

579. L. Rügheimer und R. Hoffmann: Ueber die isomeren Malontoluidsäuren.

[Aus dem neuen chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben nach dem gleichen Verfahren, nach welchem der Eine von uns die Malonanilidsäure¹⁾ erhielt und wir gemeinschaftlich die Malon-*p*-toluidsäure²⁾ gewonnen haben, auch die Malon-*o*-toluidsäure und die Malon-*m*-toluidsäure dargestellt und die isomeren Säuren einer eingehenderen Untersuchung unterzogen.

Malon-*p*-toluidsäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{COOH}$.^(p) Wie wir bereits früher angegeben haben, ist der Schmelzpunkt dieser Säure kein scharfer. Langsam erwärmt, beginnt dieselbe bereits unterhalb 146° zu erweichen und schmilzt bei etwa dieser Temperatur unter Kohlensäureabgabe. Taucht man den Körper jedoch in ein bereits auf 154° erhitztes Bad, so tritt Schmelzung und Zersetzung erst bei 156° ein. Die Säure krystallisirt aus Wasser und Alkohol, in welchen Lösungsmitteln sie ziemlich leicht löslich ist, in langen, farblosen Nadeln, löst sich in Aether und Chloroform und färbt sich bei längerem Stehen im Licht schwach röthlich.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{COOH}$		
C	62.17	61.91 pCt.
H	5.69	5.93 >
N	7.25	7.63 >

Malon-*p*-toluidsäures Calcium, $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 120° .

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		
H_2O	16.04	15.48 pCt.
Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ca}$		Gefunden
Ca	9.43	9.48 pCt.

Malon-*p*-toluidsäures Baryum, $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$, erhält man leicht beim Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum. Die heiss filtrirte Lösung lässt das Salz in glänzenden, farblosen Säulen fallen. Es giebt sein Krystallwasser bei 120° ab.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 736.

²⁾ Diese Berichte XVII, 740.

Analyse:

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 5H_2O$	Gefunden
H ₂ O 14.73	14.41 pCt.
Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 26.29	26.73 pCt.

Malon-*p*-toluidsäures Silber fällt als käsiger, weisser Niederschlag beim Vermischen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber und bildet, aus Wasser umkrystallisirt, feine Nadelchen, welche sich am Licht sehr leicht dunkel färben.

Malon-*p*-toluidsäures Kupfer, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$, erhält man beim Sättigen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer als schwerlöslichen, grünlichen Niederschlag. Kocht man das Salz mit viel Wasser, so geht es allmählich in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in Form einer grünweissen, voluminösen Masse aus. Unter dem Mikroskop erscheint dieselbe als ausserordentlich feinen, haarartig gekrümmten Nadelchen bestehender Filz. Das Salz verliert sein Wasser bei 130—133°.

Analyse:

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O 7.45	7.03 pCt.
Cu 13.04	12.47 »

Die Elementaranalyse des lufttrockenen Salzes ergab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$	Gefunden
C 49.68	49.25 pCt.
H 4.98	5.34 »

Malon-*p*-toluidsäures Zink ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen.

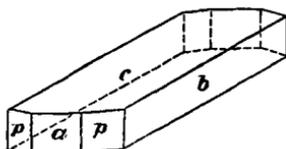
Die exacte Bestimmung des Krystallwassers der Salze der Malon-*p*-toluidsäure ist dadurch sehr erschwert, dass sie dasselbe erst bei Temperaturen entlassen, die denjenigen sehr nahe liegen, bei denen bereits tiefer gehende Zersetzung eintritt.

Malon-*p*-toluidsäureäthylester, $C_{10}H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$. Zur Darstellung wird die Säure in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung angeleitet. Nach eintägigem Stehen versetzt man mit Wasser. Der Ester fällt als Oel, das bald zu farblosen Blättchen erstarrt. Dieselben lösen sich in Alkohol sehr leicht und beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in grossen, prächtig ausgebildeten Krystallen aus.

Hr. Professor Haushofer in München, welcher die Güte hatte, dieselben krystallographisch zu untersuchen, berichtet darüber Folgendes:

»Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und repräsentiren die Combination

$$\circ P(c), \infty \check{P} \infty (b), \infty \bar{P} \infty (a), \infty P(p).$$



Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis, prismatisch gestreckt nach der Achse a ; die Prismenflächen p treten oft sehr zurück. Sehr vollkommen spaltbar nach b , minder vollkommen nach c . Das daraus nur unvollständig abzuleitende Axenverhältniss: $a:b:c = 0.9320:1:?$.

Gemessen:

$$p : p = 94^{\circ} 2'.$$

$$p : a = 137^{\circ} 1'.$$

$$b : p = 132^{\circ} 54'.$$

Ebene der optischen Axen die Basis; erste Mittellinie die Verticalaxe; Character der Doppelbrechung positiv, $\rho > v$.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$	Gefunden
C	65.15	64.99 pCt.
H	6.78	6.90 »

Malon-*o*-toluidsäure, $CH_3C_6H_4NHCOCH_2COOH$. Die Säure löst sich in Wasser, zumal in heissem, sehr leicht, und zwar leichter als die Parasäure. Sie ist leicht löslich auch in Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer, farbloser Nadeln, welche sich am Licht schwach röthlich färben. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Wie die Parasäure zersetzt sich dieselbe beim Erhitzen zum Schmelzen unter Kohlensäureabgabe. Daher wurde der Schmelzpunkt, je nachdem man die Substanz rascher oder weniger rasch erhitzte, bei verschiedenen zwischen $138-143^{\circ}$ liegenden Temperaturen gefunden.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.17	62.58 pCt.
H	5.69	5.90 »
N	7.25	7.72 »

Malon-*o*-toluidsäures Calcium, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 3H_2O$, durch Kochen einer concentrirten, wässrigen Lösung der Säure mit

kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt aus der heissen Lösung in warzig gruppirten, kleinen Nadelchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es verliert sein Krystallwasser bei 110°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 3H_2O$		
H ₂ O	11.29	11.69 pCt.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca$		
Ca	9.43	9.29 pCt.

Malon-*o*-toluidsäures Baryum, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + H_2O$. Die wässrige Lösung des Salzes lässt beim Eindunsten über Schwefelsäure breite, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln fallen. Das Krystallwasser entweicht bei 120°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + H_2O$		
H ₂ O	3.34	3.8 pCt.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$		
Ba	26.29	26.24 pCt.

Malon-*o*-toluidsäures Kupfer, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$. Das Kupfersalz erhält man durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer. Aus dem Filtrat scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, glänzenden, grünblauen Prismen ab.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$		
C	49.68	49.63 pCt.
H	4.96	4.99 »
Cu	13.04	12.93 »

Das Salz verlor beim Erhitzen auf 120° das Krystallwasser nur zum kleinsten Theil, bei 127° trat bereits tiefer gehende Zersetzung ein.

Malon-*o*-toluidsäureäthylester, $C_{10}H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$. Man löst die Säure in wasserfreiem Alkohol, sättigt mit trockenem Salzsäuregas, versetzt sodann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen eine krystallinische Masse, die beim freiwilligen Verdunsten einer mit hochsiedendem Lignoïn versetzten ätherischen Lösung in schönen, langen, schmalen Säulen krystallisirt. Der Ester schmilzt bei 73—74°.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	65.15	64.85 pCt.
H	6.78	7.29 »

Malon-*m*-toluidsäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_2\text{COOH}$. Die Säure scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung als Oel ab, das zu grossen, glänzenden, bei 99–101° schmelzenden Blättern erstarrt. Die Malon-*m*-toluidsäure zersetzt sich, zum Unterschied von ihren Isomeren, erst bei einer oberhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden
C 62.17	62.23 pCt.
H 5.69	5.65 »

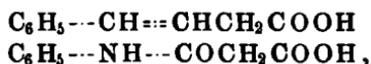
Kiel, im Juni 1885.

580. L. Rügheimer: Ueber die Bildung von Chinolinderivaten bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die malonsauren Salze primärer aromatischer Basen.

[Aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im März v. J. berichtete ich über eine Synthese von Chinolin-abkömmlingen durch Behandeln der im Ammoniakrest durch aromatische Radicale substituirten Malonamidsäuren, Säuren von der Art der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, mit Phosphorpentachlorid. Die Versuche zur Herstellung solcher Säuren, um von ihnen ausgehend zu Chinolinderivaten zu gelangen, sind bereits viel früher begonnen. Leider war ich s. Z. durch Krankheit verhindert, diese Untersuchungen in erwünschter Weise zu fördern. Anstoss zur Aufnahme derselben gab die interessante Beobachtung von Fittig und Erdmann, dass sich Phenylisocrotonsäure in glatter Weise in α -Naphthol überführen lässt¹⁾. Vergleicht man die Formeln der Phenylisocrotonsäure und der Malonanilidsäure,



so sieht man, dass, wenn es gelingt, in der letztgenannten Säure doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff herbeizuführen, man zu einem Körper von solcher Constitution gelangt, dass man an-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 43.