

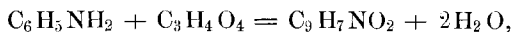
66. L. Rügheimer: Notiz über Abkömmlinge der Malonsäure.

[Aus dem neuen chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Eine im ersten Heft dieses Jahrgangs der Berichte, welches soeben in meine Hände gelangt, S. 133, veröffentlichte Untersuchung von M. Freund veranlasst mich zu nachfolgender Notiz:

Schon seit mehreren Monaten bin ich damit beschäftigt, eine Condensation zwischen Anilin und Malonsäure im Sinne folgender Gleichung zu erzielen:



indem ich hoffe, auf diesem Wege zu Dioxychinolin zu gelangen. Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien das Monoanilid der Malonsäure, dessen Aethylester ich durch Erhitzen von gleichen Molekülen Anilin und Malonsäureester zu erhalten hoffte. Allein bei der Reaktion beider Körper in geschlossenen Röhren bei 160—170° erhält man im Wesentlichen das Dianilid der Malonsäure, einen bei 222—223° schmelzenden, aus Alkohol und verdünnter Essigsäure in Nadeln krystallisirenden, in Wasser und Aether unlöslichen Körper, neben unangegriffenem Malonsäureester. Auch wenn man mit Alkohol verdünnt, ist das Resultat kein wesentlich anderes; bei 130° scheint Einwirkung noch nicht stattzufinden, während nach dem Erhitzen auf 150° neben unverändertem Malonsäureester der Hauptsache nach Dianilid vorgefunden wird, welches aus dem Alkohol fast rein auskrystallisirt. Essigsäureanhydrid wirkt bei 100° auf das Dianilid anscheinend nicht ein, siedendes Essigsäureanhydrid greift dasselbe an; es entsteht neben braunen Produkten ein aus Ligroin in breiten Nadeln krystallisirender Körper. Concentrirte Schwefelsäure bildet aus dem Dianilid bei 150° eine aus Wasser in grossen Tafeln krystallisirende Säure¹⁾. Beide Körper sind noch nicht analysirt.

Einen besseren Weg zur Herstellung der Malonanilsäure scheint die Einwirkung der Malonsäure selbst auf Anilin zu bieten. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Körper auf 105°, so erhält man eine in kleinen Säulen krystallisirende, bei 132° unter Zersetzung schmelzende Säure, welche in Wasser bedeutend schwerer löslich ist als Malonsäure und dem Anscheine nach Malonanilsäure ist. Die Säure, welche bei dieser Reaktion in grösserer Menge entsteht, ist noch nicht analysirt.

¹⁾ Seit der Absendung des Manuskripts ausgeführte Bestimmungen des Krystallwassers und des Stickstoffs sprechen für die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, so dass also die Säure durch Eintritt zweier Sulfogruppen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Dianilids entstanden ist.

Auch das Studium der Einwirkung von Anilin auf Aethylmalonylchlorid, $\text{ClCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, habe ich bereits begonnen. Lässt man beide Körper bei gewöhnlicher Temperatur in Benzollösung auf einander wirken, so fällt aus dieser neben salzsaurem Anilin ein aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus. Derselbe schmilzt bei $208-210^\circ$, einmal geschmolzen erstarrt er nicht wieder. Er löst sich in Natronlauge und Ammoniak, schwieriger in kohlen-saurem Natron. Die Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. Die durch Schütteln mit Salzsäure von überschüssigem Anilin befreite Benzollösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen zähflüssigen Syrup, dessen Untersuchung fortgesetzt werden soll, sobald grössere Mengen dargestellt sein werden.

Ich gedenke die Untersuchung der Einwirkung von Aminbasen auf Aethylmalonylchlorid und alkylirte Aethylmalonylchloride, deren Studium von Freund bis jetzt noch nicht in Angriff genommen ist, fortzusetzen; auch werde ich in Verfolgung der oben ausgesprochenen Idee die Untersuchung des Einflusses wasserentziehender Mittel auf Malon-anilsäure und analog constituirte Körper weiter führen, ein Gebiet, auf welches Freund seine Untersuchungen — wie ich aus dem schliessen muss, was er über die Richtung sagt, die er denselben zu geben gedenkt — nicht ausdehnen wird.

Kiel, den 30. Januar 1884.

67. P. Friedlaender: Ueber eine Bildung von Paraamidobenzylcyanid.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor einiger Zeit beobachteten C. Mähly und ich ¹⁾ die Bildung einer Base $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$, welche in beträchtlicher Menge (ca. 30 pCt. der Theorie) bei der Reduktion des Paranitrophenylnitroacrylsäureäthers neben dem als Hauptprodukt entstehenden Paraamidophenylalanin auftritt. Nachdem die Anwesenheit nur einer (Para-) Amidogruppe durch verschiedene Reaktionen constatirt war, wurde die Vermuthung ausgesprochen, die Base möchte der Klasse der von Städel mit dem Namen Amphinitrile bezeichneten Verbindungen

angehören und die Atomgruppierung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{CH} \text{ --- } \text{CH} \\ \diagdown \text{N}_2 \end{array}$ besitzen, deren Zustandekommen durch Reduktion von



¹⁾ Diese Berichte XV.