

**74. M. Conrad und H. Reinbach: Ueber Anilinomalonsäureester und dessen Derivate.**

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der forstl. Hochschule Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 20. Januar 1902.)

Dass in den halogensubstituirten Malonsäureestern das Halogenatom durch Ammoniak und Anilin herausgenommen werden kann, ist von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Bischoff, Guthzeit und Brückner vor längerer Zeit in verschiedenen Abhandlungen<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Von den stickstoffhaltigen Derivaten sind das Amino-, Diamino- und Imino-Malonylamid, sowie das Anilinomalonylanilid beschrieben worden. R. Curtiss<sup>2)</sup> ging zuerst darauf aus, in den halogensubstituirten Malonsäureestern durch Einwirkung schwächerer Basen das Halogen zu ersetzen, ohne dabei die Carboxäthylgruppe in ein Amid umzuwandeln, und es gelang ihm, bei der Behandlung des Brommalonsäureesters mit überschüssigem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur den Anilinomalonsäureäthylester darzustellen. Kurze Zeit darauf berichtete R. Blank<sup>3)</sup> über ein Verfahren zur Darstellung von alphylierten Aminomalonsäureestern, das er sich behufs technischer Verwerthung zur Erzeugung von Indigofarbstoffen patentiiren liess<sup>4)</sup>. Da seit dieser Zeit keine weitere Mittheilung über diese Körper erschienen ist, so haben wir uns entschlossen, zur Erweiterung des Gebietes, das der Eine von uns schon mehr als zwei Jahrzehnte hindurch bearbeitet, die arylirten Aminomalonsäuren in den Bereich unserer Untersuchungen zu ziehen.

Im Folgenden beschreiben wir:

I. Darstellung und Eigenschaften des Anilinomalonsäureesters, des Amids, der Säure und ihrer Salze.

II. Darstellung und Eigenschaften organisch substituirter Anilinomalonsäureester.

III. Vereinigung des Anilinomalonsäureesters mit ungesättigten Säureestern.

IV. Bromirung des Anilinomalonsäureesters.

V. Einwirkung von Anilin auf Dibrommalonsäureester und Dibrombarbitursäure.

VI. Verhalten des Anilinomalonsäureesters beim Erhitzen.

**I. Anilino-malonsäuremethylester,  $C_6H_5.NH.CH(COOCH_3)_2$ .**

Die Methylester verschiedener substituirter Malonsäuren besitzen einen niedrigeren Siedepunkt und ein grösseres Krystallisationsver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 604 [1882]; 24, 2993 [1891]; Ann. d. Chem. 209, 218 [1881].

<sup>2)</sup> Am. chem. Journ. 19, 691 [1897]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 1812 [1898].

<sup>4)</sup> D. R.-P. 95 268 und 109 416.

mögen als die entsprechenden Aethylester. Deshalb benutzten wir für unsere meisten Versuche den Anilinomalonsäuremethylester. Der selbe entsteht, wenn man Monobrommalonsäuremethylester mit der doppelt molekularen Menge Anilin etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Fügt man alsdann zu dem erstarrten Reactionsgemisch Wasser und etwas Salzsäure, so scheidet sich der Ester als ein nach wenigen Minuten erstarrendes Oel ab. Durch Umkristallisiren aus siedendem Weingeist kann er leicht rein erhalten werden. Gut ausgebildete, grosse, farblose, rhombische Krystalle bildet der Ester, wenn seine ätherische Lösung mit Petroläther versetzt wird, oder wenn man seine heisse, eisessigsaure Lösung langsam erkalten lässt. Der Ester schmilzt bei 68°; er ist leicht löslich in siedendem Benzol, Essigester und Chloroform.

0.1911 g Sbst.: 0.4138 g CO<sub>2</sub>, 0.1041 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 59.16, H 5.87.

Gef. » 59.06, » 6.09.

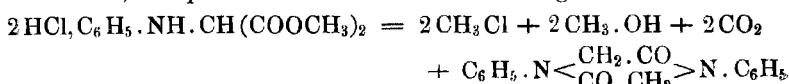
Auch Monochlormalonsäureester setzt sich mit Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu Anilinomalonsäureester um, doch ist die Reaction bedeutend träger. Unter den gleichen Versuchsbedingungen erhielten wir aus dem Bromester etwa 85 pCt., aus dem Chlorestter 22 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die im D. R.-P. 95268 aufgestellte Behauptung, dass das Chloratom des Chlormalonsäureesters sehr beweglich sei, und dass die Umaetzung mit Anilin schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt verlaufe, wird hierdurch etwas eingeschränkt und ist auch bereits von R. Blank<sup>1)</sup> selbst corrigirt worden.

Das Chlorhydrat des Anilino-malonsäuremethylesters, HCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn in die ätherische Lösung des Esters Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung zwischen 133—135°, sie zersetzt sich unter Gelbfärbung bei längerem Aufbewahren, besonders durch die Einwirkung des Lichtes.

0.2537 g Sbst.: 0.1368 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N.HCl. Ber. Cl 13.66. Gef. Cl 13.33.

Auf Zusatz von Wasser zerfällt das Chlorhydrat in Salzsäure und den ursprünglichen Ester. Erhitzt man das Chlorhydrat auf 180—190°, so spaltet es sich nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1815 [1898].

in Kohlensäure, Chlormethyl, Holzgeist und Diphenyldiacipiperazin, welches durch seinen bei  $263^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt<sup>1)</sup> als solches erkannt wurde.

Anilino-malonylamid,  $C_6H_5.NH.CH(CO.NH_2)_2$ ,

ist eine in Aether unlösliche, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, in langen, weissen Prismen krystallisirende Substanz, die bei  $156^{\circ}$  schmilzt. Sie entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des Esters mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit im Überschuss versetzt und das Gemisch 12 Stunden im verschlossenen Gefäß stehen lässt.

0.1766 g Sbst.: 32 ccm N ( $9^{\circ}$ , 753 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$ . Ber. N 21.80. Gef. N 21.73.

Anilino-malonsaure Salze.

Erwärmt man den Anilinoester mit alkoholischer Natronlauge, so scheidet sich nach kurzer Zeit anilinomalonsaures Natrium aus. Wird das abgesaugte Natriumsalz in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Weingeist gefällt, so kann es leicht rein erhalten werden. Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Chlorcalcium, Silbernitrat, Bleiacetat, Zinksulfat und Kupfersulfat Niederschläge. Das Calciumsalz ist in heissem Wasser und verdünnter Essigsäure nur wenig löslich.

0.3127 g Sbst.: 0.0737 g CaO.

$CaC_9H_7O_4N$ . Ber. Ca 17.16. Gef. Ca 16.84.

Das Silbersalz wird beim Erhitzen mit Wasser leicht reducirt.

0.1868 g Sbst.: 0.181 g  $CO_2$ , 0.0321 g  $H_2O$ , 0.0972 g Ag.

$Ag_2C_9H_7O_4N$ . Ber. C 26.41, H 1.73, Ag 52.78.

Gef. » 26.43, » 1.92, » 52.04.

Anilinomalonsaures Anilin. Die wässrige Lösung von Monobrommalonsäure (1 Mol.) wird mit Anilin (4 Mol.) versetzt. Erst löst sich das Anilin auf, später tritt Trübung ein, und schliesslich fällt ein schweres, farbloses Oel zu Boden, das nach kurzer Zeit erstarrt. Nach 12 Stunden wird die feste Masse abgesaugt und aus siedendem Holzgeist oder Essigester und dann nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus 10.4 g Malonsäure bezw. aus 18.3 g Monobrommalonsäureester werden 18 g einer bei  $119^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzenden, in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirenden Substanz erhalten, die sich an der Luft ziemlich rasch gelb färbte.

0.1677 g Sbst.: 0.4047 g  $CO_2$ , 0.0974 g  $H_2O$ . — 0.1849 g Sbst.: 17.8 ccm N ( $16.5^{\circ}$ , 743 mm).

$C_{21}H_{23}O_4N_3$ . Ber. C 66.09, H 6.08, N 11.05.

Gef. » 65.82, » 6.49, » 11.10.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2272 [1892]; 21, 1665 [1888].

Um den sicheren Nachweis zu erbringen, dass die analysirte Substanz wirklich das Anilinsalz der Anilinomalonsäure ist, versetzten wir dieselbe mit Natronlauge. Hierdurch schied sich Anilin ab. Das entstandene Natriumsalz liess sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Weingeist ausfällen. Die wässrige Lösung dieses Salzes gab mit Silbernitrat schwer lösliches anilinomalonisches Silber.

0.2227 g Sbst.: 0.2140 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O, 0.1168 g Ag.

Ag<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 26.41, H 1.73, N 52.78.

Gef. » 26.21, » 1.89, » 52.45.

Anilino-malonsäure lässt sich leicht und in vorzüglicher Ausbeute gewinnen, wenn man ihr Natriumsalz mit der berechneten Menge normaler Salzsäure versetzt und dann mit Aether extrahirt. Sie krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt unter Abspaltung von Kohlensäure bei 118—119°. An der Luft färbt sie sich gelblich. In kaltem Wasser ist sie nicht besonders leicht löslich, in heissem Wasser löst sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure auf.

0.1686 g Sbst.: 0.3408 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.2243 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 749 mm).

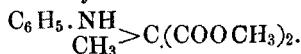
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 55.85, H 4.65, N 7.20.

Gef. » 55.13, » 4.96, » 7.29.

## II. Organisch substituirte Malonsäureester.

Beim Studium des Anilinomalonsäureesters schien uns die nahe-liegende Frage, ob derselbe auch Natrium aufzunehmen im Stande ist, von allgemeinerem Interesse zu sein. Wir können im Folgenden nachweisen, dass analog dem Malonsäureester der Anilinomalonsäureester nach der Methode von Conrad und Limpach<sup>1)</sup> mit Natriumalkoholat eine Natriumverbindung gibt, die sich mit organischen Halogenverbindungen in organisch substituirte Anilinomalonsäureester umwandeln lässt.

### 1. Anilino-methyl-malonsäuremethylester,



Versetzt man die methylalkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Natriummethylat und Anilinomalonsäureester mit der berechneten Quantität Methyljodid und erhitzt, bis die Lösung neutral reagiert, so kann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf Zusatz von Wasser der Anilinomethylmalonsäureester krystallinisch abgeschieden werden. Dieser schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether, siedendem Benzol oder Alkohol bei 97°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 204, 127 [1880]; 192, 154 [1878].

0.2166 g Sbst.: 0.4816 g CO<sub>2</sub>, 0.1266 g H<sub>2</sub>O. — 0.2596 g Sbst.: 13.4 ccm N (11°, 747 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 60.72, H 6.37, N 5.92.  
Gef. » 60.64, » 6.54, » 6.16.

Um sicher zu sein, dass in diesem Ester die Methylgruppe an den Kohlenstoff und nicht an das Stickstoffatom getreten ist, stellten wir ihn auch noch durch Erwärmen von Monobrommethylmalonsäureester und Aniliu dar. Das auf solche Weise gewonnene Präparat schmolz ebenfalls bei 97°.

0.2553 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 740 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 5.92. Gef. N 5.95.

**Anilino-methyl-malonylamid**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH>C(CH<sub>3</sub>)(CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Lässt man Anilinomethylmalonsäureester, gleichgültig von welcher der beiden Darstellungsarten, einen Tag mit einem Ueberschuss gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung zusammen stehen, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Amid. Nach mehrmaligem Waschen mit Aether und Umkristallisiren aus heissem Wasser erreicht es bei 183° und schmilzt vollständig bei 187°.

0.1090 g Sbst.: 0.2314 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O. — 0.1481 g Sbst.: 25.64 ccm N (15°, 737 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.91, H 6.32, N 20.33.  
Gef. » 57.90, » 6.39, » 19.90.

**α-Anilino-propionsäure**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH<<sup>CH<sub>3</sub></sup><sub>COOH</sub>.

Je 2 g des auf beide Arten gewonnenen Anilinomethylmalonsäureesters wurden mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich Kohlensäure. Aus der klaren wässrigen Lösung schied sich nach dem Einengen und vorsichtigen Neutralisiren bis zum Verschwinden der Congoreaction in beiden Fällen die α-Anilino-propionsäure als weisse Krystallmasse aus. Die Säure löst sich schwierig in Aether, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Wasser, noch leichter in siedendem Weingeist. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 157°. Tiemann und Stephan<sup>1)</sup> geben an, dass die Säure bei 162° schmilzt.

0.1828 g Sbst.: 13.8 ccm N (12°, 745 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 8.48. Gef. N 8.86.

Das von Silberstein<sup>2)</sup> dargestellte, mit Anilinopropionsäure isomere Methylphenylglycin ist flüssig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2036 [1882].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2660 [1884].

Anilino-benzyl-malonsäuremethylester,  
 $\text{C}_7\text{H}_7 \text{NH} > \text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ .

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine Lösung von Anilinomalonsäureester und Natriummethylat in Methylalkohol entsteht nach längerem Erwärmen, allerdings in unbefriedigender Ausbeute, der Anilinobenzylmalonsäureester. Filtrirt man von den ausgeschiedenen Natriumsalzen (Chlornatrium und wahrscheinlich Natriumsalz des sauren Anilinomalonsäureesters) ab, verdunstet das alkoholische Filtrat und setzt dann Wasser zu, so fällt der Ester krystallinisch heraus und bildet nach dem Umkristallisiren aus Holzgeist weisse Prismen, die bei  $94^\circ$  schmelzen.

0.1221 g Sbst.: 0.3078 g  $\text{CO}_2$ , 0.0695 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 68.97, H 6.11.  
 Gef. » 68.75, » 6.37.

Aus Benzylbrommalonsäuremethylester und Anilin konnten wir selbst nach 20-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade den eben beschriebenen Anilinoester nicht in nachweisbarer Menge erhalten. Diese Thatsache ist insofern auffallend, als es, wie wir in einer anderen Abhandlung zeigen werden, leicht gelingt, den Benzylbrommalonsäureester in Benzyltartronsäure umzuwandeln.

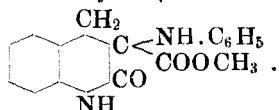
3. *o*-Nitrobenzyl-anilino-malonsäuremethylester,  
 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 \text{NH} > \text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ .

Zu einer methylalkoholischen Lösung von 22 g Anilinomalonsäuremethylester und 2.3 g Natrium wurden 17.15 g *o*-Nitrobenzylchlorid gebracht. Nach 3-stündigem gelindem Erwärmen reagierte das Gemisch neutral. Es wurde dann die Hauptmenge des Alkohols verdunstet und aus dem Rückstand durch Wasser ein gelblich gefärbtes, krystallinisches Product ausgefällt. Dieses wurde mit Methylalkohol und Aether, worin es sich nur wenig löst, gewaschen und in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten erhält man farblose, prismatische Krystalle, die bei  $157^\circ$  schmelzen und sich als Anilino-*o*-nitrobenzylmalonsäuremethylester erwiesen.

0.2095 g Sbst.: 13.9 ccm N ( $14^\circ$ , 741 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. N 7.84. Gef. N 7.69.

Durch die Reduction dieser Verbindung gelangt man zu dem  $\beta$ -Anilino-hydrocarbostyryl- $\beta$ -carbonsäuremethylester,



Die Darstellung dieses Esters entspricht der von A. Reissert<sup>1)</sup> ausgeführten Umwandlung des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters in Hydro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 665 [1896].

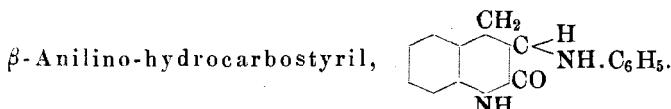
carbostyrylcarbonsäureester. 4.7 g Anilinonitrobenzylmalonsäureester wurden in 20 ccm siedendem Eisessig gelöst, die Lösung mit 6 ccm concentrirter Salzsäure vermengt und dann langsam so lange Zinkstaub eingetragen, bis eine energische Wasserstoffentwickelung sich bemerkbar machte. Hierauf wurde die heisse Lösung mit Wasser verdünnt, bis die hierdurch verursachte Trübung eben noch beim Umrühren verschwand. Beim langsamen Erkalten schied sich das Reductionsproduct in farblosen Krystallen ab. Die Ausbeute betrug 3 g (Theorie 3.75 g). Zur vollständigen Reinigung wurde das Reductionsproduct in Benzol gelöst und daraus durch Petroläther wieder gefällt.

Die Substanz schmilzt bei 171°, löst sich in warmen Methyl- und Aethyl-Alkohol, ebenso in concentrirter Salzsäure, wird aber auf Zusatz von Wasser daraus wieder gefällt.

0.1249 g Sbst.: 0.3118 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. — 0.2086 g Sbst.: 17.1 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.87, H 5.44, N 9.48.

Gef. » 68.09, » 5.59, » 9.50.



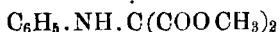
Durch mehrstündigtes Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge lässt sich der Anilinohydrocarbostyrylcarbonsäuremethylester leicht verseifen. Säuert man nach dem Verdunsten des Alkohols die noch heisse Lösung mit Essigsäure an, so entwickelt sich Kohlensäure, und es scheiden sich Krystalle aus, die wenig in heissem Wasser, mehr in siedendem Weingeist, sehr leicht in heissem Eisessig und in concentrirter Salzsäure löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 178°. Die Analyse ergab, dass der Anilinohydrocarbostyrylcarbonsäureester bei diesen Operationen sich verseift und unter Abspaltung von Kohlensäure in Anilinohydrocarbostyryl sich umwandelt.

0.1632 g Sbst.: 0.4492 g CO<sub>2</sub>, 0.0903 g H<sub>2</sub>O. — 0.2167 g Sbst.: 21.6 ccm N (13°, 750 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.57, H 5.92, N 11.79.

Gef. » 75.07, » 6.19, » 11.74.

#### 4. Anilino-äthenyltricarbonsäuretrimethylester,



Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine methylalkoholische Lösung von 5.6 g Anilinomalonsäureester mit der entsprechenden Menge Natriummethylat und 2.7 g Monochloressigsäuremethylester versetzt. Die Reaction verlief sehr langsam und war selbst nach dreitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade noch nicht ganz vollendet.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich auf Zusatz von Wasser eine kristallinische Masse ab. Durch Umkristallisiren aus Methylalkohol konnte ein Präparat vom Schmp. 95° erhalten werden, in der Mutterlauge liess sich noch unveränderter Anilinomalonsäureester (Schmp. 67°) nachweisen. Die bei 95° schmelzenden Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die zu dem erwarteten Anilinoäthenyltricarbonsäureester stimmen.

0.1677 g Sbst.: 0.3493 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.3375 g Sbst.: 15.5 ccm N (14°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 56.92, H 5.80, N 4.76.  
Gef. » 56.81, » 6.00, » 5.32.

Es wurde der Versuch gemacht, dieselbe Verbindung aus dem Bromäthenyltricarbonsäureester herzustellen. Der bereits von C. A. Bischoff<sup>1)</sup> beschriebene, bei 34.5° schmelzende und 260—270° siedende Aethenyltricarbonsäuremethylester wurde in ätherischer Lösung bromirt und dann mit der berechneten Menge Anilin mehrere Tage gelinde erwärmt.

Das durch Wasser gefällte und mehrmals aus Methylalkohol umkristallisierte Product schmolz zwischen 78—79°.

Die Analyse stimmte für Anilinoäthenyltricarbonsäureester.

0.1555 g Sbst.: 0.3249 g CO<sub>2</sub>, 0.0848 g H<sub>2</sub>O. — 0.2984 g Sbst.: 12.2 ccm N (12°, 745 mm).

Gef. C 56.98, H 6.09, N 4.80.

Eine Erklärung für die Differenz der Schmelzpunkte der auf verschiedene Weise mehrmals dargestellten Präparate kann vorerst nicht gegeben werden.

### III. Vereinigung des Anilinomalonsäureesters mit den Estern ungesättigter Säuren.

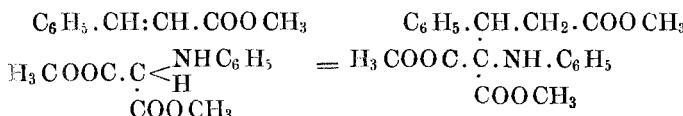
A. Michael hat zuerst nachgewiesen<sup>2)</sup>, dass dem Acetessigester und Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat die Fähigkeit zukommt, sich mit den Estern  $\alpha\beta$ -ungesättigter Säuren zu vereinigen und gesättigte Verbindungen zu liefern. Die Addition der beiden Componenten erfolgt derart, dass ein Wasserstoffatom des Malonsäure- bzw. Acetessigsäure-Esters an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des ungesättigten Säureesters sich anlagert und der übrige Rest an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom tritt. So gelang es, aus Zimmtsäureester und Malonsäureester den Phenylglutarcarbonsäureester darzustellen. Dieses interessante Ergebniss der Michael'schen Untersuchungen hat auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 967 [1896].

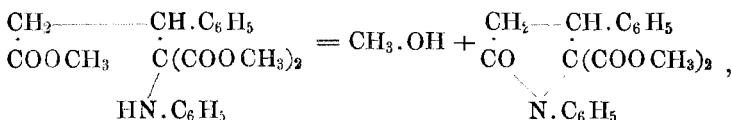
<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 35, 349, 449; 43, 390; 44, 122. Diese Berichte 33, 3731 [1900].

andere Forscher, wie W. C. Emery<sup>1)</sup>, Auwers<sup>2)</sup> und D. Vorländer<sup>3)</sup>, zu ähnlichen Arbeiten angeregt und war auch für uns bestimmd, das Verhalten des Anilinomalonsäureesters in dieser Richtung zu prüfen.

Reagirt der Anilinomalonsäureester auf Zimmtsäureester in der erwarteten Weise, so musste ein  $\gamma$ -Anilino- $\beta$ -phenylcarboxylglutarsäureester entstehen.



Nach den Beobachtungen, welche J. Tafel und C. Schotten an der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminovaleriansäure, S. Gabriel an der  $\gamma$ -Aminobuttersäure und Ruhemann am Anilinoaconitsäureester gemacht hatten, war es wahrscheinlich, dass dieser  $\gamma$ -Anilinophenylcarboxylglutarsäureester unter Abspaltung von Alkohol im Sinne der Gleichung,



sich sofort weiter in den  $\alpha'$ -Dicarbonsäureester des  $N,\beta'$ -Diphenyl- $\alpha$ -pyrrolidons umwandelt. Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung.

#### $N,\beta'$ -Diphenyl-pyrrolidon- $\alpha'$ , $\alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester.

Erwärmte man das Gemisch einer alkoholischen Lösung von 0.7 g Natrium, 7.5 g Anilinomalonsäureäthylester und 5.3 g Zimmtsäureäthylester 24 Stunden im Wasserbade auf etwa 50° und säuert dann nach dem Abdunsten des Alkohols mit Salzsäure an, so scheidet sich ein dickes Oel ab, das auf Zusatz von etwas Weingeist oder Petroläther alsbald krystallinisch erstarrt. Die Substanz lässt sich aus Aether oder heissem, wässrigen Weingeist krystallisiren und bildet dann farblose Krystalle, die bei 99° schmelzen.

0.1765 g Sbst.: 0.4463 g CO<sub>2</sub>, 0.0977 g H<sub>2</sub>O. — 0.3427 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 754 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.25, H 6.08, N 3.68.  
Gef. » 68.96, » 6.19, » 3.99.

<sup>1)</sup> Joura. für prakt. Chem. **53**, 308 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 307 und 2887 [1891].

<sup>3)</sup> Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle **21**, 1 [1899].

**Der Diphenylpyrrolidondicarbonsäuredimethylester**  
wird in analoger Weise aus Natriummethylat und den Methylestern  
der Zimtsäure und Anilinomalonsäure dargestellt. Er bildet farb-  
lose, harte Prismen, die bei 130° schmelzen.

Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

0.3342 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{20}H_{19}O_5N$ . Ber. N 3.98. Gef. N 4.08.

Der Ester wird durch concentrirte überschüssige Natronlauge beim Erhitzen auf dem Wasserbade leicht verseift. Beim nachherigen Ansäuern mit Essigsäure entsteht kein Niederschlag, dagegen wird durch Salzsäure ein dickes Oel gefällt, das meist nach Verlauf mehrerer Stunden erstarrt. Die Substanz lässt sich durch Umkry-  
stallisiren aus heissem Weingeist reinigen und stellt die

#### *N,β'-Diphenyl-pyrrolidon-α',α'-dicarbonsäure*

dar. Sie ist schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in heissem Eisessig und bildet farblose Prismen, die bei 178° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen.

0.1471 g Sbst.: 0.3568 g  $CO_2$ , 0.0635 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{15}O_5N$ . Ber. C 66.41, H 4.65.

Gef. » 66.15, » 4.83.

Erhitzt man die Diphenylpyrrolidondicarbonsäure so lange auf 180°, als noch Entwicklung von Kohlensäure wahrnehmbar ist, löst dann den amorph erstarrten Rückstand in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, filtrirt von einer kleinen Quantität ungelöster Substanz ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an, so scheidet sich die

#### *N,β'-Diphenyl-pyrrolidon-α'-monocarbonsäure*

ab. Sie fällt erst amorph aus, erstarrt aber nach einiger Zeit kry-  
stallinisch und lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wein-  
geist reinigen. Sie schmilzt bei 147°.

0.1689 g Sbst.: 0.4466 g  $CO_2$ , 0.0823 g  $H_2O$ . — 0.2436 g Sbst.: 10.3 ccm N (17°, 746 mm)

$C_{17}H_{15}O_3N$ . Ber. C 72.56, H 5.38, N 4.99.

Gef. » 72.11, » 5.46, » 4.89.

Das Silbersalz dieser Säure erhält man aus der neutralen Am-  
moniumsalzlösung durch Zusatz von Silbernitrat als weissen Nieder-  
schlag, der in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten in feinen  
Nadelchen sich ausscheidet.

0.1640 g Sbst.: 0.3131 g  $CO_2$ , 0.0580 g  $H_2O$ , 0.0445 g Ag.

$AgC_{17}H_{14}O_3N$ . Ber. C 52.57, H 3.64, Ag 27.81.

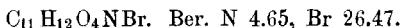
Gef. » 52.07, » 3.96, » 27.14.

#### IV. Bromirung des Anilinomalonsäureesters.

Die Bromirung des Anilinomalonsäuremethylesters wurde ausgeführt, um festzustellen, ob das Brom in den Malonsäurerest oder in den Benzolkern eintritt.

Lässt man in die ätherische Lösung des Esters die äquimolekulare Menge Brom tropfenweise zufließen, filtrirt hierauf das ausgeschiedene Bromhydrat des gebromten Esters ab und versetzt es mit Wasser, so spaltet sich Bromwasserstoff ab und der freigewordene Ester kann mit Aether aufgenommen werden. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt er in Form warzenförmig gruppierter, farbloser Nadeln zurück. Durch Umkristallisiren aus siedendem Holzgeist lässt er sich leicht reinigen. Auch in Benzol, Chloroform und Eisessig ist er in der Wärme leicht löslich. Er schmilzt bei 84°.

0.3160 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 753 mm). — 0.1642 g Sbst.: 0.1024 g AgBr.



Gef. » 4.73, » 26.54.

Die vorliegende Substanz ist als *p*-Bromanilino-malonsäure-dimethylester aufzufassen. Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird er leicht verseift. Die angesäuerte Lösung giebt mit Silbernitrat kein Bromsilber. Wird die concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure angesäuert, so scheidet es sich auf Zusatz von Weingeist krystallinisch aus. Die wässrige Lösung dieses Salzes wird durch Chlortalcum und Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz löst sich in Salpetersäure.

Der bei 84° schmelzende *p*-Bromanilinomalonsäureester kann in vorzüglicher Ausbeute auch durch Einwirkung von 2 Mol. *p*-Bromanilin auf 1 Mol. Brommalonsäureester gewonnen werden. Bemerkt sei, dass im Gegensatz zum *p*-Bromanilin das *p*-Nitranilin auf Brommalonsäureester unter denselben Versuchsbedingungen fast garnicht einwirkt. Dass beim Bromiren des Anilinomalonsäureesters das Brom in den Benzolkern eintritt, war nicht mit Sicherheit vorauszusagen, nachdem wir gefunden hatten, dass beim Bromiren des Benzylmalonsäureesters Benzylbrommalonsäureester entsteht.

#### V. Einwirkung von Anilin auf Dibrommalonsäureester.

Conrad und Brückner<sup>1)</sup> haben vor längerer Zeit gezeigt, dass der Dibrommalonsäureester die beiden Bromatome verhältnismässig leicht abgiebt, und dass er sich demnach in Mesoxalsäureester, Diphenoxymalonsäureester, Dicarbintetracarbonsäureester, in Diamino- und Imino-Malonylamid umwandeln lässt. Es war also anzunehmen, dass auch die Darstellung eines Dianilinomalonsäureesters möglich sein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3001 [1891].

müsste. In der That hat bereits Curtiss<sup>1)</sup> durch Einwirkung von 5 Mol. Anilin auf Dibrommalonsäureäthylester den bei 118° schmelzenden Dianilinomalonsäureäthylester erhalten. Um zu dem entsprechenden Methylester zu gelangen, liessen wir ein Gemisch von 18 g Dibrommalonsäuremethylester und 23 g Anilin in einem geschlossenen Gefäss 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die flüssige Masse färbte sich alsbald dunkel und setzte Krystalle von Anilinbromhydrat ab, die sich mit der Zeit vermehrten, aber selbst nach 2 Wochen nur 75 pCt. der Theorie ausmachten. Die Reactionsmasse wurde mit Aether geschüttelt, von Anilinbromhydrat abfiltrirt, das ätherische Filtrat mit Wasser gewaschen, der Aether verdunstet und der dunkle, sirupartige Rückstand mit etwas Methylalkohol versetzt, worauf er krystallinisch erstarrte.

Die Krystalle sind in heissem Methylalkohol leicht, in kaltem schwer löslich und können deshalb nach mehrmaligem Umkrystalliren rein erhalten werden.

Die so gewonnene Substanz ist der Dianilino-malonsäure-dimethylester. Es schmilzt bei 124—125°.

0.1624 g Sbst.: 0.3847 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.2606 g Sbst. 19.6 ccm N (14°, 754 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.92, H 5.77, N 8.94.

Gef. » 64.60, » 5.88, » 8.88.

Lässt man den Dianilinomalonsäureester (1 Mol.) längere Zeit mit verdünnter Salzsäure (2 Mol.) unter häufigem Umschütteln stehen, so löst er sich vollständig auf und zersetzt sich in Anilinchlorhydrat, Methylalkohol und Mesoxalsäure. Der Nachweis für das Vorhandensein der Mesoxalsäure wurde dadurch geführt, dass die wässrige Lösung mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung versetzt wurde, wodurch die in gelben Nadeln krystallisirende Phenylhydrazonmesoxalsäure sich abschied, die in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>2)</sup> bei 164° unter lebhaftem Aufschäumen und Braufärbung schmolz.

Auf die Dianilinomalonsäure werden wir in einer späteren Abhandlung nochmals zurückkommen.

#### Einwirkung von Anilin auf Dibrombarbitursäure.

Ganz anders als der Dibrommalonsäureester verhält sich der Dibrommalonylharnstoff, die sogenannte Dibrombarbitursäure gegen Anilin. Als zu einer warmen alkoholischen Lösung von 12 g Dibrombarbitursäure 8 g Anilin hinzugebracht wurden, entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag (12 g). Das erhaltene Product wurde ab-

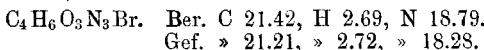
<sup>1)</sup> Am. chem. Journ. 19, 691 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 578 [1884].

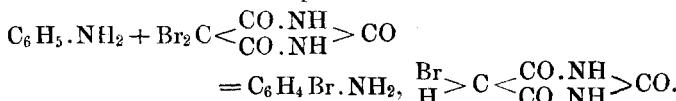
gesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Seine salpetersaure Lösung giebt mit Silbernitrat erst beim Erwärmen einen Niederschlag von Bromsilber.

Das Präparat löst sich in viel heissem Wasser. Setzt man hierzu Ammoniak, so scheidet sich zunächst ein Oel aus. Aus dem wässrigen Filtrat fällt nach kurzer Zeit ein in Nadeln krystallisirendes Ammoniumsalz heraus. Dasselbe ist in Alkohol und Aether nicht löslich.

0.2396 g Sbst.: 0.1863 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O. — 0.2180 g Sbst.: 34.3 ccm N (15°, 745 mm).



Das erhaltene Product ist demnach monobrombarbitursaures Ammonium. Das aus dem ursprünglichen Reactionsproduct durch Ammoniak abgeschiedene Oel erwies sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemisch von Anilin und *p*-Bromanilin. Letzteres wurde durch seinen bei 63° liegenden Schmelzpunkt als solches erkannt. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombarbitursäure monobrombarbitursaures *p*-Bromanilin.



Diese Reaction entspricht den von A. von Baeyer gemachten Beobachtungen, dass Dibrombarbitursäure mit Blausäure Bromcyan und Monobrombarbitursäure, mit Ammoniak monobrombarbitursaures Ammonium liefert.

#### VI. Verhalten des Anilinomalonsäureesters beim Erhitzen.

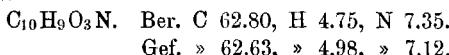
Nach R. Blank<sup>1)</sup> gehen die arylirten Aminomalonsäureester bei directem Erhitzen auf 200—260° unter Alkoholabspaltung in die entsprechenden Indoxylsäureester über. Beim Erhitzen des Anilinomalonsäureäthylesters erhielt Blank neben dem Indoxylsäureäthylester noch einen in Alkohol schwer löslichen, gelblich gefärbten, hochschmelzenden Körper als Nebenproduct, über dessen Zusammensetzung keine weiteren Angaben gemacht werden. Wir haben über das Verhalten des Anilinomalonsäuremethylesters beim Erhitzen keine ausgedehnteren Versuche angestellt, sondern legten nur darauf Werth, das eben erwähnte Nebenproduct etwas näher kennen zu lernen.

Wird der Anilinomalonsäuremethylester im Vacuum bei 37 mm Druck erhitzt, so gehen die ersten Antheile bei 180° über. Nachdem die Hauptmenge, die zwischen 220—240° siedet und sich als unveränderter Anilinoester (Schmp. 67°) erwies, überdestillirt war, wurde der Retortenrückstand mit Benzol ausgekocht. Ein Theil löste sich und schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1816 [1898], D. R.-P. 109416.

Durch Abwaschen mit wenig Petroläther und Lösen in heissem Eisessig konnten die prismatischen, etwas grünlich gefärbten Krystalle leicht gereinigt werden. Sie schmolzen bei  $155^{\circ}$  und erwiesen sich als der erwartete Indoxylsäuremethylester, der bereits von Vorländer<sup>1)</sup> beschrieben wurde.

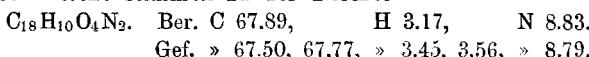
0.1242 g Sbst.: 0.2852 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O. — 0.2511 g Sbst.: 15.1 ccm N ( $14^{\circ}$ , 756 mm).



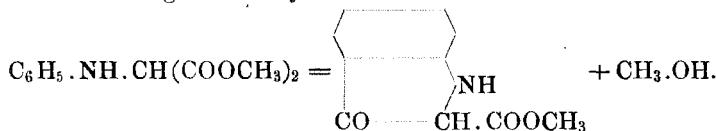
Der in Benzol unlösliche Theil des Retortenrückstandes wurde der Reihe nach mit Aether, Holzgeist und siedendem Eisessig behandelt. In allen diesen Solventien war er nur wenig löslich und konnte so von den anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Nach dieser Behandlung bildete er glänzende, hellgelbe Blättchen. Diese schmelzen noch nicht bei  $290^{\circ}$ , sie sind unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, dagegen lösen sie sich in concentrirter Schwefelsäure mit stark grüner Fluorescenz.

0.1159 g Sbst.: 0.2880 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 0.3881 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O. — 0.2538 g Sbst.: 19.4 ccm N ( $15^{\circ}$ , 737 mm).

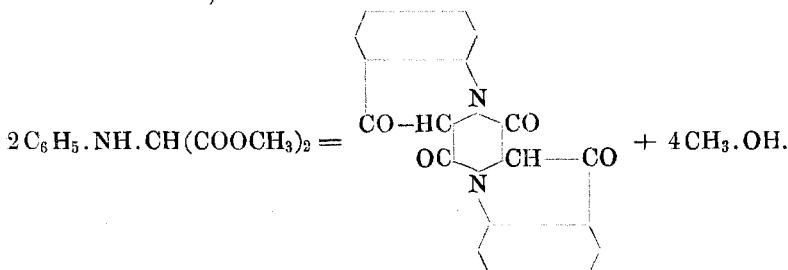
Diese Werthe stimmen zu der Formel



Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich, dass die Condensation der Arylaminomalonsäureester beim Erhitzen nach zwei Richtungen hin verläuft. Zum grössten Theil spaltet ein Molekül Ester ein Molekül Alkohol ab und giebt Indoxylsäureester:



In geringem Maasse geht die Condensation anscheinend derart, dass ein Molekül Ester zwei Moleküle Alkohol verliert und ein Derivat des 2,5-Diacipiperazins, das wir als Diindoxylsäureanhydrid bezeichnen wollen, liefert.



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 351 [1898].

Zutreffender wird man aber den Reactionsverlauf so auffassen, dass in erster Linie Indoxylsäureester sich bildet, und dass dann erst aus zwei Moleküle dieses Esters unter Austritt von zwei Moleküle Alkohol das Diindoxylsäureanhydrid entsteht.

Die Richtigkeit dieser Anschauung liess sich experimentell leicht beweisen. Als wir den Indoxylsäureester auf 240—260° erhitzten, wurde die geschmolzene Masse nach etwa 10 Minuten fest und kry stallinisch und zeigte dann in schwefelsaurer Lösung die charakteristische grüne Fluorescenz. Ebenso gelang es, durch längeres Erhitzen auf 240—250° den Methylester der 3-Oxy-5-methylindol-2-carbonsäure, der von Blank als *p*-Tolylindoxylsäureester bezeichnet wird, in

*p*-Ditolyl-indoxylsäureanhydrid

umzuwandeln. In Folge seiner Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Solventien liess sich das Präparat bequem rein erhalten. Es stellt ein gelbliches, krystallinisches Pulver dar, das bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar ist und sich in concentrirter Schwefelsäure löst, wobei sich geringere Fluorescenzerscheinung zeigt als bei dem vorher beschriebenen Körper.

0.1641 g Sbst.: 0.4197 g CO<sub>2</sub>, 0.0643 g H<sub>2</sub>O. — 0.2486 g Sbst.: 17.7 ccm N (16°, 760 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.33, H 4.08, N 8.11.  
Gef. » 69.75, » 4.38, » 8.41.

In genau derselben Weise lässt sich das

*β*-Dinaphthyl-indoxylsäureanhydrid

aus *β*-Naphthylindoxylsäureester darstellen. Auch dieser Körper ist krystallisch, beim Erhitzen sublimirbar, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.2757 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 6.72. Gef. N 6.97<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Wir bemerkten, dass dieser Abschnitt unserer Arbeit abgeschlossen war, als wir von befreundeter Seite auf das französische Patent 282083 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vom 12. October 1898 aufmerksam gemacht wurden. Das Patent beansprucht die Erzeugung neuer Piperazinderivate, Farbstoffe und Leukoderivate des Indigos durch Erhitzen von Alphylamidomalonsäureestern auf 200° und stellt somit das von R. Blank erhaltene Nebenprodukt in den Vordergrund. In dem Chemischen Centralblatt ist hierüber nicht berichtet; wir hatten in Folge dessen hiervon keine Kenntniss und glauben, dass wohl den meisten Fachgenossen die Existenz derartiger Diacipiperazinderivate unbekannt geblieben ist.