

Eine solche Bemerkung, wie die oben wiedergegebene, kann sich naturgemäss nur auf das erstrecken, was in der Literatur ausdrücklich oder nebenher Erwähnung gefunden hat, nicht auf das, was Hr. E. Erdmann in seinem Laboratorium ausgeführt hat, ohne es bekannt zu geben. Die — nicht etwa publicirte — Anordnung eines mit flüssiger Luft gekühlten Kohlerohrs an der früher beschriebenen Kohlen-säure-Vacuumeinrichtung, die Hr. E. Erdmann jetzt mittheilt, ist überdies doch praktisch nicht dasselbe, was wir vorschlagen. Das Wesentliche ist für uns die Erfahrung, dass es bei der Ausführung der Destillation im hohen Vacuum für die allgemeinen chemischen Zwecke überhaupt keiner anderen Maassnahmen bedarf als der Anwendung der Wasserstrahlpumpe und eines einfachen Kohlerohrs in flüssiger Luft mit oder ohne Vacuummessung nach Mac Leod.

79. O. Piloty und J. Neresheimer: Ueber Amido- und Diazo-Malonsäureester.

(Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Anschliessend an die Untersuchungen über das Uramil und die Bildung von Murexid aus diesem Körper, welche vor einiger Zeit der Eine von uns in Liebig's Annalen veröffentlichte, erschien es wünschenswerth zu erforschen, ob der Amidomalonsäureester zu ähnlichen Umsetzungen befähigt ist wie das Uramil. Wie benöthigten dazu den bis dahin unbekanntesten Ester der Amidomalonsäure. Bei dieser Gelegenheit wurde letzterer auch nach anderer Richtung hin untersucht. Wir rehen uns zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlasst, weil auch von anderer Seite auf verwandtem Gebiet gearbeitet wird.

Darstellung des Amido-malonsäureäthylester-chlorhydrats.

Das amidomalonsaure Natrium wurde nach der Vorschrift von Ruhemann und Orton ¹⁾ durch Reduction von Nitromalonsäureamid mittels Natriumamalgam dargestellt. Zur Gewinnung des Esters wurde das feingepulverte amidomalonsaure Natrium im 6–8-fachen seines Gewichtes an absolutem Alkohol suspendirt und die Mischung mit trockenem Chlorwasserstoff unter Wasserausschluss bis zur Sättigung behandelt. Nach dreitägigem Stehen wurde die Lösung im

¹⁾ Journ. chem. Soc. 67, 1005.

Vacuum bei 40° eingedampft oder mit besserer Ausbeute über Aetzkali und Natronkalk bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eingedunstet. Aus dem Rückstand wurde durch kalten Alkohol das Chlorhydrat des Amidomalonsäureesters ausgelaugt und aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Aether gefällt. Ausbeute von 10 g Natrium-als 3 g gereinigtes Chlorhydrat.

Vortheilhafter ist die Gewinnung des Esterchlorhydrats durch Reduction des Isonitroso-malonsäureesters mittels Aluminium-amalgam in Aether z. B. nach folgender Vorschrift:

50 g roher, im Vacuum bei 120° von Alkohol und Wasser befreiter Isonitrosomalonsäureäthylester, wie er nach dem Verfahren von Bouveault und Wahl¹⁾ gewonnen wird, wurden in 300 ccm absolutem Aether gelöst und aus 40 g Aluminiumgries frisch bereitetes Amalgam zugesetzt. Unter Kühlung mit Kältegemisch und fortwährendem Rühren wurde innerhalb ca. 4 Stunden die erforderliche Menge Wasser tropfenweise zugesetzt. Aus der filtrirten, ätherischen Lösung welche nur einen Theil des gebildeten Amidosäureesters enthält, wird derselbe durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als Chlorhydrat gefällt. Der abfiltrirte Aluminiumoxydschlamm enthält noch die Hauptmenge des gesuchten Productes. Durch mehrmaliges Auskochen mit Aether und nachherige Fällung mit Chlorwasserstoff erhält man nach und nach aus der oben angegebenen Menge Isonitrosoester insgesamt 33 g Amidoesterchlorhydrat.

Dasselbe kann aus heissem Aceton, jedoch nicht ohne erhebliche Verluste, umkrystallisirt werden. Am besten wird es dadurch gereinigt, dass man es in kaltem Alkohol löst und unter Kühlung durch vorsichtigen Zusatz von wasserfreiem Aether fällt.

Das Chlorhydrat des Amidomalonsäureäthylesters ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Aether. Aus Aceton krystallisirt die Verbindung in farblosen, sehr feinen Nadeln vom Schmp. 162° (unter Zersetzung).

Zur Analyse wurde der Körper über Aetzkali und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.3083 g Sbst.: 0.4422 g CO₂, 0.1875 g H₂O. — 0.1810 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 705 mm). — 0.2119 g Sbst.: 0.1441 g AgCl.

C₇H₁₄O₄NCI Ber. C 39.71, H 6.62, N 6.62, Cl 16.78.

Gef. » 39.50, » 6.74, » 6.80, » 16.80.

Amido-malonsäuremethylester-chlorhydrat.

Auf ganz analoge Weise wurde durch Reduction des Isonitrosomalonsäuremethylesters und Fällen mit trockenem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat

¹⁾ Bull. Soc. chim. [3] 29, 960.

des Amidomalonsäuremethylesters erhalten. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser und warmem Methylalkohol und unlöslich in Aether; in kaltem, absolutem Alkohol löst es sich erheblich schwerer, als das Chlorhydrat des Aethylesters. Aus Methylalkohol durch Fällen mit Aether umkrystallisirt, bildet es kleine, farblose, häufig zu Zwillingen verwachsene, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 159° (unter Zersetzung).

0.2006 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 722 mm). — 0.2310 g Sbst.: 0.1812 g AgCl.

C₅H₁₀O₄NCl. Ber. C 32.69, H 5.45, N 7.63, Cl 19.34.
Gef. » 32.75, » 5.68, » 7.60, » 19.39.

Amido-malonamid.

Aus beiden Estersalzen entsteht durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak in der Kälte in nahezu theoretischer Ausbeute das Amidomalonsäureamid. Diese Verbindung wurde bisher nur einmal zufällig von Conrad und Gutzeit¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlormalonsäureester erhalten, ohne dass seine Eigenschaften genauer bekannt geworden wären. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol wurde das Amid aus wenig heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, woraus es in Form feiner, concentrisch angeordneter Nadelchen ausfällt. Sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol; unlöslich in Aether. Den Schmelzpunkt des reinen Amids fanden wir um 10° höher als Conrad und Gutzeit, bei 192°, jedoch beginnt die Bräunung und Zersetzung schon bei 185—186°.

Zur Analyse wurde der aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirte Körper im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2187 g Sbst.: 0.2472 g CO₂, 0.1171 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 33.5 ccm N (15°, 716 mm).

C₃H₇O₂N₃. Ber. C 30.77, H 5.98, N 35.89.
Gef. » 30.82, » 5.95, » 35.96.

Versuch, den Diazomalonsäureester darzustellen.

Durch vorsichtiges Behandeln der concentrirten, wässrigen Lösung des Amidomalonsäureesterchlorhydrats mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung mit Kältegemisch und sofortige Extraction des Reactionsproductes mit Aether in ganz ähnlicher Weise, wie sie Curtius²⁾ zur Darstellung des Diazoessigesters angegeben hat, erhält man eine intensiv gelb gefärbte, ätherische Lösung,

¹⁾ Diese Berichte 15, 607 [1882].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 401.

welche wahrscheinlich den bisher unbekanntem Diazomalonsäureester enthält. Die Reinigung des sehr zersetzlichen Productes ist bisher noch nicht völlig durchgeführt, indessen lassen die charakteristischen Eigenschaften bestimmt erkennen, dass das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf den Amidomalonsäureester mindestens relativ grosse Mengen einer Diazo Verbindung enthält. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein ziemlich dickflüssiges, intensiv gelb gefärbtes Oel von angenehmem, an Diazoessigester erinnerndem Geruch, welches sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck explosionsartig zersetzt und auf Zusatz von Mineralsäuren unter Entfärbung stürmisch Stickstoff entwickelt. Vom Diazoessigester, dessen Entstehung bei dieser Reaction nicht undenkbar wäre, unterscheidet es sich durch folgende Reactionen:

1. Bei der Zersetzung durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entwickelt der Körper neben Stickstoff grosse Mengen Kohlensäure, während Diazoessigester verhältnissmässig sehr wenig Kohlensäure abspaltet.

2. Alkoholische oder ätherische Jodlösung, welche den Diazoessigester fast momentan unter Aufschäumen in Dijodessigester überführt, wirkt auf unsere Verbindung nur äusserst langsam ein.

3. Diazoessigester wird bei Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak, wie auch Curtius¹⁾ angiebt, selbst nach mehrtägigem Stehen in der Kälte kaum angegriffen; unsere Diazoverbindung dagegen wird von diesem Reagens unter den gleichen Bedingungen schon nach wenigen Stunden vollständig verändert und zwar unter Abscheidung einer festen, krystallinischen, farblosen und einer gelbbraunen, amorphen Substanz, wobei die Lösung eine dunkelgelbe Farbe annimmt.

Nach den Erfahrungen, welche Buchner und Curtius²⁾ mit dem Diazoxyakrylsäureester gemacht haben, möchten wir indessen noch nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die vorliegende Diazoverbindung wirklich Diazomalonsäureester ist.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1284 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 19, 850 [1886].