

225. A. Hantzsch: Ueber das sogenannte Cyanaceton.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Die bemerkenswerthe Umwandlung des aus Chloraceton und Rhodanmetallen erhaltenen Rhodanacetons in das isomere Methyl-Oxythiazol, welche die Veranlassung zur Entdeckung der Thiazole gewesen ist, lenkte meine Aufmerksamkeit bereits vor geraumer Zeit auf das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Cyanmetalle. Das »Cyanaceton« wird bereits an mehreren Orten in der chemischen Literatur erwähnt. Nach einer über 20 Jahre alten Notiz von Glutz¹⁾ entsteht durch die Reaction wässriger Cyankaliumlösung mit Chloraceton eine in Wasser und Alkohol lösliche, krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 166°, welche vom Entdecker als »Cyanaceton«, jedoch von späteren Autoren, beispielsweise von Beilstein wohl wegen ihres hohen Schmelzpunktes, als ein »Polycyanaceton« bezeichnet wird. Derselben ist das von Bender²⁾ aus Acetonsulfonsäure und Cyankalium erhaltene Product sehr ähnlich, bezw. vielleicht mit ihr identisch. Ueber beide Cyanacetone fehlen indess genauere Angaben ihrer Eigenschaften, und ihre Constitution im Sinne obiger Bezeichnung ist somit bisher mindestens noch nicht begründet. Schliesslich sprechen, ganz abweichend von den erwähnten Mittheilungen, Matthews & Hodkinson³⁾ eine aus denselben Ingredienzien erhaltene Flüssigkeit vom Siedepunkt 120—125° als Cyanaceton an. Die Richtigkeit dieser letzteren Angabe wird wieder von S. W. James⁴⁾ bestritten, indem er gleichzeitig nachweist, dass mittelst dieses Nitrils der Acetessigsäure die angeblich gelungene Synthese des Acetessigäthers thatsächlich nicht möglich ist.

Auch diese einander z. Th. sehr widersprechenden Angaben mussten es wünschbar machen, die Frage nach der Existenz und den Eigenschaften des Cyanacetons zu beantworten.

Concentrirte wässrige Cyankaliumlösung reagirt mit der gleichmolekularen Menge Chloraceton so heftig, dass in kleinen Mengen gearbeitet und, besonders bei Beginn der Einwirkung, gut gekühlt werden muss. Die in Wasser gegossene Masse wird langsam fest. Dieselbe entsteht reichlicher und erstarrt auch rascher, wenn man verdünnte Cyankaliumlösung anwendet. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt alsdann zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen dar, ist in heissem Wasser und

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] 39.

²⁾ Diese Berichte IV, 518.

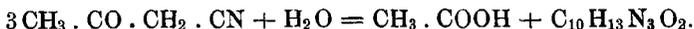
³⁾ Diese Berichte XV, 94.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 245.

Aether ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich, reagirt neutral, ist geruch- und geschmacklos, und schmilzt bei 176°. Trotz dieses etwas höheren Schmelzpunktes ist sie sicher identisch mit dem »Cyanaceton« von Glutz. Allein dieser Bezeichnung entsprechen nicht nur nicht die Eigenschaften, sondern auch nicht die Analyse der Substanz. Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ist allerdings annähernd der des Cyanacetons, so dass Glutz wahrscheinlich auf Grund der Verbrennung seine Formel aufgestellt hat; allein der Stickstoffgehalt ist um etwa 3 pCt. höher. Die analytischen Daten führen zu der complicirteren Formel: $C_{10}H_{13}N_3O_2$.

	Ber. für $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gefunden
C	57.8	57.9	57.7 — pCt.
H	6.0	6.2	6.4 — »
N	16.9	20.2	20.0 20.0 »

Die Substanz ist hiernach durch Condensation dreier Moleküle des ursprünglich gebildeten Cyanacetons unter Abspaltung von Acetyl entstanden:



In Uebereinstimmung mit dieser hochmolecularen Formel des Condensationsproductes steht auch sein chemisches Verhalten. Dasselbe lässt sich nicht glatt, weder in Kohlensäure und Aceton, noch in Essigsäure, spalten. Durch Säuren und Alkalien wird es allerdings sehr leicht verändert; so entsteht besonders glatt durch verdünnte Schwefelsäure eine Substanz vom Schmelzpunkt 65°; allein diese Spaltungsproducte sind sicher nicht ganz einfacher Art.

Zur näheren Untersuchung derselben habe ich Hr. Obrégia veranlasst; an dieser Stelle sollte nur dargethan werden, dass aus wässrigem Cyankalium und Chloraceton nicht Cyanaceton, sondern ein complicirtes Condensationsproduct desselben, entsteht. — Da bei dessen Bildung das Wasser eine wesentliche Rolle spielen muss, so wurde versucht, das wirkliche Cyanaceton unter möglichstem Ausschluss von Wasser zu erhalten. Da Quecksilbercyanid auffallender Weise auf Chloraceton nicht einwirkte, liess man Cyankalium in alkoholischer Lösung reagiren. Hierbei entstand in der That vorwiegend ein dunkles Oel, welches durch Wasser nur ganz langsam und unvollständig fest wurde; bei der Destillation des Filtrates der durch absoluten Aether vollständig ausgefallten Kalisalze wurde allerdings, ähnlich den Angaben von Matthews und Hodgkinson, ein über 120° siedendes Oel erhalten; allein dasselbe entstand nur in sehr geringer Menge, auch bei der Destillation im Vacuum, und liess sich nicht von constantem Siedepunkte erhalten. Die grösste Menge des Reactionsproductes war in hoch siedende, bezw. nicht unzersetzt

flüchtige Substanzen übergegangen. Dass das erwähnte Oel Cyanaceton enthalten könnte, ist zwar nicht absolut unmöglich, indess wenig wahrscheinlich. Das reine Cyanaceton ist sicher noch nie erhalten worden und ist jedenfalls eine höchst veränderliche Substanz, deren Condensationsfähigkeit durch das im gleichen Sinne wirkende, zu seiner Bildung nöthige Cyankalium noch gesteigert wird. — Aehnliches hat zufolge einer vor Kurzem erschienenen Arbeit Hr. A. Held¹⁾ beobachtet: bei der Ketonspaltung des Cyanacetessigäthers entsteht ebenfalls nicht Cyanaceton, sondern ein bimoleculares Condensationsproduct (Dicyanmesityloxyd). Die vorliegende kurze Mittheilung dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung bezweckt zugleich, Hrn. Obrégia die Vollendung derselben zu sichern.

Zürich, im Mai 1890.

226. A. Hantzsch: Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Bei Verfolgung der verschiedenen synthetischen Versuche, welche sich um das Chloraceton gruppiren, wurde gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass sich dasselbe auch mit Acetessigäther und Ammoniak zu einer krystallisirenden Substanz vereinigt. Dieselbe entsteht in reichlichster Menge, indess auch so immer nur in einer Ausbeute von höchstens 20 pCt. des Ausgangsmateriales, und neben viel öligen Producten, wenn man gleichmoleculare Mengen von Chloraceton und Acetessigäther langsam mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak versetzt. Hierbei erhält man zunächst eine klare Flüssigkeit, welche sich indess rasch erwärmt und schliesslich unter lebhaftem Sieden ein braunes Oel abscheidet. Dasselbe wird in verdünnte Salzsäure getragen, wodurch sich dasselbe zum grösseren Theile löst, zum kleineren zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die letztere wird nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in sehr stark glänzenden, derben Prismen von hellblauer Fluorescenz erhalten, schmilzt alsdann bei 116—117° und ist in organischen Flüssigkeiten ziemlich leicht, dagegen in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich. Zur Analyse ist sie wiederholt aus Alkohol umzu-krystallisiren und schliesslich in ätherischer Verdünnung mit Säure

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 18, 463.