

neuerdings erschienenen Arbeit von Max Schlötter¹⁾ über die Reduction von Alkali-Jodaten und -Chloraten mit Hydrazinsulfat und einer dieses Gebiet ebenfalls berührenden Mittheilung von U. Roberto und F. Roncali²⁾. Meine Einführung des Hydroxylamins in die quantitative Analyse datirt bereits aus dem Jahre 1893³⁾ und diejenige des Hydrazins aus dem Jahre 1898⁴⁾.

Heidelberg. Universitätslaboratorium, April 1905.

271. Julius Tafel und Hermann Stern: Ueber Diaminobernsteinsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. April 1905.)

Vor etwa 18 Jahren hat der eine von uns durch Reduction des Dioxyweinsäurediphenylosazons Diaminobernsteinsäure⁵⁾ dargestellt, und später haben Tafel und Farchy⁶⁾ nachgewiesen, dass dabei die beiden möglichen Stereoisomeren, die racemische und die Meso-Diaminobernsteinsäure gebildet werden.



Seither haben diese Diaminobernsteinsäuren keine Bearbeitung mehr gefunden, was wohl damit zusammenhängt, dass nur bei ganz genauer Einhaltung der früher gegebenen Vorschrift die Darstellung der Säuren Erfolg hat. Wir haben neuerdings aus 100 g käuflichen dioxyweinsäuren Natrium⁷⁾ etwa 120 g zur Reduction brauchbares Osazon erhalten. Die Ausbeute an Diaminobernsteinsäure aus diesem Product hängt wesentlich von der Temperatur bei seiner Darstellung

¹⁾ Chem. Centralblatt 1904, I, 495.

²⁾ Chem. Centralblatt 1904, II, 616.

³⁾ Diese Berichte 26, 1786 [1893].

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2377 [1898]; cf. weiter daselbst 33, 631 [1900]; 37, 1980, 2210, 2219, 2441 [1904]; desgl. Erdmann und Makowka, daselbst 2694.

⁵⁾ Diese Berichte 20, 244 [1887]. ⁶⁾ Diese Berichte 26, 1980 [1893].

⁷⁾ Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen hat uns für diese Untersuchung eine grössere Menge desselben zur Verfügung gestellt, wofür wir ihr bestens danken.

ab. Noch bessere Ausbeuten, als früher angegeben, erhielten wir, wenn die osazonabscheidende Flüssigkeit ständig mit Eis gekühlt wurde. Wir erhielten dann aus 100 g Osazon in mehreren Versuchen übereinstimmend 25 g rohe Mesosäure und 9 g rohe, wasserhaltige racemische Säure, oder 55 bezw. 17.5 pCt., also zusammen 72.5 pCt. der theoretisch möglichen Menge, wenn die Reduction genau nach der früheren Vorschrift ausgeführt wurde.

Die Reinigung des Rohproductes der Mesodiaminobbernsteinsäure ist bequemer und mit weniger Verlust verbunden, wenn man statt, wie früher angegeben, in Salzsäure zu lösen, in wenig mehr als der berechneten Menge kalter Normalnatronlauge auflöst, die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt und durch Essigsäure wieder fällt.

Mesodiaminobbernsteinsäure-diäthylester.

Das Hydrochlorat dieses Esters ist früher schon beschrieben worden. Wenn zu seiner Darstellung reine Säure angewendet wird, so scheidet es sich beim Erkalten der alkoholischen salzsauren Lösung grösstentheils direct krystallisirt aus. Wir haben aus dem Hydrochlorat, sowohl nach der neuen Fischer'schen¹⁾ als nach der alten Methode von Curtius²⁾, den freien Ester erhalten, doch sind hier die Ausbeuten nach der alten Methode wesentlich besser (90 pCt. vom Gewicht des Hydrochlorats an destillirtem Ester) gewesen. Der Diäthylester geht unter 15 mm Druck zwischen 160–166° ohne Zersetzung über und wird als ein zähflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel erhalten, das für gewöhnlich sehr lange flüssig bleibt, beim Einbringen eines Krystalls aber sofort zu erstarren beginnt. Schmp. 38°.

0.1687 g Sbst.: 0.2893 g CO₂, 0.1237 g H₂O.

C₈H₁₆O₄N₂. Ber. C 47.00, H 7.91.

Gef. » 46.77, » 8.22.

In Wasser, Benzol, Aether, Essigester, Chloroform ist der Ester schon in der Kälte sehr leicht löslich. Aus der Benzollösung kann er durch Ligroin in langen Nadeln erhalten werden, ebenso beim Verdunsten der Aetherlösung. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus kräftig, auf Curcuma mässig alkalisch. Sie fällt weder Eisenchlorid noch Kupfersulfat in der Kälte, doch wird letzteres durch einen Ueberschuss intensiv blau gefärbt.

Dass in diesem Product nicht etwa ein Polymerisationsproduct des freien Esters vorliegt, schliessen wir daraus, dass seine wässrige Lösung, mit Pikrinsäure versetzt, dasselbe Pikrat vom Schmp. 121°

¹⁾ Diese Berichte 34, 433 [1901].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 165 [1888].

liefert, welches auch aus dem salzsauren Mesodiaminobernsteinsäure-äthylester mit Pikrinsäure erhalten wird. Die Dampfdichtebestimmung des freien Esters soll noch nachgeholt werden.

Diacetyl-diaminobernsteinsäure-diäthylester. Wird die Lösung des freien Esters in Essigsäureanhydrid im Vacuum über Natronkalk verdunsten gelassen, so bleibt das Acetylderivat als Krystallmasse zurück, welche in kaltem Chloroform, heissem Alkohol und Benzol sehr leicht, in Ligroin, Petroläther und Aether schwer löslich ist und am besten aus heissem Aceton umkrystallisirt wird, woraus es in wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen erhalten wird. Schmp. 180.5°.

0.0898 g Sbst.: 7.95 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{12}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 9.74. Gef. N 9.98.

Dasselbe Product wird erhalten, wenn man den salzsauren Mesodiaminobernsteinsäureäthylester in der vierfachen Menge heissem Essigsäureanhydrid löst und die Lösung wie oben behandelt.

Wir haben dann weiter mit dem Ester einige Condensationen ausgeführt, bis jetzt aber nur solche Producte krystallisirt erhalten können, welche durch Reaction der beiden Aminogruppen mit je einem Molekül Aldehyd, Keton oder Diketon entstehen. Das Verfahren war immer das gleiche. Der Ester wurde in geschmolzenem Zustande mit etwas mehr als der berechneten Menge des Reagens versetzt, wobei nach einiger Zeit Trübung und spontane Erwärmung stattfand und schliesslich das Ganze erstarrte.

Dibenzal-diaminobernsteinsäure-diäthylester. Krystallisirt aus heissem 96-procentigem Alkohol — ein Theil löst sich in etwa 7 Theilen — in Nadeln vom Schmp. 144.5°.

0.1212 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 745.5 mm).

$C_{22}H_{24}O_4N_2$. Ber. N 7.38. Gef. N 7.22.

Beim Kochen mit Wasser ist die Substanz nur sehr wenig löslich, dagegen tritt schwacher Benzaldehydgeruch auf, und von zehuprocentiger Salzsäure wird sie schon in der Kälte rasch in die Componenten gespalten, was durch Herstellung des Diaminoäthylesterpikrats (s. o.) nachgewiesen wurde.

Auch Acetaldehyd condensirt sich mit dem Ester; aber wir haben das Product bisher nicht krystallisirt erhalten.

Di-acetessigester-mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester. Das Product ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser sehr leicht löslich und wurde aus Petroläther in prismatischen Nadeln vom Schmp. 77° erhalten.

0.1582 g Sbst.: 8.62 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{32}O_8N_2$. Ber. N 6.55. Gef. N 6.26.

Di-acetylaceton-mesodiaminobernsteinsäure-diäthylester. Das Product ist in Chloroform und Aceton, heissem Alkohol und Benzol sehr leicht, in Petroläther und Aether schwer löslich und wurde aus Petroläther in prismatischen Nadeln vom Schmp. 138—139° erhalten.

0.2659 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{18}H_{28}O_6N_2$. Ber. N 7.60. Gef. N 7.61.

Der ursprüngliche Zweck unserer Untersuchung war die Vergleichung der chemischen Eigenschaften der Ester der Meso- und der racemischen Diaminobernsteinsäure. Es hat sich dabei aber eine Schwierigkeit ergeben, insofern es uns nicht gelungen ist, den salzsauren racemischen Diaminobernsteinsäurediäthylester zur Krystallisation zu bringen, sodass die Erreichung des ursprünglichen Zweckes noch Zeit und Material erfordert. Mit Rücksicht auf die immerhin etwas umständliche Bereitung des letzteren möchten wir uns durch diese Mittheilung die ungestörte Bearbeitung der Ester in der genannten Richtung sichern.

272. Julius Tafel und Paul Lavaczek: Ueber Thio-pyrrolidon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. April 1905.)

Werden 3 g Pyrrolidon mit 2.4 g zerriebenem Phosphortrisulfid gemischt und auf 150° erhitzt, so entweicht reichlich Schwefelwasserstoff unter starkem Aufblähen der Masse. Wird diese nach dem Erkalten gepulvert und in einer schwer schmelzbaren Retorte im Vacuum auf 350° erhitzt, so destillirt ein gelbes Oel, welches zu gelben Krystallen erstarrt. Sie wurden durch Lösen in heissem Benzol, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit Ligroin gereinigt und in farblosen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt des mehrmals umkrystallisirten Products ist 114°.

0.0794 g Sbst.: 0.1410 g CO_2 , 0.0538 g H_2O . — 0.0863 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 744 mm). — 0.0821 g Sbst.: 0.1922 g $BaSO_4$.

C_4H_7NS . Ber. C 47.53, H 6.93, N 13.86, S 31.68.

Gef. » 48.40, » 7.50, » 13.75, » 32.10.

Die Ausbeuten sind bis jetzt noch wenig befriedigend. Wir hoffen, sie verbessern und den Körper einer näheren Untersuchung unterziehen zu können.