

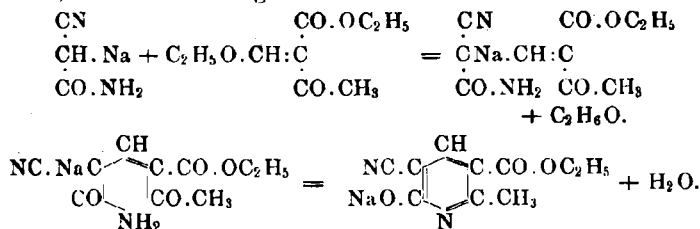
## Mittheilungen.

484. G. Errera: Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen.

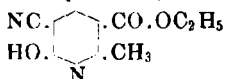
### III. Einwirkung von Methoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid.

(Eingegangen am 1. October; mitgeteilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

Eine bis zum beginnenden Krystallisiren abgekühlte Lösung von 21 g Cyanacetamid in ca. 300 g absolutem Alkohol wurde mit 5.5 g Natrium (ebenfalls in Alkohol gelöst) versetzt. Die Natriumverbindung des Amids schied sich dann als weisser Niederschlag ab. Der breiartigen Masse werden dann 46.5 g Aethoxymethylenacetessigester hinzugefügt, wodurch sie sich bedeutend erhitzte und roth färbte, indem der ursprüngliche Niederschlag verschwand und sich ein neuer pulverartiger an dessen Stelle bildete. Nach ein paar Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt und der mit Alkohol gut gewaschene Niederschlag in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die mit dem Waschalkohol vereinigte und eingedampfte alkoholische Mutterlauge lieferte eine neue Menge des Salzes, welches wie das Uebrige zersetzt wurde. Das rosafarbige Rohproduct betrug 36 g (7 pCt. der theoretischen Ausbeute) und war nach folgender Reaction entstanden:



$\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -cyan- $\alpha$ -picolin- $\beta$ -carbonsäureester,



Das beste Reinigungsverfahren des Rohproducts ist das Auflösen in wässrigem Alkohol unter Zusatz der äquimolekularen Menge alkoholischer Kalilauge. Wenn ein genügendes Quantum Alkohol, (und zwar zweckmässig verdünnt (ca. 80 pCt.), gebraucht wurde, so bildet sich in der warmen Flüssigkeit nur ein schwacher Niederschlag, welcher aus Verunreinigungen besteht und sich sofort absetzt. Filtrirt

und abgekühlt, erstarrt das Ganze zu einer Masse farbloser Krystalle, die mit der Luftpumpe abgesaugt und, wenn erforderlich, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das so erhaltene Kaliumsalz besteht aus farblosen, in Wasser sehr, in starkem Alkohol wenig löslichen Blättchen, deren Analyse zur Formel  $C_{10}H_9N_2O_3K$  führt.

0.1350 g Sbst.: 0.0470 g  $K_2SO_4$ .

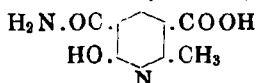
$C_{10}H_9N_2O_3K$ . Ber. K 15.98. Gef. K 15.61.

Aus diesem Salz setzen die Säuren den Ester in Freiheit, welcher aus Weingeist oder aus Benzol krystallisirbar ist. Aus dem ersteren Lösungsmittel scheidet er sich als farblose, glänzende Blättchen; aus Letzterem (in welchem er viel weniger löslich ist) als krystallinisches Pulver ab.

0.2314 g Sbst.: 0.4961 g  $CO_2$ , 0.1046 g  $H_2O$ . — 0.2493 g Sbst.: 28.6 ccm N (16.5°, 760.1 mm corr.).

$C_{10}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.  
Gef. » 58.47, » 5.02, » 13.38.

$\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -carbonamid- $\alpha$ -picolin- $\beta$ -carbonsäure,



Der beschriebene Ester lässt sich ebenso gut mit concentrirter Schwefelsäure, indem man ihn nach dem Auflösen mit Wasser fällt, als durch längeres Kochen mit wässrigem Kali oder Natron verseifen. In beiden Fällen wirkt die Verseifung auch auf die Cyangruppe, welche sich in eine Amidgruppe verwandelt, sodass es mir nicht gelang, ein Zwischenproduct abzusondern. Die neue Substanz ist schwer zu reinigen, da sie in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich als farbloses, krystallinisches Pulver aus; in einem Capillarrohr erbitzt, wird sie bei 300° schwarz, ohne zu schmelzen.

0.2341 g Sbst.: 0.4243 g  $CO_2$ , 0.0923 g  $H_2O$ . — 0.2929 g Sbst.: 35.4 ccm N (13°, 760.4 mm corr.).

$C_9H_8N_2O_4$ . Ber. C 48.98, H 4.08, N 14.29.  
Gef. » 49.43, » 4.38, » 14.31.



Die Säure erhält man durch zweistündiges Erhitzen, entweder des Esters oder des oben beschriebenen Amids, mit Salzsäure ( $d = 1.1$ ) in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120°. Nach dem Abkühlen ist die Flüssigkeit mit langen, abgeplatteten, nadelförmigen Krystallen

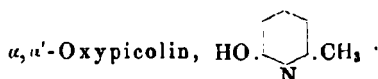
besetzt, welche die Röhre quer durchziehen und aus Wasser umkrystallisirt werden. An der Luft getrocknet, enthält die neue Substanz ein Molekül Krystallwasser, welches sie beim Trocknen im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° aber rasch verliert. Sie schmilzt bei 303°.

0.2443 g Subst.: 0.3994 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O. — 0.2473 g Subst.: 14.2 ccm N (16°, 762.1 mm corr.). — 0.2427 g Subst.: 0.0203 g H<sub>2</sub>O (100°).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 44.65, H 4.18, N 6.51, H<sub>2</sub>O 8.37.  
Gef. » 44.59, » 4.56, » 6.73, » 8.36.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in viereckigen Blättchen, unter welchen sich jedoch oft lange Nadeln finden. Letztere verwandeln sich aber allmählich auch in Blättchen: eine langsame Umwandlung, die mehrere Tage dauert. Die geringe Menge Substanz, die ich zur Verfügung hatte, gestattete mir keine Untersuchung über die Frage, ob es sich um eine Dimorphieerscheinung oder eine Umwandlung einer Form in eine beständigere handelt.

Die ammoniakalische Lösung der Säure wird, nachdem das überschüssige Ammoniak durch Kochen entfernt worden, durch Baryumchlorid, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat, Bromwasser nicht gefällt; sie giebt mit Silbernitrat einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.



Wird die Oxypicolindicarbonsäure im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure erhitzt, und zwar mehrere Stunden auf 120° oder kürzere Zeit auf 130°, so finden sich in der abgekühlten Flüssigkeit keine Krystalle mehr, und beim Oeffnen der Röhre bemerkt man eine starke Kohlensäureentwicklung. Die braune und trübe Flüssigkeit wird filtrirt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft. Der Rückstand, das Chlorhydrat des  $\alpha, \alpha'$ -Oxypicolins, wird sodann in wenigem Wasser gelöst und mit der äquimolekularen Menge Natriumhydrat versetzt: die Lösung erstarrt zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wird. Die so erhaltenen farblosen, glänzenden Nadeln verwittern bald an der Luft, indem sie undurchsichtig werden. In Folge dieses raschen Verwitterns war ich nicht im Stande, den Krystallwassergehalt genau zu bestimmen: die schwankenden Zahlen ergaben 4—5 Mol.

Die wasserfreie Base scheidet sich aus Benzol und Toluol in dicken, aber schlecht entwickelten Krystallen ab, welche bei 159° schmelzen; in Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether wenig löslich.

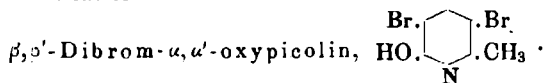
0.1910 g Sbst.: 0.4636 g CO<sub>2</sub>, 0.1161 g H<sub>2</sub>O. — 0.2406 g Sbst.: 26.1 ccm N (11°, 756.8 mm corr.).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 66.06, H 6.42, N 12.84.

Gef. » 66.19, » 6.75, » 12.88.

Eine von der überschüssigen Säure durch Eindampfen befreite Lösung der Base in salzsäurehaltigem Wasser hinterlässt einen syrupartigen Rückstand, welcher beim Abkühlen zu einer Masse prismatischer Krystalle des Chlorhydrats erstarrt. Das rohe, an der Luft getrocknete Salz schmilzt bei 80–85° und enthält eine grosse Menge Krystallwasser, welches es langsam verliert, wenn es längere Zeit unter 80° gehalten wird. Ueber 100° erhitzt, zersetzt sich das wasserhaltige Salz theilweise, indem es sich braun färbt; das wasserfreie schmilzt oberhalb 150°.

Das Chloroplatinat ist krystallinisch und in Alkohol, Wasser und Aether sehr leicht löslich.



Wässrige Oxypicolinlösungen entfärben Bromwasser augenblicklich, indem sie einen starken, weissen Niederschlag bilden. Der Bromüberschuss wird mit Natriumbisulfit beseitigt und die neue Substanz aus Weingeist krystallisirt. Es bilden sich dann weisse Nadeln, welche in Wasser kaum, in Alkohol sehr leicht löslich sind und, wenn in einer Capillarröhre erwärmt, zuerst erweichen und dann bei 238–239° schmelzen, indem sie sich schwarz färben. Die Analyse führt zur Formel eines Dibromderivats, dessen Structur sich aus den bekannten Substitutionsregeln im Pyridinkern ergibt.

0.2079 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 759 mm corr.).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>NO. Ber. N 5.24. Gef. N 5.11.

Gemäss der in meiner zweiten Abhandlung über gemischte Methenylverbindungen geäusserten Absicht, wurde auch die Darstellung des Malonmethenylacetessigesters versucht, sowohl durch die Einwirkung des Malonsäureesters auf Aethoxymethylenacetessigester, als des Acetessigesters auf Aethoxymethylenmalonsäureester. Jedoch, obwohl ich die Bedingungen, unter welchen die Reaction stattfinden sollte, verschiedenartig geändert habe, ist es mir nie gelungen, die erwünschte Methenylverbindung zu erhalten: dagegen hat sich stets ein Gemisch der beiden einfachen Methenylverbindungen, und zwar des Methenylbisacetessigesters und des Dicarboxylglutaconsäureesters, gebildet<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Ergebnisse erregen bei mir Bedenken über das Vorhandensein eines Cyancarboxylglutaconsäureesters im Reactionsproduct des Aethoxymethylenmalonsäureesters und des Cyanessigesters, um so mehr, als die daraus folgende Bildung des Natriumdioxydinicotinsäureesters sich ebenso gut durch die Gegenwart des Dicyanlutaconsäureesters erklären lässt (diese Berichte 31, 1241).

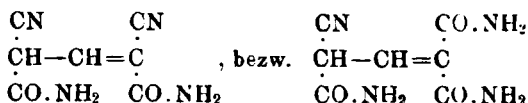
Wenn man die Fälle einer erfolglosen Reaction (nämlich die beiden Letzteren und die Einwirkung des gewöhnlichen Phenylmethylpyrazolons auf Aethoxymethylenmalonsäureester) mit denjenigen vergleicht, in welchen, wenn nicht das unmittelbare Product, doch wenigstens dessen durch cyclische Condensation entstandene Abkömmlinge (Acetondicarbonsäureester und Aethoxymethylenmalonsäureester oder Aethoxymethylenacetessigester, Cyanacetamid und Aethoxymethylenacetessigester) gebildet werden, so ergibt sich als natürliche Folgerung, dass der Reactionsmechanismus als wahrscheinlicher zu betrachten ist, welchen ich in meiner ersten Abhandlung als unwahrscheinlich beurtheilt hatte, wodurch nämlich das erste Product die gemischte Methenylverbindung ist. Wenn Letztere eine weitere cyclische Condensation sehr leicht erleidet, wie bei den Abkömmlingen des Acetondicarbonsäureesters, durch die Gegenwart der Methylengruppe, oder beim Entstehen eines Pyridinkerns, wird die entsprechende geschlossene Kette rasch gebildet. Wenn aber die cyclische Condensation entweder gar nicht, oder nur schwieriger stattfinden kann, so haben zwei Moleküle der gemischten Methenylverbindung Zeit, auf einander zu wirken und somit zwei Moleküle der einfachen zu bilden.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

#### 485. G. Errera: Condensation des Cyanacetamids mit Chloroform.

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

In einer in der *Gazzetta chimica italiana* unter demselben Titel veröffentlichten Notiz habe ich zwei Substanzen beschrieben, von denen die eine durch die Einwirkung des Natriumäthylats auf ein Gemisch von Acetamid und Chloroform, die andere aus der vorhergehenden mittels concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde, und welchen ich folgende Formeln zuschrieb:



Aber seitdem Guthzeit<sup>1)</sup> bewiesen hat, dass die von mir<sup>2)</sup> durch eine ähnliche Reaction aus Cyanessigester erhaltene Verbindung, die ich als das Amid des Dicarboxylglutaconsäureesters betrachtete, dessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 779.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1241.