

selben Bedingungen wie oben ein Mononitroderivat, welches sich von dem vorhergehenden durch die Form seiner Krystalle, durch etwas geringere Löslichkeit in Benzin und durch höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Analog dem Nitroderivate des *p*-Bromanisols besitzt diese Verbindung sehr wahrscheinlich die Constitution des

p-Chlor-*o*-nitranisols, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot NO_2$ (1, 4, 2). Es krystallisirt aus Benzin in leicht gelblichen Blättchen und aus Alkohol in kurzen Nadeln vom Schmp. $98.5^\circ C$. Es ist leicht löslich in Alkohol und ziemlich schwer löslich in Benzin.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot NO_2$.

Procente: N 7.46.

Gef. » » 7.73.

Folglich resultirt aus den letzteren Untersuchungen, dass bei den betreffenden Verbindungen die Nitrirung keine Wanderung der Chlor- und Brom-Atome hervorruft. Es bleibt mir jedoch noch die Aufgabe, zu prüfen, ob bei der Nitrirung anderer Jodderivate dieselbe Erscheinung stattfindet, wie sie bei *p*-Jodanisol und *p*-Jodphenetol constatirt wurde.

Ich möchte nicht schliessen, ohne den »Höchster Farbwerken«, welche mir die nöthigen Producte in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten, sowie Hrn. de Vos und Honegger für ihre Hülfe meinen Dank auszusprechen.

Genf, November 1896.

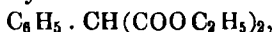
490. Wilhelm Wislicenus und Karl Goldstein: Synthesen mit Phenylmalonsäureester.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. November.)

In der I. Mittheilung¹⁾ ist bereits gezeigt worden, dass die bekannten Malonsäureestersynthesen auch beim Phenylmalonsäureester²⁾,

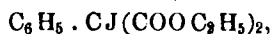


durchführbar sind, indem es gelungen ist, die Methyl- und die Benzyl-Gruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms einzuführen. Ebensogut geht dies auch mit der Allylgruppe. Ungünstige Resultate ergaben dagegen die Versuche mit Methylen- und Aethylenbromid; es scheint, dass diese Substanzen nur in ganz untergeordnetem Betrage auf die Natriumverbindung des Phenylmalonsäureesters einwirken. Auch die Verkettung zweier Moleküle durch die Einwirkung von Jod auf die

¹⁾ Diese Berichte 28, 815.

²⁾ Darstellung desselben, diese Berichte 27, 1091.

Natriumverbindung gelang nicht. Es wurde ein durch Natriumthiosulfat entfärbbares Oel erhalten, das sich schon beim Stehen durch Jodausscheidung dunkel färbte und namentlich beim Erwärmen beträchtliche Mengen Jod ausstieß. Nach den Erfahrungen von C. A. Bischoff¹⁾ u. Hausdörfer wird wohl in dem Reactionsproduct der Phenyljodmalonsäureester,



enthalten gewesen sein, der sich durch eine grosse Unbeständigkeit auszuzeichnen scheint. Jodbestimmungen ergaben weniger als die berechnete Menge, so dass also jedenfalls kein reiner Körper vorgelegen hatte.

Phenylallylmalonsäureester, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

entsteht in der früher beschriebenen Weise bei der Einwirkung von Allyljodid oder Allylchlorid auf Natriumphenylmalonsäureester. Bei Anwendung von reinem, frisch fractionirtem Allyljodid erhält man Ausbeuten bis gegen 80 pCt. der Theorie. Der Ester wurde als sehr dickflüssiges farbloses Oel erhalten, das unter einem Druck von 16 mm bei 176—178° siedete. Wie beim früher beschriebenen Benzylphenylmalonsäureester²⁾ war zur Erlangung richtiger Analysenzahlen die Anwendung des Bajonettrohres nothwendig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

Procente: C 69.56, H 7.25.

Gef. » » 69.45, » 7.74.

Die Verseifung des Esters wurde genau in der Weise durchgeführt, wie es beim Phenylmethylmalonsäureester beschrieben ist³⁾ (in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium und Wasser). Der reichlich ausfallende Niederschlag besteht aus Natriumcarbonat und dem Natriumsalz der Phenylallylmalonsäure, während in dem alkoholischen Filtrat phenylallylessigsaures Natrium und etwas unveränderter Phenylallylmalonsäureester gelöst ist.

Phenylallylmalonsäure

wird durch Ansäuern der ausgeschiedenen Natriumsalze und Ausäthern gewonnen. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Benzols und Ligroins leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen, harten, zu Würzchen vereinigten Krystallnadelchen. Sie schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 145°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Procente: C 65.46, H 5.46.

Gef. » » 65.04, » 5.94.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 110.

²⁾ Diese Berichte 28, 817, Anm.

³⁾ Diese Berichte 28, 816.

Die Ausbeute betrug etwa 20 pCt. der Theorie. Das Calciumsalz, aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium in der Hitze gefällt, stellt weisse glänzende Blättchen dar, die lufttrocken ein halbes Molekül Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_4Ca \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: Ca 14.98, H_2O 3.37.

Gef. » » 14.71, » 3.44.

Das Silbersalz ist ein weisser käsiger Niederschlag, der sich am Lichte rasch dunkel färbt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$.

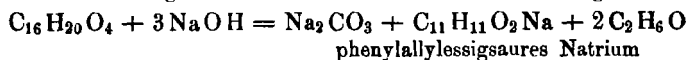
Procente: Ag 49.77.

Gef. » » 49.65.

Das Kupfersalz fällt nur aus sehr concentrirten Lösungen mit Kupferchlorid als blaugrüner Niederschlag.

Phenylallylessigsäure¹⁾, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)COOH$.

Die Verseifung des Phenylmalonsäureesters geht in der beschriebenen Weise zum grössten Theil im Sinne der Gleichung:



von Statten. Wenn man die Ingredienzien in obigem Molekularverhältniss zusammenbringt, so wird demnach aus Allylphenylmalonsäureester direct phenylallylessigsäures Natrium erhalten. Es findet sich in dem alkoholischen Filtrat vom Natriumcarbonat. Durch Ansäuern und Ausäthern erhält man die Säure als ein Oel von saurer Reaction, das sich durch Destillation reinigen lässt. Unter gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt bei 260°, unter 25 mm bei 159–160°. Bei Zimmertemperatur bleibt die Säure flüssig, sie kann aber durch Abkühlen und Aussäen eines Krystalls zum Erstarren gebracht werden. Direct krystallisirt erhält man sie, wenn man reine Phenylallylmalonsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt und stark abkühlt. Der Schmelzpunkt der reinen Phenylallylessigsäure ist 34°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_2$.

Procente: C 75.01, H 6.82.

Gef. » » 74.82, » 7.45.

Das Natriumsalz krystallisirt aus concentrirten Lösungen in langen Nadeln (Natriumgehalt berechnet für $C_{11}H_{11}O_2Na$ 11.95, gefunden 11.82 pCt.).

Das Silbersalz ist ein weisser käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Ag$.

Procente: C 46.65, H 3.89, Ag 38.16.

Gef. » • 45.58, » 3.93, • 37.90.

¹⁾ Das Nitril dieser Säure ist von Buddeberg (diese Berichte 23, 2069) beschrieben worden.

Brom (1 Mol.-Gew.) wirkt auf die Phenylallylessigsäure in Schwefelkohlenstofflösung selbst bei guter Kühlung nur unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Die beim Abdunsten der Lösung zurückbleibende Masse wird wieder in wenig Schwefelkohlenstoff aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Man erhält nun glänzende Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus sehr wenig Schwefelkohlenstoff bei 75° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Br$.

Procente: Br 31.37.

Gef. » » 31.28.

Es zeigt sich also, dass keine Addition, sondern nur die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom eintritt.

Bei längerem Kochen der Phenylallylessigsäure mit Natronlauge unter steter Erneuerung des verdampfenden Wassers erfolgt keine Veränderung. Die Säure konnte immer wieder aus den alkalischen Flüssigkeiten gewonnen werden. Sie verhält sich also ebenso, wie die Allylessigsäure¹⁾ und wie wahrscheinlich alle $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren, die sich im Gegensatz zu den β - γ -Säuren nicht umlagern.

Bei den oben beschriebenen Versuchen machte sich oft das Bedürfniss geltend, den Phenylmalonsäureester zum Zwecke des bequemen Nachweises in leicht darstellbare Derivate überzuführen. Es ist deshalb die Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin auf den Ester studirt worden.

Phenylmalonsäureester-Monoamid, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ COO C_2H_5 \end{matrix}$.

Phenylmalonsäureester wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr einige Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Flüssigkeit wurde eingengt und erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Die in Alkohol ungemein leicht lösliche Masse wurde aus siedendem Benzol umkrystallisirt. So erhält man das Monoamid in feinen, farblosen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 152°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}O_3N$.

Procente: C 63.77, H 6.28, N 6.76.

Gef. » » 63.57, » 6.64. » 6.79.

In kleiner Menge war neben dem Monoamid noch ein zweiter Körper entstanden, der beim Behandeln mit Benzol ungelöst zurückblieb und wahrscheinlich das Diamid der Phenylmalonsäure war. Aus Alkohol krystallisirt er in farblosen seideglänzenden Nadelchen, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimiren. Zur Analyse reichte die Menge nicht. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte sich Ammoniak. Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und

¹⁾ Fittig, Spenser, Ann. d. Chem. 283, 63, 81. Fichter, diese Berichte 29, 2371.

dem Neutralisiren der Flüssigkeit konnte durch Silbernitrat das sehr charakteristische phenylmalonsaure Silber ausgefällt¹⁾ werden.

Phenylmalonsäure-dianilid, $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Phenylmalonsäureester wurde mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Anilin vorsichtig bis zur beginnenden Reaction erhitzt, die sich durch heftige Entwicklung von Alkoholdämpfen bemerkbar machte und von selbst weiter verlief. Nach dem Erkalten war die Masse völlig erstarrt; durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden weisse, seidenglänzende Krystallblättchen erhalten, die bei 201—202° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_2N_2$.

Procente C 76.37, H 5.46 N 8.49.

Gef. • » 76.42, • 5.70 • 8.83.

Der Körper giebt die Tafel'sche Farbenreaction²⁾, indem sich in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Einbringen einiger Körnchen Kaliumbichromat rothviolette Schlieren zeigen.

Phenylmalonsäurediphenylhydrazid,

$C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Dieser Körper entsteht wie das Dianilid, wenn man an Stelle des Anilins Phenylhydrazin anwendet. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 254° schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sowohl durch Eisenchlorid als auch durch Kaliumbichromat intensiv rothviolet gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 70.00, H 5.56, N 15.55.

Gef. » » 70.09, » 5.78, » 15.87.

491. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber β -Amido- α -hydrindon.

[Aus dem I. Berliner Chem. Univers.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. November.)

Um zu prüfen, ob sich gewisse Reactionen der aliphatischen α -Amidoketone, welche der Eine¹⁾ von uns in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen studirt hat, auch bei solchen Körpern wiederfinden, welche die Amidogruppe an einem Kohlenstoffringe und das Carbonyl als benachbartes Ringglied enthalten, haben wir die in der Ueberschrift genannte Base hergestellt und untersucht.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1094. ²⁾ Diese Berichte 25, 412.

³⁾ S. Gabriel u. G. Pinkus, diese Berichte 26, 2197; S. Gabriel u. Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer, ebend. 28, 1513, 1519; H. Künne, ebend. 28, 2036.