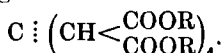


571. N. Zelinsky und A. Porchunow: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäuremethylester.

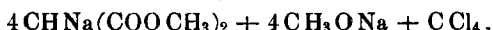
[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 16. November.)

Im vorigen Jahre hat der Eine¹⁾ von uns in Gemeinschaft mit Doroschewsky die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester studirt. In gegenwärtiger Mittheilung wollen wir vorläufig über die ersten Resultate unserer Versuche zur Synthese nachstehender Verbindung berichten:



Lässt man auf Natriummalonsäuremethylester Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung gemäss folgender Gleichung einwirken:



so verläuft die Reaction ziemlich glatt und ist nach kurzem Erwärmen beendet. Indessen ist eine völlig neutrale Reaction auch bei andauerndem Erhitzen nicht zu erreichen. Nach dem Vertreiben des Alkohols wird Wasser zugefügt, wobei deutliche Erwärmung eintritt. Das abgeschiedene Oel krystallisirt alsbald. Die Krystalle wurden aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt; nach wiederholter Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln änderte sich der Schmelzpunkt der Verbindung nicht mehr, sie schmolz constant bei 136—137°.

Der Körper stellt schön ausgebildete prismatische Krystalle dar, die schwer löslich sind in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Benzol und in Eisessig. In heissem Benzol ist die Verbindung etwas löslicher und leicht löslich in kochendem Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, Bromdämpfe wirken in der Kälte auf den Körper nicht ein.

Die Analyse des Productes ergab Resultate, welche nicht auf das zu erwartende Tetrasubstitutionsproduct²⁾ stimmten, vielmehr wiesen dieselben auf das Entstehen folgender Verbindung hin:



Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_{13}$ Proc. C 45.50, H 5.21.

» » $C_{21}H_{28}O_{16}$ » » 47.01, » 5.24.

Gef. » » 45.64, 45.55, » 5.33, 5.35.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3374.

²⁾ Ueber die Reaction zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Natriummalonsäureester sind in der Literatur nur Angaben von Chabrié, Bull. S. ch. 1892, 20, vorhanden, der aber ein directes Reactionsproduct nicht isolirt hat und nur die Analyse des Kalisalzes einer Säure aufführt, die er für vierbasisch hält.

Bischoff bemerkt, diese Berichte 27, 1493, in einer Anmerkung: »wir haben den Versuch von Chabrié wiederholt, aber mit anderem Erfolg«.

Wir sind gegenwärtig mit dem Studium der Reaktionsbedingungen beschäftigt, die uns zur Darstellung der Verbindung $C_{21}H_{28}O_{16}$ führen könnten, da dieses uns als Ausgangsproduct zu einer Reihe von uns in Aussicht genommener synthetischer Reactionen dienen soll.

572. O. Hinsberg und F. König: Zur Darstellung von Orthophenylendiamin.

(Eingegangen am 19. November.)

Wir erlauben uns im Folgenden eine seit einer Reihe von Jahren von uns erprobte Darstellungsmethode für *o*-Phenylendiamin zu beschreiben, welches es erlaubt, diese Substanz innerhalb kurzer Zeit in beliebiger Menge und in guter Ausbeute herzustellen.

Man löst 50 g *o*-Nitranilin in 100—150 ccm siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20 procentigen Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaction verläuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen der Flüssigkeit zu erkennen giebt, ohne äussere Erwärmung weiter fort, wenn man sie durch häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln unterhält. Ist nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt dies daran, dass beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein vermehrtes Aufwallen erfolgt —, so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu, erwärmt zum Sieden und führt die Reduction in der früheren Weise durch Zufügen von Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — muss noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaction ist, beiläufig nach ungefähr einer Stunde, beendet, wenn die roth-gelbe Farbe der Lösung in ein schwaches Hellbraun übergegangen ist. Man filtrirt dann und kocht den zinkhaltigen Rückstand zweimal mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende *o*-Phenylendiamin erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man zerschlägt, auf einem Thonteller trocknet und hierauf destillirt. Ausbeute beim vorsichtigen Arbeiten bis über 90 pCt. der Theorie.

Die Methode eignet sich auch zur Reduction anderer Amidonitroderivate des Benzols und Naphtalins z. B. des Nitrophenetidins¹⁾. Weniger günstig waren unsere Erfolge bei den alkylirten *o*-Nitranilinen.

Genf. Universitätslaboratorium.

¹⁾ W. Autenrieth und O. Hinsberg: Archiv f. Pharm. 29, Heft 6.