

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 ¹⁾ an den β -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 ²⁾.

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 γ -Taradipimalsäure gelangte ³⁾. Eine ähnliche Additionsreaction constatirten Claisen und Crismer bei der Verseifung von Benzalmalonsäureäthylester mit alkoholischem Kali ⁴⁾. Bei der Verseifung von Benzalmalonsäuremethylester mit methylalkoholischem Kali findet eine Addition von Wasser statt ⁵⁾.

Aethylidenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit 1 Mol. Malonsäureester ⁶⁾.

Zuletzt zeigte C. Liebermann ⁷⁾ 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 ⁸⁾.

¹⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 283, 335.

²⁾ Diese Berichte 22, 3294.

³⁾ Diese Berichte 22, 3295.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 218, 141.

⁵⁾ Eigene unveröffentlichte Beobachtung.

, 159.

⁷⁾ Diese Berichte 26, 1876.

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

Addition von Anilin an den sauren Benzalmalonsäuremethylester¹⁾.

Beim Zusatz von 1 Mol. Anilin zu der concentrirten Benzollösung des genannten sauren Esters bildet sich nicht das entsprechende Anilinsalz, sondern eine Additionsverbindung dieses Salzes mit Anilin, woraus man schliessen kann, dass die Neigung der Estersäure (resp. ihres Salzes) zur Addition von Anilin mindestens ebenso gross ist wie ihre Neigung zur Salzbildung mit derselben Base.

Die Fällung der Verbindung beginnt bald nach dem Zusammenbringen der Reagentien, sie vermehrt sich ganz langsam und ist nach 2—3 Stunden recht bedeutend; ein grosser Theil bleibt jedoch in Lösung, in welcher sich auch die unverbrauchte Estersäure befindet. Durch neuen Zusatz von Anilin zur Mutterlauge fällt eine weitere Menge der Verbindung aus.

Mit Benzol gewaschen und im Vacuumexicator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet wurde die neue Verbindung zur Analyse gebracht:

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}N_2O_4$.

Procente: C 70.41, H 6.12, N 7.14.

Gef. » » 70.68, » 6.54, » 7.02 u. 6.9.

Die Verbindung, welche weisse, verfilzte Nadelchen darstellt, schmilzt bei 97.5°; sie ist in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, leicht löslich. In verdünnter Salzsäure löst sie sich zuerst klar auf, bald aber trübt sich die Lösung unter Entwicklung des Geruchs von Benzaldehyd; denselben Geruch verbreitet sie beim Liegen an feuchter Luft.

Nach der Analogie mit den oben citirten Additionsreactionen, bei denen stets ein leicht bewegliches Wasserstoff- (resp. Natrium)-atom sich an das α -Kohlenstoffatom begiebt, während der Rest sich an das β -Kohlenstoffatom anlagert, muss man die Anilinadditionsverbindung als Anilinsalz des β -Anilidobenzylmalonsäuremonomethylesters ansprechen, was durch die Löslichkeit der Verbindung in Salzsäure bestätigt wird.

Addition von Anilin an den neutralen Benzalmalonsäuremethylester.

β -Anilidobenzylmalonsäuremethylester,



Der Ester wird in wenig Benzol gelöst und zur kalten Lösung 1 Molekül Anilin zugesetzt. Bei der Mischung findet Wärmeentwicklung statt; nach 3—4 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Lösung zu einem weissen Krystallkuchen erstarrt.

¹⁾ Ueber die Darstellung dieses Esters werde ich demnächst berichten.

Die Krystalle werden zerrieben und in wenig Benzol gelöst. Versetzt man die kalte Lösung mit dem etwa 3fachen Volum Ligroïn, so scheiden sich bald hübsche Nadelchen vom Schmp. 117—118 aus.

Für die Analyse wurde das Präparat nochmals in derselben Weise umkrystallisirt und im Vacuumexiccator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4$.

Procente: C 69.01, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 69.32, » 6.39, » 4.67.

Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung von 2 Molekülen Anilin auf 1 Molekül des Esters. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, leicht löslich. In Wasser ist sie unlöslich. In starker Salzsäure löst sie sich auf, fällt aber bei Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Die Isolirung

des salzsauren Salzes

gelingt leicht in folgender Weise:

Der Anilidobenzylmalonsäureester wird in wasserfreiem Aether gelöst und in die Lösung ein Strom trockner Salzsäure eingeleitet.

Nach etwa einer Stunde filtrirt man das entstandene schönkrystallinische Salz ab, wäscht mit Aether aus und trocknet im Exiccator. Das Salz ist sehr unbeständig und verliert schon beim Stehen über Natronkalk Salzsäure. Beim Stehen mit Wasser wird es quantitativ in Anilidobenzylmalonsäureester und Salzsäure zerlegt. Nach dem Abfiltriren des Esters kann man die Salzsäure im Filtrat als Chlorsilber bestimmen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4 \cdot HCl$.

Procente: HCl 10.44.

Gef. » » 10.35.

β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäuremethylester,

$C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NHC_6H_5) \cdot CH(CO_2CH_3)_2$.

Diese Verbindung entsteht unter denselben Umständen wie die soeben beschriebene Anilinverbindung und ist im äusseren Aussehen, sowie in den Löslichkeitsverhältnissen der letzteren ähnlich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 94.5^{01} .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_4$.

Procente: C 65.85, H 6.10, N 8.53.

Gef. » » 66.14, » 6.42, » 8.78.

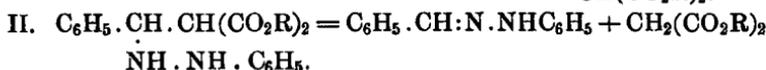
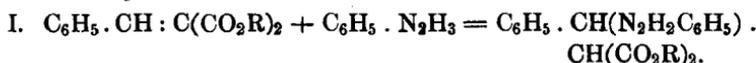
Beim Schmelzen im trocknen Zustande, sowie beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung spaltet die Verbindung Malonsäureester ab

¹⁾ Benzalmalonsäureäthylester vereinigt sich ebenfalls mit Anilin und Phenylhydrazin zu krystallinischen Verbindungen.

und verwandelt sich in Benzylidenhydrazon, welches bei 157° schmilzt und beim Zusatz von Eisenchlorid zu seiner Lösung in conc. Schwefelsäure die bekannte blaue Farbenreaction giebt.

Benzylidenhydrazon hat vor Kurzem auch W. Wislicenus beim Kochen von Benzalmalonsäureäthylester mit Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung erhalten¹⁾. Die Reaction stellt sich summarisch — und so fasst sie auch Wislicenus auf — als eine Verdrängung von Malonsäureester durch Phenylhydrazin dar.

Nach dem soeben Mitgetheilten ist es aber klar, dass die Reaction in zwei Phasen verläuft, wobei die in der 1. Phase entstehende Additionsverbindung in der 2. Phase sich in Benzylidenhydrazon und Malonsäureester spaltet:



Additionsreaction zwischen Aminen und ungesättigten Säuren sind schon wiederholt beobachtet worden, so von Anschütz die Addition von Anilin an Maleinsäure²⁾, und von P. Duden — die Addition von Phenylhydrazin an Malein- und Fumarsäure³⁾.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

39. Holland Crompton: Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum.

(Eingegangen am 19. Januar.)

In diesen Berichten 27, 2178 (vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 12) zeigt J. Traube, dass eine Beziehung zwischen Valenz und Atomvolum besteht und dass »der Valenzwechsel eines Elementaratoms meist verbunden ist mit einer Aenderung des Atomvolumens«; das hier in Rede stehende Atomvolum ist das atomistische Lösungsvolum.

In einer Abhandlung, die ich kürzlich der Chemical Society of London vorgelegt habe, wies ich darauf hin, dass eine innige Beziehung zwischen der molecularen (oder atomistischen) latenten Schmelzwärme ϱ und den Valenzen der in der Molekel vorhandenen Atome besteht, so dass es möglich ist, mittelst gewisser einfacher Regeln, welche in der Abhandlung niedergelegt sind, aus den Valenzen eine Zahl ΣV abzuleiten, derart dass $\varrho/T_0 = C\Sigma V$ ist, wo T_0 den

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 25.

²⁾ Ann. d. Chem. 239, 150.

³⁾ Diese Berichte 26, 121.