

den gewünschten Zweck nur wenig dienen, da auch hier, wie die Rückführung in die Säuren bewies, eine theilweise Umlagerung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Säure stattgefunden hatte.

Meinem Assistenten Hrn. H. Finkenbeiner sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser und den vorstehenden Arbeiten meinen besten Dank.

### 37. C. Liebermann: Ueber das Verhalten von Alkylidenmalonsäuren und deren Ester gegen Brom.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Claisen und Crismer <sup>1)</sup> haben bereits angegeben, dass Benzal-malonsäure, trotz der in ihr vorhandenen doppelten Bindung, Brom aus Schwefelkohlenstofflösung nicht addirt. Doch erwähnen sie an einer anderen Stelle <sup>2)</sup> ihrer Arbeit beiläufig, dass Benzal-malonsäure-ester Brom, wenn auch träge, addire und in das zugehörige Dibromid übergehe. Eine Erklärung dieses auffallenden Gegensatzes der Säure zum Ester haben sie nicht gegeben.

Ich habe jüngst, gemeinsam mit Herrn Knesch, Gelegenheit gehabt, dieses eigenthümliche Verhalten der Benzal-malonsäure und ihres Esters von Neuem zu constatiren. Der Ester giebt Benzal-malonsäure-esterdibromid, resp. -dichlorid; die Säure wird nur ungemein langsam angegriffen und liefert dabei unter Abspaltung von Kohlen-säure und Halogenwasserstoff substituirte Zimmtsäuren.

Aehnliches habe ich auch für einige andere Alkylidenmalonsäure-ester im Gegensatz zu ihren Säuren gefunden <sup>3)</sup>.

Der Grund des verschiedenen Verhaltens von Säuren und Ester liegt nicht in der Schwerlöslichkeit der Benzal-malonsäure in Schwefelkohlenstoff im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit ihres Esters in demselben Mittel. Denn lässt man Brom zu einer Lösung der Benzal-malonsäure in kaltem Eisessig fließen, so findet trotzdem keine Addition statt, sondern es bildet sich auch hier allmählich Monobromzimmtsäure.

Die mangelnde Additionsfähigkeit von Säuren, welche den Atom-komplex  $>C:C(CO_2H)_2$  besitzen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die beiden am ungesättigten Kohlenstoff vorhandenen elektro-negativen Carboxyle die Aufnahme von Halogen an demselben

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 218; 140.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 218, 133.

<sup>3)</sup> Die Einzelheiten sollen später mitgetheilt werden

Kohlenstoff erschweren, und damit dessen Additionsvermögen für Halogen aufheben. Beseitigt man — wenigstens theilweise — die elektronegative Natur der Carboxyle durch deren Esterification, so fällt der Widerstand fort, und die Additionsfähigkeit der Doppelbindung tritt wieder in ihre Rechte. Versucht man dagegen die Halogenaddition an die Säuren durch Versuchsarrangierungen zu erzwingen, so spalten die drei an demselben Kohlenstoff für einen Augenblick sich zusammenfindenden elektronegativen Stücke  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{Br}$  sogleich  $\text{CO}_2$  und  $\text{HBr}$  ab.

Die hier mangelnde Additionsfähigkeit zu Halogen steht im leicht verständlichen graden Gegensatze zu der, allerdings hauptsächlich erst bei den Estern der Gruppierung  $>\text{C} = \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$  beobachteten, leichten Additionsfähigkeit von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ <sup>1)</sup>, Alkohol, Wasser, Anilin<sup>2)</sup> u. s. w.

Eine der  $>\text{C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ -Gruppierung der Alkyliidenmalonsäuren ähnliche ist die Gruppe  $>\text{C} : \text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  der Alkylicyanessigsäuren, insofern auch die Combination  $>\text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{R} \end{matrix}$  am  $\alpha$ -Kohlenstoff befindlichem Wasserstoffatom Säurenatur verleiht. Bei diesen beobachtet man die gleiche Additionsunfähigkeit gegen Brom<sup>3)</sup>, nur dass sie sich hier auch noch zum Theil auf die Ester erstreckt.

Dieselbe Ursache ist es wohl auch, welche die Substitution der Malonsäure durch Halogen vielfach erschwert resp. verhindert, im Gegensatz zur leichten Substitution der Malonsäureester. — Das geringe Additionsbestreben der Fumarsäure, Mesaconsäure, Aconsäure, Terbilensäure u. A. wird wohl auch durch eine ähnliche, wenn auch nicht ganz so wirksame Ursache bedingt, indem hier zwar nicht 2 Carboxyle an einem ungesättigten Kohlenstoff, aber an jedem der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffe eine Carboxyl- resp. Carboxylactongruppe sich befindet. — Die Additionsunfähigkeit der  $\beta$ -Hydropiperinsäure im Gegensatz zur sogen.  $\alpha$ -Hydropiperinsäure<sup>4)</sup>, und die Additionsunfähigkeit der  $\Delta\alpha\beta$ -Hydromuconsäure im Gegensatz zu ihrem Methylester<sup>5)</sup> lassen sich hieraus gleichfalls verstehen, und sind auch schon so gedeutet worden.

Die geringere Festigkeit an demselben Kohlenstoffatom befindlichen Carboxyls und Broms ist ja auch aus den Additionsproducten der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren bekannt, wo sie schon beim Kochen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1876.    <sup>2)</sup> siehe die folg. Abhandlung von Blank.

<sup>3)</sup> Carrick, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 45, 500. Bechert, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 50, 16. Fiquet, Ann. Chim. Phys. (6), 29, 433.

<sup>4)</sup> Fittig und Buri, Ann. d. Chem. 216, 176.

<sup>5)</sup> Rupe, Ann. d. Chem. 256, 21.

Verbindungen mit Wasser zur Spaltung in Kohlensäure, Bromwasserstoff und einen ungesättigten gebromten Kohlenwasserstoff führt.

Aus demselben Grunde tritt wohl auch bei der Addition von Bromwasserstoff an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren das Brom fast immer <sup>1)</sup> an den  $\beta$ -Kohlenstoff.

### 38. R. Blank: Ueber die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Alkylidenmalonsäureester sind bis jetzt nur vereinzelt und wenig untersucht worden, aber beinahe bei jeder Untersuchung wurde eine neue merkwürdige Additionsreaction der Verbindungen dieses Typus (allgemeine Formel:  $R \cdot CH : C(CO_2R)_2$ ) entdeckt.

So fand Zelinsky, dass der Methylenmalonsäureäthylester sich unter Wärmeentwicklung zur dimolecularen Verbindung polymerisirt <sup>2)</sup>.

Bei der Verseifung desselben Esters mit Kalilauge erhielt er die Additionsverbindung der entsprechenden Säure mit 1 Mol. Wasser, während Tanatar bei Anwendung von alkoholischem Kali zur Additionsverbindung der Säure mit 1 Mol. Alkohol, der  $\gamma$ -Taradipimalsäure gelangte <sup>3)</sup>. Eine ähnliche Additionsreaction constatirten Claisen und Crismer bei der Verseifung von Benzalmalonsäureäthylester mit alkoholischem Kali <sup>4)</sup>. Bei der Verseifung von Benzalmalonsäuremethylester mit methylalkoholischem Kali findet eine Addition von Wasser statt <sup>5)</sup>.

Aethylidenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit 1 Mol. Malonsäureester <sup>6)</sup>.

Zuletzt zeigte C. Liebermann <sup>7)</sup> bei einer ganzen Reihe von Alkylidenmalonsäureestern die Fähigkeit derselben 1 Mol. Natrium-methyl- (resp. Aethyl) -alkoholat additionell aufzunehmen.

Ich fand nun, dass in ebenso glatter Weise die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester stattfindet <sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Fittig, Ann. d. Chem. 283, 335.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3294.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 3295.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 218, 141.

<sup>5)</sup> Eigene unveröffentlichte Beobachtung.

, 159.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 26, 1876.

<sup>8)</sup> In sehr bemerkenswerthem Gegensatz zu der grossen Additionsfähigkeit der Alkylidenmalonsäureester den oben erwähnten Körpern gegenüber steht ihr trübes Verhalten gegen Brom. Näheres hierüber siehe in der vorgehenden Abhandlung von Prof. Liebermann).