

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{21}NO_3$.

Procente: C 61.40, H 9.77, N 6.51.

Gef. » » 61.23, » 9.53, » 6.24.

Beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure zerlegt sie sich vollständig in Undekansäure und Hydroxylamin; mit Ca, Ba, Cd, Pb und Ag-Lösungen giebt sie weisse Niederschläge.

Das Silbersalz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}AgNO_3$.

Procente: Ag 33.47.

Gef. » » 33.24.

Die Beckmann'sche Umlagerung der Oximsäure ist mir bisher nicht gelungen, doch hoffe ich die Versuche bald wieder aufnehmen zu können. Bis dahin bleibt die Stellung der Carbonyl- (resp. Ketoxim-) Gruppe in den beiden obigen Säuren unsicher, weshalb deren obige Constitutionsformeln zunächst mit einem Fragezeichen versehen worden sind ¹⁾.

Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

296. I. Goldstein: Ueber die Addition von aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Vor Kurzem hat Hr. R. Blank ²⁾ im hiesigen Laboratorium die interessante Beobachtung gemacht, dass der neutrale Benzalmalonsäuremethylester Additionsverbindungen mit je 1 Mol. Anilin oder Phenylhydrazin einzugehen vermag.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die Allgemeinheit dieses Verhaltens durch Variiren sowohl der Alkylidenmalonsäureester als der Basen und ferner das Verhalten dieser Verbindungen etwas näher festgestellt.

¹⁾ Wie andere Säuren mit tertiär gebundenem Kohlenstoff, addirt auch Undekolsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Eisenjodür ein Mol. Jod. Die so entstehende Dijodundecylensäure, $C_{11}H_{18}J_2O_2$, welche ein farbloses Oel darstellt, ist vor einiger Zeit in meinem Laboratorium von Hrn. Wilke dargestellt worden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}J_2O_2$.

Procente: J 58.16.

Gef. » » 58.27.

Das einen weissen Niederschlag bildende Silbersalz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{17}J_2AgO_2$.

Procente: Ag 20.29.

Gef. » » 19.77.

Liebermann.

²⁾ Diese Berichte 28, 145.

Addition von Anilin- an Benzalmalonsäurediäthylester. β -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester

Bringt man moleculare Mengen der genannten Substanzen in sehr wenig Benzol gelöst zusammen, so tritt nach kurzer Zeit merkliche Temperaturerhöhung und bald darauf eine Krystallausscheidung ein, bis nach zwei oder drei Stunden die ganze Mischung zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt ist. Nach dem Aufstreichen auf Porzellan wurde dieselbe in sehr wenig Benzol gelöst und mit Lignoïn gefällt, wobei sich die Verbindung in farblosen, seideglänzenden Nadelchen ausscheidet, die den Schmp. 98—100° zeigen. Nochmals in derselben Weise umkrystallisirt, ergab die Verbindung bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$.

Procente: C 70.38, H 6.74, N 4.10.

Gef. » » 70.58, » 7.13, » 4.53.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, dagegen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Lignoïn leicht löslich.

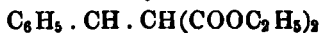
Das salzsaure Salz dieser Verbindung erhält man, wenn man in die ätherische Lösung des β -Anilidobenzylmalonsäurediäthylesters Salzsäuregas einleitet, als weisses, krystallinisches Pulver, das leicht Salzsäure verliert. Für die Analyse wurde es mit wasserfreiem Aether gewaschen und dann zwei Stunden im Exiccator stehen gelassen. Mit Wasser zerlegt es sich sofort in seine Componenten, sodass sich eine Analyse sehr bequem durch Sammeln des ausgefallenen in Wasser unlöslichen β -Anilidobenzylmalonsäurediäthylesters auf einem gewogenen Filter und durch Bestimmung der Salzsäure im wässrigen Filtrate ausführen lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$



Procente: β -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester 90.33, Cl 9.40.

Gef. » » » » 91.59, » 9.73.

Addition von Phenylhydrazin an Benzalmalonsäurediäthylester. β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester

Durch Zusammenbringen molecularer Mengen der genannten Substanzen dargestellt.

Der Vorgang der Reaction und die Ausscheidung der neuen Verbindung sind ganz ähnlich, wie bei der vorigen Verbindung. Die auf Porzellan abgesaugte Krystallmasse wurde in wasserfreiem Aether

gelöst, aus dem sie bei starkem Abkühlen in schönen Prismen krystallisirt, die bei 79—80° schmelzen.

Nochmals aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt, ergab die Substanz:

Analyse: Ber. für $C_{30}H_{24}O_4N_2$.

Procente: C 67.41, H 7.02, N 7.86.

Gef. » » 67.49, » 7.32, » 8.02.

Die analysirte Substanz ist ausser in Wasser und kaltem Ligroin in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und kann aus diesen Lösungen zum Theil durch starkes Abkühlen umkrystallisirt werden.

Mit Salzsäure bildet sie in der nämlichen Weise ein salzsaures Salz, wie die vorige Verbindung, das auch ebenso dargestellt und analysirt wurde. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{25}O_4N_2Cl$.

Procente: β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester 90.70, Cl 9.04.

Gef. » » » » 90.25, » 9.05.

Erhitzt man den Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester über seinen Schmelzpunkt, so färbt sich die geschmolzene Substanz wenig bei 150° und wird bei 160° dunkelroth. Beim Abkühlen erstarrt die geschmolzene Masse zu langen, gelblichen Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt, weiss werden und schöne Lichtbrechung zeigen. Die Krystalle sind sehr lichtempfindlich und färben sich nach kurzer Zeit rosa. Sie schmelzen bei 153°.

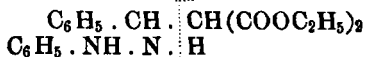
Hiernach war zu vermuthen, dass die Substanz Benzylidenhydrazon sei. Das beweisen auch die erhaltenen Analysenzahlen.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: C 79.59, H 6.12, N 14.27.

Gef. » » 79.01, » 6.58, » 14.52.

Die Entstehung dieser Substanz beim Erhitzen des β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylesters lässt sich so erklären, dass die letztgenannte Substanz sich in Benzylidenhydrazon und Malonsäurediäthylester spaltet, wie das die punktirte Linie andeutet:



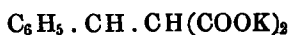
Zur Vervollständigung dieser Auffassung musste noch die gleichzeitige Entstehung von Malonsäurediäthylester nachgewiesen werden. Dies erreicht man mit Leichtigkeit, wenn man den β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäureester unter vermindertem Druck (20 mm) destillirt. Es geht bei 120° ein Destillat über, welches schon durch den Geruch seine esterartige Natur erkennen lässt.

3 g Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester gaben ca. 1 g des esterartigen Destillats. Die Identificirung des letzteren mit Malonsäurediäthylester geschah sowohl durch den Siedepunkt, der richtig

bei 195° gefunden wurde, wie durch die Verseifung zu Malonsäure. Es wurden dabei 0.59 g oder ca. 90 pCt. der theoretischen Menge an bei 132° schmelzender Malonsäure erhalten.

Verhalten des β -Phenylhydrazido- sowie des β -Anilidobenzylmalonsäurediäthylesters beim Verseifen.

Versetzt man eine gewogene Menge des β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylesters, in absolutem Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge einer absolut-alkoholischen Kalilösung, und erwärmt dieses Gemisch kurze Zeit schwach auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach längerem Stehen ein grobkristallinisches, schwach gelbliches Pulver aus, welches auf dem Filter mehrmals mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Dasselbe ist in kaltem Wasser leicht löslich und stellt, wie die Analyse zeigt, das Kalisalz der β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäure dar.



Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{K}_2\text{N}_2$.

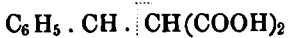
Procente: K 20.75, N 7.44.

Gef. » » 20.62, » 7.20.

Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes lassen sich durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetat die entsprechenden Salze in weissen Flocken fällen; dagegen wurden das Silber- und Kupfersalz nicht erhalten, da eine Ausscheidung von Silber resp. Kupferoxydul eintrat.

Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure, um die freie β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäure zu erhalten, so entsteht momentan ein weisser, flockiger Niederschlag von Benzylidenhydrazon.

Die freie β -Phenylhydrazidobenzylmalonsäure existirt also nicht, sondern zerfällt sofort nach dem Schema:



Im Filtrate lässt sich die Malonsäure leicht nachweisen.

Ganz ebenso wie die Phenylhydrazinverbindung verhält sich der β -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester gegen Alkalien unter den obigen Bedingungen. Man erhält so leicht das Kaliumsalz der



Dasselbe bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Nadelchen. Für die Analyse wurde das Kaliumsalz mehrmals mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_4K_2$.

Procente: K 21.51.
Gef. » » 21.60.

Aus dem Kaliumsalz werden durch Doppelumsetzung die entsprechenden Silber-, Baryum-, Calciumsalze in Form weisser Niederschläge, das Kupfersalz als bläulicher Niederschlag gefällt. Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

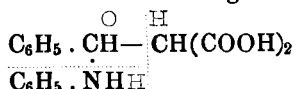
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_4Ag_2$.

Procente: Ag 44.49.
Gef. » » 44.73.

Die freie β -Anilidobenzylmalonsäure ist hier ebenso wenig fassbar, wie bei der analogen Phenylhydrazinverbindung, selbst Kohlensäure bewirkt schon die Spaltung.

Leitet man in die wässrige Lösung des Kaliumsalzes Kohlensäure ein, so reagirt die anfangs neutrale Lösung alkalisch, gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, und in der Lösung ist Anilin mittels der Chlorkalkreaction nachweisbar.

Die Spaltung verläuft in der Richtung der Pfeile.



An die Benzalmalonsäure selbst lassen sich Phenylhydrazin und Anilin nicht wie an den Benzalmalonsäureester addiren. Als 1 Mol. Benzalmalonsäure mit 3 Mol. Phenylhydrazin bei Gegenwart von Benzol zusammengebracht wurde, trat energische Reaction ein, und die Mischung erstarrte zu einem festen Kuchen. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als Benzylidenhydrizon.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$.

Procente: C 79.59, H 6.12, N 14.27.
Gef. » » 79.08, » 5.96, » 14.18.

β -*p*-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester,

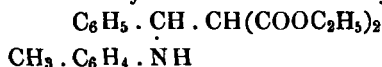


entsteht, wenn man die berechnete Menge von (*para*)-Toluidin mit Benzalmalonsäurediäthylester in sehr wenig Benzol gelöst zusammenbringt. Das Reactionsproduct, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse Nadeln, die bei 80—82° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{25}O_4N$.

Procente: C 70.93, H 7.04.
Gef. » » 70.83, » 7.34.

β -*o*-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester,



aus *o*-Toluidin dargestellt, stellt durchsichtige Prismen vor, die bei 67.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{25}O_4N$.

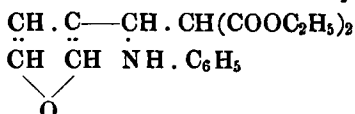
Procente: C 70.98, H 7.04.

Gef. » » 70.88, » 7.25.

Auch mit Benzidin und *o*-Toluylendiamin habe ich Additionsproducte mit Benzalmalonsäurediäthylester erhalten, die noch weiter untersucht werden.

Addition von Anilin an Furalmalonsäurediäthylester.

β -Anilidofuralmalonsäurediäthylester,



Bringt man moleculare Mengen von Anilin und Furalmalonsäurediäthylester am besten in absolutem Aether zusammen, so reagiren die Substanzen erst nach Tagen auf einander ein; starke Abkühlung in einer Kältemischung befördert die Ausscheidung von schönen, durchsichtigen Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt $72-73^{\circ}$ zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}O_5N$.

Procente: C 65.25, H 6.34, N 4.23.

Gef. » » 65.06, » 5.97, » 4.49.

Organ. Laboratorium der Königl. Hochschule zu Berlin.

297. C. Liebermann: Ueber Naphtazarin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Im letzten Heft von Liebig's Annalen¹⁾ haben Zincke und Schmidt eine Untersuchung über Naphtazarin veröffentlicht, in welcher sie meinen Antheil an der Aufklärung der Constitution dieser Verbindung wie folgt zusammenfassen:

»Der Erste, welcher sich etwas eingehender mit dem Naphtazarin beschäftigte, war Liebermann; er wies nach, dass es ein Naphtalinderivat ist, wahrscheinlich ein Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, doch gelang es ihm nicht, die Anzahl der vorhandenen Hydroxyle direct zu bestimmen; eine für diesen Zweck hergestellte Baryumverbindung erwies sich als ein basisches Salz.

»Bei der Oxydation des Naphtazarins erhielt Liebermann nur Oxalsäure, woraus er den sehr berechtigten Schluss zieht, dass die Chinonsauerstoffatome und die Hydroxyle nicht in demselben Ringe enthalten sind, da sonst Phtalsäure hätte entstehen müssen.«

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 27.