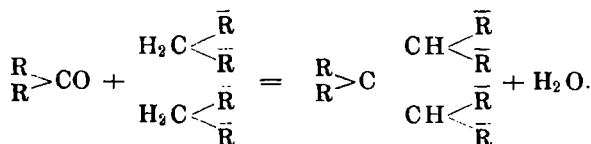


589. Gust. Komppa: Condensation von Ketonen mit Cyanessigester.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Durch die grundlegenden Arbeiten von Claisen¹⁾ und seinen Schülern wissen wir, dass Aldehyde sich mit Leichtigkeit sowohl mit einem als auch mit zwei Molekülen Malonsäure resp. deren Estern condensiren lassen. Statt Malonsäure kann man dabei auch Acetessigester oder im Allgemeinen Substanzen mit »sauren Methylengruppen« anwenden. Diese Reactionen haben, insbesondere durch die schönen und umfassenden Untersuchungen von Knoevenagel²⁾, grosse praktische Bedeutung bei der organischen Synthese erhalten. Die Ketone lassen sich dagegen — nach der heutigen Auffassung — mit solchen Körpern (vom Malonsäure-Typus) garnicht oder nur sehr schwierig condensiren³⁾. A. Meyenberg⁴⁾ hat zwar 1 Mol. Aceton mit 1 Mol. Malonsäureester durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bis zu 22 pCt. condensiren können, es scheint aber bis jetzt nicht gelungen zu sein, ein Molekül Keton mit zwei Molekülen Malonsäureester oder mit ähnlichen Körpern zu folgender Reaction zu bringen:



Da Substanzen mit gerade dieser Constitution mich ganz besonders interessirten, so habe ich versucht, ob es nicht doch möglich wäre, solche Reactionen auszuführen — so wenig lohnend es im Anfang auch schien.

Dabei bin ich von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Ursache, warum diese Keton-Condensationen so schwierig zu realisiren sind, in den sterischen Verhältnissen zu suchen wäre. Ich versuchte daher bei dieser Condensation statt Malonsäureester Substanzen anzuwenden, bei welchen die negativen Gruppen möglichst klein sind. Ein solcher Körper ist nun Malonitril, und ein Vorversuch zeigte

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 170.

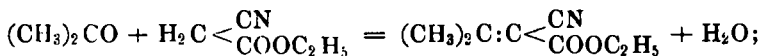
²⁾ Diese Berichte 27, 2345; 31, 2585, 2596. Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 321.

³⁾ Kompenos, Ann. d. Chem. 218, 168; W. Massol, diese Berichte 27, 1225, 1574; K. Auwers, diese Berichte 28, 1131; V. Meyer, diese Berichte 28, 1798, 2784; G. Komppa, diese Berichte 32, 1421 und vollständiger in Acta soc. scient. Fennicae Tom. XXVI No. 7.

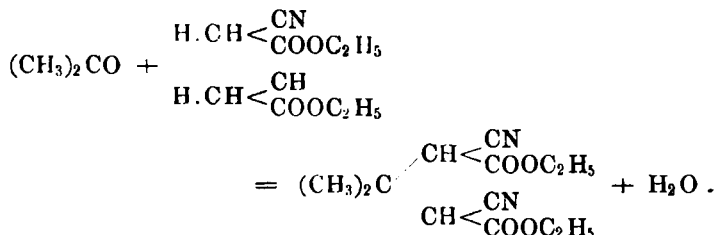
⁴⁾ Diese Berichte 28 786.

mir auch, dass es mit Aceton beim Zufügen von einigen Tropfen Diäthylamin sehr leicht reagirt. Da das Malonitril aber ein sehr theurer Körper ist, so habe ich statt seiner Cyanessigester anzuwenden versucht, und dies ist mir nun auch wirklich gelungen.

Beim Zufügen von wenig Diäthylamin zu einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Aceton und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester, unter Innehalten von gewissen Bedingungen, habe ich nämlich zwei neue, krystallinische Körper erhalten, von denen der eine aus äquimolekularen Mengen der beiden Ausgangsmaterialien unter Austritt von Wasser entstanden ist:

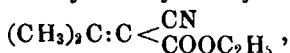


der andere dagegen ist durch Condensation von 1 Mol. Aceton mit 2 Mol. Cyanessigester auf folgende Weise gebildet:



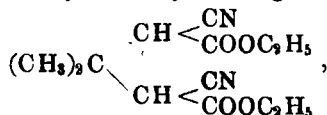
Diese beiden Substanzen können von einander, wie auch von unverändertem Cyanessigester, durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum getrennt werden.

Der erhaltene Dimethylmethylen-cyanessigester,



krystallisirt sehr leicht in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 28° . Bei der Verseifung habe ich bis jetzt noch nicht die erwartete Dimethylacrylsäure erhalten. Diese Schwierigkeit steht im Einklang mit den Erfahrungen, welche V. Meyer¹⁾ bei der Verseifung der analog constituirten Verbindung, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, gemacht hat. Uebrigens habe ich diesen Körper noch nicht genauer untersucht.

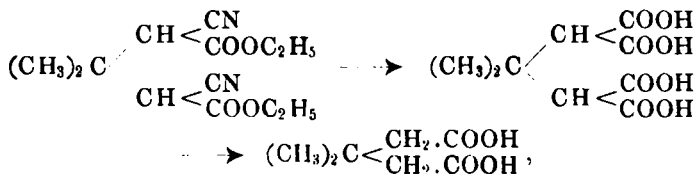
Der Dimethylmethylen-dicyanessigester,



ist nun der schon früher von Mehreren (Meyenberg, Auwers und Komppa l. c.) gesuchte, sehr interessante Körper. Er bildet weisse,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1799.

dünne Tafeln vom Schmp. 54° (Sdp. 187° unter 10 mm Druck) und giebt bei der Verseifung mit 50-procentiger Schwefelsäure die $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure:



wodurch seine Constitution bewiesen wird.

Er bildet auch eine gelbe Natrium-Verbindung.

Diese neuen Cyanester sollte man nun in mannigfaltiger Weise zur Synthese von wichtigen Abbauprodukten des Camphers und der Terpene, wie: Isocamphoronsäure, Norpinsäure, Caronsäure u. s. w. von A. v. Baeyer und die Camphersäure oder Norcamphersäure von Bredt u. s. w., verwenden können. Versuche zur Ausführung dieser Synthesen aus dem Dicyanester — wobei ich schon jetzt einiges Material gesammelt habe — behalte ich mir vor.

Auch die Versuche zur Condensation von anderen Ketonen und Ketonensäureestern mit Cyanessigester und ähnlichen Substanzen bitte ich die verehrten Fachgenossen mir und meinen Schülern überlassen zu wollen.

Experimenteller Theil.

Nach einigen Vorversuchen verfuhr ich bei der

Condensation von Aceton mit Cyanessigester

auf folgende Weise.

Zu einem mit Eis gut abgekühlten Gemisch von 36 g reinem und trockenem Aceton und 150 g (für 2 Mol. ber. 140 g) Cyanessigester fügt man etwa 15 Tropfen Diäthylamin hinzu, lässt im gut verschlossenen Gefässe in einer Kältemischung stehen, bis das Eis geschmolzen ist, und bewahrt dann das Gefäss noch ca. 24 Stdn. an einem kalten Orte und nachher etwa einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur auf. Schon nach wenigen Tagen kann man die Wasserabspaltung deutlich beobachten, aber die Reaction geht sehr langsam vorwärts, denn nach einer Woche ist noch kein Dimethylmethyldicyanessigester gebildet. Am Ende wird die Mischung noch einige Stunden auf dem Wasserbade allmählich erhitzt. Das in der Reaction gebildete Wasser wird, so gut wie es sich machen lässt, abgehoben und das Oel im Vacuum ohne zu trocknen fractionirt. Dabei geht erst das noch zurückgebliebene Wasser über und dann unter einem Druck von 10 mm bei 95—100° unveränderter Cyanessigester. Die Fraction 100—120° (bei 10 mm) enthält hauptsächlich den gebildeten Dimethylmethylen-cyan-

essigester, die Fraction 120—175° (10 mm) dagegen den Dimethylmethylen-dicyanessigester. Nach systematischer Fractionirung der beiden letztgenannten Fractionen im Vacuum bekommt man schliesslich zwei Hauptfractionen, von denen die eine den Sdp. 105—110° bei 10 mm und die andere den Sdp. 186—188° bei 10 mm besitzt.

Dimethylmethylen-cyanessigester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

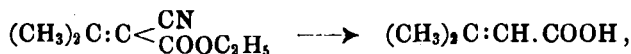
Die Fraction 105—110°, von welcher der allergrösste Theil bei 108° unter 10 mm Druck übergeht, bildet ein wasserbelles, leicht bewegliches Oel, das sehr leicht, oft schon in der Vorlage, zu einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Der feste Cyanester wird durch Aufstreichen auf kalte Thonplatten von dem wenigen anhaftenden Oele befreit. Die Ausbeute betrug etwa 10 pCt. von dem Gewichte des angewandten Cyanessigesters.

Um den Ester ganz rein zu erhalten, krystallisirte ich ihn zwei Mal aus verdünntem Alkohol um. Er bildet dann weisse, seidenglänzende, haarfeine Nadeln, die bei 28° schmelzen. Sie sind in allen organischen Solventien, auch in kaltem Ligroïn, leicht löslich, schwer im Wasser.

0.1572 g Subst.: 12.6 ccm N (16°, 765 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.39.

Die Verseifung und Ueberführung in β -Dimethylacrylsäure:



ist noch nicht gelungen, wird aber später wieder aufgenommen.

Von Kaliumpermanganat wird der Körper auch in Wasserlösung augenblicklich oxydirt. Brom addirt er dagegen nicht.

Dimethylmethylen-dicyanessigester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{CH}(\text{CN}).\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$.

Die Fraction 186—188° bei 10 mm Druck bildet ein glycerinähnliches, dickes Oel, das allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Kälte ziemlich vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie wird an der Pumpe von anhaftendem Oele befreit, mit sehr wenig kaltem Aether und einer Mischung von Aether und Ligroïn (niedrig siedendes) gewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Die ölige Mutterlauge giebt nach neuer Fractionirung und Behandeln wie oben weitere Mengen von Dicyanester.

Am Ende war die Ausbeute etwa 16 pCt. von dem Gewichte des angewandten Cyanessigesters.

Für synthetische Zwecke ist die Substanz schon rein genug, für die Analyse wird sie am Besten aus einem kochenden Gemisch von

Aether und niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt. So erhält man sehr schöne, langgestreckte und dünne, viereckige Tafeln, die glasglänzend sind und bei 53—54° schmelzen. Der neue Ester ist sehr leicht löslich in kochendem Benzol, Alkohol und Aether; ziemlich löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Aether und kochendem Ligroin; unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser.

Er löst sich in Natronlauge und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung.

0.1375 g Sbst.: 12.75 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{19}N_2O_4$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.44.

Mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung giebt der Ester nach einiger Zeit eine gelbe, krystallinische Natrium-Verbindung.

Dass der Körper wirklich die angegebene Zusammensetzung besitzt, wurde durch die

Verseifung zur $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure

gezeigt. 0.5 g Ester wurden mit 10 g 50-procentiger Schwefelsäure 5—6 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Die gebildete Säure wird mit Aether mehrmals extrahirt, die Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand erst aus Wasser, unter Zusatz von concentrirter Salzsäure, und dann aus Benzol umkrystallisirt. So erhält man flache Nadeln vom Schmp. 100°.

Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Silbersalz wurde analysirt.

0.2626 g Salz: 0.0361 g Ag.

$C_7H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 57.76. Gef. Ag 57.65.

Das mit Acetylchlorid dargestellte Anhydrid der Säure besaß den Schmp. 124°.

Diesen Eigenschaften zu Folge war die durch Verseifung erhaltene Säure $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure¹⁾.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ Auwers, diese Berichte 28, 1130; Perkin jun., Journ. of chem. Soc. 69, 1744; Komppa, diese Berichte 32, 1422.