

93. Eug. Lellmann und Carl Schleich: Ueber nitrobenzylirte Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 14. Febr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem soll die Einwirkung des *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorids auf die Natriumderivate des Malonsäureesters und des Aethylmalonsäureesters, sowie das Verhalten der resultirenden nitrobenzylirten Ester gegen reducirende Agentien beschrieben werden.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester.

Lässt man zu einem erwärmteten Gemisch von 16 g Malonsäureester mit einer Auflösung von 2.3 g Natrium in absolutem Alkohol langsam eine warme alkoholische Lösung von 17.15 g *p*-Nitrobenzylchlorid fliessen, so trübt sich die Lösung bald unter Abscheidung von Chlor-natrium und Entwicklung von Wärme; zur Erzielung einer neutralen Reaction ist indessen noch mehrstündigtes Erhitzen im Wasserbade erforderlich. Man saugt sodann ab und entfernt durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser aus diesem das Kochsalz; ungelöst bleibt hierbei ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 169°.

Aus der alkoholischen Lauge erhielt man nach geeigneter Concentrirung, nöthigenfalls durch Stehenlassen in einer Kältemischung, kleine bei 59 bis 61° schmelzende Säulen. In den letzten Mutterlaugen finden sich nicht unerhebliche Mengen unangegriffenen Malonsäureesters neben wenig Nitrobenzylchlorid und schmierigen Massen. Bemerkt sei, dass die hochschmelzende Substanz in der sechsfachen Menge der niedrigschmelzenden gewonnen wurde; Kochsalz fand sich in der theoretischen Quantität abgeschieden.

Das bei 169° schmelzende krystallinische Pulver war in Alkohol, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich, so dass zur Reinigung siedender Eisessig diente, aus welchem die Substanz in grossen, fast farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170° anschoss.

Einer befriedigenden Elementaranalyse trat zuerst die Bildung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle hindernd entgegen.

I. 0.3696 g Substanz gaben 0.7899 g CO₂ und 0.1834 g H₂O:

II. 0.3100 g Substanz gaben 0.6692 g CO₂ und 0.1475 g H₂O.
0.6269 g Substanz gaben bei 15° und 725 mm 39.0 cc N.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₈ N ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	58.58	58.29	58.87 pCt.
H	5.13	5.52	5.30 »
N	6.53	6.95.	

Es lag also der *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureester,
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2 > \text{C} < \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ vor.

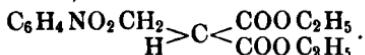
Durch wässrige Alkalien und conc. Salzsäure liess sich dieser Ester auch bei tagelangem Kochen nicht verseifen; alkoholische Kalilauge war wegen Bildung von Azokörpern ausgeschlossen.

Den oben erwähnten niedrigschmelzenden Körper haben wir mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus Petroleumäther unkristallisiert und dadurch in bei 63° schmelzenden, schwach gelbgrün gefärbten Säulen, die von den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, gewonnen.

0.4117 g Substanz gaben 0.8619 g CO_2 und 0.2166 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$	Gefunden
C	56.93	57.10 pCt.
H	5.77	5.86 »

Die Analyse ergibt also die Zusammensetzung des *p*-Nitrobenzylmalonsäureesters,



Bemerkt sei, dass wir diese Verbindung nicht immer haben isolieren können, da sie in den meisten Fällen nur in ganz geringfügigen Quantitäten zu entstehen scheint; die weit überwiegende Menge des Nitrobenzylchlorids wird zur Bildung des Di(nitrobenzyl)derivates aufgebraucht. Aehnliche Beobachtungen sind schon mehrfach gemacht worden (siehe unten).

Kocht man diesen Ester mit wässriger Kalilauge am Rückflusskühler, so tritt zum Unterschiede vom di(nitrobenzylirten) Derivat in kurzer Zeit Verseifung ein, und man kann die *p*-Nitrobenzylmalonsäure aus der alkalischen Flüssigkeit durch Mineralsäuren in hellgelben Flocken abscheiden, die beim Trocknen ein citronengelbes Pulver darstellen, welches bei 240° , ohne zu schmelzen, verkohlt. Die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure lässt auf Zusatz von Chlorbaryum und Chlorcalcium die *p*-nitrobenzylmalonsäuren Salze als citronengelbe Niederschläge ausfallen, welche die normale Zusammensetzung besitzen.

0.2863 g des Baryumsalzes gaben 0.1785 g Ba SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2$	$> \text{C} < \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{H} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ba}$	

Ba	36.66	36.37 pCt.
----	-------	------------

0.2012 g Calciumsalz hinterliessen beim Glühen 0.0409 g CaO .

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2$	$> \text{C} < \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{H} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ca}$	

Ca	14.44	14.42 pCt.
----	-------	------------

Die neutrale ammoniakalische Lösung der Säure gab mit Metallsalzen folgende Niederschläge: Bleiacetat: chromgelb; Silbernitrat: gelb; Eisenchlorid: rothbraun; Kupfervitriol: hellgrün; Cobaltnitrat: rothbraun; Nickelsulfat: hellgrün; Mangansulfat: gelb; Zinksulfat: weiss.

Der *p*-Nitrobenzylmalonsäureester liess sich mit Natriumalkoholat und *p*-Nitrobenzylchlorid leicht in den bei 170° schmelzenden *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureester überführen.

Zur näheren Charakterisirung des *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters haben wir, da seine Verseifung nicht gelang, durch Reduction den

p-Di(amidobenzyl)malonsäureester

erzeugt. Die Amidirung wurde durch mehrstündiges Erwärmen mit Zinncchlorür und das nach dem Erkalten auskristallisierte Zinndoppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die salzaure Lösung ergab nach der Concentration schwach gelblich gefärbte Nadeln eines Chlorhydrates, welches in Wasser, Alkohol und Eisessig sich leicht löste und bei 230° schmolz.

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich die Basis als ein helles Harz ab, welches nach einigen Tagen hart und krystallinisch wird. Durch Umkristallisiren liess sich die Verbindung nicht reinigen, da sie sich aus allen Lösungsmitteln als Harz abschied. Dass die erhärtete, bei 60° schmelzende Masse übrigens schon einen genügenden Grad von Reinheit besass, zeigte folgende Analyse:

0.3975 g Substanz lieferten 0.9947 g Kohlensäure und 0.2637 g Wasser

Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_4NH_2CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2$	
C 68.08	68.24 pCt.
H 7.04	7.38 »

Es lag also der erwartete *p*-Di(amidobenzyl)malonsäureester vor, wie das auch die aus ihm dargestellten und analysirten Salze bestätigten.

1) 0.4097 g des Chlorhydrates ergaben 0.2641 g Chlorsilber.

2) 0.3423 g desselben Salzes lieferten 0.2241 g Chlorsilber.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6H_4CH_2CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2(HCl)_2$	I. II.
Cl 16.00	15.94 16.19 pCt.

Das in der Wärme durch Wasser zersetzbare Platindoppelsalz scheidet sich in rothbraunen Blättchen ab, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird.

0.1969 g Platinat geben 0.0492 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2(HCl)_2PtCl_4$		
Pt	24.99	24.98 pCt.

Das Sulfat wird gewonnen, wenn zu einer Lösung der Basis in absolutem Alkohol vorsichtig wenig concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wird; es bilden sich sofort schwach gelblich gefärbte Schuppen, die durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure oder bei Gegenwart von Wasser in Lösung gehen, ohne wieder zu krystallisiren.

0.2423 g Substanz geben 0.1174 g BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_8 \cdot NH_2 \cdot CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2H_2SO_4$		
S	6.84	6.66 pCt.

Das Oxalat scheidet sich in glänzenden, strohgelben Schuppen ab, wenn die alkoholische Lösung des Amidoesters mit Oxalsäure versetzt wird.

0.3035 g Substanz geben 0.0372 g Ca O, entsprechend 19.69 pCt. Oxalsäure.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2C_2H_2O_4$		
C ₂ H ₂ O ₄	19.56	19.69 pCt.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureester.

Behandelt man den Aethylmalonsäureester in analoger Weise wie oben den Malonsäureester mit Natriumalkoholat und *p*-Nitrobenzylchlorid, so kann man nach dem Eintreten der neutralen Reaction und nach dem Abfiltriren des Kochsalzes (dem in der Regel wenig des *p*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters sowie eine äusserst geringe Menge eines bei 250° schmelzendea Körpers beigemengt ist), durch geeignete Concentration des Filtrates gelbgefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 48 — 50° gewinnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Petroleumäther bildet die Verbindung fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 52°, die sehr leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin aufgenommen werden.

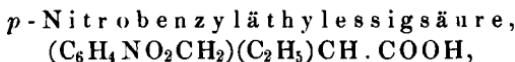
0.4348 g Substanz geben 0.9474 g Kohlensäure und 0.2455 g Wasser.

0.4481 g Substanz lieferten bei 7° und 736 mm 17.8 cc Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4NO_2CH_2 - C - COOC_2H_5$ C_2H_5		
C	59.43	59.42 pCt.
H	6.51	6.29 »
N	4.34	4.66 »

Die neue Verbindung zeigte also die Zusammensetzung des *p*-Nitrobenzyläthylmalonsäureesters.

Erhitzt man den Ester mit wässriger Kalilauge, so tritt bald Verseifung und Lösung ein, und aus der alkalischen Flüssigkeit lässt sich durch Mineralsäuren unter Entweichen von Kohlendioxyd eine braune, flockige, schwer lösliche Säure abscheiden. Dieselbe ist indessen nicht die erwartete *p*-Nitrobenzyläthylmalonsäure, sondern



welche aus der Malonsäure durch Austritt von Kohlendioxyd entstanden ist.

Löst man die Nitrobenzyläthylessigsäure in der theoretischen Menge Ammoniak und versetzt mit Calcium- oder Baryumsalzlösungen, so fallen hellbraune Niederschläge, welche wir der Analyse unterworfen haben.

0.2755 g des Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0.0329 g Calciumoxyd.

	Berechnet	Gefunden
für $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{COO}]_2\text{Ca}$		
Ca	8.62	8.47 pCt.

0.1530 g des Baryumsalzes lieferten 0.0610 g BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
für $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}\cdot\text{COO}]_2\text{Ba}$		
Ba	23.60	23.45 pCt.

Beim Erhitzen über 300° verkohlt die Säure, ohne vorher zu schmelzen.

Die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes gibt mit folgenden Metallsalzen Niederschläge:

Silbernitrat braun; Quecksilberchlorid hellgelb; Kupfersulfat dunkelgrün; Bleiacetat gelb; Eisenchlorid rostbraun; Mangansulfat gelb.

Einwirkung von Orthonitrobenzylchlorid auf Natrium-malonsäureester.

Die Umsetzung zwischen gleichen Molekülen Natriummalonsäureester und *o*-Nitrobenzylchlorid unterschied sich insofern von der des Paraderivates, als es uns überhaupt nicht gelang, den *o*-Nitrobenzylmalonsäureester zu isolieren.

Als wir eine alkoholische Lösung des Chlorides zu der theoretischen Menge des Natriumderivates tropfen liessen, fand unter sichtbarer Reaction die Abscheidung der erwarteten Kochsalzmengen statt; aus dem Filtrat gewannen wir gelbe Krystalle, die nach wiederholtem Umkristallisiren aus Alkohol und Aether bei 97° schmolzen. Diese Verbindung wurde als *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureester erkannt.

0.4133 g Substanz gaben 0.8801 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser.	
Ber. für $(C_6H_4NO_2CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2$	Gefunden
C 58.58	58.07 pCt.
H 5.13	5.24 »

Dieser Ester wird durch tagelanges Kochen mit wässriger Kalilauge oder Barytwasser kaum verändert und verhält sich demnach der oben beschriebenen isomeren Paraverbindung ganz analog.

Dieser Umstand hat uns veranlasst, das Verhalten des noch nicht bekannten Dibenzylmalonsäureesters gegen wässrige Kalilauge zu studiren.

Dieser Ester lässt sich leicht aus dem Monobenzylmalonsäureester gewinnen und stellt eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit dar, welche unter einem Druck von 40 mm bei 250° siedet und das spezifische Gewicht 1.0930 bei 20° gegen Wasser von 4° besitzt. Die Analyse bestätigte die Formel: $(C_6H_5CH_2)_2 = C = (COOC_2H_5)_2$.

0.2831 g des Esters gaben 0.7733 g Kohlensäure und 0.1755 g Wasser.	
Berechnet	Gefunden
C 74.10	74.50 pCt.
H 7.07	6.90 »

Dieser Ester wurde durch wässrige Lauge auch bei anhaltendem Kochen nicht verändert und verhielt sich demnach wie seine Nitroderivate. Erhitzen auf 140° mit höchst concentrirter Jodwasserstoff-säure und ebenso mehrständiges Erwärmern mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade verseifen den Ester indessen ohne Schwierigkeit, nur resultirte in beiden Fällen anstatt der erwarteten Dibenzylmalonsäure, die schon von Fr. Lydia Sesemann¹⁾ beschriebene Dibenzylessig-säure, welche wir nicht nur durch den Schmelzpunkt 85° , sondern auch durch die Analyse der Silber- und Baryumsalze identificirt haben:

0.1343 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0.0418 g Silber.

Ber. f. $(C_6H_5CH_2)_2CH \cdot COOAg$	Gefunden
Ag 31.10	31.13 pCt.

0.1621 g Baryumsalz ergaben 0.0611 g $BaSO_4$.

Ber. f. $[(C_6H_5CH_2)_2 \cdot CH \cdot COO]_2Ba$	Gefunden
Ba 22.30	22.17 pCt.

In den letzten alkoholischen Mutterlaugen des o-Di(nitrobenzyl)-malonsäureesters haben wir vergeblich nach dem o-Nitrobenzylmalonsäureester gesucht; wir fanden neben viel Malonsäureester nur einige harzige, unkristallisirbare Massen, aus denen durch Verseifungs- und Amidirungsversuche ebenfalls nichts Charakterisiertes gewonnen werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1086.

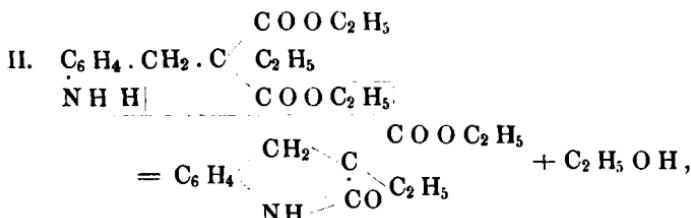
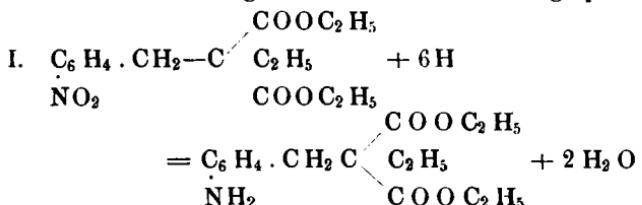
Aehnliche Beobachtungen haben auch Bischoff und Rach¹⁾ gemacht.

Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureester.

Bei diesen Versuchen gelang es uns nicht, den gewünschten *o*-Nitrobenzyläthylmalonsäureester im Zustand der Reinheit abzuscheiden; das Reactionsgemisch von Aethylmalonsäureester, Natriumalkoholat und *o*-Nitrobenzylchlorid wurde zwar nach kurzer Zeit neutral, aber die vom Chlornatrium abfiltrirte Lösung ergab nur einige Krystalle des bei 97° schmelzenden *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters. Weder Concentriren noch starkes Abkühlen vermochten einen zweiten Körper zur Abscheidung zu bringen. Wir haben demnach die nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende, braune, zähflüssige Masse in Eisessig gelöst, Zink hinzugefügt und so die

Reduction des *o*-Nitrobenzyläthylmalonsäureesters

bewirkt. Das Reactionsgemisch wurde nach mehrstündigem Digeriren in der Wärme farblos. Goss man die Lösung sodann in Wasser, so schieden sich klebrige, röthlichweisse Flocken ab, die sich nach einiger Zeit in ein weisses, körniges Pulver umwandeln; diese Substanz haben wir nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 114° gewonnen. Unter der Annahme, dass das reducirtte Rohproduct den gewünschten *o*-Nitrobenzyläthylmalonsäureester enthalten habe, mussten sehr wahrscheinlich die folgenden Reactionen sich abgespielt haben:



d. h. es wäre β -Aethylhydrocarbostyryl- β -carbonsäureäthylester entstanden. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte in der That diese Vermuthung.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2788.

0.1804 g gaben 0,4479 g Kohlensäure und 0.1062 g Wasser.

Ber. für C ₁₄ H ₁₇ O ₃ N	Gefunden
C 67.99	67.71 pCt.
H 6.89	6.56 »

Uebrigens war die Ausbeute eine sehr unbefriedigende.

Reduction des *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters.

Die soeben beschriebene Abspaltung von Aethylalkohol aus dem *o*-Amidobenzyläthylmalonsäureester liess erwarten, dass bei der Amidirung des schon erwähnten *o*-Di(nitrobenzyl)malonsäureesters aus einer Molekel der Amidoverbindung zwei Molekeln Alkohol austreten würden. Wir haben demnach den Ester in Eisessig gelöst, hieraufsoviel concentrirte Salzsäure zugegeben, dass die Substanz eben noch in Lösung blieb, und schliesslich Zinnchlorür hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde solange erwärmt, bis die Menge eines sich bald abscheidenden, weissen Körpers nicht mehr zunehmen schien und letzterer durch Absaugen und Waschen mit concentrirter Salzsäure und Wasser frei von Zinn gewonnen. Die so dargestellte Verbindung zeichnete sich durch eine äusserst geringe Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln aus; nur durch lang andauernde Behandlung mit Eisessig im Extraktionsapparat gelang es, dieselbe in der Gestalt von kleinen, weissen, schwach glänzenden Schuppen zu erhalten. Die Substanz schmilzt nicht und zersetzt sich bei 350—360¹⁾). Der Körper besitzt neben diesen unerfreulichen Eigenschaften auch noch die, äusserst schwer zu verbrennen, so dass unsere zahlreichen Elementaranalysen an Kohlenstoff stets 2—3 pCt. zu wenig lieferten. Angeführt seien die folgenden:

0.3020 g Substanz gaben 0.7825 g Kohlensäure und 0.1372 g Wasser.

0.3255 g Substanz gaben 0.8469 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.

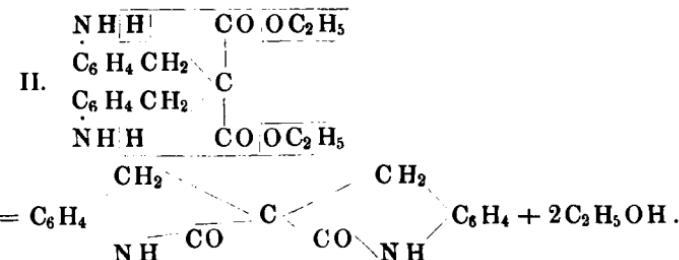
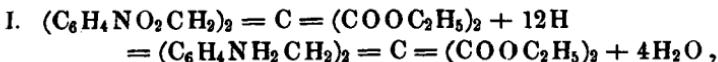
0.3984 g Substanz lieferten bei 737.3 mm und 18° 35.25 ccm Stickstoff.

0.3096 g Substanz lieferten bei 735 mm und 16° 27 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	Gefunden	
	I.	II.
C 73.34	70.68	70.96 pCt.
H 5.05	5.06	5.08 »
N 10.10	9.90	9.82 »

In Anbetracht des Umstandes, dass Wasserstoff und Stickstoff befriedigende Resultate gaben, möchten wir, trotz des zu gering gefundenen Kohlenstoffgehaltes das Entstehen der Verbindung uns vorläufig so erklären, dass zuerst *o*-Di(amidobenzyl)malonsäureester gebildet wurde und hierauf sogleich 2 Molekeln Alkohol verloren habe:

¹⁾ Bestimmt nach der von Lellmann und Alt (Ann. d. Chem. 237, 320) angegebenen Methode.



Weitere Untersuchungen werden die Richtigkeit dieser Vermuthung darzuthun haben.

94. A. Ladenburg: Ueber das Pyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Schon vor einiger Zeit habe ich angegeben¹⁾, dass bei der Reduction des Aethylencyanürs neben Tetramethylendiamin kleine Mengen von Pyrrolidin gebildet werden, wie ich durch Analyse des Goldsalzes nachweisen konnte.

Inzwischen habe ich grössere Mengen dieser noch wenig bekannten Base aus dem Tetramethylendiamin dargestellt, indem ich mich derselben Methode bediente, welche ich zur Darstellung des Piperidins aus Pentamethylendiamin benutzte, d. h. der Destillation des Chlorhydrats. Dabei will ich gleich bemerken, dass die Ausbeute an Iminbase eine wesentlich geringere ist, was zum Theil durch die grössere Schwierigkeit der Reindarstellung erklärt wird. Das Pyrrolidin liefert nämlich bei der Behandlung seines Chlorhydrats mit salpetrigsaurem Natrium nur sehr wenig Nitrosamin und dieses ist in Wasser leicht löslich, so dass es zur Reindarstellung nicht verwertet werden kann.

Deshalb wurde das Destillat des Tetramethylendiaminchlorhydrats mit Kali destillirt, die übergegangene Base mit Salzsäure neutralisiert und etwas eingedampft. Die Lösung wurde dann mit festem Kali

¹⁾ Diese Berichte XIX, 780.