

Das 2-Aethoxychromon lässt sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.96) entmethyliren und liefert das 2-Oxychromon, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 243—244⁰ und werden von verdünnter Natronlauge mit sehr schwach gelber Farbe gelöst. Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, welche hellgrün fluorescirt.

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.32, » 3.92.

2-Acetoxychromon, $C_9H_6O_2(OCOCH_3)$.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lässt sich das 2-Oxychromon acetylire. Die entstandene Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, gekrümmten Nadeln, die bei 126—127⁰ schmelzen.

$C_{11}H_8O_4$. Ber. C 64.70, H 3.92.
Gef. » 64.58, » 4.30.

Bern, Universitätslaboratorium.

422. O. Lutz: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf halogensubstituirte Malonsäuren.

(Eingegangen am 2. Juli 1902.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak auf Halogenbernsteinsäuren nicht Aminobernsteinsäuren entstehen, wie man in Analogie mit den einbasischen, gesättigten Halogenfettsäuren erwarten konnte, sondern, unter Wanderung eines Carboxylsauerstoffes, Malaminsäuren. Es war nun von Interesse, zu constatiren, ob die anderen halogensubstituirten, zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe ein ähnliches Verhalten zeigen, und, wenn das nicht in allen Fällen geschieht, durch welche Umstände eine Wanderung des Carboxylsauerstoffes veranlasst wird.

Zunächst wurden die Monohalogenmalonsäuren, und zwar die Chlor- und Brom-Malonsäure, die Bromäthylmalonsäure und die Brommethylmalonsäure einem näheren Studium unterzogen. Hierbei erwies sich,

¹⁾ Diese Berichte 35, 2460 [1902].

dass aus keiner dieser Säuren Tartronaminsäure, bezw. methyl- oder äthyl-substituirte Tartronaminsäuren entsteht, sondern in allen Fällen Aminomalonsäuren gebildet werden. Es findet also bei diesen Säuren eine Wanderung des Carboxylsauerstoffes zum halogenhaltenden Kohlenstoffatom nicht statt.

Einwirkung von Ammoniak auf halogensubstituirte Malonsäuren.

Zur Darstellung der Chlormalonsäure wurde zunächst der Ester durch Einleiten von Chlor in den Malonsäurediäthylester¹⁾ gewonnen und aus diesem durch Verseifen mit alkoholischem Kali die freie Säure²⁾. Die reine Chlormalonsäure wurde in Methylalkohol gelöst und mit mehr als drei Molekeln Ammoniak in methylalkoholischer Lösung unter Kühlung versetzt. Hierauf wurde soviel Wasser hinzugegeben, dass sich das ausgeschiedene Ammoniumsalz eben löste, und zur Beschleunigung der Reaction in ein Wasserbad von ca. 45° gebracht. Nach Beendigung derselben verjagt man das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbad oder besser im Vacuumexsiccator und erhält nach einiger Zeit Täfelchen oder kornförmige Krystalle, welche sich bei der späteren Untersuchung als das Ammoniumsalz der Aminomalonsäure erwiesen. Dasselbe zeigt gegen Lakmus neutrale Reaction und schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Zur Reindarstellung der Säure verfährt man am besten nach Baeyer³⁾, indem man aus dem Ammoniumsalz mit Bleiacetat das charakteristische Bleisalz fällt dasselbe mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der Säure im Vacuum zur Krystallisation einengt. Auch des Baryum- oder Silber-Salzes kann man sich zu diesem Zweck bedienen. Die Säure bildet kleine durchsichtige Prismen vom Schmp. 108—109° (unter Zersetzung), welche sich auch in gut verschlossenen Flaschen allmählich trüben. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_3H_3O_4N + H_2O$:

0.1504 g Sbst.: 0.1442 g CO_2 , 0.0746 g H_2O .

Ber. C 26.26, H 5.15.

Gef. » 26.15, » 5.54.

Das Ammoniumsalz giebt mit Baryumchlorid einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Reagens löslich ist. Mit Silbernitrat erhält man aus dem Ammoniumsalz das in Wasser fast unlösliche Silbersalz von der Zusammensetzung $C_3H_4O_4NAg$:

0.7687 Sbst.: 0.3784 g Ag.

Ber. Ag 47.86. Gef. Ag 47.92.

¹⁾ Conrad und Bischof, Ann. d. Chem. 209, 219.

²⁾ Conrad, Guthzeit, diese Berichte 15, 605 [1882].

³⁾ Ann. d. Chem. 131, 296.

Mit wässriger Alkalilösung gekocht, giebt die Säure kein Ammoniak ab, wohl aber beim Schmelzen mit Alkali. Sie darf diesen Eigenschaften nach als die von Baeyer (l. c.) zuerst dargestellte Aminomalonsäure angesehen werden. Von der Tartronaminsäure, welche Menshutkin¹⁾ durch Kochen einer wässrigen Lösung von dialursaurem Natrium gewann und die ohne Wasser krystallisirt, bei 160° schmilzt, schon beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien Ammoniak abscheidet und mit Baryumchlorid keinen Niederschlag giebt, unterscheidet sich die Säure beträchtlich.

Um die Natur der Säure aus Halogenmalonsäure und Ammoniak endgültig festzustellen, wurde zum Vergleich einerseits die Tartronaminsäure nach Menshutkin aus der Harnsäure als Ausgangsmaterial über das dialursaure Natrium dargestellt, andererseits die Aminomalonsäure nach Ruhemann und Orton²⁾. Diese Autoren verfahren zur Darstellung der Säure in der Weise, dass sie aus Malonester Malonylamid und aus letzterem mit rauchender Salpetersäure Nitromalonylamid gewannen. Durch Reduction mit Natriumamalgam konnte alsdann die Nitrogruppe leicht in die Amidogruppe übergeführt werden. Das Product aus Halogenmalonsäure und Ammoniak wurde mit den derart dargestellten Säuren verglichen, und hierbei konnte constatirt werden, dass man es unzweifelhaft mit der Aminomalonsäure zu thun hat. Als besonders charakteristisch sei nur die elektrische Leitfähigkeit angeführt.

Säure aus Chlormalonsäure und Ammoniak: $C_3H_5O_4N + H_2O$.

v	μ	100 m	100 k. t = 25°.
16	37.14	10.41	0.0760
32	51.90	14.54	773
64	71.62	20.06	786
128	96.71	27.09	781
256	127.3	35.66	772
512	162.1	45.38	—
$\mu \infty = 357. \quad K = 0.0774.$			

Aminomalonsäure nach Ruhemann und Orton.

v	μ	100 m	100 k
16	37.29	10.41	0.0760
32	51.90	14.54	773
64	71.56	20.04	784
128	96.73	27.10	782
256	128.9	36.11	797
512	166.8	46.72	—
$\mu \infty = 357. \quad K = 0.0779.$			

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 82.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 1007.

Die Aminomalonsäure reagiert gegen Baryumhydroxyd, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, fast als einbasische Säure, obwohl der Farbenumschlag nicht scharf ist. 0.1371 g der Säure verbrauchen 11.10 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (10 ccm $n/10$ $\text{HCl} = 10.80$ ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$), berechnet 10.80 ccm. Auch das Silber- und Blei-Salz weisen auf eine einbasische Säure. Orton und Ruhemann haben übrigens ein Salz mit 2 Atomen Silber in der Molekel dargestellt.

Die Chlormalonsäure giebt ungleiche und oft geringe Ausbeuten an Aminomalonsäure, weil bei der Reactionstemperatur von 45° — bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaction nur träge von statten — wahrscheinlich weitere Zersetzungen des gebildeten Products vor sich gehen. Die Brommalonsäure erweist sich für den vorliegenden Zweck als weit geeigneter.

Die Reaction vollzieht sich hier mit genügender Schnelligkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur und das aminomalonsaure Ammonium ist leicht vom Bromammonium zu trennen (mittels Methylalkohol). Da die Darstellung der Brommalonsäure in grösserer Menge (nach Petrieff¹⁾) durch Reduction der Dibrommalonsäure mittels Natriumamalgam ziemlich aussichtslos erschien, so wurde mit Erfolg der Versuch angestellt, trotz der negativen Resultate des genannten Forschers, die Monobrommalonsäure durch directe Bromirung der Malonsäure zu gewinnen. Petrieff erhielt hierbei, je nach den Versuchsbedingungen, Dibrommalonsäure oder in weiter gehender Zersetzung Tribromessigsäure, Kohlensäure und geringe Mengen anderer Verbindungen. Da kurz nach Beendigung der vorliegenden Versuche die Arbeiten von Conrad und Reinbach²⁾ und Willstätter³⁾ über halogensubstituirte Malonsäuren erschienen sind, so sollen nur noch einige Angaben gemacht werden, welche geeignet erscheinen, diejenigen der genannten Autoren zu ergänzen.

Zu einer gesättigten Lösung von Malonsäure in Eisessig fügt man tropfenweise unter stetem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Brom (auf 1 Mol. Malonsäure etwa 2 Atome Brom) und entfernt Bromwasserstoff und Essigsäure im Vacuumexsiccator über Natriumhydrat. Die zurückbleibende krystallinische Masse ist nahezu reine Monobrommalonsäure. Durch Umkrystallisiren aus wenig Aceton und viel Benzol erhält man sie in reinem Zustande. Auch diese Operation wird im Vacuumexsiccator (über Natriumhydrat und Paraffin) vorgenommen. Die Säure wird derart in flachen Täfelchen [vom Schmelz- und Zersetzungs-Punkt 112°] gewonnen. Sie ist sehr hygroskopisch. Die Analyse ergab, berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$:

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 10, 65.

²⁾ Diese Berichte 35, 1813 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 1374 [1902].

0.9054 g Sbst.: 0.9264 g AgBr; 1.0160 g Sbst.: 1.0317 g AgBr.

Theorie: Br 43.70. Gef. Br 43.54, 43.22.

Beim Titiren der Säure mit Barythydrat erforderten 0.2116 g Sbst. 24.65 ccm Barythydrat; sollen 24.97 ccm.

20 g Malonsäure gaben 29–30 g Monobrommalonsäure; die Theorie erfordert 35.18.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylmalonsäure.

Die Versuche ergaben das beste Resultat bei folgender Arbeitsweise: Je 20 g nach Conrad und Brückner ¹⁾ dargestellter α -Bromäthylmalonsäure werden in Methylalkohol gelöst und mit etwa 120 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Methylalkohol unter Kühlung versetzt. Es bildet sich ein Niederschlag des in Methylalkohol schwer löslichen Ammoniumsalzes. Man lässt einige Wochen bei ungefähr 30–40° stehen, filtrirt vom Niederschlag und versetzt denselben von neuem mit alkoholischem Ammoniak. Es resultirt hierbei das Ammoniumsalz der Aminoäthylmalonsäure in fast theoretischer Ausbeute. Zur Reindarstellung der Säure wird das etwas halogenhaltige Ammoniumsalz in das wasserunlösliche Silbersalz übergeführt und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie Säure ausgeschieden. Beim Einengen im Vacuumexsiccator erhält man neben grösseren Mengen eines Syrups reichliche Mengen von Krystallen der Aminoäthylmalonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Syrup gewinnt man weitere Mengen der reinen Säure durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Aether. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 122°.

0.1416 g Sbst.: 0.1882 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .¹⁾

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 36.24, H 6.71.

Gef. » 36.26, » 6.91.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, weniger leicht in Alkohol und unlöslich in Aether. Sie giebt beim Kochen mit Barytlauge kein Ammoniak ab, wohl aber beim Erhitzen mit Natronlauge im Glühröhrchen. Beim Titiren der Säure mit etwa $\frac{1}{10}$ -Barythydrat verbraucht man für 0.165 g 11.3 ccm anstatt 10.80 (Titer: 10.80). Der Uebergang ist unscharf. Zur weiteren Charakterisirung der Säure wurde aus dem reinen Ammoniumsalz durch Fällen mit Silberniträt das schwer lösliche Silbersalz, $\text{AgC}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$, als weisses Pulver dargestellt. Nach dem Trocknen gaben:

0.6 g Sbst.: 0.2562 g Ag.

Ber. Ag 42.70. Gef. Ag 42.49.

Um zu constatiren, dass die Aminoäthylmalonsäure und nicht etwa eine Aethyltartronaminsäure vorlag, wurde eine kleine Menge der Substanz längere Zeit auf 125° erhitzt und alsdann wiederholt mit

¹⁾ Diese Berichte 24, 3005 [1891].

Wasser auf dem Wasserbade abgedampft. Zur concentrirten wässrigen Lösung des Rückstandes fügt man Alkohol und Aether und erhält hierbei weisse Blättchen und Nadeln, welche in allen Eigenschaften mit der von R. Schneider¹⁾ und Friedel und Machuca²⁾ aus α -Brombuttersäure und Ammoniak dargestellten α -Aminobuttersäure identisch ist. Dieselbe entsteht aus der Aminoäthylmalonsäure bei der angegebenen Temperatur in glatter Reaction unter Kohlensäureabspaltung. Sie reagirt nicht mit den gewöhnlichen Indicatoren, schmeckt süß, entwickelt mit verdünnten Alkalien kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen mit Natronkalk. Eine Stickstoffbestimmung gab das Resultat:

0.1494 g Sbst.: 18.3 ccm N (22°, 754 mm).

$C_4H_9O_2N$. Ber. N 13.63. Gef. N 13.76.

Die vorliegende Arbeit lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass die monohalogen-substituirten Malonsäuren, ungleich den monohalogen-substituirten Bernsteinsäuren, nicht Tartronaminsäuren unter Wanderung eines Carboxylsauerstoffes bei der Einwirkung von Ammoniak geben, sondern in normaler Reaction Aminomalonsäuren.

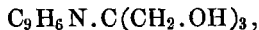
Riga, Polytechnikum, den 25. Juni 1902.

423. Wilhelm Koenigs und Ferdinand Stockhausen: Ueber β -Oxychinaldin und über die Condensation des β -Chlorchinaldins mit Formaldehyd.

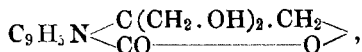
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli 1902.)

Vor drei Jahren hat der Eine¹⁾ von uns durch Erwärmen von Chinaldin mit Formaldehyd ein Condensationsproduct



das α -Chinolybutantriol oder Trimethylolchinaldin, erhalten, welches durch Addition von drei Molekülen Formaldehyd an die Methylgruppe entstanden war. Dieselbe Zahl von Methylolgruppen konnten wir dann später auch in der Trimethylol-Chinaldin- β -Carbonsäure constatiren,



¹⁾ Pogg. Ann. 114, 267. ²⁾ Ann. d. Chem., Supl. 2, 70.

²⁾ Diese Berichte 32, 223 [1899].