

unter Rückfluss. Die ursprünglich rothe Farbe der Lösung schlägt in Gelb um. Nach Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure scheidet sich aus dem eingeeengten Filtrat auf Zusatz von Alkohol das Baryumsalz der Amidosäure als krystallinischer, gelblicher Niederschlag aus. Silbernitrat fällt aus der heissen, verdünnten, wässrigen Lösung des Baryumsalzes das in Wasser und in Alkohol kaum lösliche Silbersalz der Amidocinchoninsäure in Form gelber Flocken. Das im Toluolbad getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2624 g Sbst.: 0.3896 g CO_2 , 0.0625 g H_2O .

0.2513 g Sbst.: 0.0922 Ag.

0.3086 g Sbst.: 0.1133 Ag.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_2$. Ber. C 40.68, H 2.37, Ag 36.61.

Gef. » 40.49, » 2.64, » 36.69, 36.71.

Die zweite Silberbestimmung rührt von einem Präparat anderer Darstellung her.

Durch Zersetzen des Silbersalzes mittels Schwefelwasserstoff wird die freie Amidocinchoninsäure erhalten, welche aus nicht zu viel heissem Wasser in rubinrothen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Mit der Untersuchung derselben sowie mit Versuchen, das Anhydrid in die sauerstofffreie Base $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2$ überzuführen, sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

98. Wilhelm Traube und E. Lehmann:

Ueber eine neue Additionsreaction der Alkylenoxyde.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin].

(Eingegangen am 14. März.)

Die Alkylenoxyde documentiren ihre Fähigkeit, Additionsreactionen einzugehen, auch gegenüber den Körpern vom Typus des Malonsäureesters und Acetessigesters.

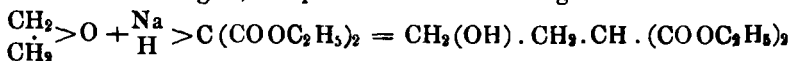
Bringt man z. B. zu Natrium-Malonsäureester, der in absolutem Alkohol suspendirt ist, eine äquimolekulare Menge Aethylenoxyd, so tritt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction ein, in deren Verlauf der Alkohol häufig in's Sieden geräth. Der Natrium-Malonsäureester löst sich auf, und an seiner Stelle scheidet sich nach dem Wiedererkalten der Flüssigkeit ein neues, farbloses Natriumsalz aus. Dieses kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden, es ist aber so hygroskopisch, dass es nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte.

Verdünnte Säuren scheiden aus ihm ein unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirendes, fast farbloses Oel ab. Bringt

man letzteres in eine concentrirte alkoholische Lösung von Ammoniak, so erstarrt diese nach einiger Zeit zu einem Brei farbloser Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus 94-procentigem Alkohol bei 150° schmelzen. Sie besitzen der Analyse nach die Zusammensetzung $C_5H_{10}N_2O_3$, sind demnach das Amid der von Fittig und Röder¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Oxäthylmalonsäure.

$C_5H_{10}N_2O_3$. Ber. C 41.09, H 6.84, N 19.18.
Gef. » 41.43, 41.65, 40.52, » 6.58, 7.02, 7.39, » 19.37.

Die Reaction zwischen Aethylenoxyd und Natrium-Malonsäure-ester erfolgt offenbar in der Weise, dass sich das Alkylenoxyd direct an letzteren anlagert, entsprechend der Gleichung:



In ganz ähnlicher Weise scheint das Aethylenoxyd auch mit dem Natrium-Acetessigester zu reagiren.

Andererseits scheint die Fähigkeit, in dieser Weise sich mit Körpern vom Typus des Malonsäureesters umzusetzen, den Alkylenoxyden ganz allgemein zuzukommen.

Wir haben in dieser Beziehung zunächst noch das Epichlorhydrin untersucht. Es reagirt ebenfalls lebhaft mit Natrium-Malonsäureester und zwar tritt hierbei, gleichgültig ob man ein oder zwei Moleküle des Natriumsalzes anwendet, sofern man nur nicht längere Zeit kocht, hauptsächlich die $\begin{array}{c} CH \\ | \\ CH_2 \end{array} > O$ -Gruppe des Epichlorhydrins und nicht dessen Chloratom in Reaction.

Der Natriummalonester verwandelt sich in kurzer Zeit unter lebhafter, freiwilliger Erwärmung in ein neues Natriumsalz, aus dem durch Säuren ein chlorhaltiger Ester in Freiheit gesetzt wird.

Durch alkoholisches Ammoniak wird dieser in ein Diamid der Zusammensetzung $C_6H_{11}ClN_2O_3$ übergeführt. Dieses hinterbleibt nach dem Verdampfen des überschüssigen alkoholischen Ammoniaks als bald fest werdender Syrup. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in farblosen, derben Krystallen, deren Schmp. bei 117—118° liegt.

$C_6H_{11}ClN_2O_3$. Ber. C 37.03, H 5.66, N 14.43, Cl 18.20.
Gef. » 37.35, » 5.89, » 14.36, » 18.52.

Die Verbindung ist als Amid der Chlor-oxy-propyl-Malonsäure aufzufassen.

Die eingehende Untersuchung dieser letzteren Säure, sowie die weitere Verfolgung der hier vorstehend kurz geschilderten Additionsreaction der Alkylenoxyde gegenüber Malonsäureester und ähnlichen Verbindungen behalten wir uns vor.

¹⁾ Liebig's Annalen 227, 21.