

suchten Berlinerblau und dem colloidalen Silber (Collargol) nachgewiesen werden.

2. Die vergrößerte Aufnahmefähigkeit beschwerter Seide gegenüber der unbeschwerter.

3. Die Beförderung der Aufnahme von Farbstoff durch Anwendung höherer Temperatur.

4. Die Verminderung der Ausfällbarkeit anorganischer Colloide durch Zusatz von Schutzcolloiden Man kann diese Schutzwirkung vergleichen mit der Verlangsamung und dieser entsprechenden Egalisierung von Ausfärbungen mit organischen Farbstoffen bei Zusatz von Gelatine oder Bastseife.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass ein sich so überaus mannigfaltig manifestirender Naturvorgang, wie der der Färbung, nicht in eine einzige, überall ohne weiteres zureichende Theorie eingezwängt werden darf. Aber auch für den einfachsten Fall ist, wie ersichtlich, das Problem durch die geschilderten Ergebnisse nicht erschöpft.

In erster Linie schien es nothwendig, die vorliegenden qualitativen Ergebnisse durch quantitative Versuche über die Vertheilung der färbenden Stoffe zwischen Lösung und Faser zu ergänzen. Ueber diese Versuche wird in der folgenden Arbeit berichtet werden.

**273. Richard Willstätter und Valentin Hottenroth:
Ueber Bromnitromalonsäureester.**

[Mittl. a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. April 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.
W. Marckwald.)

Bei der Fortsetzung einer vor zwei Jahren veröffentlichten Arbeit¹⁾ über disubstituirte Malonsäuren stellten wir Bromnitromalonsäureester dar, in der Hoffnung, in ihnen das Halogen durch die Amino- oder Alkylamino-Gruppe ersetzen zu können. Diese Absicht hat sich zwar nicht verwirklichen lassen, aber die Bromnitromalonester zeigten in ihrem Verhalten so viel Merkwürdiges, dass ihre genaue Untersuchung Interesse bot.

Man erhält die Bromnitromalonsäureester, ebenso wie andere Bromnitroparaffine, wenn man auf die Kaliumsalze der von A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie²⁾ dargestellten Nitromalonsäure-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1374, 1378 [1902].

²⁾ Rec. trav. Pays-Bas 8, 283 [1889].

ester Brom in Chloroformlösung einwirken lässt¹⁾; sie krystallisiren nicht, sind unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig und besitzen nur recht schwachen Geruch.

In den Bromnitromalonestern ist das Halogen überraschend lose gebunden. Alkoholische Kalilauge wirkt darauf ein unter Bildung von Nitromalonesterkalium, mit Ammoniak reagiren sie in ätherischer, alkoholischer oder wässriger Lösung rasch unter Entstehung der Ammoniumsalze und besonders glatt mit Dimethylamin in trockner ätherischer Lösung unter momentaner Abscheidung der Dimethylaminsalze von Nitromalonestern. Nebenproducte letzterer Reactionen sind Bromstickstoffe; bei Anwendung von Ammoniak begnügen wir uns, den in den Laugen gelösten, ungemein stehend riechenden Bromstickstoff indirect nachzuweisen, nämlich durch seine mittels alkoholischer Kalilauge gebildeten Zersetzungsproducte: Kaliumbromid und Kaliumnitrit, bei der Einwirkung von Dimethylamin vermochten wir das Dimethylbromamin als ein destillirbares, aber leicht zersetzliches Oel zu isoliren. Die Reaction mit Dimethylamin verläuft glatt nach der Gleichung:

$$\text{C}(\text{NO}_2)(\text{Br})(\text{COOR})_2 + 2\text{NH}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}(\text{NO}_2\text{H.NH}[\text{CH}_3]_2)(\text{COOR})_2 + \text{NBr}(\text{CH}_3)_2.$$

Bromnitromalonester wirkt mithin ähnlich dem molekularen Halogen. Das Bromatom wird, indem es den Wasserstoff von Aminen oder Alkalihydroxid substituirt, durch Wasserstoff ersetzt. Es ist dabei besonders auffallend, dass auch mit Ammoniak, das auf halogensubstituirt Eßigsäure- und Malonsäure-Ester weit träger als Dimethylamin einzuwirken pflegt, das Bromatom so leicht in Reaction tritt. Das Verhalten ist also total verschieden von dem des Dibrommalonsäureesters, der sich mit Dimethylamin in ätherischer Lösung leicht zu Tetramethyldiaminomalonester²⁾ umsetzt, und es scheint uns durch die

Constitutionsannahme: $\begin{array}{c} \text{COOR} \\ | \\ \text{C} < \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{array} \\ | \\ \text{COOR} \end{array}$, welche der Formulirung der bekannten

Halogennitroparaffine entspricht, nicht befriedigend erklärt zu werden.

Vom Bromnitroessigester, den H. Wieland³⁾ vor kurzem beschrieben hat, sollte man erwarten, dass er ebenso, wenn auch langsamer, mit Ammoniak und Aminen reagire. Das ist aber nicht der Fall. Bromnitroessigester löst sich in wässrigem Ammoniak unter Salzbildung, aber ohne weitere Veränderung auf; in der ammoniakalischen Lösung entstand bei monatelangem Aufbewahren nur das

¹⁾ Nach dem Verfahren von R. Scholl, diese Berichte 29, 1822 [1896].

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 35, 1378 [1902].

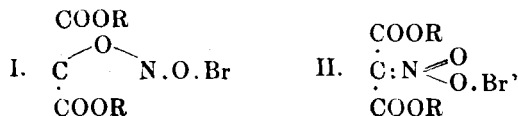
³⁾ Ann. d. Chem. 328, 154, 249 [1903].

schön krystallisirende Amid der Bromnitroessigsäure. Der Ester dieser Säure verhält sich eben genau so, wie dihalogenirte Essigsäureester, welche zwar (namentlich der Dijodessigsäureester) von Dimethylamin in ätherischer Lösung in Tetramethyldiaminoessigsäureester¹⁾ übergeführt werden, mit Ammoniak aber lediglich die entsprechenden Acetamide liefern. Unter den Bedingungen der Bildung des Tetramethyldiaminoessigesters, also in der Kälte und unter Ausschluss von Feuchtigkeit, liessen wir Ammoniak in indifferenten Solventien auf Dijodessigester sowie Chlorjodessigester einwirken, den wir, analog der Bildung des Dijodessigesters nach Th. Curtius²⁾, aus Diazoessigester mit Chlorjod gewannen. Wir erhielten so das Dijodacetamid, welches Th. Curtius³⁾ schon auf übliche Weise mittels wässrigen Ammoniaks dargestellt hat, und das Chlorjodacetamid.

Die Verschiedenheit im Verhalten der Bromderivate des Nitroessigesters und des Nitromalonsäureesters führt uns zu der Folgerung, dass sie verschiedenartig constituirt sind, dass wohl das Essigsäurederivat analog dem Dihalogenessigester ist, gemäss der von H. Wie-

land⁴⁾ gegebenen Formel: $\begin{array}{c} \text{COOR} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{array} \end{array}$, dass aber in den Abkömmlingen der

Malonsäure das Brom sich in anderer Bindung befindet und zwar am Sauerstoff der Nitrogruppe. Die Annahme wird durch folgende zwei Formeln für Bromnitromalonsäureester ausgedrückt:



von denen wir, ohne auf den Unterschied zwischen beiden grossen Nachdruck zu legen, die erstere (der von A. Hantzsch⁵⁾ häufig gebrauchten Formulirung der Isonitrokörper entsprechend) vorziehen mit Rücksicht auf den im Folgenden zu besprechenden Uebergang in Mesoxalsäureester.

Nach unserer Auffassung, die wir versuchen wollen, durch die Darstellung einer isomeren Reihe von Estern zu erhärten, sind die Bromnitromalonsäureester Ester der unterbromigen Säure oder Anhydride aus Isonitromalonester und unterbromiger Säure. Sie treten in

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 35, 1378 [1902].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 433 [1888].

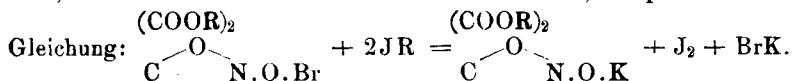
³⁾ l. c., pag. 434.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 328, 203 [1903].

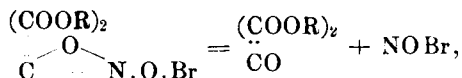
⁵⁾ A. Hantzsch und O. W. Schultze, diese Berichte 29, 2251 [1896].

Parallele zu den von R. Möhlau¹⁾ entdeckten Unterchlorigsäureestern der Chinonoxime und anderer Ketoxime, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{N.OCl}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$, die bei der Behandlung der Oxime mit Alkalihypochloritlösung entstehen.

Im Einklang damit steht das Verhalten der Bromnitromalonester gegen Jodkalium in wässriger Lösung²⁾. Ohne Zusatz von Säure lösen sie sich, indem ein Molekül Ester zwei Atome Jod in Freiheit setzt, als Kaliumsalze der Nitromalonsäureester auf, entsprechend der



Eine eigenthümliche Zersetzung erleiden die Bromnitromalonsäureester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Sie spalten Nitrosylbromid ab und liefern quantitativ, entsprechend der Gleichung:



die von R. Anschütz und E. Parlato studirten wasserfreien Mesoxalsäureester³⁾, welche leicht durch Aufnahme von Wasser in den von M. Conrad und C. Brückner⁴⁾, sowie von Anschütz und Parlato untersuchten Aethylester und in den noch nicht beschriebenen Methyl-ester der Dioxymalonsäure übergehen.

Es könnte scheinen, als ob diese Spaltung eher für die Formel eines Salpetrigsäureesters (mit der Atomgruppierung: C.O.NO) wie einer Nitroverbindung spräche; allein die Beziehungen zwischen den Bromnitromalonestern und den Nitromalonesterkaliumsalzen⁵⁾ schliessen die Nitritformel sicher aus.

Es ist sehr wohl möglich, dass die Bildung von Verbindungen mit der Gruppe: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{N.O.Br} \end{array}$ keine vereinzelte Erscheinung ist, sondern dass sie dann eintritt, wenn man Halogen mit den Alkalisalzen von der Formel: $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 > \text{C} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N.OR} \end{array}$, worin weder R_1 noch R_2 Wasserstoff ist, reagiren lässt. Und nicht nur für Bromnitroparaffine, wie Dibromdinitromethan, Chlorbromdinitromethan, Bromdinitroäthan,

¹⁾ Diese Berichte **19**, 280 [1886] und **20**, 1504 [1887].

²⁾ Wir dürfen nicht unterlassen, zu erwähnen, dass wir auch mit Bromnitroessigester Abscheidung von Jod aus neutraler Jodkaliumlösung beobachtet haben.

³⁾ Diese Berichte **25**, 3614 [1892]. ⁴⁾ Diese Berichte **24**, 3000 [1891].

⁵⁾ Zur Constitution des Nitromalonesterkaliums cfr. C. Ulpiani und O. Gasparini, Gazz. chim. ital. **32**, II 235 [1902].

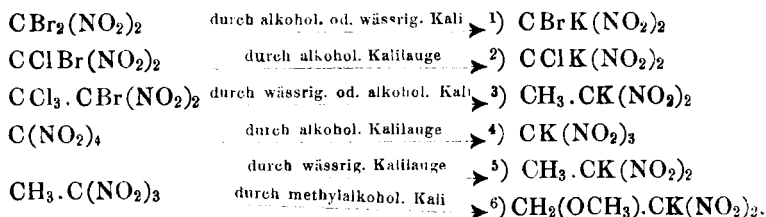
erscheint uns eine unserer Formel der Bromnitromalonester analoge

Constitutionsannahme, z. B.: $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Br} \\ | \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N.OBr} \end{array}$, beachtenswerth, auch für

Polynitroverbindungen, wie Tetranitromethan und Trinitroäthan, ist eine ähnliche Auffassung in Betracht zu ziehen, nämlich die Annahme

der Atomgruppe: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N.O.N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Da wir uns mit diesen Verbindungen noch nicht experimentell beschäftigt haben, wollen wir nur

kurz darauf hinweisen, dass das Verhalten der Bromnitroparaffine und Polynitroparaffine, die ein persubstituirtes Alkyl enthalten, gegen Alkalien (über die Reaction mit Aminen liegen keine Angaben vor) dem der Bromnitromalonester gleicht. Darüber finden sich in der Literatur zahlreiche, wie uns scheint, zumeist unerklärte Angaben, von denen wir eine Reihe der wichtigsten anführen wollen:



In diesen Fällen scheint ein einziger Substituent, sei er Brom oder die Nitrogruppe, anders, nämlich weniger fest gebunden zu sein, als die Uebrigen und als im Bromnitromethan und Bromnitroessigester.

Bromnitromalonsäuredimethylester, $\text{CNO}_2\text{Br}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$.

Der nach der Vorschrift von A. Wahl⁷⁾ durch Eintragen von Malonsäuredimethylester in die dreifache Menge rauchender Salpetersäure gewonnene rohe Nitromalonsäureester wurde zur Ueberführung in sein Kaliumsalz mit absolutem Alkohol verdünnt und bis zum Auftreten alkalischer Reaction mit methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Sofort scheidet sich in einer Ausbeute von ca. 66 pCt., berechnet auf den angewandten Malonester, das Kaliumsalz des Nitromalonsäure-

¹⁾ S. M. Losanitsch, diese Berichte 15, 471 [1882]; 16, 51 [1883]; R Scholl und M. Brenneisen, diese Berichte 31, 642 [1898].

²⁾ S. M. Losanitsch, diese Berichte 17, 848 [1884].

³⁾ E. ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 1 [1876].

⁴⁾ A. Hantzsch und A. Rinckenberger, diese Berichte 32, 628 [1899].

⁵⁾ Ibidem. ⁶⁾ J. Meisenheimer, diese Berichte 36, 434 [1902].

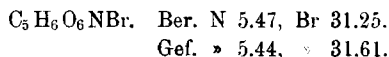
⁷⁾ Bull. Soc. chim. [3] 25, 918, 927 [1901].

dimethylesters als hellgelber Krystallbrei aus; es wird abgesaugt und mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisiren; es bildet dann hellgelbe, rautenförmige Tafeln und Blätter vom Schmp. 206—206.5°; beim Erhitzen im Reagirrohr verpufft es heftig. Für die Bromirung verarbeitet man zweckmässig das rohe Salz in Portionen von 20—25 g.

14.9 g Brom verdünnt man mit 75 g Chloroform und trägt in die Flüssigkeit unter Schütteln nach und nach 20 g des Kaliumsalzes, getrocknet und fein gepulvert, ein. Bromkalium scheidet sich aus, und die Chloroformlösung wird allmählich entfärbt; man dunstet sie schliesslich ein und fractionirt den Ester im Vacuum. Die Hauptmenge geht unter 16 mm Druck constant bei 133° über als fast farbloses Oel von neutraler Reaction und zwar schwachem, aber eigenthümlichem, wohl an unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Die Ausbeute an Hauptfraction ist ungefähr der Menge des angewandten Kaliumsalzes gleich (d. i. 83 pCt. der Theorie), Vorlauf und erster Nachlauf enthalten dasselbe Product nur wenig verunreinigt.

0.2078 g Sbst.: 10.0 ccm N (9°, 715 mm). — 0.1926 g Sbst.: 0.1431 g Ag Br.



Der Bromnitromalonsäuremethylester ist in Wasser fast unlöslich, dagegen mit den üblichen organischen Solventien mischbar. Seine alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Kalilauge das oben beschriebene Salz des Nitromalonesters aus.

Bromnitromalonsäurediäthylester, $\text{CNO}_2\text{Br}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Das von A. Wahl¹⁾ beschriebene Kaliumsalz²⁾ des Nitromalonsäureäthylesters liefert bei der Bromirung ebenso wie die Methylverbindung, aber in ein wenig geringerer Ausbeute, den Bromnitromalonsäureäthylester, der durch Destillation unter vermindertem Druck leicht rein erhalten wird. Er destillirt unter einem Druck von 11 mm zwischen 136° und 137°, sein Geruch ist schwach, bromähnlich. Wir erhielten den Ester auf diese Weise niemals ganz farblos, sondern hell röthlichgelb gefärbt.

0.1878 g Sbst.: 8.0 ccm N (10°, 709.5 mm). — 0.1772 g Sbst.: 0.1187 g Ag Br.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Bei raschem Erhitzen explodirt das Salz zwar, wie Wahl angiebt, bei langsamem Erhitzen aber schmilzt es constant bei 148° und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur langsam.

C₇H₁₀O₆NBr. Ber. N 4.92, Br 28.17.
Gef. » 4.76, » 28.50.

Verhalten der Bromnitromalonester gegen Jodkalium.

Die Bromnitromalonester scheiden aus wässriger Jodkaliumlösung ohne Zusatz von Säure sofort freies Jod aus; eine Spur der Ester färbt daher angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier momentan intensiv blau. Wir stellten fest, dass ein Molekül Bromnitroester zwei Moleküle Jodkalium zersetzt, also zwei Atome Jod ausscheidet, indem wir genau zwei Moleküle Jodkalium in wässriger Lösung auf ein Molekül Bromnitromalonsäuremethylester einwirken liessen und das in Freiheit gesetzte Jod mit Schwefelkohlenstoff extrahirten. Der Ester geht bei der Reaction in die wässrige Lösung. Eine Probe derselben giebt nun weder auf ferneren Zusatz von Jodkalium noch beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine weitere Ausscheidung von Jod. Andererseits wird aus einer zweiten Probe durch Silbernitrat und Salpetersäure lediglich Bromsilber gefällt, dem höchstens eine Spur Jodsilber beigemischt ist.

Die vom ausgeschiedenen Jod befreite wässrige Lösung enthielt ausser Bromkalium das Kaliumsalz des Nitromalonsäuredimethylesters. Beim Ansäuern fiel ein farbloses Oel aus, das mit Aether aufgenommen und zur sicheren Identificirung in das oben erwähnte charakteristische Kaliumsalz sowie in die Ammonium- und Dimethylamin-Salze, die im Folgenden beschrieben werden, übergeführt wurde. Dabei fand die Identität mit den Nitromalonestersalzen Bestätigung.

Uebrigens fanden wir, dass auch Bromnitroessigester aus Jodkaliumlösung ohne Ansäuern Jod ausscheidet. Die vom Jod befreite Lösung verhält sich hier anders als bei dem Malonsäurederivat, sie lässt nämlich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure auf's Neue Jod ausfallen.

Bildung von Dioxy-malonsäuredimethylester.

Erhitzt man den Bromnitromalonsäuremethylester im Fractionirkolben unter gewöhnlichem Druck, so tritt bald lebhafte Entwicklung brauner Dämpfe ein, die, in Wasser geleitet, eine völlig farblose Lösung geben. Diese enthält Bromwasserstoff und salpetrige Säure, daneben auch Salpetersäure; das entbundene Gas war also offenbar Nitrosylbromid. Bei weiterem Erhitzen destillirt ein durch beigemengtes Nitrosylbromid braun gefärbtes Oel über, das man durch Erwärmen an der Saugpumpe und Durchblasen von Luft leicht von dem gelösten Gase befreit und schwach gelb gefärbt erhält. Das Destillat besteht aus wasserfreiem Mesoxalester; beim Verrühren und Schütteln

mit wenig Wasser erwärmt es sich beträchtlich und verwandelt sich bald in einen harten Krystallkuchen des Hydrats.

Dieses, der noch nicht beschriebene Dioxymalonsäuremethylester, wird zur Reinigung mit Alkohol, dann mit Petroläther gewaschen¹⁾ und aus Ligroin, sowie aus Benzol umkrystallisirt. Aus Letzterem scheidet sich der Ester in prächtigen, wasserklaren, taflichen und säulenförmigen Krystallen ab, aus Ligroin in weissen Nadeln. Schmp. 77.5°. Der Ester ist schon in der Kälte in Wasser ungemein leicht, in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton leicht löslich, hingegen schwer in Ligroin und Benzol in der Kälte, leicht beim Kochen. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung giebt der Ester eine gelbliche, ölige Ausscheidung.

0.3102 g Sbst.: 0.4169 g CO₂, 0.1386 g H₂O.

C₇H₈O₆. Ber. C 36.58, H 4.94.

Gef. » 36.65, » 4.96.

Bromnitroessigsäuremethylester zeigt nicht die analoge Spaltung wie das Malonsäurederivat. Er zersetzt sich zwar auch beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und spaltet gleichfalls Nitrosylbromid ab, aber dabei entsteht der zu erwartende Glyoxylsäureester nicht. Das Destillat reagirte nicht mit Phenylhydrazin; es schied beim Stehen Krystalle von Oxalsäure aus, denen ein in Wasser unlösliches Oel anhaftete. Wir haben dieses Product nicht genauer untersucht.

Dioxy-malonsäurediäthylester

entsteht der Methylverbindung analog, und zwar ist es in diesem Falle nicht nöthig, den Ester zu destilliren, es genügt vielmehr, den Bromnitromalonsäureäthylester, um ihn quantitativ zu spalten, zu erhitzen, bis die Entbindung brauner Dämpfe beendigt und die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist. Der gebildete Mesoxalsäureäthylester verwandelt sich langsam beim Stehen an der Luft durch Feuchtigkeitsanziehung, rasch beim Schütteln mit wenig Wasser in den schön krystallisirenden Dioxymalonester, der genau ebenso wie die Methylverbindung gereinigt wird. Er zeigt dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel wie die Letztere und krystallisirt aus Benzol und aus Ligroin in grossen, durchsichtigen, meist vierseitigen Tafeln und auch in beiderseits zugespitzten Prismen vom Schmp. 57°.

0.2997 g Sbsts.: 0.4820 g CO₂, 0.1707 g H₂O.

C₇H₁₂O₆. Ber. C 43.75, H 6.25.

Gef. » 43.86, » 6.32.

¹⁾ Die Mutterlauge enthält in geringer Menge ein Nebenproduct, das wir dem Siedepunkt und den übrigen Eigenschaften zufolge für Brommalonsäureester halten.

Zur Ergänzung der in die Handbücher nicht ganz richtig übergebenen Literaturangaben sei angeführt, dass der Ester sich in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löst und zwar sonderbarer Weise mit schwach saurer Reaction, und dass die Lösung mit Phenylhydrazinacetat eine hellgelbe, ölige Fällung liefert.

Einwirkung von Dimethylamin auf Bromnitromalonsäure-dimethylester.

Fügt man zu dem Ester in der Kälte einen Ueberschuss von Dimethylamin (angewandt wurden 3 Mol.) in wasserfreier, ätherischer Lösung, so scheidet sich alsbald ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus, der sich als das Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters erweist. Nach höchstens zehn Minuten wurde das Salz abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet; seine Menge betrug ein wenig mehr als die theoretische Ausbeute; es war durch etwas bromwasserstoffsäures Dimethylamin verunreinigt.

Das in Wasser leicht lösliche Salz des Nitromalonesters krystallisirte aus Alkohol, worin es sich — übrigens leicht übersättigte Lösungen bildend — schwer in der Kälte, leicht bei Siedetemperatur auflöst, in ganz schwach gelblich gefärbten, kleinen Prismen vom Schmp. 150°. Beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung fiel der Nitromalonester aus, den wir mittels seines Kaliumsalzes identificirten.

0.2002 g Sbst.: 22.2 ccm N (0°, 711.5 mm).

$C_5H_7O_6N.NH(CH_3)_2$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.46.

Die von dem Dimethylaminsalz abfiltrirte ätherische Mutterlauge enthielt nur noch ein weiteres Reactionsproduct, eine leicht zersetzliche, sehr flüchtige Substanz, deren furchtbar stechender Geruch uns sofort an Chlordimethylamin erinnerte. Es gelang nicht, diese Substanz aus ihrer ätherischen Lösung in reinem Zustand zu isoliren, da sie mit Aetherdampf flüchtig ist und durch fractionirte Destillation nicht von Aether getrennt werden kann. Wir überzeugten uns davon, dass hier Bromdimethylamin vorlag, indem wir zur Controlle noch auf anderem Wege diese bis jetzt noch nicht beschriebene Verbindung herstellten und ihre Eigenschaften, namentlich den Siedepunkt und den Geruch, verglichen.

Das Bromdimethylamin, $Br.N(CH_3)_2$, erhält man, ähnlich wie das Chlordimethylamin nach A. Berg¹⁾, indem man Natriumhypobromit auf die äquimolekulare Menge von Dimethylaminbromhydrat in concentrirter, wässriger Lösung unter guter Kühlung einwirken lässt.

¹⁾ Ann. d. Chim. [7] 3, 319 [1894].

Der ausgeschiedene Bromstickstoff wird (ohne Lösungsmittel) von der wässrigen Flüssigkeit geschieden, kurze Zeit mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Er geht bei 64–66° (uncorr.) als gelbes Oel über, seine Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig. Der Analyse zufolge war die Substanz nur annähernd rein; wir verzichteten aber auf weitere Reinigung durch wiederholte Destillation, da gegen Ende des Destillirens leicht explosionsartige Zersetzung eintritt.

0.2257 g Sbst.: 0.3390 g AgBr.

C_2H_6NBr . Ber. Br 64.52. Gef. Br 63.91.

Bei mehrtägigem Stehen des Bromdimethylamins in verschlossenem Gefäß wird seine rasch eintretende Zersetzung vollständig; es verwandelt sich in eine geruchlose, rothgelbe, öldurchtränkte Krystallmasse, die sich in Aether nicht löst, beim Behandeln mit Wasser hingegen zum Theil in Lösung geht, während ein anderer Theil ölig ungelöst bleibt; dabei tritt starker Bromgeruch auf.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromnitromalonester.

Weniger glatt als mit Dimethylamin, aber gleichfalls sehr leicht reagiren die Bromnitromalonsäureester mit Ammoniak.

In die Lösung von 5 g Bromnitromalonsäureäthylester in 40 g wasserfreien Aethers leiteten wir fünf Minuten lang einen lebhaften Strom von scharf getrocknetem Ammoniakgas ein; sogleich fiel ein schwach gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der alsbald abgesaugt wurde, da sich ihm sonst — bei längerem Stehen in der Flüssigkeit — Bromammonium beimengte.

Die Ausscheidung bestand aus nahezu reinem Ammoniumsalz des Nitromalonesters; sie zeigte in der Löslichkeit, Krystallform und im Schmelzpunkt (durchsichtige Krystallnadeln und breite Blätter vom Schmp. 162°) gänzliche Uebereinstimmung mit einem zum Vergleiche aus Nitromalonsäureäthylester bereiteten Präparate des schon von A. P. N. Franchimont u. E. A. Klobbie¹⁾ beschriebenen Salzes. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Reactionsproductes bestätigte die Identität.

0.2419 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.1675 g H₂O. — 0.3426 g Sbst.: 37.0 ccm N (S. 0°, 722 mm).

$C_7H_{11}O_6N.NH_3$. Ber. C 37.84, H 6.31, N 12.61.

Gef. » 37.91, » 6.37, » 12.35.

Der Betrag des entstandenen Ammoniumsalzes (2.6 g) entspricht nur 66.7 pCt der Theorie; noch geringere Ausbeuten (infolge der Löslichkeit des Salzes in Alkohol) erhielten wir beim Versetzen der Brom-

¹⁾ Rec. trav. Pays-Bas 8, 283 [1889].

nitroester mit alkoholischem Ammoniak, nämlich aus 12 g Aethylester 4.3 g Salz (d. i. 46 pCt. d. Theorie), aus 3 g Methylester 1.25 Ammoniumsalz (55 pCt. d. Theorie).

Dunstet man die vom Ammoniumsalze abfiltrirte ätherische Mutterlauge, die bei tagelangem Aufbewahren reichlich Bromammonium ausfallen lässt, sogleich vorsichtig unter vermindertem Druck ein, so hinterbleiben die Nebenproducte der Reaction in Form eines gelblichen Oeles, dem ein ungemein aggressiver, an Bromdimethylamin erinnernder Geruch eigen ist. Dieses Oel ist ein recht complicirtes Gemisch; wir haben dasselbe nicht ganz aufzuklären vermocht und wollen nur anführen, dass ein wesentlicher Antheil davon höchst wahrscheinlich ein Bromstickstoff ist. Schüttelt man das Product kurze Zeit mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge, so wird ein Theil desselben, nämlich gerade der heftig stechend riechende, zersetzt; dabei erhält man, und zwar durch alkoholische Lauge sofort ausgeschieden, ein Gemenge von Bromkalium und Kaliumnitrit, also die Zersetzungsproducte von Bromstickstoff.

Behandelt man den Bromnitromalonsäureäthylester mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so geht er beim Schütteln innerhalb weniger Minuten mit gelber Farbe in Lösung. Diese enthält wiederum Nitromalonester und Bromstickstoff, daneben aber Spaltungsproducte, aus deren Gemisch wir eine beträchtliche Menge von Urethan isoliren konnten.

Einwirkung von Ammoniak auf Bromnitroessigsäuremethylester.

Den Ester gewannen wir nach der Methode von H. Wieland¹⁾ durch Spaltung von Phenylnitroisoxazol mittels methylalkoholischer Kalilauge und Behandlung des gebildeten Nitroessigesterkaliums mit Brom.

Wir versetzten den Bromnitroessigsäureester²⁾ mit etwa der achtfachen Menge concentrirten wässrigen Ammoniaks. Dabei schied sich zunächst das von Wieland beschriebene Ammoniumsalz des Bromnitroesters als voluminöse, schwach gelb gefärbte Krystallmasse aus, die beim Schütteln allmählich klar in Lösung ging. Die gelb gefärbte Flüssigkeit liessen wir nun in geschlossenem Gefässe so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sie keinen unveränderten Ester mehr enthielt. Das Ende der Reaction, welche ungefähr acht Wochen beanspruchte, war daran zu erkennen, dass eine Probe der Lösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 328, 154 u. 247 [1903].

²⁾ Hr. Dr. Wieland war so freundlich, uns mitzutheilen, dass unsere Versuche nicht mit der Fortsetzung seiner Untersuchung collidiren.

beim Ansäuern keine ölige Ausscheidung mehr gab. Beim Eintrocknen über Schwefelsäure hinterblieben krystallinische Krusten, deren Stickstoffgehalt, nachdem sie nur durch Waschen mit Aether von anhaftender syrupöser Substanz befreit worden waren, annähernd der Formel des Ammoniaksalzes von Bromnitroacetamid entsprach.

0.0770 g Sbst.: 14.0 ccm N (10°, 718 mm).

$C_2H_6O_3N_3Br$. Ber. N 21.00. Gef. N 20.55.

Aus dem Salze isolirten wir das Amid durch Ansäuern mit der erforderlichen Menge mässig verdünnter Schwefelsäure und wiederholtes Ausschütteln der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung mit Aether. Zur Reinigung wurde die Substanz, die eine stechend riechende Beimengung, wahrscheinlich Bromnitroessigsäure, enthielt, aus Ligroin und aus Benzol umkrystallisirt. In beiden Lösungsmitteln ist das Bromnitroacetamid in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich; es krystallisirt daraus vortrefflich in weissen Nadelchen und dünnen Prismen, die bei 80—81° schmelzen.

0.1217 g Sbst.: 0.0583 g CO_2 , 0.0193 g H_2O . — 0.1055 g Sbst.: 14.4 ccm N (12°, 715.5 mm). — 0.1140 g Sbst.: 0.1170 g AgBr.

$C_2H_3O_3N_2Br$. Ber. C 13.11, H 1.64, N 15.30, Br 43.66.

Gef. » 13.06, » 1.76, » 15.24, « 43.67.

Beim Erhitzen im Reagirrohr verpufft das Amid unter Entbindung nitroser Gase. In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Essigester ist es schon in der Kälte leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, sehr schwer in Petroläther. Auch in Wasser löst sich das Amid schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht mit stark saurer Reaction; die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen mit Silbernitrat Bromsilber aus, durch Natronlauge wird erst in der Hitze Ammoniak frei gemacht.

Chlor-jod-acetamid, $CHClJ.CO.NH_2$.

Chlorjodessigsäureäthylester gewannen wir, allerdings nur in reinem Zustand, durch Einwirkung von Chlorjod auf Diazoessigester; wir versetzten unter Eiskühlung den mit Chloroform verdünnten Ester tropfenweise mit einer Lösung von frisch bereitetem Chlorjod in Chloroform. Bei vorsichtigem Eindunsten der Lösung unter vermindertem Druck blieb ein dunkelrothbraun gefärbtes, stechend riechendes Oel zurück, das in der Hauptsache aus Chlorjodessigester bestand, daneben aber, wie die Behandlung mit Ammoniak ergab, Dijod- und Dichlor-Essigester enthielt. Es war nicht möglich, das Product durch Destillation im Vacuum zu reinigen.

Wir liessen deshalb auf das Rohproduct Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen einwirken, z. B. so, dass wir das trockne

Gas im Ueberschuss in den mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnten Ester einleiteten; der Ester reagirt schon in der Kälte rasch und vollständig unter Amidbildung. Durch fractionirtes KrySTALLISIREN aus Wasser (Dijodacetamid ist darin viel schwerer, Dichloracetamid leichter löslich als die Chlorjodverbindung) und Umkrystallisiren aus Ligoïn war das Chlorjodacetamid leicht rein zu erhalten. Es bildet glänzende, weisse Nadelchen vom Schmp. 140—141°.

0.2190 g Sbst.: 0.0907 g CO₂, 0.0303 g H₂O.

C₂H₅ONClJ. Ber. C 10.94, H 1.36.

Gef. » 11.29, » 1.53.

Das Amid ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in warmem sehr leicht löslich, in Alkohol und Aether leicht, in Essigester ziemlich leicht, in kaltem Ligoïn schwer, aber leicht in warmem (beim Kochen tritt leicht theilweise Zersetzung ein) löslich.

Ebenso reagirte Dijodessigester, als wir in seine Lösung in trockenem Benzol bei Zimmertemperatur einen Strom wasserfreien Ammoniaks einleiteten, unter quantitativer Abscheidung von Dijodacetamid, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 201—202° unter Zersetzung schmolz und genau den Angaben von Curtius entsprach.

Nachschrift bei der Correctur. Auch bei der Einwirkung von Brom im directen Sonnenlicht auf Lösungen von Nitromalonester in Chloroform oder in Eisessig erhielten wir die oben beschriebenen Bromnitromalonester; es muss noch dahingestellt bleiben, ob sie unter diesen Bedingungen ausschliesslich entstehen.

274. L. Flatow: Ueber Desmotropie halogensubstituierter, saurer Methylengruppen in der Diketohydrindenreihe.

(Eingegangen am 20. April 1904.)

Bereits vor zwei Jahren habe ich ähnliche Reactionen, wie sie der von den HHrn. Rich. Willstätter und Valentin Hottenroth¹⁾ dargestellte Bromnitromalonester zeigt, bei bromirten und jodirten Diketohydrindenderivaten nachgewiesen und in meiner Dissertation (Berlin 1902) ausführlich behandelt. Gleichzeitig machte ich auf das durchaus normale Verhalten der chlorirten Diketohydrindenderivate

¹⁾ s. die voranstehende Abhandlung.