

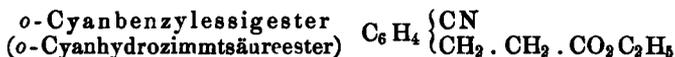
382. S. Gabriel und J. Hausmann:
Einwirkung des *o*-Cyanbenzylchlorids auf Natracetessigester.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXXVIII.]

(Vorgetragen am 13. Mai von Hrn. Gabriel.)

Das Verhalten des *o*-Cyanbenzylchlorids¹⁾ gegen Acetessigester und gegen Malonsäureester (vergl. die folgende Abhdlg.) wurde untersucht in der Absicht, zu einer bequemeren Darstellungsweise der Hydrozimmt-*o*-carbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_4CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ zu gelangen. Wenn es auch nicht gelungen ist, die genannte Säure selber zu isoliren, so wurden doch u. A. einige ihr nahestehende Verbindungen und Umsetzungsproducte der letzteren gewonnen. Eine kurze Beschreibung der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in der vorliegenden und in der folgenden Notiz enthalten.

Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol giebt man 13 g Acetessigester und dann 15 g *o*-Cyanbenzylchlorid; durch gelindes Erwärmen und Schütteln der Mischung entsteht zunächst eine klare Lösung, welche sich aber bald unter Abscheidung von Kochsalz zu trüben beginnt. Wird die Mischung nunmehr etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, so ist die Reaction vollendet, d. h. eine alkalische Reaction in einer mit Wasser verdünnten Probe nicht mehr wahrzunehmen. Man verjagt den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser, wobei sich ein allmählich fest werdendes Oel (20 g) abscheidet. Aus der erstarrten Masse (A) werden durch Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge heissen Holzgeistes farblose Nadeln und Tafeln erhalten, welche bei 98—99° schmelzen, leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden und den Analysen zufolge aus



bestehen:

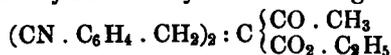
	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	70.94	71.01	—	pCt.
H	6.40	6.67	—	›
N	6.90	—	7.48	›

Der Ester löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder ausgefällt.

¹⁾ Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222.

Neben dem *o*-Cyanbenzylessigester sind geringe Mengen einer zweiten Verbindung in dem rohen Reactionsproduct (A) enthalten, welche man dadurch gewinnen kann, dass man letzteres mit kalter concentrirter Salzsäure übergiesst und verreibt; dabei geht der *o*-Cyanbenzylessigester in Lösung; der unlösliche Antheil lässt sich aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 120° erhalten, löst sich sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln und besteht, wie die Analysen erkennen lassen, aus

Di-*o*-cyanbenzylacetessigester,



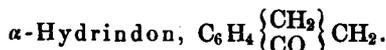
Ber. für C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₃		Gefunden	
		I.	II.
C	73.33	73.15	— pCt.
H	5.55	5.81	— „
N	7.77	—	8.14 „

Verhalten des Cyanbenzylessigesters gegen warme Salzsäure.

Aus seiner Lösung in concentrirter kalter Salzsäure kann man den genannten Ester durch Wasser unverändert wieder ausfällen (s. oben); bleibt die Lösung aber stehen, so zerfällt der Ester allmählich unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Salmiak. Diese Zerlegung wird zweckmässig folgendermaassen vorgenommen. 5 g Ester werden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade gelöst und die Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (ca. 15 Minuten) gelinde erwärmt; dann stumpft man die Säure fast vollständig ab und destillirt die Flüssigkeit im Dampfstrom. Es geht hierbei ein farbloses, im Kühler erstarrendes Oel über, und aus dem klaren Destillat schießt beim Erkalten die nämliche Substanz in schönen, rhomboëdrischen Tafeln an.

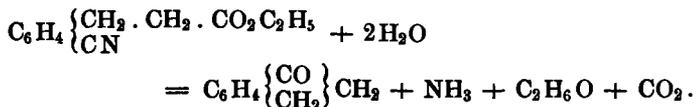
Der neue Körper schmilzt bei 40°, destillirt bei 243—245°, wird von Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, riecht eigenthümlich (phtalidartig) und schmeckt bitter. Von kalter concentrirter Salzsäure wird er gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden; auch mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) geht er eine und zwar krystallisirende Verbindung ein, welche ebenfalls schon durch Wasser wieder zerlegt wird.

Die Analyse und Dampfdichtebestimmung (im Methylphenylamindampf) des bei 40° schmelzenden Körpers führen zur Formel C₉H₈O; er ist, wie das in der folgenden Abhandlung beschriebene Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin zeigt, ein Keton, also



	Ber. für C ₉ H ₉ O	Gefunden ¹⁾
C	81.81	81.86 pCt.
H	6.06	6.40 »
Mol.-Gew.	132	129.4

Die Bildung des Hydrindons aus dem *o*-Cyanbenzylester verläuft im Sinne folgender Gleichung:



383. J. Hausmann: Einwirkung von *o*-Cyanbenzylchlorid auf Natriummalonester. Untersuchung des α -Hydrindons.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium No. DCCXXXIX.)

(Vorgetragen am 13. Mai von Hrn. Gabriel.)

Die nachstehend beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel angestellten Versuche bilden eine Fortsetzung der in dem vorangehenden Aufsätze mitgetheilten Beobachtungen.

I. o-Cyanbenzylchlorid und Malonsäureester.

Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol werden 16 g Malonsäureäthylester und alsdann 15 g *o*-Cyanbenzylchlorid zugefügt. Die Reaction macht sich durch Abscheidung von Kochsalz bemerkbar und wird durch etwa halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade weiter geführt. Beendet ist sie, wenn eine mit Wasser aufgenommene Probe nicht mehr alkalisch reagirt. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade und übergießt die rückständige Masse mit Wasser, wodurch sich ein Oel ausscheidet, welches bald fest wird. Die erstarrte Masse enthält noch geringe Mengen eines Oels eingeschlossen, die durch Abpressen leicht entfernt werden können. Das Product ist ein Gemisch der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen, welche man durch concentrirte Salzsäure von einander trennt.

¹⁾ Da die Substanz nur schwierig vollkommen verbrennt, muss die Elementaranalyse mit Bleichromat unter Zusatz von Kaliumbichromat vorgenommen werden.