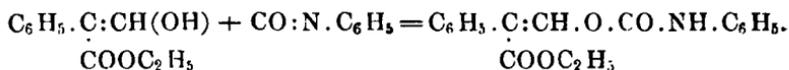


315. W. Dieckmann: Ueber das Verhalten von Phenyl-*i*-cyanat gegen Acetessigester.

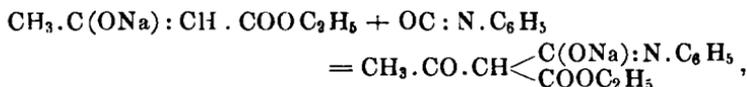
[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Acad. d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 19. Juni.)

Die Untersuchungen über das Verhalten von Phenylcyanat gegen desmotrop-isomere Verbindungen¹⁾ haben zu der Annahme geführt, dass das Phenylcyanat in Uebereinstimmung mit den Ueberlegungen, die H. Goldschmidt²⁾ zu seiner Anwendung bei der Untersuchung tautomerer Verbindungen führten, ein für die Enol-Form charakteristisches Reagens ist, derart, dass es mit der Enolform tautomerer Verbindungen — und nur mit dieser — ebenso wie mit hydroxylhaltigen Verbindungen von Alkohol- oder Phenol-Charakter unter Bildung von Carbanilsäureestern (Phenylurethanen) reagirt, z. B.:



Bei Versuchen über die Constitution cyclischer β -Ketoncarbonsäureester war es mir erwünscht, weiteren Einblick in die Wirkungsweise des Phenylcyanats zu gewinnen. Dabei fiel es mir auf, dass trotz der langjährigen Discussion über die Constitution des Acetessigesters sein Verhalten gegen Phenylcyanat einer eingehenden Prüfung nicht unterzogen war. Die meines Wissens einzige darauf bezügliche Angabe rührt von Michael³⁾ her und lautet: »Ich habe früher (Journ. f. pr. Chemie 42, 22) darauf hingewiesen, dass Phenylcyanat in der Hitze auf Ketonderivate wie Acetessigester einwirken könnte, indem es zunächst die Umlagerung desselben in Enolform veranlasst. Durch Erhitzen von Phenyl-*i*-cyanat mit Acetessigester auf 140°, mit Formylpropionsäureester auf 100° entstehen in der That hochsiedende Flüssigkeiten, die wahrscheinlich *O*-Derivate darstellen«.

Michael's Untersuchungen⁴⁾ verdanken wir andererseits den Nachweis, dass sich Acetessigester, Formylessigester, Malonester u. s. w. in Form ihrer Natriumverbindungen an Phenylcyanat unter Bildung von *C*-Derivaten addiren, z. B.



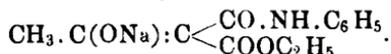
¹⁾ Vergl. u. a. W. Wislicenus: Vortrag über Tautomerie, Sammlg. chem. u. chem.-technischer Vorträge, herausgeg. von Ahrens, II. Bd., 6. u. 7. Heft, S. 238. Ann. d. Chem. 291, 154; 198 ff. Knorr, Ann. d. Chem. 303, 141.

²⁾ H. Goldschmidt u. Meissler, diese Berichte 23, 253.

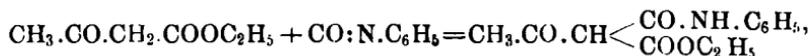
³⁾ Diese Berichte 29, 1795, Anmerkung.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 451; 60, 316. Diese Berichte 29, 1794.

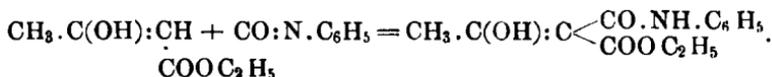
eine Verbindung, die wohl übergehen wird in



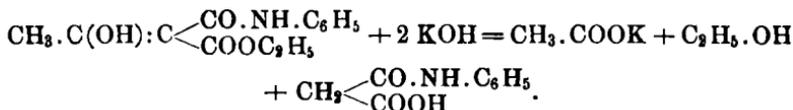
Ich habe nun gefunden, dass sich auch der freie Acetessigester mit Phenylcyanat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Addition vereinigt, dass diese Addition aber nicht, wie nach den bisherigen Ansichten über die Phenylcyanatreaction erwartet werden musste, zu einem Carbanilsäureester, sondern zu dem unter Kohlenstoff-Bindung entstehenden Acetylmalonanilidsäureester — identisch mit dem von Michael aus Natrium-Acetessigester und Phenylcyanat erhaltenen Product — führt:



oder



Dass dem Additionsproduct diese Constitution zukommt, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass seine Verseifung zu Malonanilidsäure führt, die weiter in Acetanilid überführbar ist.



Nach einem vorläufigen Versuch verläuft auch die Addition von Malonsäureester an Phenylcyanat unter Bildung eines C-Derivates, das identisch zu sein scheint mit dem von Michael¹⁾ aus *N*a-Malonsäureester und Phenylcyanat erhaltenen Methenyltricarbanilidsäureester vom Schmp. 123—124°.

Weitere Versuche, die bereits in Angriff genommen sind, werden zeigen, ob analoger Reactionsverlauf, wie beim Acetessigester und Malonester, auch bei ähnlichen Verbindungen eintritt. Der bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Acetessigester nachgewiesene Reactionsverlauf lässt es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass die eine oder andere der bisher als Carbanilsäureester angesprochenen Verbindungen ebenfalls als C-Derivate aufzufassen ist. Sollte die Untersuchung, mit der ich zur Zeit beschäftigt bin, diese Annahme bestätigen, so wird die Beweiskraft und Zuverlässigkeit der Phenylcyanatreaction als Characteristicum der Enolform einer erneuten Prüfung zu unterwerfen sein. Zu einer solchen Prüfung werden sich vor Allem die von Hagemann²⁾ aufgefundenen, von Callenbach³⁾

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 451.

²⁾ Diese Berichte 26, 876.

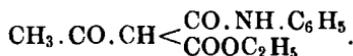
³⁾ Diese Berichte 30, 639.

als Enol- und Keto-Form erkannten isomeren Formen des Methylcyclohexenoncarbonsäureesters eignen, bei denen die in anderen Fällen (z. B. Formylphenylessigester) durch die Schwerlöslichkeit der Ketoform bewirkte Complication in Wegfall kommt.

Erst auf Grund solcher Versuche wird die Entscheidung möglich sein, ob aus dem Verlauf der Phenylcyanatreaction ein Schluss auf die Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen gezogen werden darf.

Experimentelles.

Acetylmalonanilidsäureäthylester,



Acetessigester¹⁾ wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (1 Mol.-Gew.) Phenylcyanat gemischt, wobei Erwärmung nicht wahrnehmbar war. Aus dem Gemisch, das in gut verschlossenem, am besten zugeschmolzenem Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb, schieden sich erst nach längerer Zeit, deren Dauer je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen etwa 24 Stunden und mehreren Tagen schwankte, grosse, glasglänzende, rhomboëderähnliche Krystalle ab, neben denen nach 8—14 Tagen nur noch geringe Mengen flüssiger Mutterlauge vorhanden waren. Aus dieser Mutterlauge scheiden sich beim Abkühlen noch weitere Mengen der gleichen Krystalle aus, die sich besser durch Ueberführung des überschüssigen Phenylcyanats in Diphenylharnstoff (durch Wasser oder Stehen an feuchter Luft) und Extraction mit wenig Aether gewinnen lassen. Die Gesamtmenge des so erhaltenen Additionsproductes (Acetylmalonanilidsäureester) entspricht bei genügender Reaktionsdauer annähernd der berechneten.

Der durch Aufnehmen in wenig Aether von Diphenylharnstoff getrennte Acetylmalonanilidsäureester wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol völlig rein in glasglänzenden, farblosen Prismen oder dicken Tafeln vom Schmp. 57—58° erhalten.

0.1900 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1777 g Sbst.: 0.4085 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2120 g Sbst.: 11.1 ccm N (13.5°, 720 mm).

C₁₃H₁₅O₄N. Ber. C 62.65, H 6.03, N 5.62.
Gef. » 62.73, 62.69, » 6.36, 6.29, » 5.85.

¹⁾ Im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck destillirter Ester, frisch destillirter und solcher, der nach der Destillation längere Zeit gestanden hatte, und schliesslich auch mit Piperidin behandelter Ester zeigten gegen Phenylcyanat ganz das gleiche Verhalten.

Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, kaum in Wasser.

Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer, aber unzersetzt flüchtig, erleidet der Ester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Zersetzung. Während ein Theil unter Zerfall in die Componenten (Phenylcyanat und Acetessigester) überdestillirt, hinterbleibt ein beträchtlicher Theil in Form eines nicht destillirbaren, in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Rückstandes.

Der Acetylmalonanilidsäureester besitzt stark ausgeprägte saure Eigenschaften und ist nicht nur in freiem Alkali und Barytwasser, sondern leicht auch in Soda löslich. Aus diesen frisch bereiteten Lösungen wird er durch Mineralsäuren und schon durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden. Eisenchlorid erzeugt in seinen Lösungen intensiv braunrothe Färbung, Kupferacetat scheidet ein sehr schwer lösliches, schwach grün gefärbtes Kupfersalz ab, das bei Zerlegung mit Mineralsäuren den Ester unverändert zurückliefert.

Alkali wirkt schon in der Kälte unter Abspaltung der Acetylgruppe auf den Acetylmalonanilidsäureester ein. Quantitativ konnte die Spaltung in Essigsäure und Malonanilidsäure durch etwa $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen des Esters mit der 2 Mol.-Gew. Kalilauge entsprechenden Menge etwa 30-proc. wässrig-alkoholischer Kalilauge im Wasserbad bewirkt werden. Die durch Ansäuern mit Salzsäure als krystallinischer Niederschlag ausgeschiedene Malonanilidsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Schmp. (132°) und Eigenschaften, wie sie von Freund¹⁾, Rügheimer²⁾ und Seifert³⁾ angegeben werden, besonders auch die charakteristische Abspaltung von Kohlensäure beim Schmelzen unter Bildung des bei 112° schmelzenden Acetanilids.

0.1832 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0894 g H₂O. — 0.1720 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 721 mm).

C₉H₉NO₃. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.83.

Gef. » 60.23, » 5.42, » 8.06.

¹⁾ Diese Berichte 17, 135.

²⁾ Diese Berichte 17, 235 und 736.

³⁾ Diese Berichte 18, 1360.