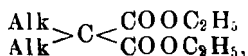


35. Hans Meyer: Zur Kenntniss der Dialkyl-malonsäuren.

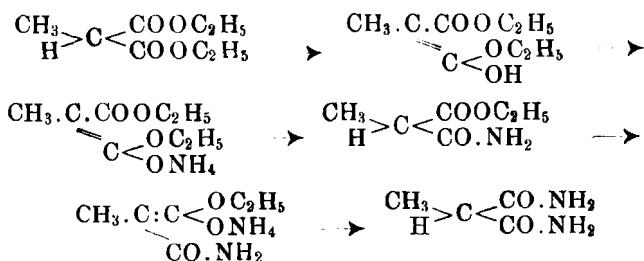
(Eingegangen am 6. Januar 1906.)

Bekanntlich haben E. Fischer und Dilthey gefunden¹⁾, dass die dialkylierten Malonester:



der Umwandlung in Säureamide ausserordentlichen Widerstand entgegenzusetzen, so zwar, dass man die höher alkylirten Ester überhaupt nicht, den Dimethylmalonester nur spurenweise zur Reaction bringen kann.

Fischer und Dilthey geben für diese Beobachtung, welche die Dialkylester in einem starken Gegensatz zu der unsubstituirten Säure und zu den Monoalkylmalonsäuren stellt, eine sehr ansprechende Erklärung, welche z. B. für den Reactionsverlauf beim Monomethylmalonester durch die Formelfolge:



schematisirt werden kann. »Bei den Dialkylestern würden solche salzartigen Ammoniakderivate nicht entstehen können, und deshalb die Amidbildung erschwert sein.« Die Autoren erwarteten daher auch, dass andere Ester, deren Carboxalkylgruppen mit einem tertiären Kohlenstoffe verbunden sind, schwer Amide geben werden.

So bestechend auch die angeführte Theorie ist, so kann sie doch nicht, sowohl im Hinblick auf entgegengesetzte Beobachtungen an den trihalogenirten Essigestern²⁾ und am Dimethylglutarsäureester³⁾, als auch vor allem in Anbetracht der im Folgenden mitzutheilenden Versuchsergebnisse aufrecht erhalten werden⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 35, 844 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 56, 288 [1845]. Diese Berichte 15, 603 [1882]. Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 49 [1894]. Chem. Centralblatt 1898, II, 703.

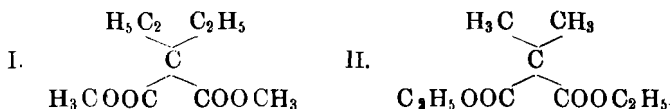
³⁾ Bull. soc. chim. [3] 21, 628 [1899].

⁴⁾ Auch A. Michael hat in einer eben erschienenen Arbeit Einwände gegen die Fischer-Dilthey'sche Theorie erhoben: Journ. für prakt. Chem. [2] 72, 543 [1905].

E. Fischer und Dilthey haben ausschliesslich mit Aethyl-estern gearbeitet. Wie ich nun gefunden habe¹⁾, sind ganz allgemein die Methyl-ester ihren Homologen in Betreff der Reactionsfähigkeit ausserordentlich überlegen. So lässt sich denn auch der Dimethylmalonsäuredimethylester schon bei Zimmertemperatur im Verlaufe eines Tages mit mindestens 80-procentiger Ausbeute in Diamid verwandeln, wenn man ihn unter zeitweisem Schütteln mit starkem, wässrigem Ammoniak stehen lässt.

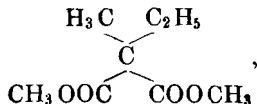
Der Diäthylmalonsäuredimethylester dagegen wird auch bei wochenlanger Einwirkung des Ammoniaks nicht merklich angegriffen, auch wenn man in homogenem, wässrig-alkoholischem Medium arbeitet.

Es sind somit die Aethylgruppen gleichermaassen reactionshinderlich, einerlei ob sie sich im Kern (I) oder in den Seitenketten (II)



befinden!

Auch ist zum Ausbleiben der Amidbildung das Vorhandensein von zwei Aethylgruppen²⁾ erforderlich, denn der Methyl-äthylmalondimethylester:



gibt ohne alle Schwierigkeit, neben leicht weiter umsetzbarem Amid-säureester, das schön krystallisirende Diamid.

Der Methyläthylmalonsäure-dimethylester³⁾, in üblicher Weise mittels Alkohol und Mineralsäure darstellbar, ist ein farbloses, fast geruchloses Oel vom Sdp. 189—191° (uncorr.), der ähnliche Diäthylmalonsäure-dimethylester³⁾ siedet bei 204—205° (uncorr.).

Das Methyläthylmalonsäure-diamid³⁾ bildet hübsche, glänzende Krystalle (aus Wasser), die bei 182—183° schmelzen. Es gleicht in allen Stücken seinen Homologen.

Der Methyläthylmalonamid-methylester³⁾ endlich sublimirt leicht, schon bei Wasserbadtemperatur, in glänzenden, vielfach verästelten Nadeln vom Schmp. 106—108°.

1) Anzeig. Kais. Akad. d. Wiss. Wien 1905, S. 463.

2) Es wird interessant sein, auch gemischte (z. B. Methyläthyl-)Ester dieser Reihe zu untersuchen.

3) Nähere Angaben und analytische Belege in meiner demnächst in den Monatsheften erscheinenden, im Drucke befindlichen Mittheilung: »Ueber Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak.«

Aus obigen Versuchen, die auf breiterer Basis weitergeführt und u. a. auf die substituirten Acetessigester¹⁾ ausgedehnt werden, geht der ausserordentlich grosse Einfluss der Raumerfüllung auf den Reaktionsverlauf hervor.

Wie auch die Stabilität des Malonylcomplexes in ganz unerwarteter Weise durch anscheinend geringfügige Aenderungen der Zusammensetzung alterirt wird, zeigt folgende Beobachtungsreihe.

Diäthylmalonylchlorid, ohne besondere Vorsicht tropfenweise in concentrirtes, wässriges Ammoniak eingetragen, giebt sofort nahezu reines Diamid.

Ganz ebenso verhält sich Dimethylmalonylchlorid. Macht man indess den gleichen Versuch mit Methyl-äthylmalonylchlorid, dann bleibt die Ammoniaklösung selbst nach starkem Eindampfen klar, und man erhält als Hauptproduct der Reaction das von Scheuble und Löbl zuerst beschriebene²⁾ Methyl-äthyl-acetamid.

Malonylchlorid selbst wird bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak vollständig zerstört.

36. W. Marckwald: Ueber die Radioaktivität der Uranyl-Doppelsalze.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität.]

(Eingeg. am 8. Januar 1906; vorgetr. vom Verf. i. d. Sitzung vom 15. Januar.)

In mehreren Veröffentlichungen der neueren Zeit ist die auffallend grosse Radioaktivität gewisser Uranyldoppelsalze hervorgehoben worden. R. J. Meyer und Fritz Wendel³⁾ haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Kalium- und Ammonium-Uranylнитrat »starke radioactive Wirkungen gegenüber der photographischen Platte zeigen«. Etwas eingehender hat E. Rimbach⁴⁾ diese Frage behandelt. Er untersuchte in Gemeinschaft mit H. Bürger und A. Grewe zahlreiche Uranyldoppel-Nitrate, -Chloride, -Sulfate mit Alkalien und anderen Basen und fand, dass die meisten der geprüften Salze bei 24-stündiger Exposition keinerlei Schwärzung der photographischen Platte bewirkten. »Wohl trat aber eine solche kräftig auf bei dem Kalium- und Rubidium-Doppelsulfat und am intensivsten bei den Doppelnitraten des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums.« Rimbach's Mitarbeiter,

1) Peters, Ann. d. Chem. 252, 343 [1890].

2) Monatsh. für Chem. 25, 1097 [1904].

3) Diese Berichte 36, 4655 [1903]. 4) Diese Berichte 37, 461 [1904].