

ganz geringen Antheilen ätherischen Oels, flüchtiger Säuren und circa 0.1 pCt. eines unverseiflichen, in Aether ziemlich schwer löslichen Oels, ausserdem vielleicht noch ein brauner Farbstoff.

Von Derivaten der Myristinsäure hatte ich ebenfalls den Aethylester dargestellt und kann den Angaben von Reimer und Will noch hinzufügen, dass sich derselbe bei gewöhnlichem Druck, ohne Aethylengasabspaltung, unzersetzt destilliren lässt. Der Ester wird fest bei + 6 bis 7° C., wobei er sich auf 10° C. erwärmt; er schmilzt bei 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 11<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° C.

Ueber die durch Oxydation der Myristinsäure mittels Salpetersäure entstehenden Producte werde ich in Bälde weitere Mittheilungen machen können.

Oelfabrik Obertürkheim bei Stuttgart, im October 1885.

### 521. Feodor Just: Ueber die Producte der Reaction zwischen Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 12. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel: »Ueber eine neue Methode zur Einführung stickstoffhaltiger Radicale in den Acetessigester und Malonsäureester« habe ich vor Kurzem<sup>1)</sup> vorläufigen Bericht erstattet über die Reaction zwischen den Imidchloriden einerseits und den Malonsäureestern, resp. Acetessigestern andererseits.

Ich lasse heute speciellere Angaben über die Producte der Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriummalonsäureester folgen und bespreche

- 1) die durch diese Reaction vermittelte Synthese des Anilbenzenylmalonsäureesters und des Dianilbenzenylmalonsäureesters;
- 2) den Abbau dieser Ester durch Kochen mit verdünnten Säuren;
- 3) Versuche zum Wiederaufbau der Ester aus ihren Spaltungsproducten, d. h. aus Benzoyl- bezüglich Dibenzoylmalonsäureester und Anilin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 319.

### 1. Synthese des Anilbenzenylmalonsäureesters und des Dianilbenzenylmalonsäureesters aus Benzanilidimidchlorid und Natriummalonsäureester.

Wird Malonsäureester im ungefähr zehnfachen Volum absoluten Aethers gelöst und die einem Atom auf ein Molekül Malonsäureester entsprechende Menge feingeschabtes, metallisches Natrium eingetragen, so entsteht bekanntlich ein weisser Brei von Mononatriummalonsäureester. Wenn zu diesem Benzanilidimidchlorid (1 Molekül) hinzugegeben wird, so tritt sofort eine Umsetzung ein.

Die erst breiige Masse wird dünnflüssig und scheidet, indem sie sich allmählich gelb färbt, Chlornatrium aus, dessen Menge beim Erwärmen auf dem Wasserbade zunimmt. Dabei wird das Reaktionsgemisch dunkler gelb, orangefarben, schliesslich tiefroth, dann wieder orangefarben, gelb und zuletzt wieder ganz farblos. Sobald dies eingetreten ist, und das ist nach etwa  $\frac{1}{4}$  stündigem Erwärmen der Fall, reagirt die Flüssigkeit neutral.

Setzt man behufs Lösung des ausgeschiedenen Kochsalzes Wasser zu, hebt die ätherische Schicht von der wässerigen ab und verdunstet den Aether, so hinterbleibt ein fast farbloses Oel, das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, welche aus warmem Alkohol umkrystallisirt grosse, harte Krystalle liefert vom Schmeltpunkt  $75^{\circ}$ .

Bei der Elementaranalyse ergaben dieselben mit der Formel  $C_{20}H_{21}NO_4$  gut übereinstimmende Resultate:

I. 0.1158 g Substanz gaben 0.2986 g Kohlensäure und 0.0666 g Wasser.

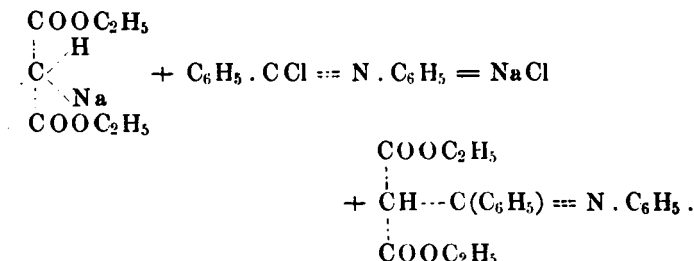
II. 0.0904 g Substanz gaben 0.2340 g Kohlensäure und 0.0500 g Wasser.

III. 0.1187 g Substanz gaben 4.7 ccm Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 744 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$	I.	Gefunden II.	III.
C	70.79	70.33	70.59	— pCt.
H	6.14	6.39	6.15	— »
N	4.28	—	—	4.50 »

Die Krystalle gehören dem monoklinen oder triklinen System an und können bei langsamer Verdunstung der alkoholischen oder ätherischen Lösung als prachtvolle, cubikcentimetergrosse Individuen erhalten werden. Sie zeigen starkes Lichtbrechungsvermögen und sind mit hellblauer Fluorescenz begabt. In Wasser sind sie unlöslich, sie werden aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen.

Ihre Bildung kann wohl nicht anders als nach dem folgenden Schema verlaufen sein:



Die Ausbeute entsprach jedoch der nach dieser Gleichung zu erwartenden bei Weitem nicht.

Als aus diesem Grunde die alkoholische Mutterlauge von den zuerst auskrystallisirten Massen abgossen und auf dem Wasserbade eingeeengt worden war, schieden sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen rosettenförmig vereinigter Blätter aus vom Schmelzpunkt 160°, und aus der schliesslich noch darüber stehenden, öligen Flüssigkeit liess sich im Vacuum eine nicht unbeträchtliche Quantität eines Körpers abdestilliren, der bei der Rectification unter gewöhnlichem Druck sich als reiner Malonsäureester vom Siedepunkt 196° erwies.

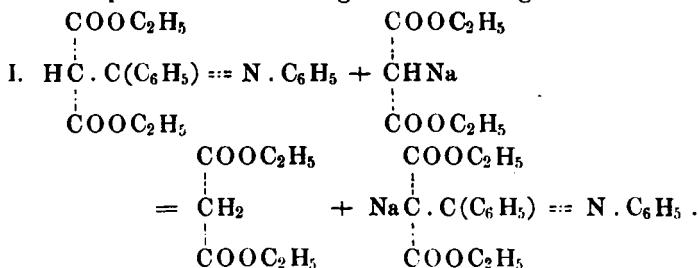
Die Elementaranalysen der geschmolzenen und wieder erstarrten Blättchen führten zu der empirischen Formel  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ .

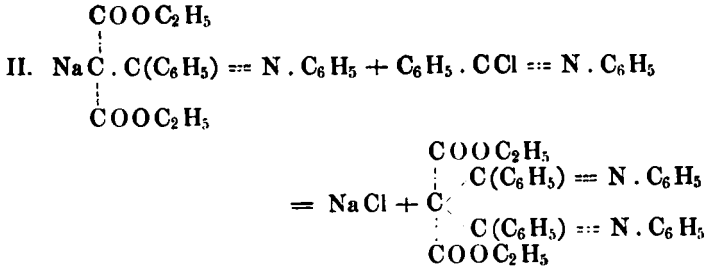
I. 0.1614 g Substanz gaben 0.4506 g Kohlensäure und 0.0806 g Wasser.

II. 0.1788 g Substanz gaben 0.5052 g Kohlensäure und 0.0907 g Wasser.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
C	76.45	76.14	77.06 pCt.
H	5.79	5.55	5.64 »

Die während des Verlaufes der beschriebenen Reaction auftretende Farbenwandlung, welche auf die intermediäre Bildung einer Natrium-erbindung zurückgeführt werden durfte, sowie der Umstand, dass ein Destilliren der schliesslich restirenden Mutterlauge ein Theil des angewandten Malonsäureesters wieder gewonnen werden konnte, liess vermuthen, es möge ein disubstituierter Ester vorliegen, entstanden aus dem Monoproduct nach den folgenden Gleichungen:

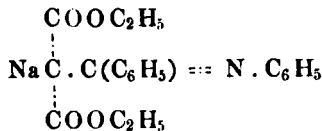




Diese Vermuthung hat nicht nur durch die weiter unten zu besprechende Spaltung des Esters vollkommene Bestätigung erfahren, sondern es ist auch gelungen, aus dem Monoproduct eine Natriumverbindung herzustellen und diese durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid in das Disubstitutionsproduct zu verwandeln.

Natrium löst sich in der ätherischen Lösung des Anilbenzenylmalonsäureesters unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei färbt sich die Flüssigkeit rothgelb in dem Maasse, als die Natriumverbindung ihre Entstehung nimmt, welche theilweise in dem Aether sich löst, theilweise in demselben suspendirt bleibt.

Verdunstet man den Aether, so erhält man ein rothgelbes Pulver, das aus Alkohol umkrystallisirt werden kann und welchem die folgende Formel:

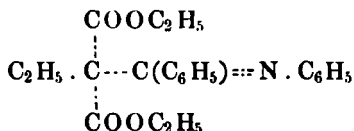


zugesprochen werden muss.

Lässt man auf die mit absolutem Aether aufgenommene Natriumverbindung des Monoesters Benzanilidimidchlorid (1 Molekül) einwirken, so entfärbt sich die ursprünglich rothgelbe Reaktionsmasse nach und nach, während Chornatrium sich absetzt. In wenig Minuten ist die Umsetzung vollendet. Filtrirt man vom Chlornatrium ab und verdunstet den Aether, so hinterbleibt eine nur wenig gefärbte Krystallmasse, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol Rosetten von Blättchen bildet, die in allen ihren Eigenschaften mit dem zu erwartenden Dianilbenzenylmalonsäureester übereinstimmen.

Die Bildung eines Disubstitutionsproductes und damit auch das intermediäre Auftreten einer Natriumverbindung konnte natürlich nicht stattfinden, wenn an Stelle des Malonsäureesters ein Monoalkylsubstitutionsproduct desselben zur Verwendung kam. Der in dieser Hinsicht mit Aethylmalonsäureester angestellte Versuch hat diese Voraussetzung bewahrheitet.

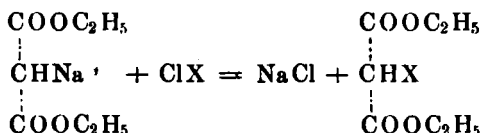
Wird Aethylmalonsäureester in Aether gelöst und die erforderliche Menge metallisches Natrium eingetragen, so reagirt Benzanilidimidchlorid mit dem entstandenen Natriumäthylmalonsäureester in der Weise, dass unter Austritt von Chlornatrium der Körper



seine Entstehung nimmt. Die Masse bleibt vom Anfang bis zum Ende der Reaction farblos. Der so erzeugte Anilbenzenyläthylmalonsäureester ist ein Oel, das sich unzerstört destilliren lässt und bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Nach alledem ist also kein Zweifel, dass der Dianilbenzenylmalonsäureester in der oben formulirten Weise aus Mononatriummalonsäureester und Benzanilidimidchlorid entsteht.

Diese merkwürdige Thatsache bildet zwar eine Ausnahme von der an mehr als 50 verschiedenen Halogenverbindungen erprobten Regel, dass bei den Malonsäureestersynthesen nur eine einfache Einführung des betreffenden Radikals im Sinne des allgemeinen Schemas



geschehe, sie findet aber ihre Analoga in einer Reihe von Beobachtungen, die über die Einwirkung von Säurechloriden auf Natriummalonsäureester vorliegen. J. Wislicenus<sup>1)</sup> wies nach, dass Phtalylchlorid lediglich in der Weise wirkt, dass beide Wasserstoffatome der Methylengruppe des Malonsäureesters in Mitleidenschaft gezogen werden, und liess durch seine Schüler Kölliker und Allen<sup>2)</sup> die Thatsache constatiren, dass auch der Rest des Triphenylmethylbromids bei der Einwirkung dieser Verbindung auf Natriumacetessigester beide Wasserstoffatome der Methylengruppe substituirt. Dieselben Erfahrungen machten jüngst Bischoff und Rasch<sup>3)</sup> beim Studium der Reaction zwischen Orthonitrobenzoylchlorid und Natriummalonsäureester.

Während demnach bei solchen Halogenverbindungen, in welchen das Halogen an basische Radicale gebunden ist, die Reaction aus-

<sup>1)</sup> Berichte der königl. Akademie zu München; Sitzung der math.-physik. Classe vom 1. März 1884.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 107.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2788.

schliesslich im Sinne der citirten allgemeinen Gleichung verläuft, vollzieht sie sich bei solchen Halogenverbindungen, deren Radicale saurer Natur sind, nur in der Weise, dass beide Methylenwasserstoffatome ersetzt werden.

Wenn man bedenkt, dass der Rest des Benzanilidimidchlorids weder als basisch noch als sauer angesprochen werden kann, vielmehr gewissermassen in der Mitte steht zwischen Alkohol- und Säureradicalen, so hat es nichts Auffälliges, dass Benzanilidimidchlorid und Mononatriummalonsäureester in der Art sich umsetzen, dass das Mono- und Disubstitutionsproduct zu ungefähr gleichen Theilen gleichzeitig gebildet werden.

## 2. Spaltung der Körper $C_{20}H_{21}NO_4$ und $C_{33}H_{30}N_2O_4$ durch verdünnte Säuren.

Ebenso glatt wie die Synthese lässt sich der Abbau der erhaltenen Ester vollziehen. Das einfachste Mittel dazu schien die Behandlung mit verdünnten Säuren zu sein.

Gesetzt, die aus der Synthese sich ergebende Constitution der Körper  $C_{20}H_{21}NO_4$  und  $C_{33}H_{30}N_2O_4$  war richtig, so durfte erwartet werden, dass sie sich durch Kochen mit verdünnten Säuren analog der Zersetzung der Verbindung  $C_6H_5CH::N.C_6H_5$  zu Anilin und Benzaldehyd in Anilin und Benzoylmalonsäureester resp. Dibenzoylmalonsäureester oder deren Spaltungsproducte würden zerlegen lassen.

Dem ist in der That so.

### a) Spaltung des Anilbenzenylmalonsäureesters durch verdünnte Salzsäure im Rohr bei $120^{\circ}$ .

Als Anilbenzenylmalonsäureester mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr während 2—3 Stunden auf circa  $120^{\circ}$  erhitzt worden war, entwichen beim Oeffnen des Rohrs mit grosser Heftigkeit Chloräthyl und Kohlensäure. Der Inhalt des Rohrs hatte sich in zwei Schichten gesondert, deren obere, ölige abgehoben und nach dem Trocknen destillirt wurde. Sie zeigte vom ersten bis zum letzten Tropfen gleich bei der ersten Destillation genau den Siedepunkt des Acetophenons von  $202^{\circ}$ . In eine Kältemischung gebracht erstarrte das Oel zu Krystallblättern mit dem Schmelzpunkt  $20.5^{\circ}$ , erwies sich also auch dadurch mit dem Acetophenon identisch.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

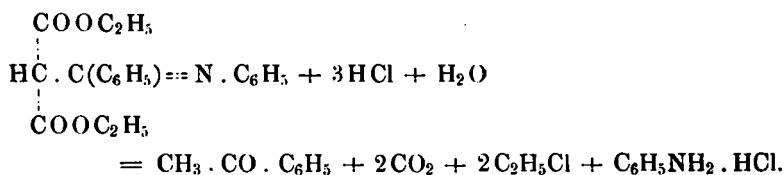
I. 0.1524 g Substanz gaben 0.4450 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

II. 0.1248 g Substanz gaben 0.3655 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.

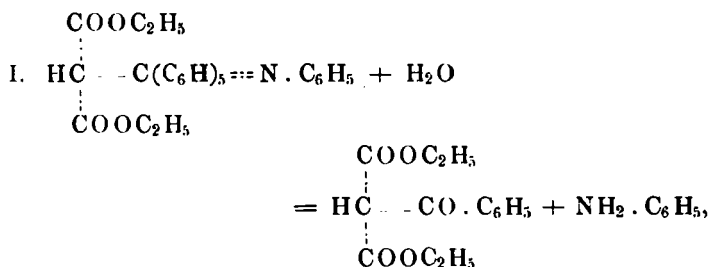
	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	I.	II.
C	80.00	79.63	79.87 pCt.
H	6.66	6.67	6.87 »

Die untere, salzsaure, wässrige Flüssigkeit deutete durch ihre Eigenschaft, einen eingetauchten Fichtenspahn roth zu färben, die Gegenwart von Anilin an. Nach dem Einengen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade schieden sich Krystalle aus, die durch Schmelzpunkt ( $192^\circ$ ) als salzsaures Anilin erkannt wurden.

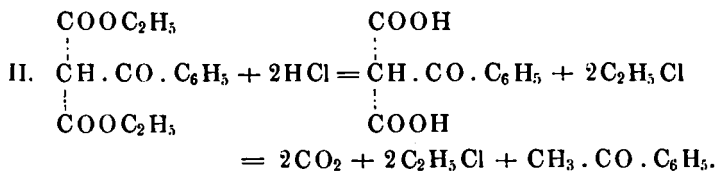
Es hatte also unter den angegebenen Bedingungen lediglich eine Zersetzung stattgefunden, die durch folgendes Schema versinnbildlicht werden kann:



Die Entstehung des Acetophenons ist leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass in einer ersten Phase unter Aufnahme der Elemente eines Moleküles Wasser:



Anilin und Benzoylmalonsäureester gebildet werden, welches letztere in einer zweiten Phase durch Verseifung zu Benzoylmalonsäure und unter Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure sich in Acetophenon verwandelt. Dementsprechend muss die zweite Phase der Zersetzung folgendermassen formulirt werden:



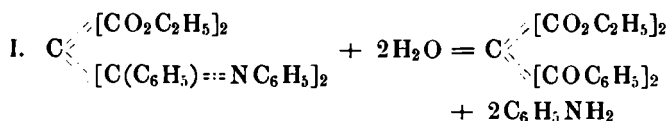
Dadurch eröffnet sich aber die Aussicht auf eine ganz allgemein anwendbare, bequeme Darstellungsmethode von Ketonen, sowohl der

aliphatischen als auch der aromatischen Reihe, aus disubstituirten Malonsäureestern, in denen der eine Substituent ein Alkohol, der andere ein Säureradical ist. Darüber behalte ich mir ausführlichere Mittheilung vor, bis reicheres, experimentelles Material gewonnen sein wird.

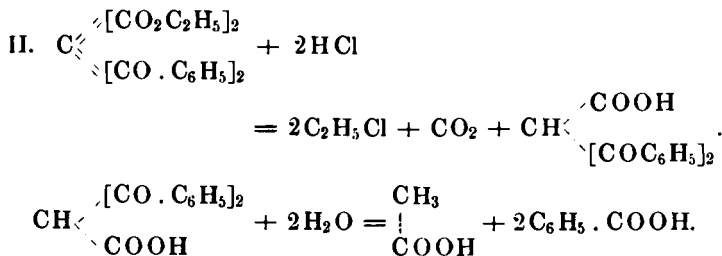
b) Spaltung des Dianilbenzenylmalonsäureesters durch verdünnte Salzsäure resp. Schwefelsäure im Rohr bei 150°.

Wurde der disubstituirte Ester etwa eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen des Rohrs mit grosser Gewalt auch hier Kohlensäure und Chloräthyl. Das Rohr aber war erfüllt von glänzenden, farblosen Blättchen mit dem Schmp. 121°, die sich durch alle ihre Eigenschaften als Benzoësäure documentirten (gefunden 68.51 pCt. Kohlenstoff und 5.01 pCt. Wasserstoff; berechnet 68.85 pCt. Kohlenstoff und 4.92 pCt. Wasserstoff), während die wässrige Flüssigkeit wiederum salzsaures Anilin enthielt.

Die Erklärung für die Bildung der Benzoësäure ist ebenso einfach wie die Erklärung für die Bildung des Acetophenons, nur mit dem Unterschiede, dass im gegenwärtigen Fall der intermediär entstanden zu denkende Dibenzoylmalonsäureester:



sich nicht nach der »Ketonrichtung«, sondern nach der »Säurerichtung« spaltet:



Der Nachweis der von der letzten Gleichung geforderten Essigsäure gelingt leicht, wenn man anstatt mit Salzsäure mit verdünnter Schwefelsäure spaltet. Destillirt man die durch Abfiltriren von der Benzoësäure befreite schwefelsäurehaltige, wässrige Flüssigkeit, so lässt sich im Destillat durch Zusatz von Silbernitrat ein Niederschlag von essigsaurem Silber erzeugen.



0.1224 g Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0.0789 g Silber.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{COOAg}$	Gefunden
Ag 64.67	64.46 pCt.

Dass factisch unter Einhaltung der beschriebenen Bedingungen die Zersetzung nur nach obigem Schema vor sich geht, ergibt sich daraus, dass weder Dibenzoylmethan noch Acetophenon bemerkt werden konnten, die nach Baeyer und Perkin<sup>1)</sup> auftreten, wenn Benzoylessigsäure im Sinn der Ketonrichtung zerlegt wird.

Es hat demnach den Anschein, als ob solche disubstituirte Malonsäureester, deren beide Substituenten Säureradiale sind, durch verdünnte Säuren ausschliesslich in organische Säuren gespalten werden. Auch hier müssen weitere Versuche die Entscheidung bringen.

### 3) Versuche zum Wiederaufbau der Ester aus ihren Spaltungsproducten.

Ganz abgesehen von den allgemeinen Regeln, welche sich aus der Spaltung des Anilbenzenyl- und des Dianilbenzenylmalonsäureesters für die Zersetzung von durch Säureradiale substituirt Malonsäureestern mit verdünnten Säuren überhaupt zu ergeben scheinen, waren die dabei gewonnenen Resultate besonders deswegen von Interesse, weil sie nach Analogie der Condensation des Acetessigesters mit Anilin zu Anilacetessigester auf die Möglichkeit hindeuten, durch eine der Spaltung reciproke Synthese den Wiederaufbau der Ester zu vollziehen.

Wird das ölige von Bischoff<sup>2)</sup> erwähnte Reactionsproduct zwischen Benzoylchlorid und Natriummalonsäureester, welches wahrscheinlich als ein Gemisch von Dibenzoylmalonsäureester und Malonsäureester anzusprechen ist, mit Anilin versetzt, so tritt zwar schon in der Kälte eine Reaction ein, die durch kurzes Erhitzen vollendet werden kann. Der nach dem Erkalten erhältliche Krystallbrei besteht aber nicht aus Dianilbenzenylmalonsäureester, sondern aus Benzanilid.

Dagegen scheint sich ohne Schwierigkeit aus Aethylbenzoylmalonsäureester und Anilin dasselbe Product erzeugen zu lassen, welches mittelst der Imidchloridreaction aus Natriumäthylmalonsäureester und Benzanilidimidchlorid gewonnen werden kann. Darüber soll später berichtet werden.

Leipzig, Chem. Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2134.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1044.