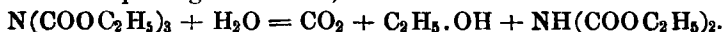


581. Otto Diels und Paul Nawiasky: Ueber die Ester der Stickstofftricarbonsäure und einige ähnlich zusammengesetzte Verbindungen.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

Der Stickstofftricarbonsäureester, dessen Darstellung der Eine von uns vor längerer Zeit beschrieben hat¹⁾, lässt sich weder völlig, noch partiell verseifen, sondern erfährt bei der Behandlung mit Alkalien eine Spaltung in Alkohol, Kohlensäure und Iminodicarbonester:

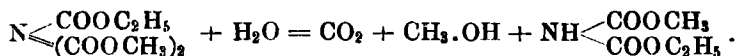


Wir haben diese Verseifungsversuche inzwischen auf eine Anzahl neuer, dem Stickstofftricarbonsäureester ähnlicher Verbindungen ausgedehnt und hierbei im wesentlichen dieselben Beobachtungen gemacht.

Die wahren Homologen des Stickstofftricarbonsäureesters zeigen ein völlig gleiches Verhalten wie dieser: Weder beim Aethyl-dimethyl-, noch beim Aethyl-diamyl-Stickstoffester,



lässt sich die Verseifung in der gewünschten Richtung durchführen, da die Abspaltung von Alkohol auch hier mit einem Austritt von Kohlensäure verbunden ist. Hierbei scheint stets die Gruppe mit dem leichteren Alkylrest aus dem Moleküle auszutreten; denn bei der Verseifung des Aethyl-dimethylstickstofftricarbonesters entsteht, neben Kohlensäure und Methylalkohol, ausschliesslich Methyläthyliminoester,



Diese Resultate, welche nach den beim Stickstofftricarbonester gemachten Erfahrungen ziemlich selbstverständlich erscheinen, veranlassten uns, auch solche Verbindungen zu untersuchen, welche ausser der Carboxäthylgruppe längere Ketten am Stickstoff enthalten; denn die Arbeiten E. Fischer's²⁾ haben uns darüber belehrt, dass in solchen Stickstoffcarbonsäuren die Carboxylgruppe bisweilen ausserordentlich fest an den Stickstoff gebunden ist.

Unsere Beobachtung, dass der Imidwasserstoff des Carboxäthylglycinesters, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}_2\text{C}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Natrium substituierbar ist, schien uns für die Darstellung einer für unsere Zwecke geeigneten Verbindung werthbar zu sein. In der That gelingt es leicht, diese Natriumverbindung mit Chlorkohlensäureester umzusetzen

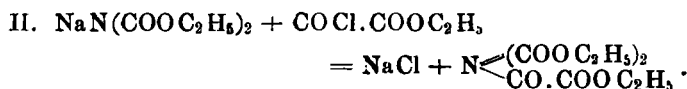
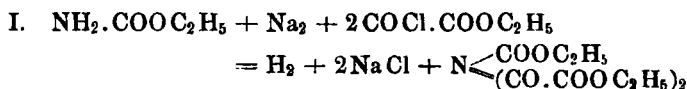
¹⁾ Diese Berichte 36, 736 [1903].

²⁾ Diese Berichte 35, 1097 [1902].

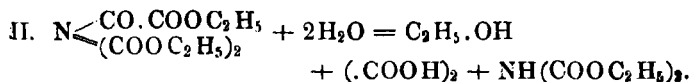
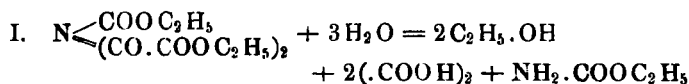
und so zum Dicarboxäthylglycinester, $(C_2H_5O_2C)_2N.CH_3$. $COOC_2H_5$, zu gelangen. Allein dieser liefert bei der Verseifung kein günstigeres Resultat, und auch die Einwirkung von Ammoniak verläuft analog wie beim Stickstofftricarbonsäureester. Die Reactionproducte sind Urethan und Carboxäthylglycinamid,



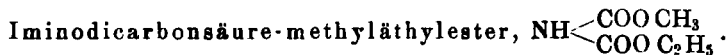
Weiterhin haben wir die Versuche ausgedehnt auf zwei tertiäre Stickstoffester, welche einen respective zwei Oxalesterreste im Moleküle enthalten. Ihre Darstellung bietet keine Schwierigkeit, wenn man die Metallverbindungen von Urethan und Iminodicarbonester mit Oxalesterchlorid behandelt.



Auch sie zeigen bei der Verseifung ein analoges Verhalten und spalten den Oxalesterrest als Oxalsäure ab, wobei im ersteren Falle Urethan, im letzteren Iminodicarbonester gebildet wird.



Schliesslich untersuchten wir noch eine Reihe von tertiären Estern, welche am Stickstoff eine Phenylgruppe enthalten. Ihre Darstellung gelang uns leicht, indem wir Carbanilsäureester mit Natrium behandelten und die so entstehenden Metallverbindungen mit Chlorkohlensäureestern zur Reaction brachten. Hierbei entstehen glatt die entsprechenden phenylirten Iminodicarbonsäureester, $C_6H_5.N(COOR).COOR'$. Sie sind dem Stickstofftricarbonsäureester im Verhalten recht ähnlich, aber beständiger als dieser, und zeichnen sich durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen aus. Die Darstellung der freien Säuren ist uns indessen auch bei diesen Estern nicht gelungen.



1. Aus Urethan. 56 g Urethan (2 Mol.), in 450 ccm absolutem Aether gelöst, werden mit 14.5 g Natriumdraht (2 Atomgew.) 3 Stunden

auf dem Sandbade am Rückflusskühler digerirt. Nach dieser Zeit hat sich das Natrium in weisses, gallertartiges Natriumurethan verwandelt. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig 29.7 g chlorkohlensaures Methyl (1 Mol.) hinzu, wobei die weisse Masse unter heftigem Aufsieden des Aethers pulverig wird. Man befreit nach dem Erkalten den Niederschlag durch Absaugen von der ätherischen Lösung, die nur Urethan enthält. Unter einer Schicht von Aether wird die weisse Masse mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bis sie sich gelöst hat; sodann setzt man soviel Wasser hinzu, dass das Natriumsulfat gerade in Lösung bleibt und äthert wiederholt aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Trocknen und Abdampfen ein krystallinisch erstarrendes Oel, das im Vacuum fractionirt wird. Bei 10 mm Druck gehen zwischen 84° und 115° etwa 10 g Urethan über. Die Hauptmenge siedet zwischen 117° und 124° und ist nach nochmaligem Destilliren und Umlösen aus Aether und Petroläther rein. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt 28 g oder 60.5 pCt. der Theorie.

0.1626 g Sbst.: 0.2423 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 0.2733 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1307 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 750 mm). — 0.1662 g Sbst.: 13.1 ccm N (17.3°, 766 mm).

C₅H₉O₄N. Ber. C 40.82, H 6.12, N 9.52.

Gef. » 40.64, 40.82, » 6.29, 6.20, » 9.58, 9.24.

Der Iminoester sintert bei 68° und schmilzt bei 73°. Aus einem Gemisch von Aether und Petroläther krystallisirt er in seidenglänzenden Nadeln.

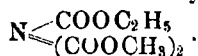
In Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform löst sich die Verbindung sehr leicht, in Aether und Xylol in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht. In kaltem Petroläther ist sie so gut wie unlöslich.

Löst man den Ester in concentrirter Kalilauge, so scheidet sich alsbald das Kaliumsalz in Nadeln aus.

2. Aus carbaminsaurem Methyl. 32.5 g frisch im Vacuum destillirtes carbaminsaures Methyl, gelöst in 500 ccm absolutem Aether, werden mit 10 g Natriumdraht 14 Stunden gelinde gekocht. Das Metall ist dann in ein feinkörniges, rein weisses Pulver zerfallen. In das erkaltete Gemisch lässt man langsam 47.2 g chlorkohlensaures Aethyl (1 Mol.) einfliessen, wobei heftige Reaction stattfindet. Nach zweistündigem Stehen filtrirt man von dem scheidbar nur wenig veränderten Niederschlag ab. Der Aether hinterlässt bei dem Verdampfen ein Gemisch, welches der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen wird. Ausser ziemlich viel unverändertem Chlorkohlensäureester gehen 17 g carbaminsaures Methyl (Sdp. 73—90° bei 12—13 mm Druck) über, schliesslich bei 130° (11 mm) 2 g eines Oeles, wahrscheinlich Methyl-diäthyl-stickstofftricarbonsäureester.

Der abfiltrirte Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure (21 g concentrirte Schwefelsäure, 100 ccm Wasser) versetzt. Man extrahirt mit Aether und fractionirt im Vacuum. Bei 122° (11 mm) destilliren 14 g eines Oeles über, welches alsbald krystallinisch erstarrt und dann den Schmp. 72–73° zeigt, also sehr reiner Iminodicarbonsäuremethyläthylester ist. Das Product unterscheidet sich von dem aus Urethan gewonnenen nicht und zeigt keine Schmelzpunktdepression mit demselben. Ausbeute 22 pCt., bezogen auf carbaminsaures Methyl oder 44 pCt. der Theorie.

Stickstofftricarbonsäure-äthyl dimethylester,



20 g Urethan (1 Mol.) in 250 ccm absolutem Aether gelöst, werden, wie oben beschrieben, mit 10.4 g Natriumdraht (2 Atomgew.) in Natriumurethan verwandelt; etwa die Hälfte des angewandten Metalls bleibt dabei unangegriffen. Nach dem Erkalten trägt man 40 g chlorkohlensaures Methyl (2 Mol.) ein und überlässt das Gemisch noch einige Stunden sich selbst, wobei das noch vorhandene Natrium verschwindet. Sodann saugt man vom Niederschlag, der hauptsächlich aus Chlornatrium besteht, ab, trocknet die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat, verdampft den Aether und fractionirt den Rückstand sorgfältig im Vacuum. Bei 10 mm Druck gehen bis 125° nur chlorkohlensaures Methyl und Urethan über; die Hauptmenge destillirt bei 127–137° und ist nach zweimaligem Fractioniren im Vacuum rein.

Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 10 g oder 22 pCt. der Theorie.

0.1431 g Sbst.: 0.2165 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 0.2371 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.3282 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 763 mm).

C₇H₁₁O₆N. Ber. C 40.98, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 41.26, 40.90, » 5.77, 5.67, » 7.02.

Spec. Gewicht bei 22°: d_{22°} = 1.2146;

Brechungsindex für Natriumlicht: n_D = 1.43386;

Molekularrefraction: Ber. 43.69. Gef. 43.94.

Siedepunkte des Esters: bei	8,	9,	10.5,	12.5 mm
	131°,	133°,	136°,	144–145°.

Der Ester ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die Glas schwer benetzt und sehr schwachen, zwiebelartigen Geruch besitzt.

Mit den organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, mischt sich die Substanz, ebenso mit concentrirter Salzsäure, von der sie jedoch bald zersetzt wird.

Verseifung des Esters durch Alkali.

5 g des eben beschriebenen Esters werden mit 73 ccm *n*-Kallauge (3 Mol.) in der Kälte bis zur Lösung geschüttelt, welche nach kurzer Zeit eintritt. Hierauf säuert man die Lösung an, wobei Kohlensäureentwicklung stattfindet, äthert aus, trocknet und verdampft den Aether. Bei der Destillation des Rückstandes im Vacuum geht ein Product über, dessen Siedepunkt und Schmelzpunkt mit denen des Iminodicarbonsäuremethyläthylesters übereinstimmen. Die Analyse bestätigte die Identität mit dieser Verbindung.

0.1855 g Sbst.: 0.2747 g CO₂, 0.1005 g H₂O.

C₅H₉O₄N. Ber. C 40.82, H 6.12.

Gef. » 40.39, » 6.07.

Verhalten des Esters gegen Ammoniak.

5 ccm Ester werden mit 15 ccm 25-procentigem Ammoniak geschüttelt. Fast sofort findet unter Erwärmung Lösung statt, und nach kurzer Zeit beginnt eine Krystallabscheidung, die, durch Eiskühlung unterstützt, nach einer halben Stunde beendet ist. Die Krystalle (2.4 g) wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, doch konnte kein einheitliches Product erhalten werden. Die Analyse einer bei 183° schmelzenden Fraction weist auf ein Gemenge von allophan-saurem Aethyl (Schmp. 190—191°) und Methyl (Schmp. 208°) hin. Biuret konnte nicht nachgewiesen werden.

0.1347 g Sbst.: 0.1743 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 31.2 ccm N (20°, 760 mm).

Allophan-saures Aethyl. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.

Allophan-saures Methyl. » » 30.52, » 5.08, » 23.73.

Gef. » 35.29, » 5.15, » 21.83.

Das Filtrat, welches bei Zusatz von Salzsäure keine Kohlensäure entwickelte, wurde im Vacuum bei Zimmertemperatur verdunstet. Das zurückbleibende Oel (1.5 g) erstarrte nicht und siedete zwischen 180° und 190°, während etwas Cyanursäure zurückblieb. Das Oel ist daher als Gemenge von carbaminsaurem Methyl (Sdp. 177°) und Aethyl (Sdp. 184°) zu betrachten.

Stickstofftricarbonsäure-äthylldiamylester, $N \begin{smallmatrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown (COOC_5H_{11})_2 \end{smallmatrix}$.

20.7 g Urethan (1 Mol.), in 250 ccm absolutem Aether gelöst, werden mit 5.6 g Natrium (1 Atomgew.) in der oben beschriebenen Weise in Natriumurethan verwandelt. Darauf trägt man langsam 30 g chloorkohlensaures Amyl (1 Mol.) ein. Zunächst verläuft die Reaction sehr heftig, und der Niederschlag nimmt eine schleimige Beschaffenheit an.

Beim Eintragen der zweiten Hälfte des Chlorids findet nur schwaches Aufsieden des Aethers statt. Allmählich geht die Gallerte in ein feinkörniges Pulver über. Nach dem Erkalten saugt man vom Niederschlage, der fast nur aus Chlornatrium besteht, ab, trocknet die Lösung mit Natriumsulfat, dampft den Aether ab und fractionirt den Rückstand im Vacuum. Zwischen 80° und 130° (13 mm) gehen 7 g Urethan über, zwischen 130° und 175° ein Gemisch (15 g), aus dem sich durch wiederholtes Fractioniren ein Körper vom Sdp. $142\text{--}143^{\circ}$ (10 mm) isoliren lässt. Derselbe erstarrt in Eismischung und zeigt, auf Thon abgepresst und aus Aether und Petroläther umkrystallisirt, den Schmp. $49\text{--}50^{\circ}$. Es ist wahrscheinlich Iminodicarbonsäureäthylamylester.

Die Hauptmenge siedet zwischen 175° und 190° (13 mm) und ist nach nochmaligem Fractioniren im Vacuum rein. Die Ausbeute beträgt 20 g oder 54 pCt. der Theorie.

0.1672 g Sbst.: 0.3476 g CO_2 , 0.1265 g H_2O . — 0.2035 g Sbst.: 7.8 ccm N (21° , 762 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 58.78, H 8.52, N 4.42.

Gef. • 58.73, • 8.48, • 4.38.

Spec. Gewicht bei 15° : $d_{15^{\circ}} = 1.0380$.

Der Ester erstarrt in Eismischung nicht und siedet bei $184\text{--}186^{\circ}$ (13 mm).

Es ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel von deutlichem Zwiebelgeruch. Mit den organischen Lösungsmitteln, auch Petroläther, mischt sich die Verbindung, dagegen ist sie in Wasser und concentrirter Salzsäure vollständig unlöslich.

Dicarboxäthyl-glycinester, $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

14 g Carboxäthylglycinester, gelöst in 250 ccm absolutem Aether, werden mit 1.9 g Natriumdraht $2\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbade digerirt. Nach dieser Zeit hat sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung in eine weisse, voluminöse Masse, die Natriumverbindung des Carboxäthylglycinesters, verwandelt. Nach dem Abkühlen trägt man langsam 9 g chlorkohlensaures Aethyl ein, wobei der Aether in's Sieden geräth. Nach 14 Stunden wird vom gebildeten Chlornatrium abgesaugt und sorgfältig mit Aether nachgespült. Die Lösung wird getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Das Oel geht fast vollständig zwischen 146° und 155° (10 mm) über und wird zur Reinigung nochmals fractionirt. In Kältemischung erstarrt die Verbindung und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther rein. Die Ausbeute beträgt 16.2 g oder 76.5 pCt. der Theorie.

0.2194 g Sbst.: 0.3869 g CO₂, 0.1340 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 0.3213 g CO₂, 0.1139 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 7.6 ccm N (23.5°, 753 mm).

C₁₀H₁₇O₆N. Ber. C 48.59, H 6.88, N 5.67.

Gef. » 48.09, 48.20, » 6.85, 7.02, » 5.66.

Der Dicarboxäthylglycinester schmilzt bei 36.5° und siedet bei 152—153° (10 mm). Aus Petroläther krystallisirt er in dicken, zu Büscheln vereinigten Prismen. Das Product löst sich sehr leicht in Aether, Essigester, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser und Petroläther, leichter bei Siedehitze.

Verhalten des Esters gegen Ammoniak.

1 g Ester wird mit 10 ccm wässrigem Ammoniak (25 pCt.) übergossen und einige Tropfen Alkohol zugesetzt. Nach 20 Minuten langem Schütteln bei 20—30° ist das Oel gelöst. Beim Verdunsten im Vacuum bleibt eine farblose Krystallmasse zurück, die nach dem Umlösen aus Aceton und Petroläther den Schmp. 101—103.5° zeigt, also identisch mit Carboxäthylglycinamid ist.

Oxalesterchlorid, Cl.CO.COOC₂H₅.

250 g durch Erhitzen auf 125° roh entwässerte Oxalsäure werden mit 250 g absolutem Alkohol am Rückflusskühler eine Stunde lang im Oelbad auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten überlässt man das Gemisch noch 15 Stunden sich selbst, giesst es dann von der etwa abgeschiedenen Oxalsäure ab und destillirt es aus einem Oelbade, dessen Temperatur 135° nicht übersteigen darf, im Vacuum. Man verwendet einen niedrig angesetzten, nicht über 300 ccm grossen Kolben. So lange Alkohol übergeht, ist es zweckmässig, eine Capillare anzuwenden, steigt die Siedetemperatur über 90°, so wechselt man den Gummistopfen und destillirt mit Siedesteinchen. Tritt Zersetzung ein, was am Fallen des Manometers zu erkennen ist, so genügt es, von der eventuell abgeschiedenen Oxalsäure abzugießen und aus einem kleineren Kolben zu fractioniren. Die zwischen 104° und 117° (12 mm) übergehende Flüssigkeit wird noch zwei Mal im Vacuum aus dem Oelbade fractionirt und zeigt dann den scharfen Sdp. 109° (11—12 mm). Ausbeute 55 g. Die so dargestellte Substanz wird unter Luft- und Licht-Abschluss aufbewahrt. 55 g derselben werden mit 60 g Thionylchlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler 36 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, wobei Salzsäure und schweflige Säure neben wenig Thionylchlorid entweichen. Das Reaktionsgemisch wird wiederholt fractionirt; man erhält etwa 50 g Oxalesterchlorid (Sdp. 133—135° bei 760 mm) oder 78 pCt. der Theorie, bezogen auf Estersäure.

Dicarboxäthyl-oxamaethan, $N \begin{smallmatrix} \swarrow (COOC_2H_5)_2 \\ \searrow CO.COOC_2H_5 \end{smallmatrix}$.

6.6 g Kalium werden in einem Kolben unter 150 ccm sorgfältig entwässertem Xylol auf 67° erwärmt und kräftig durchgeschüttelt. Diese Operation wird wiederholt, bis das Kalium in ein blaues, metallglänzendes Pulver übergegangen ist. In das noch warme Gemisch werden 21.1 g Iminodicarbonsäureäthylester (Sdp. 126.5—127.5° bei 11 mm) eingetragen, wobei starke Erwärmung eintritt. Zugleich verwandelt sich das Kalium unter Wasserstoffentwicklung in eine weisse, gallertartige Masse, sodass das Reaktionsgemisch einen dicken, weissen Brei darstellt. Man vervollständigt die Bildung des Kaliumiminoesters, indem man noch eine Stunde unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasserstoffstromes erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man zu dem Gemenge 23 g Oxalesterchlorid hinzu. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch unter gelinder Erwärmung gelb und wird klar durchscheinend. Der Niederschlag wird sofort abgesaugt und das Filtrat im Vacuum zunächst aus dem Wasserbade unter 50°, sodann aus dem Metallbade fractionirt. Bei 150—172° (11 mm) gehen 32 g eines Oeles über, das nach nochmaliger Destillation rein ist. Die Ausbeute an diesem Producte beträgt 25 g oder 73 pCt. der Theorie.

0.1981 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.1009 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 6.7 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₀H₁₅O₇N. Ber. C 45.98, H 5.75, N 5.36.

Gef. » 45.90, » 5.71, » 5.07.

Specifisches Gewicht bei 17°: d₁₇ = 1.1752.

Der Ester erstarrt in Kältemischung nicht und siedet bei 170.5—171.5° (11 mm). Er bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, an Knoblauch erinnerndem Geruch. Mit den organischen Lösungsmitteln mischt sich die Verbindung, jedoch ist sie unlöslich in Petroläther, Wasser und concentrirter Salzsäure. Gegen Verseifungsmittel ist sie sehr unbeständig.

Aethoxalyl-oxamaethan, NH(CO.COOC₂H₅)₂.

5 g gepulvertes Oxamaethan (1 Mol.) werden in 100 ccm absolutem Aether suspendirt und mit 2 g Natriumdraht (2 Atomgew.) 14 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach dieser Zeit ist das Oxamaethan verschwunden, und gleichzeitig hat sich etwa die Hälfte des Metalls in eine weisse, compacte Masse verwandelt, die das noch unangegriffene Natrium überzieht. Es werden nun 12 g Oxalesterchlorid (2 Mol.) eingetragen, wobei gelinde Erwärmung stattfindet, und das Gemisch noch 20 Stdn. gekocht. Die ätherische Lösung wird sodann vom Niederschlag, der noch viel unverändertes Natrium enthält, abfiltrirt, getrocknet und der Aether verdampft. Das zurückbleibende Oel geht im Vacuum bei

190° (12 — 13 mm) über und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther bei 71—72°. Das Product ist identisch mit Aethoxalyl-oxamaethan. Die Ausbeute beträgt 7 g oder 31.6 pCt. der Theorie.

Aethoxalyl-carboxäthyl-oxamaethan, $N \leq \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ (\text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$

9.8 g Urethan, in 150 ccm absolutem Aether gelöst, werden mit 5 g Natrium (2 Atomgew.), wie oben beschrieben, in Natriumurethan übergeführt. Das Reaktionsgemisch vermischt man langsam mit 30 g Oxalesterchlorid (2 Mol.), wobei der Aether heftig aufsieht. Man digerirt hierauf noch 20 Stdn. am Rückflusskühler auf dem Sandbade und filtrirt den Niederschlag ab. Das Filtrat wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Ausser wenig Oxalesterchlorid und Urethan geht zwischen 143° und 187° (9 mm) eine Fraction über, die durch wiederholtes Destilliren sich in zwei Theile zerlegen lässt. Der eine Bestandtheil siedet bei 143—144° (9 mm), erstarrt beim Erkalten und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther den Schmp. 47°. Das Product ist somit identisch mit Carboxäthyl-oxamaethan, was durch die Analyse bestätigt wird.

0.1312 g Sbst.: 8.3 ccm N (20.7°, 752 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.13.

Das zweite Product ist Aethoxalyl-carboxäthyl-oxamaethan. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt 7.5 g oder 24 pCt. der Theorie.

0.3654 g Sbst.: 0.6070 g CO_2 , 0.1673 g H_2O . — 0.2408 g Sbst.: 10.7 ccm N (14°, 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$. Ber. C 45.67, H 5.19, N 4.84.

Gef. » 45.31, » 5.13, » 5.18.

Specifisches Gewicht bei 16°: $d_{16} = 1.2294$.

Der Ester siedet bei 182 — 184° (9 — 10 mm). Er stellt bei Zimmertemperatur ein stark lichtbrechendes, fast geruchloses Oel dar, das sich mit den organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther und Wasser, mischt.

Verseifung des Esters mit Alkali.

3.06 g der eben beschriebenen Verbindung werden mit 31.8 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol.) geschüttelt, wobei nach $\frac{1}{4}$ Stdn. eine neutral reagirende Lösung eintritt. Beim Zusatz von 200 ccm absolutem Alkohol entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, sich bei der Analyse als neutrales, oxalsaures Kalium erwies:

0.2064 g Sbst.: 0.2194 g K_2SO_4 .

$C_2O_4K_2$. Ber. K 46.99. Gef. K 47.65.

Dicarboxäthyl-anilin, $C_6H_5.N(COOC_2H_5)_2$.

Eine Lösung von 20 g Phenylurethan in 200 ccm absolutem Aether wird mit 5 g Natriumdraht 10 Stdn. gekocht, wobei das Metall zum grössten Theil in ein weisses Pulver zerfällt. Nun werden 13 g chlor-kohlensaures Aethyl langsam eingetragen, wobei der Aether heftig auf-siedet und das noch unveränderte Metall allmählich verschwindet. Nach 5-stündigem Kochen lässt man erkalten, saugt den Niederschlag ab und verdunstet das Filtrat. Es bleiben grosse, farblose Krystalle zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Aceton und Petroläther rein sind. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt 26 g oder 90.6 pCt. der Theorie.

0.1696 g Sbst.: 0.3746 g CO_2 , 0.0985 g H_2O . — 0.2155 g Sbst.: 0.4770 g CO_2 , 0.1214 g H_2O . — 0.1439 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$. Ber. C 60.77, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 60.24, 60.44, » 6.51, 6.32, » 6.04.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Verbindung bei 58° und schmilzt bei 62°. Aus Aceton und Petroläther umgelöst, kry-stallisirt sie in grossen, wohlausgebildeten Prismen.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eis-essig, Aceton, ziemlich schwer in Aether und Petroläther, unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser. Gegen Alkalien ist sie recht widerstandsfähig; mit alkoholischem Natriumhydroxyd behandelt, spaltet sie Kohlensäure und Alkohol ab und geht in Phenylurethan über.

Verhalten des Dicarboxäthyl-anilins gegen Ammoniak.

4.5 g Dicarboxäthylanilin werden mit 20 ccm wässrigem Ammo-niak (25 pCt.) im Schiessrohr 44 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich ein Oel gebildet, welches aus schwach alkalischer Lö-sung ausgeäthert wird. Nach dem Trocknen mit geglühtem Natrium-sulfat wird der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt. Bei 90° (11 mm) gehen 0.7 g eines krystallinisch erstarrenden Oeles über, welches bei Atmosphärendruck bei 184° siedet: Urethan. Bei 148° (11 mm) destilliren 1.7 g eines ebenfalls bald fest-werdenden Oeles, dessen Schmp. 51.5° ist: Phenylurethan.

Carboxymethyl-carboxäthyl-anilin,



10 g Phenylurethan, in 50 ccm absolutem Aether gelöst, werden mit 1.4 g Natriumdraht, wie oben beschrieben, in Natriumphenyl-urethan übergeführt. Sodann trägt man 5.7 g chlorkohlensaures Me-

thyl ein, wobei der Aether in heftiges Sieden geräth. Nach mehrstündigem Stehen wird vom Niederschlag abfiltrirt, gut nachgespült und der Aether verdampft. Es bleiben Krystalle zurück, die erst aus Essigester und Petroläther umgelöst werden. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

0.1831 g Sbst.: 0.3939 g CO₂, 0.0952 g H₂O. — 0.1830 g Sbst.: 0.3952 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 7 ccm N (22.5°, 755 mm).

C₁₁H₁₃O₄N. Ber. C 59.19, H 5.83, N 6.28.

Gef. » 58.67, 58.90, » 5.83, 5.98, » 6.32.

Die Verbindung sintert bei 65° und schmilzt bei 69°. In Wasser, Petroläther, concentrirter Salzsäure ist sie sehr schwer löslich, ziemlich schwer in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, sehr leicht in Aceton.

Gegen Verseifungsmittel verhält sich die Substanz ähnlich wie Dicarboxäthylanilin, nur entstehen immer Gemische.

Dicarboxymethyl-anilin, C₆H₅.N(COOCH₃)₂.

8 g phenylcarbaminsäures Methyl (Sdp. 146° bei 13 mm) werden, in 250 ccm absolutem Aether mit 1.2 g Natriumdraht 18 Stdn. am Rückflusskühler auf dem Sandbade gelinde gekocht. Das Natrium hat sich dann in ein weisses Pulver, die Natriumverbindung des phenylcarbaminsäuren Methyls, verwandelt. Nun werden 5 g chlorkohlensaures Methyl eingetragen und nach Beendigung der ersten heftigen Reaction noch 3 Stdn. gekocht. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt, nochmals mit Aether ausgekocht und wieder abfiltrirt. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Trocknen verdampft, die zurückbleibende Krystallmasse in Essigester gelöst und Petroläther hinzugefügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in glänzenden Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt 6.5 g oder 59 pCt. der Theorie.

0.1780 g Sbst.: 0.3729 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2370 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.1128 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 10.4 ccm N (22.5°, 761 mm). — 0.1646 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 749 mm).

C₁₀H₁₁O₄N. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.70.

Gef. » 57.14, 57.15, » 5.43, 5.34, » 6.59, 6.59.

Der Ester schmilzt bei 142—143°. Er ist in Wasser und Petroläther so gut wie unlöslich, in Aether, Alkohol, Eisessig schwer löslich, in Benzol und Essigester, besonders aber in Chloroform leicht löslich. Aus Aether krystallisirt die Verbindung in quadratischen Tafeln, aus Essigester und Petroläther in glänzenden Schuppen, im Rohr sublimirt sie in diamantglänzenden Spiessen.

Mit Ammoniak im Schiessrohr erhitzt, zerfällt das Product in phenylcarbaminsäures und carbaminsäures Methyl.

Aethoxalyl-carboxäthyl-anilin,
 $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot COOC_2H_5)(COOC_2H_5)$.

10 g Phenylurethan werden, wie oben beschrieben, mit 1.4 g Natriumdraht in 250 ccm absolutem Aether in die Natriumverbindung verwandelt. Darauf trägt man 8.3 g Oxalesterchlorid ein, wobei heftige Reaction stattfindet. Nach dem Erkalten wird vom Niederschlag abfiltrirt, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel im Vacuum aus dem Metallbade destillirt. Es erstarrt beim Erkalten und ist nach einmaligem Umlösen aus Aceton und Petroläther rein. Die Ausbeute an reinem Product beträgt 11.5 g oder 71.4 pCt. der Theorie.

0.2452 g Sbst.: 0.5295 g CO_2 , 0.1234 g H_2O . — 0.2498 g Sbst.: 11.2 ccm N (15.6°, 754 mm).

$C_{13}H_{15}O_5N$. Ber. C 58.87, H 5.66, N 5.28.

Gef. » 58.90, » 5.64, » 5.19.

Der Ester sintert bei 64° und schmilzt bei 68°.

Er siedet scharf bei 188 — 190° (8 — 9 mm). Aus Aceton und Petroläther krystallisirt die Verbindung in flachen Prismen. Sie löst sich sehr leicht in Aceton, Eisessig, Chloroform, Aether, Benzol, leicht in Alkohol. In Wasser und Petroläther ist sie unlöslich.

**582. Otto Ruff und Emil Geisel: Ueber das sogen.
 Magnesiumsuperoxyd.**

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Fragen vornehmlich technischer Art veranlassten uns, Versuche über die Darstellung und Haltbarkeit von reinem hydratischem sogen. »Magnesiumsuperoxyd« anzustellen. Eine solche Verbindung ist unseres Wissens in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben worden; dagegen theilt die Patentliteratur¹⁾ ein Verfahren zur Darstellung von Magnesiumsuperoxyd aus Natriumsuperoxyd und Magnesiumhydrat oder basischem Magnesiumcarbonat mit. Derartige Präparate hatten wir gelegentlich unter den Händen. Eines, welches als das superoxydreichste Product bezeichnet worden war, das haltbar sei, ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

MgO	53.26 pCt.	Cl	1.29 pCt.
Superoxyd-O .	5.81 »	H ₂ O	28.07 »
CO ₂	11.57 »	Fe, Al, Na . .	Spuren.

¹⁾ Wagnitz, Patentbl. 21, 165; D. R.-P. 107246, 5. April 1898; Chem. Centralbl. 1900, I. 792.