

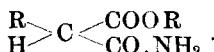
124. Emil Fischer und Alfred Dilthey:
Einwirkung von Ammoniak auf die Alkylmaloester.

(Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer].

Bekanntlich wird der Malonester von wässrigem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch und zum grössten Theil in Malonamid verwandelt. Bei dem Versuch, diese Reaction auf den Diäthylmalonester zu übertragen, stiessen wir auf unerwartete Schwierigkeiten. Selbst bei Anwendung von reinem flüssigem Ammoniak oder beim Erhitzen mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 140° wurden nur geringe Mengen eines Amids erhalten, und die Ausbeute wurde um so kleiner, je reiner der angewandte Ester war. Bei noch höherer Temperatur, gegen 170°, trat dagegen tieferegreifende Zersetzung unter reichlicher Bildung von carbaminsaurem Ammonium ein. Diese negativen Resultate waren um so auffälliger, als das Diäthylmalonamid aus dem Chlorid der Säure durch Ammoniak in guter Ausbeute gewonnen werden konnte und ein schön krystallisirter, leicht zu erkennender Körper ist.

Wir wurden dadurch veranlasst, die Einwirkung von Ammoniak auf die Alkylmalonester in weiterem Umfange zu untersuchen, und es hat sich dabei ein recht auffallender Gegensatz zwischen Monoalkyl- und Dialkyl-Verbindungen ergeben. Die Ersteren werden analog dem Malonester selbst, wenn auch etwas langsamer, sowohl durch flüssiges wie durch alkoholisches Ammoniak in neutrales Amid verwandelt. Als Zwischenproduct entsteht dabei Malonaminester



Bei den verschiedenen Dialkylmalonestern konnte dagegen, trotz Variation der Bedingungen, die Amidbildung entweder gar nicht oder in nur geringem Maasse erreicht werden.

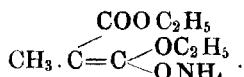
Dies steht nun in einem scheinbaren Widerspruch mit einer Angabe von Thorne¹⁾, welcher das Dimethylmalonamid aus dem Ester durch alkoholisches Ammoniak bei 120° erhalten haben will, sich aber leider mit einer titrimetrischen Bestimmung des Stickstoffs begnügt hat. Wir haben seinen Versuch nachgemacht, dasselbe Product erhalten, aber durch eine vollständige Analyse festgestellt, dass es Monomethylmalonamid ist. Dieses entsteht aus dem Monomethylmalonester, welcher dem auf gewöhnliche Art dargestellten Dimethylester stets beigemengt ist. Das erklärt auch die geringe Ausbeute an diesem Product, welche schon von Thorne erwähnt ist. Ist der Dimethylmalonester rein, wie man ihn am leichtesten durch Behand-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 39, 545.

lung mit alkoholischem Ammoniak darstellen kann, so entstehen bei 120° keine nachweisbaren Mengen von Dimethylmalonamid. Erst beim 30-stündigen Erhitzen auf 145° wurde eine geringe Menge des Amids (2.6 pCt. der Theorie) erhalten. Beim Diäthyl- und Dipropyl-Ester wurde unter denselben Bedingungen überhaupt keine Amidbildung beobachtet.

Es handelt sich hier um die Verhinderung einer Reaction, welche in mancher Beziehung an den vielfach studirten Einfluss der ortho-Substituenten auf gewisse Verwandlungen der aromatischen Chinone, Säuren, Nitrile¹⁾, Amide²⁾, erinnert, aber um so interessanter ist, als es sich hier um ein relativ einfaches Moleköl handelt. Dass dabei das Molekulargewicht keine Rolle spielt, zeigt der Vergleich des Dimethylmalonesters mit dem Monopropylmalonester, welcher trotz des höheren Molekulargewichts mit Ammoniak ganz normal reagirt. Die hindernde Ursache ist also offenbar in der vollständigen Substitution der beiden Methylenwasserstoffe zu erblicken. Man ist in neuerer Zeit geneigt, solche Erscheinungen allgemein unter dem Capitel »sterische Hinderung« zusammenzufassen und bringt dadurch wahrscheinlich manche Dinge unter einem Gesichtspunkt zusammen, die nur wenig oder nichts mit einander zu thun haben.

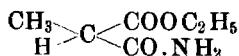
Uns erscheint es nützlicher, in jedem einzelnen Falle zu untersuchen, ob sich nicht speciellere Ursachen, insbesondere auch structur-chemische Unterschiede, für die Erklärung der Erscheinung heranziehen lassen. Im vorliegenden Falle bietet das keine Schwierigkeiten. Die Monoalkylmalonsäureester sind bekanntlich noch Säuren, und die Amidbildung steht also vielleicht mit der Salzbildung in Beziehung. Obschon Ammoniumsalze der Malonsäureester bisher nicht isolirt sind, so halten wir es doch für wahrscheinlich, dass zunächst eine Addition von Ammoniak an diejenigen Malonester, die noch ein Methylenwasserstoffatom enthalten, stattfindet, und dass nachträglich dann durch Abspaltung von Alkohol die Amidbildung vor sich geht. Bei Annahme der Structurformeln, welche Michael und Andere für die Alkalosalze des Malonesters vorgeschlagen haben, könnte man ein derartiges Ammoniak-Additionsproduct für den Monomethylmalonsäure-äthylester folgendermaassen formuliren:



¹⁾ Vergl. Zusammenstellung älterer Beobachtungen Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 118. Ferner E. Fischer und Windaus, Diese Berichte 33, 345 und 1967 [1900].

²⁾ Remsen, Am. chem. Journ. 19, 319; 21, 281; 24, 403 (Reid). Sudborough, Jackson, Lloyd, Journ. chem. soc. 71, 229.

Durch Abspaltung von Alkohol und Wanderung eines Wasserstoffatoms könnte daraus der Malonaminester



entstehen, und die Wiederholung des gleichen Vorganges an der anderen Estergruppe würde dann endlich zum neutralen Diamid führen. Bei den Dialkylestern würden solche salzartigen Ammoniakderivate nicht entstehen können, und deshalb die Amidbildung erschwert sein.

Die Erfahrungen beim Malonester legen die Vermuthung nahe, dass auch bei der Amidbildung aus den Estern der Fettsäuren und der Bernsteinsäure der Wasserstoff an der benachbarten Methylengruppe eine Rolle spielt, und man kann mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass die Reaction bei den Estern der Trimethyllessigsäure und Tetramethylbernsteinsäure, wo die Carboxyalkylgruppen mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden sind, schwer eintreten wird. Wir haben uns vorläufig damit begnügen müssen, die Ester der Benzössäure und Phenylessigsäure bezüglich der Amidbildung mit einander zu vergleichen, und hier hat sich in der That ein erheblicher Unterschied gezeigt, da bei verschiedenen Temperaturen der Phenylessigester etwa die 4—5-fache Menge von Amid liefert. Dieses Resultat steht in einem gewissen Zusammenhang mit der älteren Beobachtung von Menschutkin¹⁾, dass die Bildung von Benzamid beim Erhitzen des benzoësauren Ammoniums auf 154° auch sehr viel langsamer vor sich geht als die entsprechende Entstehung des Phenylacetamids.

Die Verminderung der Reactionsgeschwindigkeit durch constitutionelle Verschiedenheiten ist eine Frage, welche von Menschutkin bei der Esterbildung zuerst in Angriff genommen, in den letzten Jahrzehnten an den verschiedensten Beispielen in immer steigendem Umfange studirt wurde und für die spätere vergleichende Affinitätslehre gewiss einmal von grosser Bedeutung werden wird. Für die Auffindung von leitenden Gesichtspunkten scheinen uns, wie jetzt die Sache liegt, die extremen Fälle, wo plötzlich ein grosser Sprung in der Reactionsgeschwindigkeit eintritt, am meisten geeignet zu sein. Dazu gehören auch die vorliegenden Beobachtungen über die Amidbildung, deren Verfolgung deshalb wünschenswerth sein dürfte.

Malonester und Ammoniak.

Um einen Vergleich mit dem Verhalten der Alkylverbindungen anstellen zu können, haben wir auch den Malonester selbst theils mit reinem trocknem Ammoniak, theils mit alkoholischem Ammoniak behandelt und die Ausbeute an Amid festgestellt.

3 g Malonester wurden mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniaks im geschlossenen Rohr zehn Tage bei 17° aufbewahrt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1429 [1898].

Nach dem Verdunsten des Ammoniaks und Verdampfen des unveränderten Esters auf dem Wasserbade blieben 1.2 g Malonamid, mithin 63 pCt. der Theorie, zurück.

3 g Malonester wurden in 20 ccm alkoholischem Ammoniak, welches bei 0° gesättigt war, gelöst und im geschlossenen Rohr 5 Tage bei 17° aufbewahrt. Dabei schied sich das Diamid zum allergrössten Theil in prächtigen, farblosen Krystallen aus. Der Rest wurde durch Verdunsten der Lösung gewonnen. Die Gesammtausbeute betrug 1.87 g oder 97.9 pCt. der Theorie.

Schlechter ist die Ausbeute, wenn man dieselbe Mischung von Malonester und alkoholischem Ammoniak 13 Stunden auf 125° erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei gelbbraun, und diese Farbe haftet auch dem ausgeschiedenen Amid an. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 92 pCt. der Theorie, die aber beim Reinigen auf 82 pCt. zurückging.

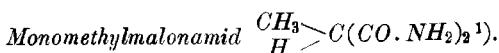
Monoalkylmalonester mit Ammoniak.

Die Ester waren nach dem Conrad'schen Verfahren durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Jodalkyl und Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des Malonesters dargestellt, wofür Thorne¹⁾ noch eine specielle Vorschrift bei der Methylverbindung gegeben hat. Die so erhaltenen Präparate sind nicht rein, sie enthalten, wie bekannt, etwas unveränderten Malonester und entsprechende Mengen des Di-alkylesters, deren Entfernung aber schwierig und für den vorliegenden Zweck überflüssig war. Mit reinem, flüssigem Ammoniak gelingt die Amidbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Für die Erzielung einer guten Ausbeute muss man aber mehrere Wochen liegen lassen. Die Operation wurde im Einschmelzrohr ausgeführt und die Menge des angewandten flüssigen Ammoniaks so gewählt, dass sie das doppelte Volumen des Esters betrug.

Als Hauptproduct entsteht unter diesen Bedingungen das neutrale Amid der Monoalkylmalonsäure. In kleinerer Menge bildet sich aber auch der Malonaminester. Rascber erzielt man dasselbe Resultat beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120—130°. Verwendet man auf 3 g Ester 20 ccm alkoholisches Ammoniak, welches bei 0° gesättigt ist, und erhitzt 25 Stunden auf 120—130°, so ist wiederum der grösste Theil in Diamid verwandelt. Noch grösser wird die Ausbeute an Letzterem, wenn das alkoholische Ammoniak bei — 12° gesättigt ist. In einzelnen Fällen wurde auch die Temperatur auf 170—180° gesteigert, wobei das Resultat im Wesentlichen dasselbe blieb. Der Malonester, welcher in kleiner Menge in dem angewandten Alkylester vorhanden ist, wird selbstverständlich unter den gleichen Bedingungen in Malonamid verwandelt, aber dieses lässt sich wegen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 39, 543.

der grösseren Löslichkeit von dem alkylirten Diamid durch Umkristallisiren aus Wasser leicht trennen.



a) 3 g Ester wurden mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniaks vier Wochen bei 17° aufbewahrt. Der Rohrinhalt bestand zum Theil aus farblosen Krystallen. Nach Verdunsten des Ammoniaks wurde der unveränderte Ester durch genügend langes Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig entfernt. Zur Befreiung des Diamids von Malonaminester wurde mit 1.5 g kaltem Wasser sorgfältig ausgelaugt. Die Menge des zurückbleibenden Diamids betrug 1.0 g, mithin 50 pCt. der Theorie. Da aber beim Verdunsten des Ammoniaks ein kleiner Verlust eingetreten war, so ist die Ausbeute in Wirklichkeit grösser. Das Präparat wurde aus 1.4 g siedendem Wasser umkristallisiert und schmolz bei 216.5° (corr.), während Henry früher 207° fand. Zur Analyse wurde es nochmals aus heissem Wasser umkristallisiert.

0.1620 g Sbst.: 0.2447 g CO_2 , 0.1010 g H_2O . — 0.1546 g Sbst.: 32.1 ccm N (14° , 743.5 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 41.38, H 6.90, N 24.14.

Gef. » 41.20, » 6.93, » 23.90.

b) 3 g Ester wurden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 26 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten der gelb-braungefärbten Lösung erfolgte Abscheidung von Krystallen. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft. Ausbeute 1.25 g. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser erhielten wir 0.8 g Diamid, mithin 40 pCt. der Theorie.

c) 3 g Ester wurden mit derselben Menge alkoholischem Ammoniak $5\frac{1}{2}$ Tag bei 18° aufbewahrt. Nach Eindampfen der alkoholischen Lösung blieben 0.75 g Rohproduct und nach dem Auslaugen mit wenig kaltem Wasser 0.674 g Amid oder 33.7 pCt. der Theorie zurück.



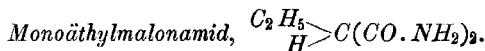
Dieser Körper entsteht bei Einwirkung von alkoholischem oder flüssigem Ammoniak auf den Monomethylmalonsäureester. Er lässt sich vom gleichzeitig gebildeten Methylmalonamid am besten dadurch trennen, dass man das Rohproduct auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Malonaminester in feinen farblosen Nadelchen, die manchmal ährenförmig verwachsen sind, sublimirt. Erhalten wurden aus 3 g Ester und 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 0.21 g Aminester, mithin 8.4 pCt. der Theorie. Der Monomethylmalaminester ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht und in Aether so gut wie unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 72.5° .

¹⁾ Henry, Jahresbericht 1889, 639.

0.2414 g Sbst.: 0.3649 g CO₂, 0.1373 g H₂O.

C₆H₁₁NO₃. Ber. C 49.65, H 7.59.

Gef. » 49.41, » 7.57.



a) 3 g Ester wurden mit dem doppelten Volumen flüssigem Ammoniak drei Wochen bei 16—17° aufbewahrt. Nach Verdunsten des Ammoniaks und Eindampfen auf dem Wasserbade, um den unveränderten Ester zu entfernen, wog der Rückstand 1.8 g. Um vom nebenher gebildeten Monoäthylmalonaminester zu trennen, wurde mit 1.9 g kaltem Wasser ausgelaugt, wobei allerdings auch etwas Aethylmalonamid in Lösung ging. Infolge dessen betrug die Menge des zurückbleibenden Diamids nur 1.3 g oder 62.7 pCt. der Theorie.

Das Diamid wurde aus 2.7 g heissem Wasser umkristallisiert und hatte den Schmp. 216° (corr.). Für die Analyse war die Substanz zwei Mal aus siedendem Wasser umkristallisiert und bei 109° getrocknet.

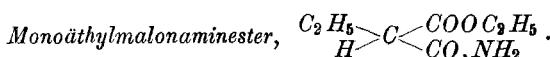
0.2210 g Sbst.: 0.3737 g CO₂, 0.1547 g H₂O. — 0.1816 g Sbst.: 32.9 ccm N (15°, 765 mm).

C₅H₁₀N₂O₂. Ber. C 46.15, H 7.69, N 21.54.

Gef. » 46.12, » 7.78, » 21.37.

b) 3 g Ester wurden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 26 Stunden auf 130° erhitzt. Die bräunlich gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 1.4 g. Nach dem Auslaugen mit kaltem Wasser erhalten wir 1.1 g Diamid, mithin 53 pCt. der Theorie.

Dieses Amid ist schon von Freund und Goldsmith¹⁾ durch Schütteln des Esters mit wässrigem Ammoniak dargestellt worden. Den Schmelzpunkt geben sie etwas niedriger, zu 207—208°, wahrscheinlich aber unkorrigiert, an. Henry²⁾ fand 212°.



Wird bei der Darstellung des Monoäthylmalonamids als Nebenprodukt erhalten und am besten aus dem Rohproducte durch Sublimation isolirt. Bei längerem Erwärmen des Letzteren auf dem Wasserbade sublimirt der Monoäthylaminester in schönen weissen Nadelchen und ist dann nach dem Trocknen im Exsiccator analysenrein. Er schmilzt bei 77° (corr.).

¹⁾ Diese Berichte 21, 1245 [1888].

²⁾ Henry, Jahresbericht Fortschr. d. Chem. 1889, 639.

0.1930 g Sbst.: 0.3713 g CO₂, 0.1441 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1277 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 770 mm).

C₇H₁₃NO₃. Ber. C 52.83, H 8.18, N 8.81.
Gef. » 52.47, » 8.30, » 8.82, 8.94.

Die Ausbeute betrug nicht ganz 12 pCt. des angewandten Aethylmalonesters. Die Verbindung ist zum Unterschied vom Diamid in Wasser sehr leicht löslich.

Monopropylmalonamid, $\text{C}_3\text{H}_7>\text{C}(\text{CO.NH}_2)_2$ ¹⁾.

a) 3 g Monopropylmalonsäureester wurden mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniak 3 Wochen bei 16—17° aufbewahrt. Aus der Flüssigkeit hatten sich keine Krystalle abgeschieden. Nach Verdunsten des Ammoniaks und Eindampfen auf dem Wasserbade wog der Rückstand 2.35 g. Zur Entfernung des nebenbei gebildeten Malonaminesters wurde sorgfältig mit 3 g kaltem Wasser ausgelaugt. Das zurückbleibende Diamid wog 1.9 g, entsprach mithin 88.8 pCt. der Theorie. Gereinigt wurde das Präparat durch zweimaliges Umkristallisiren aus 3.4 g heissem Wasser und schmolz dann nach dem Trocknen auf 109° bei 184° (corr.), während Henry 182—183° angiebt.

0.1612 g Sbst.: 0.2955 g CO₂, 0.1229 g H₂O. — 0.1758 g Sbst.: 28.4 ccm N (13°, 770 mm).

C₆H₁₃N₂O₂. Ber. C 50.00, H 8.33, N 19.44.
Gef. » 49.99, » 8.47, » 19.35.

Das Monopropylmalonamid scheidet sich aus heissem Wasser in wenig charakteristischen, manchmal spießförmig ausgebildeten Krystallen ab.

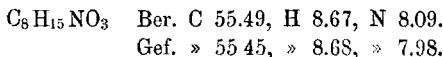
b) 3 g Ester wurden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 26 Stunden auf 130° erwärmt und die bräunlich gefärbte Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Der Rückstand wog 1.8 g. Nach dem Auslaugen mit kaltem Wasser wog das zurückbleibende Diamid 1.4 g und nach dem Kochen mit Thierkohle 1.3 g. Mithin wurden an Diamid 60.9 pCt. der Theorie erhalten.

Monopropylmalonaminester, $\text{C}_3\text{H}_7>\text{C}(\text{COOCH}_3)_2\text{H}_5$.

Wird bei der Einwirkung von alkoholischem oder flüssigem Ammoniak auf den Ester als Nebenproduct des Monopropylmalonamids gebildet und ebenfalls durch Sublimation auf dem Wasserbade getrennt. Die Ausbeute betrug ungefähr 8 pCt. der Theorie. Die Verbindung bildet bei der Sublimation feine farblose Nadeln, die häufig ährenförmig verwachsen sind. Sie schmilzt bei 101° (corr.) und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

¹⁾ Henry, l. c.

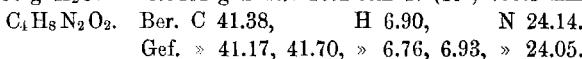
0.1606 g Sbst.: 0.3265 g CO₂, 0.1255 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 8.9 ccm N (15°, 765 mm).



Dialkylmalonester und Ammoniak.

Die Ester wurden ebenfalls nach dem Verfahren von Conrad¹⁾ mit zwei Mol.-Gew. Jodalkyl und Natriumäthylat dargestellt. Sie enthalten stets noch eine kleine, wechselnde Menge von Monoalkylester, welcher selbstverständlich bei der Behandlung mit Ammoniak in Amid verwandelt wird. Um das zu zeigen, führen wir folgenden Versuch an, welcher eine Wiederholung des Experimentes von Thorne²⁾ ist. 3 g roher Dimethylmalonester wurden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 12 Stunden auf 120° erhitzt. Nach Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade, wobei der unveränderte Ester mit weggeht, betrug die Menge des gebildeten Amids nur 0.15 g, mithin nur 7.2 pCt. der Theorie. Ein zweiter Versuch mit 10 g Ester und 50 ccm alkoholischem Ammoniak 26 Stunden bei 140—150° angestellt, gab 0.55 g Amid, also 7.9 pCt. der Theorie. Das Product schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 216—217° (corr.) und gab die für Monomethylmalonamid stimmenden Zahlen.

0.1962 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.1193 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 0.2772 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 29.4 ccm N (19°, 758.5 mm).



Das gleiche Verfahren wurde nun dazu benutzt, um den Dimethylmalonester zu reinigen. 60 g des rohen Esters wurden mit 410 ccm alkoholischem Ammoniak 40 Stunden auf 140—150° erhitzt, dann der grösste Theil des Alkohols verdampft, vom ausgeschiedenen Amid abfiltrirt, das Oel drei Mal mit Wasser durchgeschüttelt, ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers destillirt. 3 g von diesem Product, welches nach einer Stickstoffprobe frei von Monomethylmalonamid war, gaben in der vorher beschriebenen Weise mit alkoholischem Ammoniak auf 120° erhitzt, nur noch 0.0063 g Amid, welches aber nach dem Schmelzpunkt auch Monomethylmalonamid war. Als aber 10 g desselben gereinigten Dimethylmalonesters mit 65 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 30 Stunden auf 145° erhitzt wurden, betrug die Menge des Amids, welches nach dem Schmelzpunkt grössttentheils Dimethylmalonamid war, 0.183 g. Die Ausbeute betrug also nur 2.6 pCt. der Theorie.

3 g Diäthylmalonsäureester, mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 12 Stunden auf 140—150° erhitzt, liefern nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 204, 131. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 39, 545.

Eindampfen der Lösung eine sehr geringe Menge eines weissen, bei 216° schmelzenden Körpers, der wohl mit dem bei 216—217° schmelzenden Monoäthylmalonamid identisch ist. 5 g Ester mit alkoholischen Ammoniak 26 Stunden auf 175—185° erhitzt, liefern neben kleinen Mengen Monoäthylmalonamid reichliche Mengen von kohlensaurem resp. carbaminsaurem Ammoniak.

3 g Dipropylmalonsäureester, mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 12 Stunden auf 140—150° erhitzt, gaben nach Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade keinen Rückstand.

3 g Diäthylmalonsäureester, mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniak 2 Monate bei 16—17° aufbewahrt, liefern 0.024 g bei 208.5° schmelzendes Amid, mithin 1.1 pCt. der Theorie. Nach dem Schmelzpunkt handelt es sich hier um Monoäthylmalonamid.

3 g Dipropylmalonsäureester, mit dem doppelten Volumen flüssigen Ammoniak 2 Monate bei 16—17° aufbewahrt, liefern 0.059 g Amid = 2.58 pCt. der Theorie. Da der Schmelzpunkt aber bei 183° lag, so war es wenigstens zum Theil Monopropylmalonamid, welches wohl noch von der Verunreinigung des ursprünglichen Esters herrührte.

Aus der folgenden Tabelle, in der die Resultate zusammengefasst sind, erkennt man sofort den grossen Unterschied zwischen der Bildung der Dialkylmalonamide und des Malonamids oder seiner Monoalkylderivate. Die Ausbeuten sind immer in Procenten der Theorie angegeben.

	Mit flüssigem Ammoniak bei 17°	Mit alkoholischem, bei 0° gesättigtem Ammoniak
Malonamid . . .	63 pCt. (nach 10 Tagen)	98 pCt. (nach 5 Tagen bei 17°)
Methylmalonamid .	50 » (» 28 »)	{ 34 » (» 5 ») 180 { 40 »
Aethyl- » .	63 » } (» 21 »)	{ 53 » } (nach 26 Stunden bei 130°) { 61 » }
Propyl- » .	89 » } (» 21 »)	
Dimethylmalonamid	—	2.6 pCt. (nach 30 Std. bei 145°)
Diäthyl- »	1.1 pCt. } (nach 60 Tagen)	Spuren } (nach 12 Stunden bei 0 pCt.) 140—150°
Dipropyl- »	2.6 » } (noch unrein)	

Verseifung einiger Malonamide.

Da bei den von V. Meyer studirten aromatischen Estern eine gewisse Proportionalität der Reactionsgeschwindigkeit zwischen Bildung und Verseifung besteht, so durfte man das Gleiche für die hier behandelten Amide erwarten. Der Versuch hat diese Vermuthung aber nur theilweise bestätigt. Diäthyl- und Dipropyl-Malonamid werden in der That von Alkali sehr viel langsamer angegriffen als Malonamid

und seine Monalkylderivate, wovon man sich schon durch einen qualitativen Versuch leicht überzeugen kann. Dagegen zeigt das Dimethylmalonamid diesen Unterschied nur in geringem Maasse.

Für den quantitativen Versuch dienten 0.290 g Malonamid, 0.230 g Monopropylmalonamid und 0.346 g Diäthylmalonamid. Die drei Proben wurden neben einander in drei Kjeldahl'schen Apparaten mit je 25 ccm Normalkalilauge und 125 ccm Wasser 42 Minuten gekocht, wobei die Flüssigkeit auf 62 bzw. 106 und 98 ccm eingedampft war. Aus der Titration des überdestillirten Ammoniaks ergab sich, dass verseift waren:

Malonamid	Monopropylmalonamid	Diäthylmalonamid
89 pCt.	57 pCt.	3 pCt.

Ein zweiter Versuch mit 0.578 g Dimethylmalonamid, bei welchem die gleiche Menge Alkali und Wasser angewandt wurde, das Kochen aber 62 Minuten dauerte und die Flüssigkeit bis 80 ccm eingedampft war, betrug die Menge des verseiften Amids 56 pCt.

Der Eine von uns¹⁾ hat vor mehreren Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass die Verseifung der Amide durch Alkali in vielen Fällen rascher erfolgt, wenn das Molekül neutral ist. Da aber bei den Malonamiden das gerade Gegentheil stattfindet, so scheint es, dass hier der begünstigende Einfluss der Salzbildung entweder fehlt oder doch gegen die hindernde Wirkung der beiden Alkyle zurücktritt. Es verdient ferner betont zu werden, dass für den grossen Unterschied zwischen Dimethyl- und Diäthyl-Malonamid kein structurchemischer Grund zu erkennen ist, und dass man hier mit grösserem Rechte sterische Betrachtungen anwenden könnte.

Dialkylmalonamide.

Nachdem wir zu der Ueberzeugung gekommen waren, dass diese Amide aus den Estern praktisch nicht zu gewinnen sind, haben wir zuerst versucht, sie durch Erhitzen der Ammoniumsalze im geschlossenen Rohr darzustellen. Das Experiment wurde mit diäthyl- und dipropyl-malonsaurem Salz, welche beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säuren krystallinisch ausfallen, angestellt. Unter diesen Bedingungen tritt aber eine tiefer gehende Zersetzung ein, und es bildet sich, neben Kohlensäure, das Amid einer Dialkylessigsäure. Bei der Diäthylverbindung betrug nach 25-stündigem Erhitzen auf 180° die Ausbeute an Diäthylacetamid 85 pCt. der Theorie; nach dem Umkristallisiren lag der Schmelzpunkt des Präparates bei 107°. Die Ausbeute an Dipropylacetamid²⁾ war unter ähnlichen Bedingungen fast quantitativ

¹⁾ Diese Berichte 31, 3266 [1898].

²⁾ Siehe Gazetta chim. Italiana 26, 245.

und der Schmelzpunkt lag bei 123°. Die Analyse von Dipropylacetamid ergab nach dem Umkristallisiren aus Wasser und Alkohol:

0.1419 g Sbst.: 0.3502 g CO₂, 0.1519 g H₂O. — 0.1781 g Sbst.: 0.4383 g CO₂, 0.1912 g H₂O.

C₈H₁₇NO. Ber. C 67.13, H 11.89,
Gef. » 67.31, 67.12, » 11.89, 11.93.

Nach diesen Misserfolgen blieb für die Darstellung der Dialkylmalonamide nur noch der Weg über die Säurechloride, den Franchimont¹⁾ schon für die Darstellung vom Dimethyldiamid und Tetramethyldiamid der Dimethylmalonsäure benutzt hat, übrig.

Diäthylmalonamid (C₂H₅)₂C(CO.NH₂)₂.

Das Chlorid wurde durch gelindes Erwärmen der Diäthylmalonsäure mit der für 2¹/₈ Molekül berechneten Menge Phosphorpentachlorid dargestellt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Siedepunkt lag bei 196.5—197.5° (corr.). Die Verwandlung in das Amid gelingt am besten durch Umsetzung mit Ammoniak in ätherischer Lösung. Zu dem Zweck sättigt man 300 ccm Aether bei 0° mit Ammoniak und lässt dann allmählich 10 g Chlorid zutropfen. Gleichzeitig wird das Einleiten von Ammoniak so fortgesetzt, dass immer ein Ueberschuss desselben vorhanden ist. Ferner wird die Flüssigkeit sorgfältig gekühlt und umgeschüttelt. Das Diäthylmalonamid fällt gleichzeitig mit dem Chlorammonium als dicke, farblose, krystallinische Masse aus. Es wird zum Schluss abfiltrirt, getrocknet, zur Entfernung des Chlorammoniums mit kaltem Wasser ausgelaugt und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Man kann das Amid auch erhalten, indem man das Säurechlorid tropfenweise unter sorgfältigem Verreiben in eine mit fein pulverisiertem Ammoniumcarbonat gefüllte Reibschale fliessen lässt, mit kaltem Wasser auswässert und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Die Verbindung krystallisiert in schönen, flächenreichen Krystallen, welche vielfach prismatisch ausgebildet sind und schmilzt bei 224° (corr.). Aus einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung krystallisiert sie nach längerem Stehenlassen in langen Nadeln, welche oft zu plattenförmigen Aggregaten zusammengesetzt sind. Sie löst sich ungefähr in 13.5 Theilen heissem Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur verlangt sie ungefähr 100 Theile Wasser. In Aether ist sie nahezu unlöslich und in Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Die lufttrockne Substanz verlor beim Erwärmen im Toluolbade auf 109° sehr wenig an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.1770 g Sbst.: 0.3437 g CO₂, 0.1413 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 32.4 ccm N (21°, 749 mm).

¹⁾ Siehe Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 205.

$C_7H_{14}N_2O_2$. Ber. C 53.16, H 8.86, N 17.72.
Gef. » 52.96, » 8.87, » 17.79.

Die Ausbeute betrug 55 pCt. der Theorie, berechnet auf die angewandte Diäthylmalonsäure.

Dipropylmalonamid, $(C_3H_7)_2C(CO.NH_2)_2$.

Das Dipropylmalonylchlorid, analog dem Diäthylmalonylchlorid dargestellt, siedet bei 221—223°. Das Amid schmilzt bei 214° (corr.) und verlangt von siedendem Wasser 72 Theile. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in schönen, farblosen, manchmal centimeterlangen Nadeln aus. Ausbeute 67 pCt. der Theorie, berechnet nach der angewandten Dipropylmalonsäure.

0.1916 g Sbst.: 0.4068 g CO_2 , 0.1656 g H_2O . — 0.1843 g Sbst.: 24.0 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1951 g Sbst.: 25.35 ccm N (18°, 763 mm).

$C_9H_{18}N_2O_2$. Ber. C 58.06, H 9.68, N 15.05.
Gef. » 57.90, » 9.60, » 14.92, 15.07.

Dimethylmalonamid, $(CH_3)_2C(CO.NH_2)_2$.

Da das Dimethylmalonylchlorid¹⁾ von dem Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation schwer und nur mit grossem Verlust zu trennen ist, so empfiehlt es sich, das Gemisch direct mit Ammoniak in der früher geschilderten Weise zu behandeln, denn das Amid lässt sich von dem Chlorammonium und den übrigen Verwandlungsproducten des Phosphoroxychlorids durch Krystallisation aus Wasser trennen. Aus 12 g Dimethylmalonsäure, welche mit 40 g Phosphorpentachlorid behandelt waren, erhielten wir 8.4 g Dimethylmalonamid, mithin 71 pCt. der Theorie. Diese wurden in 180 g heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten fiel das Amid in flächenreichen, derben, manchmal säulenförmig ausgebildeten Krystallen aus, die aber erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmp. 261° (corr.) zeigten. Die lufttrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 109° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.1988 g Sbst.: 0.3344 g CO_2 , 0.1375 g H_2O . — 0.1853 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.1299 g H_2O . — 0.1182 g Sbst.: 22.4 ccm N (19°, 751 mm).

$C_5H_{10}N_2O_2$. Ber. C 46.15, H 7.69, N 21.54.
Gef. » 45.88, 46.01, » 7.69, 7.79, • 21.52.

Amidbildung

aus Benzoësäure- und Phenylessigsäure-Aethylester.

3 g Benzoësäureäthylester wurden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak 26 Stunden auf 125° erhitzt. Zur Isolirung des Amids wurde die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Petroläther, welcher den unveränderten Ester löst, ausgelaugt. Die Menge des rückständigen Amids betrug nur 0.13 g oder 5.37 pCt. der Theorie.

¹⁾ Franchimont Rec. trav. chim. 4, 207.

Der gleiche Versuch, bei 175° ausgeführt, gab 0.404 g Amid oder 16.8 pCt. der Theorie.

Genau dieselben Versuche wurden jetzt mit Phenylessigester angestellt. Die Menge des Amids betrug 23.4 pCt. der Theorie bei 125° und 75 pCt. bei 175° .

Nachschrift: Die oben ausgesprochene Vermuthung, dass bei dem Ester der Trimethylessigsäure die Amidbildung schwer erfolgen werde, hat eine überraschend schnelle und sehr willkommene Bestätigung gefunden, denn Hr. Dr. A. Bannow theilte uns nach dem Vortrag in der Sitzung der Gesellschaft mit, dass er diesen Versuch für andere Zwecke ausgeführt und zu seiner Verwunderung kein Amid erhalten habe.

125. Eug. Bamberger: Berichtigung.

(Eingegangen am 3. Februar 1902).

Mein kürzlich¹⁾ gethaner Ausspruch, dass die bekannte »elektrochemische Methode zum Nachweis der Umlagerung leitender in nichtleitende (oder anders leitende) Stoffe« von A. Holleman erdacht und zum ersten Mal bei den Nitroparaffinen angewendet sei, ist unrichtig. Auf anorganischem Gebiet ist diese Methode schon vorher benutzt worden, und zwar von A. Werner und A. Miolati im Jahre 1893 in ihrer Arbeit »Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen« (Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 42), worauf mich Hr. Prof. Werner freundlichst aufmerksam gemacht hat.

126. C. Paal: Berichtigung zu der Mittheilung: Ueber *cis*- und *trans*-Dibenzoylähthylen.

(Eingegangen am 5. Februar 1902.)

Infolge einer Verwechselung findet sich in der genannten Abhandlung²⁾ auf Seite 173 in dem Absatz: »Umlagerung von *cis*- in *trans*-Dibenzoylähthylen durch geringe Mengen Salzsäure« Zeile 19 von unten der Satz: »2 g der Chlorverbindung gaben 1.7 g Diketon (theoret. 1.73 g).« Da bei dieser Reaction die Chlorverbindung (γ -Chlordiphenacyl) überhaupt nicht in isolirbarer Menge entsteht so muss der Satz richtig lauten: »2 g des *cis*-Diketons gaben 1.8—1.9 g *trans*-Dibenzoylähthylen.«

Berichtigungen.

Jahrg. 35, Heft 1, S. 107, Z. 2 v. u. lies: »Beykirch« statt »Begkirch«.
 » 35, » 1, » 108, » 18 v. u. » 20—40° statt »20—40°«.

¹⁾ Diese Berichte 35, 46 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 168 [1902].