

Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid lagert sie sich in die  
Pelargylamidazelaïnsäure  
um.

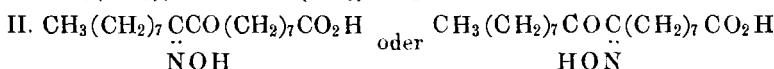
Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{33}NO_4$ .

Procente: N 4.28.

Gef. " " 4.48.

Dieses zerfällt bei der hydrolytischen Spaltung mittels Salzsäure (1.19) im Rohr bei  $100^{\circ}$  in Pelargonsäure, Azelaïnsäure und Ammoniak.

Hieraus ergeben sich für die Pelargylamidazelaïnsäure (I), die Ketoketoximstearinsäure (II) und die Stearoxylsäure (III) folgende Constitutionsformeln:



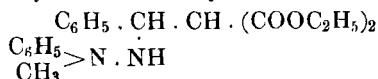
Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

136. J. Goldstein: Ueber das Verhalten von aromatischen Basen gegen Benzal- und Furfuralmalonsäureester.

(Eingegangen am 26. März.)

Im Verfolg meiner gleich betitelten Arbeit<sup>1)</sup> habe ich noch einige weitere Basen an die obengenannten Ester additionell anzulagern versucht; zunächst das unsymmetrische Methylphenylhydrazin, um dadurch zur genauen Kenntniss desjenigen Ammoniakrestes zu gelangen, mit welchem das Phenylhydrazin die Anlagerung bewirkt, dann das Piperidin und das Coniin, um neue Ringbildungen zu erzielen, was mir auch beim Coniin geglückt ist.

$\beta$ -Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester.



Die Addition von Methylphenylhydrazin an den Benzalmalon-säureester verläuft ganz ähnlich wie die des Phenylhydrazins. Die nach zwei Tagen sirupdick gewordene Masse krystallisiert beim Reiben. Aus 93 proc. Alkohol umkrystallisiert, bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1450.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{26}O_4N_2$ .

Procente: C 68.10, H 7.02, N 7.56.

Gef. » » 68.16, » 7.33, » 7.91.

Das salzaure Salz, wie früher dargestellt, ergah:

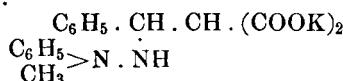
Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{27}O_4N_2Cl$ .

Procente: Cl 8.73.

Gef. » » 8.68.

Durch Wasser zerfällt es vollständig in Salzsäure und  $\beta$ -Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester.

Auch die Verseifung des letzteren Esters verläuft wie früher und liefert ein der analogen Verbindung des Phenylhydrazins ganz ähnliches Dikaliumsalz:



Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}O_4N_2K_2$ .

Procente: K 20.00.

Gef. » » 19.79.

Aus der wässrigen Lösung dieses 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.

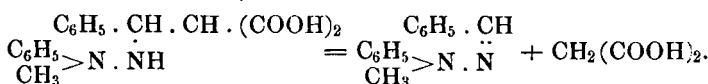
Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure, so erhält man nicht die freie  $\beta$ -Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäure, sondern Methylbenzylidenhydrazone, das nach dem Umkristallisiren aus Alkohol schöne gelbe Nadeln bildet, die bei  $106^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2$ .

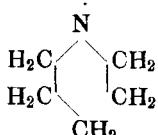
Procente: C 80.00, H 6.66, N 13.33.

Gef. » » 79.77, » 6.75, » 13.54.

Die  $\beta$ -Methylphenylhydrazidobenzylmalonsäure zerfällt daher, sobald sie frei wird, nach der folgenden Gleichung in Methylbenzylidenhydrazone und Malonsäure, die sich im Filtrat leicht nachweisen lässt.



$\beta$ -Piperidobenzylmalonsäurediäthylester.



Piperidin und Benzalmalonsäurediäthylester vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, wobei der Piperidingeruch verschwindet.

Die syrupdicke Mischung erstarrt nach mehreren Stunden krystallinisch. Die Reaction verläuft quantitativ. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und kaltem Ligroin löslich. Mehrmals aus warmem Ligroin umkristallisiert bildet sie weisse filzige Krystallchen vom Schmp. 58—59°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{27}O_4N$ .

Procente: C 68.48, H 8.10, N 4.20.

Gef.      »      » 68.22, » 8.12, » 4.43.

Das salzaure Salz wurde wie bei der vorhergehenden Verbindung dargestellt.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{28}O_4N \cdot Cl$ .

Pocente: Cl 9.60.

Gef.      »      » 9.37.

### $\beta$ -Piperidobenzylmalonsäures Kali.



Erwärmte man den  $\beta$ -Piperidobenzylmalonsäurediäthylester mit absolut alkoholischem Kali eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so erstarrt beim Erhitzen die Masse gelatinös; beim nachfolgenden Waschen mit Alkohol und Aether wird sie krystallinisch.

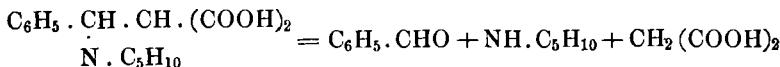
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}O_4NK_2$ .

Procente: K 22.09.

Gef.      »      » 22.43.

Das Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich schnell.

Die freie  $\beta$ -Piperidobenzylmalonsäure ist nicht existenzfähig. Sie zerfällt beim Freimachen in Piperidin, Bittermandelöl und Malonsäure:



Dass bei der Addition von aromatischen Basen an Benzalmalonsäureester der Wasserstoff der Amid- oder Imidgruppe sich an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom anlagert, während der Rest in die  $\beta$ -Stellung tritt, ergibt sich aus Folgendem.

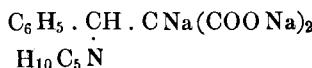
Behandelt man den  $\beta$ -Piperidobenzylmalonsäureester in einer absolut alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge einer absolut alkoholischen Natriumalkoholatlösung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein Salz von folgender Zusammensetzung aus.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}O_4NNa_3$ .

Procente: Na 20.11.

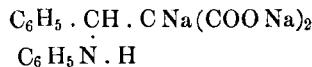
Gef.      »      » 19.87, 19.97.

Die Verbindung ist also das Trinatriumsalz der  $\beta$ -Piperidobenzylmalonsäure und besitzt die Formel:



wonach ausser den beiden Wasserstoffen der Carboxylgruppen noch ein drittes vorhanden ist, welches also einem im Methylenrest der Malonsäure noch vorhandenen Wasserstoff entspricht.

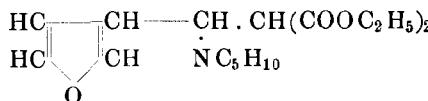
Eine analoge Verbindung habe ich vom  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäurediäthylester erhalten. Das Trinatriumsalz der  $\beta$ -Anilidobenzylmalonsäure ergab:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}_3\text{N}$ .

Procente: Na 19.65.  
Gef.      »      » 19.78.

$\beta$ -Piperidofurfuralmalonsäurediäthylester,



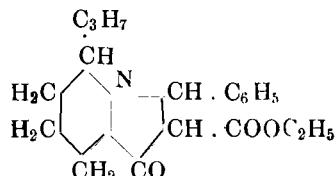
Gegen Furfuralmalonsäurediäthylester verhält sich Piperidin ähnlich wie gegen Benzalmalonsäureester. Beim Vermischen molekularer Mengen wird die Mischung blutroth und nach einigen Tagen sirupdick. Stark abgekühlt erstarrt sie zu einer festen Masse, die auf Thon abgesaugt wurde. Sie wurde dann in Ligroin gelöst, nach dessen Verdunstung die noch feuchte Masse von Neuem auf Thon gestrichen wurde. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, und die noch stark gefärbten trocknen Krystalle in Aether gelöst und mit Thierkohle gekocht, bis die ätherische Lösung entfärbt war.

Die Verbindung krystallisiert dann in bei 35—37° schmelzenden Nadeln.  
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ .

Procente: C 63.16, H 7.73, N 4.62.  
Gef.      »      » 62.97,      » 7.91,      » 4.75.

*Einwirkung von Coniin auf Benzalmalonsäurediäthylester.*

Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester.



Aeußerlich ganz anders wie Piperidin verhält sich Coniin gegen Benzalmalonsäureester. Die Mischung wird selbst nach monate-

langem Stehen nicht fest. Erst im Vacuumexsiccatore scheiden sich allmählich Krystallchen aus, mit denen sich dann das Ganze bald zum Erstarren bringen lässt.

Auf Porzellan abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert schmelzen sie bei 150—152°. Die Analysen von Substanzen aus drei verschiedenen Darstellungen ergaben stets dieselben Zahlen.

Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N.

Procente: C 72.94, H 8.20, N 4.26.

Gef. » » 72.71, 73.02, 72.80, » 7.93, 7.95, 8.03, » 3.94.

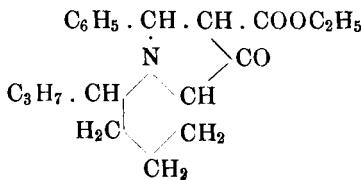
Die Einwirkung des Coniins auf den Benzalmalonsäureester verläuft also so, dass aus dem Additionsproduct noch ein Moleköl Alkohol austritt.



In der That lässt sich in den Mutterlaugen der erstarrten Substanz Alkohol nachweisen.

Die der neuen Verbindung zu Grunde liegende Base kann als ein Indonderivat betrachtet werden, in welchem sich an Stelle einer Methingruppe ein Stickstoffatom befindet. Bezeichnet man eine derartige Base als Azindon, so ist die neue Verbindung

## Tetrahydropyrrylphenylazindoncarbonsäureester.



Die Verbindung ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin. Sie löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Aus der Lösung in Salzsäure fällt Platinchlorid ein orangegelbes Platindoppelsalz, das in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Analyse: Ber. für  $(C_{20}H_{27}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 18.20.

Gef. » » 17.85.

Das Golddoppelsalz fällt als canariengelber Niederschlag, der sehr leicht Gold ausscheidet. Vor Licht geschützt und im Vacuum-exsiccator getrocknet ergab es bei der

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{27}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 29.36.

Gef. » » 29.03.

Bei der Destillation wird der Ester unter Rückbildung von Coniin zerlegt.

Das bei der Verseifung des oben genannten Esters entstehende Kaliumsalz vermochte ich nicht zu isoliren. Aus der wässrigen Lösung stellte ich durch Ansäuern mit Essigsäure, wobei ein kleiner Theil der freien Säure ausfällt, der abfiltrirt wird, durch Bleiacetat das Bleisalz dar, das in weissen Flocken fällt. Nebeneinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, wurde es im Vacuum-exsiccator getrocknet und dann analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{44}O_6N_2Pb + H_2O$ .

Procente: Pb 25.00.

Gef. » » 25.17.

Die freie Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäure gewinnt man aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch sehr vorsichtiges Fällen mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure. Sie stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver dar, das bei  $85^{\circ}$  schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}NO_3$ .

Procente: C 71.76, H 7.64.

Gef. » » 71.61, » 7.92.

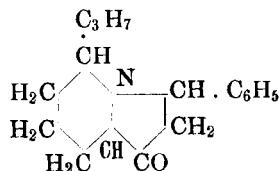
Bei  $95^{\circ}$  verliert diese Säure Kohlendioxyd und geht in eine Verbindung über, die bei  $212^{\circ}$  schmilzt. Besser erhält man letztere, wenn man den Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester längere Zeit mit alkoholischem Kali kocht, die Lösung stark concentrirt und dann Wasser zusetzt und weiter erhitzt, um die letzten Spuren Alkohol zu verjagen. Es fällt dann die betreffende Verbindung in weissen Blättchen, die aus Alkohol umkrystallisiert, im Vacuum-exsiccator getrocknet und dann analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{23}ON$ .

Procente: C 79.37, H 8.94.

Gef. » » 79.44, » 8.87.

Diese Verbindung ist daher Tetrahydropropylphenylazindon und besitzt die folgende oder deren tautomere Formel:



Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.