

0.2764 g Sbst.: 0.5814 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.67, H 2.58.

Gef. » 57.37, » 2.69.

*β*-2.4-Dinitrophenyl-carbostyryl (Formel III, S. 1313).

Dinitrophenylessigester (2.5 g) und *o*-Amidobenzaldehyd (1.2 g) mit 4 Tropfen Piperidin 10 Minuten auf 180° erhitzt, lieferten eine dunkelbraune, auch nach dem Abkühlen zähflüssig bleibende Schmelze. Sie wurde einige Zeit mit warmem Methylalkohol digeriert, bis zum andern Morgen beiseite gestellt und dann durch Dekantieren von dem alkoholischen Extrakt getrennt. Dabei blieb ein schwarzes Harz im Kölbchen zurück, in das bräunliche Kryställchen eingebettet waren. Beide ließen sich durch Essigester, der nur das erstere aufnahm, trennen. Der ungelöste Rückstand, ein bräunliches Pulver, wurde auf ein Filter gesammelt und aus Eisessig umkrystallisiert. Ich erhielt so ca. 0.15 g dunkelgelber, stark glänzender Kryställchen, die sich bis 270° nicht sichtbar veränderten und der Analyse nach das gesuchte Dinitrophenylcarbostyryl darstellten:

0.1332 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.84, H 2.91.

Gef. » 58.11, » 3.09.

## 205. Johannes Scheiber: Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natrium-Malonester.

[Mitteil. a. d. Institut v. E. Beckmann, Lab. f. angew. Chemied. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. April 1909.)

Während die Chloride einbasischer organischer Säuren in großer Anzahl<sup>1)</sup> mit Natrium-Malonester zur Umsetzung gelangt sind, hat man von Chloriden zweibasischer Säuren bislang lediglich die der Camphersäure<sup>2)</sup>, Phthalsäure<sup>3)</sup> und Terephthalsäure<sup>4)</sup> hierzu herangezogen.

<sup>1)</sup> Verwendet sind folgende Säurechloride: Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Isobutyrylchlorid, Chlorkohlensäureester, Chloracetylchlorid, Acetylglykolsäurechlorid, Propiolyl-, Phenacetyl-, Benzoylchlorid, Acetylsalicylsäurechlorid, 2.4-Dichlorsalicylsäurechlorid, außerdem Cyanursäurechlorid. Von Säurebromiden sind benutzt: Brom-isobutyrylbromid und Acetylbromid.

<sup>2)</sup> H. Winzer, Ann. d. Chem. **257**, 298 [1890].

<sup>3)</sup> J. Wislicenus, Sitzungsber. Akad. Wiss. München. **1884**, 217; Ann. d. Chem. **242**, 23 [1887].

<sup>4)</sup> A. v. Baeyer, diese Berichte **25**, 1039 [1892]; H. Ingle, ebenda **27**, 2526 [1894].

Die Monochloride haben dabei zu Acylmalonestern geführt, welche Ketoureaktionen aufweisen<sup>1)</sup>. Von den Dichloriden verhält sich nur das der Terephthalsäure analog<sup>2)</sup>; die beiden anderen reagieren abweichend, indem sie zur Bildung von Stoffen Veranlassung geben, die sich von ihrer unsymmetrischen Form ableiten. Beim Phthalylchlorid ist das nicht weiter überraschend, denn dieses erweist sich auch bei zahlreichen anderen Umsetzungen als unsymmetrisch konfiguriert<sup>3)</sup>. Weniger einleuchtend ist schon das Verhalten des Camphersäurechlorids. Sind auch über dessen sonstige Reaktionen nicht besonders zahlreiche Untersuchungen angestellt, so ergibt sich aus dem bisherigen Versuchsmaterial doch immerhin, daß dieses Säuredichlorid erhebliche Neigung zur Bildung symmetrisch gebauter Derivate besitzt<sup>4)</sup>.

Da nun andere Säuredichloride, besonders die der zweibasischen Fettsäuren, bei vielen Reaktionen sich entweder stets als symmetrisch gebaut<sup>5)</sup> oder wenigstens als tautomere Gemische der symmetrischen und asymmetrischen Form erwiesen haben<sup>6)</sup>, so erschien

<sup>1)</sup> Über die Konstitution der entstehenden Verbindungen, vergl. J. W. Brühl, diese Berichte **27**, 2384 [1894].

<sup>2)</sup> Dieses Dichlorid reagiert auch sonst normal: F. Münchmeyer, diese Berichte **19**, 1848 [1886]; J. Locher, Compt. rend. **119**, 274 [1894]; A. v. Baeyer u. V. Villiger, diese Berichte **34**, 746, 766 [1901] u. a.; hingegen F. Münchmeyer, ebenda **19**, 1850 [1886], aber auch D. Vorländer, ebenda **30**, 2268 [1897].

<sup>3)</sup> Vergl. O. Fischer, diese Berichte **12**, 1692 [1879]; E. Vongerichten, ebenda **13**, 417 [1880]; E. Fischer und H. Koch, ebenda **16**, 651 [1883]; C. Bülow, Ann. d. Chem. **236**, 184 [1886]; V. Meyer, diese Berichte **17**, 817 [1884]; V. Auger, Bull. soc. chim. [2] **49**, 345 [1888]; diese Berichte **21**, Ref. 612 [1888] Kuhara, Amer. Chem. Journ. **3**, 26 [1881]; V. Auger, Ann. chim. phys. [6] **22**, 289 [1891]; R. Meyer, diese Berichte **26**, 204 [1893]; A. Michaelis, ebenda **26**, 2182 [1893]; P. Th. Muller, Compt. rend. **116**, 760 [1893] u. a. Auf symmetrische Konfiguration weisen hin: E. Davidis, Journ. f. prakt. Chem. [2] **54**, 66 [1896]; R. Meyer, diese Berichte **28**, 1577 [1895]; R. Meyer und Jugilewitsch, ebenda **30**, 780 [1897]; D. Vorländer, ebenda **30**, 2286 [1897]; A. Eibner und L. Löbering, ebenda **39**, 2447 [1906]; J. W. Brühl, ebenda **40**, 896 [1907]; F. L. Dunlap und F. W. Cummer, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 612 [1901].

<sup>4)</sup> Vergl. O. Aschan, diese Berichte **28**, 530 [1895]; A. Haller, Bull. soc. chim. [3] **15**, 984 [1896]; hingegen L. Vanino und E. Thiele, diese Berichte **29**, 1728 [1896].

<sup>5)</sup> Besonders Malonyl-, Glutaryl-, Adipinyl-, Suberyl-, Azelainyl- und Sebacylchlorid.

<sup>6)</sup> Succinylchlorid, über dessen Konstitution folgende Stellen Auskunft geben: Auffassung als Gemisch zweier Formen: V. Auger, Bull. soc. chim. [2] **49**, 323, 345 [1888]; diese Berichte **21**, Ref. 610 [1888]; Ann. Chim. Phys. [6] **22**, 289 [1891]; für symmetrische Struktur: W. O. Emery, diese Berichte

eine Untersuchung ihres Verhaltens gegen Natrium-Malonester lohnend. Besonders einladend hierzu war auch die Aussicht, eventuell Diketonsäureester zu erhalten, welche zu synthetischen Versuchen mannigfacher Art geeignet sein möchten. In Gemeinschaft mit P. Lungwitz habe ich deshalb zunächst die Einwirkung von Succinyl-, Glutaryl- und Adipinylchlorid auf Natrium-Malonester untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß diese Säuredichloride lediglich symmetrische Reaktionsprodukte geben, welche als Ketonsäureester aufgefaßt werden müssen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Ich möchte indes schon heute über die bisherigen Ergebnisse kurz berichten, um mir eine ungestörte Bearbeitung des in Angriff genommenen Arbeitsgebietes zu sichern.

#### A. Succinylchlorid und Natrium-Malonester<sup>1)</sup>.

Die Einwirkung von Succinylchlorid (1 Mol.) auf Natrium-Malonester (2 Mol.) verläuft unter Bildung zweier Reaktionsprodukte und geht in benzolischer oder ätherischer Suspension des letzteren momentan vonstatten. Es ist deshalb notwendig, das Säurechlorid in kleinen Anteilen einzutragen und durch dauerndes Schütteln und eventuelles Abkühlen für möglichste Milderung der Reaktion zu sorgen.

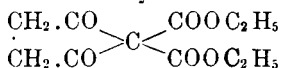
Das dünnflüssige Reaktionsgemisch wurde mit kaltem, schwach angesäuertem Wasser zerlegt, die benzolische oder ätherische Schicht abgehoben und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat durch Erhitzen im Wasserbad vom Lösungsmittel befreit. Es resultierte in guter Ausbeute ein dickflüssiges Öl von braunroter Farbe, das aus einer Mischung der Reaktionsprodukte mit unverändert gebliebenem Malonester bestand. Letzterer wurde entfernt, was anfangs durch Behandlung mit Wasserdampf angestrebt wurde; da aber hierbei völlige Zerstörung des einen und weitgehende Zersetzung des zweiten Reaktionsproduktes statthatte, so wurde Abdestillation des Malonesters im Vakuum versucht, was bei 3—4 mm Druck sehr gut ausführbar war. Das nunmehr verbleibende Öl schied nach mehrtägigem Stehen reich-

---

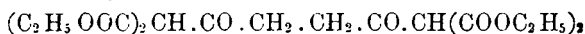
22, 3184 [1889]; F. Krafft und G. König, ebenda 23, 2388 [1890]; A. Michaelis und R. Hermens, ebenda 25, 2747 [1892]; A. Michaelis, ebenda 26, 2181 [1893]; D. Vorländer, ebenda 30, 2268 [1897]; Ann. d. Chem. 280, 167 [1894]; F. L. Dunlap und F. W. Cummer, Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 612 [1901]; R. Meyer und P. Jaeger, Ann. d. Chem. 347, 17 [1906]; R. Meyer und K. Marx, diese Berichte 41, 2459 [1908].

<sup>1)</sup> E. Fischer und H. Koch, diese Berichte 16, 652 [1883], deuteten die wahrscheinliche Art der Umsetzung zwischen Succinylchlorid und Natrium-Malonester im Anschluß an eine Mitteilung über Phthalylacetessigester an, haben indes keine Versuche über den Gegenstand publiziert.

liche Mengen einer in schönen Nadeln krystallisierten Substanz ab, die als symmetrischer Succinylmalonester,



erkannt wurde, während sich der ölig bleibende Anteil als symmetrischer Succinylidmalonester,



erwies.

#### Succinyl-malonester.

Das in der eben skizzierten Weise erhaltene Rohprodukt läßt sich aus Äther sehr gut umkrystallisieren und schmilzt dann bei 68°. In Wasser, Soda und Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte nicht löslich, während beim Kochen Zersetzung und teilweise Verflüchtigung eintritt. Organische Solvenzien lösen ziemlich leicht. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

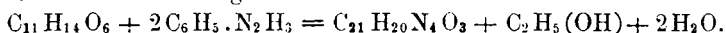
Die angenommene cyclische Struktur, derzufolge die Substanz als 2.5-Cyclopentan-dion-1.1-dicarbonsäureäthylester zu bezeichnen wäre, wird vorerst durch die Analyse,

0.2434 g Sbst.: 0.4790 g CO<sub>2</sub>, 0.1262 g H<sub>2</sub>O. — 0.2596 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.1326 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.54, H 5.78,  
Gef. » 53.81, 54.02, » 5.76, 5.68,

sowie durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin gestützt.

Die Umsetzung mit letzterem geschah in der Weise, daß jede der Reaktionskomponenten erst für sich in Eisessig gelöst wurde, worauf unter Kühlung mit Eiswasser Vermischung beider stattfand. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich aus der Lösung soviel Krystalle abgeschieden, daß sie das ganze Gefäß erfüllten. Die neue Substanz ließ sich durch Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 177°. In Natronlauge löste sie sich auf und fiel nach Zusatz einer Säure unverändert wieder aus. Die alkoholische Lösung wurde durch einen Tropfen Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Hierdurch und durch das Ergebnis der Elementaranalyse erwies sich die Verbindung als Monopyrazolon-derivat eines primär entstandenen Osazons<sup>1)</sup>. Ihre Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



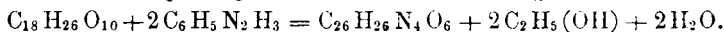
<sup>1)</sup> Solche Pyrazolonderivate entstehen in Lösung (besonders in Eisessig) sehr leicht. Vergl. z. B. A. Michael, Amer. Chem Journ. **14**, 481 [1892]; H. Schott, diese Berichte **29**, 1989, 1993 [1896]; L. Bouveault und A. Bongert, Bull. soc. chim. [3] **27**, 1095 [1902]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 227.

0.1034 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{21}H_{20}N_4O_3$ . Ber. N 14.8. Gef. N 14.67.

### Succinyl-dimalonester.

Einer Reinigung durch Destillieren ließ sich das ölige Rohprodukt nicht unterwerfen<sup>1)</sup>, weshalb eine Elementaranalyse bislang unterblieben ist. Über die Natur der Verbindung herrscht indes kein Zweifel, indem sie durchaus die Eigenschaften eines Keton säureesters aufweist. So löst sie sich in kalter Natronlauge unverändert auf, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung und reagiert vor allem auch mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung unter Entstehung eines Dipyrazolonderivats, das sich aus einem primär gebildeten Osazon unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol gebildet haben muß:



Die neue Substanz schmilzt bei 188°, löst sich unverändert in Natronlauge und gibt die Eisenchlorid-Reaktion ihrer Artgenossen. In Eisessig ist sie ziemlich gut löslich, schwerer in Alkohol und Äther.

0.1524 g Sbst.: 0.3458 g  $CO_2$ , 0.0588 g  $H_2O$ . — 0.1406 g Sbst.: 14.3 ccm N (11°, 744 mm).

$C_{26}H_{26}N_4O_6$ . Ber. C 63.67, H 5.30, N 11.43.

Gef. » 63.34, » 5.73, » 11.60.

### B. Glutarylchlorid und Natrium-Malonester.

Die Umsetzung zwischen Glutarsäurechlorid (1 Mol) und Natrium-Malonester (2 Mol.) erfolgt gleichfalls schon in der Kälte, wenn gleich sie nicht so heftig wie beim Succinylchlorid verläuft. Die weitere Behandlung des Reaktionsprodukts geschah wie vorhin schon angegeben und lieferte schließlich ein dickflüssiges Öl; durch seine Löslichkeit in Natronlauge, die Eisenchlorid-Reaktion (Rotfärbung) und sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und Eisessig erwies es sich als der gesuchte symmetrische Glutaryldimalonester,



Die Behandlung mit Phenylhydrazin in der oben angegebenen Art führte gleich wieder zu einem Dipyrazolonderivat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 118° bildete. Im Verhalten gegen Natronlauge und gegen Eisenchlorid bietet die Substanz nichts Neues.

0.1207 g Sbst.: 0.2864 g  $CO_2$ , 0.0626 g  $H_2O$ . — 0.1610 g Sbst.: 0.3796 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ . — 0.1108 g Sbst.: 10.4 ccm N (10°, 758 mm). — 0.1200 g Sbst.: 11.6 ccm N (11°, 759 mm).

<sup>1)</sup> Von beigemengtem Succinylmalonester konnte das Öl am besten durch Behandlung mit Wasserdampf befreit werden.

$C_{27}H_{28}N_4O_6$ . Ber. C 64.28, H 5.55, N 11.11.  
Gef. » 64.71, 64.30, » 5.76, 5.66, » 11.16, 11.45.

### C. Adipinsäurechlorid und Natrium-Malonester.

Die Reaktionskomponenten setzen sich schon in der Kälte mit einander um, wobei als einziges Produkt Adipinyl-dimalonester,  $(C_2H_5OOC)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH(COOC_2H_5)_2$ , erhalten wird. Der Ester ist von dickflüssiger Beschaffenheit, löst sich in Natronlauge, gibt mit alkoholischem Eisenchlorid Rotfärbung und liefert mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung ein Dipyrazolonderivat. Gegen spaltende Einflüsse ist der Ester sehr empfindlich. Ammoniak führt ihn in Adipinsäure-amid (Schmp.  $220^\circ$ ) über<sup>1)</sup>. Selbst Anilin spaltet ihn, wobei Stehenlassen der alkoholischen Mischung beider genügt. Es resultiert dabei das bei  $240^\circ$  schmelzende Adipinsäure-anilid<sup>2)</sup>, das von uns zwecks Erlangung eines Vergleichspräparates auch durch Einwirkung von Adipinsäurechlorid auf Anilin dargestellt worden ist.

Infolge dieser leichten Spaltbarkeit gelang die Darstellung des Pyrazolonderivats nur beim Arbeiten in der Kälte. Die neue Verbindung entstand bei ausreichender Kühlung aber sehr glatt und in sehr guter Ausbeute. Sie schmilzt bei  $124^\circ$  und schließt sich in ihrem ganzen Verhalten den früher erwähnten Verbindungen dieser Art durchaus an.

0.1422 g Sbst.: 13.8 ccm N ( $11.5^\circ$ , 737 mm).

$C_{28}H_{30}N_4O_6$ . Ber. N 10.81. Gef. N 11.14.

Außer auf Natrium-Malonester haben wir die genannten Säurechloride auch auf Natrium-Acetessigester einwirken lassen, da hierüber bislang lediglich eine kurze Notiz von E. Fischer und H. König (die Wechselwirkung zwischen Succinylchlorid und Natrium-Acetessigester betreffend) vorliegt<sup>3)</sup>. Über die Ergebnisse wird in Kürze berichtet werden. Weiterhin beabsichtigen wir, auch andere Säuredichloride der gleichen Reihe in den Bereich unserer Untersuchungen einzubeziehen, weshalb wir bitten, uns diese Versuche für einige Zeit zu überlassen.

<sup>1)</sup> Henry, Jahresber. **1885**, 1334; Beilstein, Handbuch, III. Auflage, Band I, 1386.

<sup>2)</sup> Bouveault und Tetry, Bull. soc. chim. [3] **25**, 444 [1901]; Balbiano, Gazz. chim. Ital. **32**, I, 487 [1902]; Eyvind Bødtker, diese Berichte **39**, 2765 [1906].

<sup>3)</sup> E. Fischer und H. Koch, diese Berichte **16**, 652 [1883].