen Augenblick mit Wasser zu erhitzen und vom Ungelösten abzufiltriren. Dunstet man die wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ein, so hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, welche wenigstens in der Hauptmenge aus dem Dimethylaminsalz der Mesoxalsäure besteht.

Dieses Salz giebt die von Th. Deichsel<sup>1)</sup> und anderen Autoren beschriebenen Fällungen mit Baryumsalzen, mit Calciumacetat, Silbernitrat und Bleinitrat, dagegen mit Zinksulfat und Kupferacetat keine Ausscheidung. Baryum- und Silber-Salz wurden analysirt.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 93, 193 [1864].

Baryumsalz (über Schwefelsäure getr.<sup>1)</sup>). 0.1638 g Sbst: 0.1355 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Ba + 1½ H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 49.00. Gef. Ba 48.69.

Silbersalz (über Schwefelsäure getr.). 0.1911 g Sbst.: 0.1181 g Ag.

C<sub>3</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 61.70. Gef. Ag 61.80.

Eine besonders charakteristische Eigenschaft mehrerer Salze, die bisher übersehen worden zu sein scheint, sei hier erwähnt: die aus dem Dimethylaminsalz mit Baryum-, Calcium- und Blei-Salzen erhaltenen Niederschläge lösen sich im Ueberschuss der Reagentien leicht auf.

Aus dem Dimethylaminsalz liess sich auch leicht reine Mesoxal-säure isoliren, welche identificirt wurde. Aus dem Verseifungsproduct wurde noch eine zweite Verbindung auf folgendem Wege erhalten: erhitzt man es mit absolutem Alkohol, so löst es sich leicht auf; die Lösung scheidet manchmal schon beim Erkalten, manchmal erst nach dem Eindunsten und Wiederaufnehmen mit Alkohol, einen feinpulvrigen, mikrokrySTALLINISCHEN Körper in wechselnder, aber nicht sehr beträchtlicher Menge aus, welcher völlig neutral reagirt, bei 133° unter Zersetzung (Abspaltung von Amin) schmilzt (während das Dimethylaminsalz keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt und schon bis 60° geschmolzen ist), aber keine Aenderung in der Zusammensetzung zeigt.

0.1966 g Sbst.: 0.2937 g CO<sub>2</sub>, 0.1368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 40.34, H 7.76.

Gef. » 40.74, » 7.80.

Die neue Substanz zeigt ein ganz anderes Verhalten: sie giebt nämlich mit Calcium- und Baryum-Salzen, sowie Silbernitrat keinen Niederschlag, beim Erwärmen mit Silbernitrat aber auch einen Silber-spiegel. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert sie die ganze mögliche Quantität von Dimethylaminchloroplatinat.

Durch eingehendere Versuche soll festgestellt werden, ob diese Verbindung vom Schmp. 133°, die ich mit allem Vorbehalt als Tetramethyl-diaminomalon-säure anspreche (nach der Analyse mit 1 Mol. Wasser krystallisirend), bei der Verseifung des Esters neben dem Dimethylaminsalz der Dioxymalon-säure entsteht oder ob sie sich erst aus dem Letzteren bildet.

Bei mühevollen Vorversuchen zu dieser Arbeit erfreute ich mich der eifrigsten Unterstützung des Hrn. Dr. Rudolf Lessing, dem ich dafür auch an dieser Stelle herzlich danke.

Die Untersuchung der Diaminoderivate von Essigsäure und Malon-säure werde ich fortsetzen.

<sup>1)</sup> Ueber den Krystallwassergehalt cfr. die Angaben von Deichsel, Petrieff und namentlich C. Böttinger, Ann. d. Chem. 203, 140 [1880].