

festzustellen, dass sich die Substanz bereits in der Kälte in Schwefelsäure mit gelber Farbe auflöst. Wird dagegen Triphenylcarbinol mit Schwefelsäure auf analoge Weise erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser dasselbe aus der gelben Lösung unverändert wieder aus.

Mischt man z. B. Triphenylmethan mit einer Spur Triphenylcarbinol oder Triphenylchlormethan und fügt schwach rauchende Schwefelsäure hinzu, so erhält man sofort eine intensiv gelbe Lösung. Auch die farblose Lösung von reinem Triphenylmethan in der gleichen Säure färbt sich bei längerem Stehen gelb. Verdünnte Schwefelsäure von 75—80 pCt. löst Triphenylcarbinol sehr leicht mit der charakteristischen gelben Farbe, während Triphenylmethan selbst beim kurzen Kochen weder gelöst, noch verändert wird. Schüttelt man eine Lösung von Triphenylcarbinol in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich Letztere intensiv gelb, und man kann auf diese Weise das Carbinol der Benzollösung entziehen. Aus einer Benzollösung von Triphenylmethan geht beim Schütteln mit Schwefelsäure dagegen nichts in die Säure über. Dieselbe färbt sich erst beim längeren Schütteln oder Stehen gelb, was wohl auf die oben erwähnte Nebenreaction zurückzuführen ist.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dass das Verhalten des Triphenylmethans mit der Auffassung der gelbgefärbten Carbinolverbindungen als chinoide Verbindungen nicht im Widerspruch steht. Die Reactionen des Triphenylmethans befinden sich jetzt auch völlig im Einklang mit denjenigen der Leukoaminotriphenylmethanfarbstoffe, die sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen. Die entsprechenden Farbbasen dagegen färben concentrirte Schwefelsäure rein goldgelb, genau wie das Triphenylcarbinol.

Genf, 26. April 1902. Universitätslaboratorium.

296. M. Conrad und H. Reinbach: Ueber halogen-substituirte Malonsäuren und deren Derivate¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der forstl. Hochschule Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 3. Mai 1902.)

Während die Darstellung chlor- und brom-substituirtter Malonsäureester an Einfachheit und Ausbeute nichts zu wünschen übrig lässt, waren die entsprechenden freien Säuren bisher nur wenig zugänglich. Unter den spärlichen Literaturangaben ist eine Arbeit von W. Pe-

¹⁾ Aus dem erst heute (am 2. Mai) hierher gelangten Heft 7 dieser Berichte ersehe ich, dass Hr. Willstätter eine Mittheilung über Halogenderivate der Malonsäure, sowie über Diaminomalon säurederivate veröffentlicht hat. Ich will daher nicht weiter zögern, das schon fertig gestellte Manuscript abzusenden.

trieß¹⁾ über Dibrommalonsäure zu erwähnen. Danach liefert Malonsäure in wässriger Lösung mit Brom nur geringe Mengen von Dibrommalonsäure, dagegen unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure neben etwas Dibromessigsäure hauptsächlich Tribromessigsäure. Ganz ähnlich soll die Einwirkung von Brom auf eine ätherische Malonsäure-Lösung vor sich gehen. Eine günstigere Ausbeute an Dibrommalonsäure konnte Petrieff erhalten, als er Brom in der 12-fachen Menge Chloroform löste und dann die berechnete Menge Malonsäure eintrug.

Durch Reduction einer wässrigen Lösung der Dibrommalonsäure gelangte Petrieff zur freien Monobrommalonsäure, allerdings in recht bescheidener Ausbeute (5 g aus 200 g). Die Malonsäure in Monochlor- und Dichlor-, bezw. in Monobrom- und Dibrom-Malonsäure umzuwandeln, war also eine bis jetzt nicht befriedigend gelöste Aufgabe. Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, dass diese halogensubstituirten Säuren leicht zu beschaffen sind.

1. Die Monochlormalonsäure

ist bereits bekannt. Sie wurde von Conrad und Guthzeit²⁾ durch Verseifung des Chlormalonsäureesters dargestellt. In quantitativer Ausbeute erhielten wir diese Säure, als wir in die Lösung von Malonsäure in wasserfreiem Aether die berechnete Quantität Sulfurylchlorid eintröpfelten, nach vollendeter Operation den Aether verdunsten und den Aetherrückstand im Vacuumexsiccator so lange stehen liessen, bis er vollständig krystallinisch erstarrte. Löst man die so gewonnene Säure in wenig Wasser auf und entzieht sie der wässrigen Lösung durch Extraction mit Aether, so ist sie vollständig rein.

Monochlormalonsaures Blei entsteht als weisser Niederschlag, wenn die wässrige Lösung der Säure mit Bleiacetat versetzt wird.

0.2115 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1835 g PbSO₄.

PbC₃HClO₄. Ber. Pb 60.26. Gef. Pb 59.25.

Monochlormalonsaures Anilin. Als wir eine concentrirte, wässrige Lösung von 2.8 g Chlormalonsäure unter Abkühlung mit 3.7 g Anilin neutralisirten, bildete sich ein weisser Krystallbrei, der durch Absaugen und Auswaschen mit Aether gereinigt wurde. Die Krystalle schmelzen unter Kohlensäure-Entwicklung bei 118°; sie lösen sich in warmem Wasser auf und fallen beim Erkalten wieder tafelförmig aus; in kochendem Wasser findet Zersetzung und Kohlensäure-Entwicklung statt.

¹⁾ Diese Berichte 7, 400 [1874]; 8, 730 [1875]; 11, 414 [1878].

²⁾ Diese Berichte 15, 605 [1882].

0.2236 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1013 g AgCl. — 0.2226 g Sbst. (exsiccator trocken): 17.1 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{15}H_{17}O_4ClN_2$. Ber. Cl 10.92, N 8.65.

Gef. » 11.20, » 8.77.

Im D. R.-P. No. 95268 giebt R. Blank an, dass durch Einwirkung von Anilin auf Chlormalonsäure Anilinomalonsäure entstände, was wir nicht bestätigen können.

Leitet man in die alkoholische Lösung der Monochlormalonsäure Salzsäuregas, so resultirt hierbei der bei 220° siedende Monochlormalonsäureester. Behandelt man diesen nach Conrad und Bischoff¹⁾ mit alkoholischem Ammoniak, so wird er in das bei 170° schmelzende Chlormalonylamid umgewandelt.

2. Dichlormalonsäure

stellten wir in der Weise dar, dass wir 10.4 g fein zerriebene und gut getrocknete Malonsäure mit 100 ccm wasserfreiem Aether übergossen und darauf unter Kühlung 27.5 g Sulfurylchlorid, das wir langsam zutröpfelten, einwirken liessen. Nachdem das Sulfurylchlorid eingetragen war, wurde durch Schütteln und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade alle Malonsäure in Lösung gebracht, die gasförmigen Reactionsproducte ausgetrieben und der Aether verdunstet. Da der Aetherrückstand nach mehrtägigem Verweilen im Vacuumexsiccator nicht erstarrte, so wurde er mit 12 ccm Alkohol versetzt und die in ihm gelöste Säure durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure esterificirt. Dass das hierbei erhaltene Product Dichlormalonsäureester war, erkannten wir zunächst an seinem bei 231—234° liegenden Siedepunkt, sowie durch sein Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei neben dem bei 98° schmelzenden Dichloracetamid noch Dichlormalonylamid (Schmp. 203°)²⁾ nachgewiesen werden konnte.

0.1630 g Sbst.: 23.8 ccm N (23.5°, 749 mm).

$C_3H_4O_2N_2Cl_2$. Ber. N 16.38. Gef. N 16.57.

Dichlormalonsaures Anilin scheidet sich aus der gut abgekühlten, wässrigen oder ätherischen Lösung der Dichlormalonsäure beim Neutralisiren mit Anilin als weisse, krystallinische Substanz ab. Die mit Aether gewaschene und im Exsiccator getrocknete Verbindung schmilzt unter Kohlensäure-Entwickelung bei 105°; sie ist löslich in heissem Wasser, spaltet aber dabei Kohlensäure ab.

0.2230 g Sbst.: 0.1786 g AgCl. — 0.2498 g Sbst.: 17.4 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 19.75, N 7.82.

Gef. » 19.80, » 7.92.

¹⁾ Ann. d. Chem. 209, 231 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 24, 2993 [1891].

3. Monobrommalonsäure

ist, wie schon in der Einleitung bemerkt, nach Petrieff ein schwierig zu beschaffendes Präparat. Thatsächlich ist sie aber in quantitativer Ausbeute auf verschiedene Weise zu erhalten. Sie entsteht, wenn man in die wässrige Malonsäure-Lösung die berechnete Menge Brom unter Abkühlung langsam einträgt. Da sie sich aber aus der bromwasserstoffsäuren Lösung ziemlich schwierig ausschütteln lässt, modificirten wir den Versuch so, dass wir die wässrige Lösung des sauren malonsäuren Natriums bromirten. Aus 20 g Malonsäure erhielten wir durch Ausschütteln mit Aether 30 g flüssiges Product, das im Exsiccator über Natronkalk allmählich krystallinisch erstarrte. Sehr einfach gestaltet sich die Bromirung der Malonsäure in ätherischer Lösung. Wir übergossen 10.4 g Malonsäure in einer Flasche mit 75 ccm Aether und liessen unter oftmaligem Schütteln langsam 16 g Brom eintröpfeln. Das Brom verschwindet sehr rasch, und die anfangs noch theilweise ungelöste Malonsäure geht alsbald in Lösung. Nach vollendeter Reaction wird der Aether bei gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand so lange im Vacuumexsiccator über Natronkalk gestellt, bis er krystallinisch erstarrt und von Bromwasserstoff vollständig befreit ist.

Die Krystalle scheinen bei 113° unter Entwicklung von Kohlensäure zu schmelzen. Eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ist wegen des hygroskopischen Charakters der Säure nicht gut möglich.

Versetzt man die wässrige Lösung der Monobrommalonsäure mit Bleiacetat, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Das Kaliumsalz scheidet sich in Form feiner Nadelchen aus, wenn dem Gemisch einer wässrigen Lösung von Monobrommalonsäure und Kaliumacetat eine genügende Menge Alkohol zugesetzt wird.

0.2842 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1870 g K_2SO_4 .

$K_4C_3H_4O_4Br$. Ber. K 30.20. Gef. K 29.55.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung der Säure bereiteten wir den bei 215—225° übergehenden Monobrommalonsäuremethylester, der dann weiter durch Anilin in den bei 68° schmelzenden Anilinomalonsäuremethylester¹⁾ umgewandelt wurde. Dass die Monobrommalonsäure in wässriger Lösung durch Anilin in anilinomalonsäures Anilin umgewandelt wird und sich hierdurch von der Monochlormalonsäure unterscheidet, ist bereits in unserer Abhandlung »Ueber Anilinomalonsäureester« mitgetheilt worden²⁾. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass wir damals es unterlassen haben, darauf hinzuweisen, dass von A. Reissert³⁾ aus Dioxyweinsäure und salzsaurem Anilin in wässriger

¹⁾ Diese Berichte 35, 512 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 513 [1902].

³⁾ Diese Berichte 31, 383 [1898].

Lösung die Anilinomalonsäure schon früher erhalten und ausführlich charakterisirt worden ist. Der Schmelzpunkt der Säure wurde von Reissert bei 121°, von uns bei 119° gefunden. Da der Schmelzpunkt zugleich Zersetzungspunkt ist, so dürfte die geringe Abweichung in den Angaben wohl nur auf die Art des Erhitzens zurückzuführen sein. Aehnlich liegt der Fall beim Anilinsalz der Anilinomalonsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es uns, den Schmelzpunkt dieses Präparates auf 125° zu erhöhen. (Früher 119°; Reissert 127°.)

4. Chlorbrommalonsäure.

Mit der Darstellung dieser Säure beschäftigten wir uns nicht. Der betreffende Aethylester ist von dem Einen von uns¹⁾ beschrieben worden. Es sei hier nur bemerkt, dass der in analoger Weise dargestellte Methylester farblose, glasglänzende Prismen bildet. Schmp. 37°.

0.2601 g Sbst.: 0.2392 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₅H₆O₄ClBr. Ber. C 24.44, H 2.46.

Gef. » 25.08, » 2.68.

5. Dibrommalonsäure.

Dass in den Malonsäureestern die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Chlor und Brom substituierbar sind, ist schon früher nachgewiesen worden²⁾.

Auwers und Bernhardt³⁾ studirten die Einwirkung von Brom auf ein Gemisch von Malonsäure und rothem Phosphor und stellten fest, dass hierbei nicht nur die beiden Methylenwasserstoffatome, sondern auch noch eine Carboxylgruppe durch Brom verdrängt wird, oder mit anderen Worten, dass Malonsäure sich in Tribromessigsäure umwandelt. Aehnliches war vorher von W. Petrieff⁴⁾ gefunden worden. Derselbe behauptet, dass Brom auf eine concentrirte, wässrige Malonsäure-Lösung unter bedeutender Erwärmung und unter stürmischer Gasentwicklung einwirkt, sodass man zur Mässigung der Reaction abkühlen muss. Schliesslich soll sich Tribromessigsäure krystallinisch ausscheiden. Darnach wäre also die Bromirung einer wässrigen Malonsäure-Lösung zur Darstellung der Dibrommalonsäure nicht geeignet.

Wir waren daher sehr überrascht, als wir bei Wiederholung des Petrieff'schen Versuches sehr bequem zur [Dibrommalonsäure] gelangten. Die beste Ausbeute erzielten wir nach folgender Methode: 20.8 g Malonsäure werden mit 20 ccm verdünnter Salzsäure oder

¹⁾ Diese Berichte 24, 2995 [1891].

²⁾ Diese Berichte 24, 2993—2999 [1891]. ³⁾ Diese Berichte 24, 2227 [1891].

⁴⁾ Diese Berichte 8, 730 [1875].

Bromwasserstoffsäure übergossen und zu diesem Gemisch unter Eiskühlung und stetem Umrühren 64 g Brom langsam tropfenweise hinzugefügt. Ist ungefähr die Hälfte der Brommenge verbraucht, so löst sich die Malonsäure vollständig auf. Bei weiterem Zusatz von Brom scheidet sich Dibrommalonsäure aus. Wird die Masse auf einem Saugfilter scharf abgesaugt und so lange im Vacuumexsiccator über Natronkalk gestellt, bis ihr keine Bromwasserstoffsäure mehr anhaftet, so kann sie als reine Dibrommalonsäure betrachtet werden. Die Ausbeute beträgt 44 g (theoretisch 52 g).

Die Dibrommalonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, Petroläther und in concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Sie schmilzt im reinsten Zustande bei 147° unter Entwicklung von Kohlensäure. Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt aber $5-10^{\circ}$ niedriger gefunden. Erwärmt man die wässrige Lösung der Säure auf $50-60^{\circ}$, so spaltet sich bereits Kohlensäure ab. Versetzt man die Lösung mit einem Ueberschuss von Bleiacetat, so entsteht ein voluminöser, aus feinen, langen Nadelchen bestehender Niederschlag von dibrommalonsaurem Blei, das sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzt.

0.321 g Sbst.: 0.209 g PbSO_4 .

$\text{PbC}_3\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. Pb 44.32. Gef. Pb 44.46.

Dibrommalonsaures Kalium fällt aus, wenn die alkoholische Lösung der freien Säure mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung vermennt wird. Es bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Nadelchen, die beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle verpuffen.

0.3969 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1870 g K_2SO_4 .

$\text{K}_2\text{C}_3\text{Br}_2\text{O}_4$. Ber. K 23.15. Gef. K 23.55.

Das Ammoniumsalz lässt sich durch Vermischen von alkoholischer Ammoniaklösung mit einer ätherischen Lösung der freien Säure darstellen.

Das Silbersalz ist weiss, krystallinisch, lichtempfindlich, in Wasser schwer löslich. Erhitzt man dasselbe, so färbt es sich erst röthlich, später verpufft es.

Dibrommalonsaures Anilin. Als wir eine ätherische Lösung von 3.2 g Dibrommalonsäure mit einer ätherischen Lösung von 2.3 g Anilin unter guter Kühlung zusammenbrachten, schieden sich 5 g Anilinsalz in Form einer weissen, krystallinischen Substanz ab. Dieselbe ist in Alkohol und Aether schwer, in Wasser etwas leichter löslich. Sie schmilzt bei 113° unter Entwicklung von Kohlensäure. An der Luft färbt sie sich gelblich.

0.3529 g Sbst.: 19.8 ccm N (21° , 746 mm). — 0.2352 g Sbst.: 0.1956 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. N 6.27, Br 35.69.

Gef. » 6.39, » 35.38.

Die wässrige Lösung des Salzes entwickelt schon bei 25⁰ Kohlensäure, beim Erhitzen geht die Zersetzung rapid, worauf sich beim Erkalten Krystalle von dibromessigsäurem Anilin abscheiden.

0.4423 g Sbst.: 16.7 cem N (14⁰, 760 mm). — 0.2195 g Sbst.: 0.2623 g AgBr.

$C_8H_9O_2Br_2N$. Ber. N 4.51, Br 51.42.
Gef. » 4.49, » 50.85.

Dibrommalonsäuremethylester entsteht durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrt er auf Zusatz von Wasser. Aus Aether, Chloroform oder Holzgeist umkrystallisirt, bildet er farblose Nadeln vom Schmp. 64⁰. Der Ester ist schon früher von C. A. Bischoff¹⁾ durch Bromirung des Malonsäureesters dargestellt worden.

6. Darstellung der Mesoxalsäure aus Dibrommalonsäure.

Dass Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser mesoxal-saures Baryum liefert, hat bereits W. Petrieff²⁾ angegeben. Wir haben gefunden, dass man die Dibrommalonsäure durch Natronlauge in Mesoxalsäure umwandeln kann und dabei das Natriumsalz in recht befriedigender Ausbeute und in vorzüglicher Reinheit erhält. Das Salz ist von Th. Deichsel³⁾ als ein in kaltem und warmem Wasser leicht lösliches Salz beschrieben worden. Wir haben gefunden, dass 100 Theile Wasser bei 23⁰ etwa 4.2 g lösen; von einer Bromnatriumlösung scheint noch weniger aufgenommen zu werden. Auf diese Beobachtung gründet sich nachstehendes Verfahren, das der bisherigen Methode, die Mesoxalsäure aus Harnsäure bezw. aus Alloxan oder Alloxansäure zu gewinnen, entschieden vorzuziehen ist. Man trägt in eine kalte Lösung von 9 g Natronhydrat in 25 cem Wasser allmählich 13 g Dibrommalonsäure ein und erhitzt dann etwa 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird nach dem Erkalten der Reaktionsmasse abgesaugt und mit einer geringen Menge Wasser gewaschen. Es reagirt das Salz noch alkalisch und enthält Bromnatrium beigemischt. Um es rein zu erhalten, wird es mit wenig verdünnter Essigsäure angerührt und neuerdings auf dem Filter abgesaugt. Man erhält so 5.4 g = 60 pCt. der Theorie lufttrocknes, reines Salz, das beim Erhitzen auf 100⁰ kein Wasser verliert.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1277 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 7, 402 [1874].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 93, 203 [1864].

0.2266 g Sbst.: 0.1782 g Na_2SO_4 . — 0.2320 g Sbst., von einer anderen Darstellung herrührend: 0.1359 g Na_2CO_3 .

$\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6$. Ber. Na 25.59. Gef. Na 25.50, 25.43.

Säuert man das Filtrat von dem erhaltenen Natriumsalz mit Essigsäure an und fällt heiss mit Chlorcalcium, so erhält man noch weitere 2 g bei 100° getrocknetes mesoxalsaures Calcium.

7. Dianilinomalonsäure aus Mesoxalsäure.

Ueber die Umwandlung des Dibrommalonsäureesters in den Dianilinomalonsäureester haben wir erst vor Kurzem berichtet¹⁾. Wir wollen dem nur noch beifügen, dass die Ausbeute an diesem Präparate besser wird, wenn man dem Gemisch von Dibrommalonester und Anilin noch eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat hinzufügt. Aus 29 g Dibrommalonsäureester, 18.6 g Anilin und einer methylalkoholischen Lösung von 25 g Kaliumacetat scheidet sich beim schwachen Erwärmen nach etwa 15 Minuten Bromkalium aus. Wird hiervon abfiltrirt und der Alkohol verdunstet, so erhält man auf Zusatz von Wasser ein Oel, das beim Uebergiessen mit etwas Methylalkohol alsbald krystallinisch erstarrt und durch seinen bei 125° liegenden Schmelzpunkt als Dianilinomalonsäuremethylester erkannt wurde. Die Ausbeute betrug 9 g. Es scheint, dass in diesem Fall zuerst Mesoxal-ester entsteht, der dann erst durch Anilin in Dianilinoester umgewandelt wird. Diese Ansicht findet durch das Verhalten des mesoxalsauren Natriums eine Stütze. Setzt man zu einer wässrigen Lösung von 1.8 g mesoxalsaurem Natrium 3.6 g Anilin und 1.2 g Eisessig oder auch die äquivalente Menge Salzsäure, so entsteht sofort ein weisser, voluminöser, flockiger Niederschlag, der im lufttrocknen Zustande 4.5 g wog. Da er in Aether, kaltem Alkohol und Wasser nur wenig löslich ist, kann er leicht gereinigt werden. Die Substanz färbt sich an der Luft schwach gelblich. Sie schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung bei 120° . Ihre Zusammensetzung wurde durch Analysen verschiedener exsiccator-trockner Präparate festgestellt.

0.1342 g Sbst.: 0.0729 g H_2O , 0.3361 g CO_2 . — 0.1485 g Sbst.: 0.0860 g H_2O , 0.3752 g CO_2 . — 0.2021 g Sbst.: 19.8 ccm N (15° , 734 mm). — 0.2087 g Sbst.: 20.0 ccm N (12° , 748 mm).

Hieraus berechnet sich die Formel des Anilinsalzes der Dianilinomalonsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_3\cdot\text{OOC})_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 68.61, H 5.93, N 11.86.

Gef. » 68.35, 68.91, » 6.08, 6.48, » 11.22, 11.39.

Löst man das Salz rasch in warmem Wasser, so scheidet es sich beim Erkalten unverändert ab, kocht man dagegen längere Zeit, so

¹⁾ Diese Berichte 35, 521 [1902].

findet Zersetzung statt. Durch Natronlauge und ebenso durch Salzsäure wird die wässrige Lösung des Salzes zersetzt und Mesoxalsäure regeneriert. Diese wurde als Mesoxalsäurephenylhydrazon, Schmp. 163°, abgeschieden.

Es zersetzt sich also das Anilinsalz der Dianilidomesoxalsäure, ebenso wie der Ester unter Rückbildung von Mesoxalsäure.

8. Benzylbrommalonsaures Methyl.

Nachdem wir vor Kurzem den Nachweis erbracht hatten, dass bei der Bromirung des Anilinomalonensäureesters das Brom in den Benzolkern eintritt, interessirte uns auch das Verhalten des Benzylmalonsäureesters gegen Brom. Der Benzylmalonsäuremethylester wurde durch Einwirkung von Benzylchlorid auf einen grösseren Ueberschuss von Malonsäureester dargestellt. Die Mengenverhältnisse wurden in folgender Weise gewählt: 39.6 g Malonsäuremethylester, 4.6 g Natrium, gelöst in 50 g Methylalkohol, 25.3 g Benzylchlorid. Daraus wurden 23 g Benzylester vom Sdp. 275—290° erhalten. Die Hauptmenge destillirte zwischen 282—285°. Diese wurde in ätherischer Lösung bromirt. Der gebromte Ester ist fest, löst sich in heissem Methylalkohol und krystallisirt daraus in weissen, harten Prismen, die bei 56° schmelzen.

0.4876 g Subst.: 0.3054 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 26.56. Gef. Br 26.65.

Ueber die Stellung des Broms in dem Ester musste die Verseifung mit Natronlauge Auskunft geben. War das Brom in den Malonsäurerest eingetreten, so ist der Ester dem aus Natriumchlor-malonensäureester und Benzylchlorid resultirenden Benzylchlor-malon-säureester¹⁾ analog. Er muss dann bei der Verseifung, neben etwas Zimmtsäure, hauptsächlich Benzyltartronsäure liefern. Der Versuch ergab in der That dieses Resultat. Der Schmelzpunkt der Benzyltartronsäure wurde bei 147°, also um 4° höher gefunden, als früher angegeben wurde. Dass der Benzylbrommalonsäureester sich mit Anilin nicht oder nur schwierig zu Anilinobenzylmalonsäureester umsetzt, haben wir in unserer letzten Publication schon erwähnt²⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 209, 245.

²⁾ Diese Berichte 35, 516 [1902].