

407. Erich Benary: Über den Chloracetyl-cyanessigester und seine Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juni 1908.)

Während die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Malonester zu chlorfreien Produkten, hauptsächlich zum Tetron- α -carbonsäureester¹⁾ führt, entsteht mit Cyanessigester sehr glatt der Chloracetyl-cyanessigester, $\text{ClCH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Da sich die Bromverbindung ebenso mit Bromacetyl bromid bereiten läßt, so liegt damit ein Darstellungsverfahren für Halogenacyl-cyanessigester vor. Diese Halogenverbindungen besitzen stark saure Eigenschaften, die der Methinwasserstoff unter dem Einfluß der benachbarten negativen Radikale erlangt. Sie gleichen in dieser Hinsicht den von Haller²⁾ untersuchten Acyl-cyanessigestern, deren Reaktionen nicht in der Keto-, sondern in der Enolform erfolgen. Ich habe mich mit dem Chloracetyl-cyanessigsäureäthylester näher beschäftigt und teile einige der damit ausgeführten Umsetzungen im Folgenden mit.

Aus dem Silbersalz erhält man mit Jodäthyliden α -Cyan- β -äthoxy- γ -chlor-crotonsäureester, $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:C}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, der mit Ammoniak in eine amidartige Verbindung: $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{:C}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ohne Angriff des Chloratoms übergeht. Durch Umsetzung des Chloracetyl-cyanessigesters mit Cyankalium gewinnt man leicht den α , γ -Dicyan-acetessigester, $\text{NC}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Dieser Körper besitzt eine reaktionsfähige Methylengruppe, man kann ihn leicht mit Benzaldehyd kondensieren und gelangt zum Benzal-dicyanacetessigester; mit Zimtaldehyd erhält man die Cinnamylidenverbindung.

Von besonderem Interesse erschien das Verhalten der Chlorverbindung gegen organische Basen. Es war die Frage, wie bei Ersatz des Chloratoms durch einen basischen Rest in den entstehenden Verbindungen die saure Natur der Ausgangssubstanz sich äußern würde, ferner war bei der Reaktion mit Ammoniak und primären Aminen die Bildung eines stickstoffhaltigen Fünfringes möglich. Die Eliminierung des Chloratoms erfolgt leicht in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, je nach Art der angewandten Base ergaben die Versuche Folgendes:

Bei Umsetzung mit sekundären Aminen tritt einfacher Austausch von Chlor gegen den basischen Rest ein, beim Ammoniak hingegen findet gleichzeitig Alkoholaustritt statt. Demnach vollzieht

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1079 [1907]. ²⁾ Compt. rend. **120**, 1193.

sich in der Tat Ringschluß, es entsteht das 4-Cyan-3-Keto-5-Pyrrolidon¹⁾ C(OH)=C.CN.
 $\text{CH}_2.\text{NH.CO.}$ Verwendet man Äthylamin für die Umsetzung, so

erhält man den α -Cyan- γ -äthylamino-acetessigester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH.CH}_2$
 $.\text{CO.CH(CN).COOC}_2\text{H}_5$, gleichzeitig aber auch die cyclische Verbindung,

das 1-Äthyl-4-Cyan-3-Keto-5-Pyrrolidon: C(OH):C-CN
 $\text{CH}_2.\text{N(C}_2\text{H}_5).\text{CO.}$

Der Ringschluß wird demnach durch am Stickstoff haftende Radikale erschwert, bei den angewandten aromatischen primären Aminen entstanden ringförmige Substanzen überhaupt nicht in faßbarer Menge. Während die cyclischen Verbindungen mit neutralem Stickstoff stark sauer sind, reagieren die durch einfachen Austausch des Chlor entstandenen auf Lackmus neutral. Es sind gut krystallisierende hochschmelzende Substanzen, deren salzsaure Salze durch Soda zerlegt werden. Gleichzeitig besitzen sie schwach saure Eigenschaften; das wird bei der Piperidinverbindung besonders deutlich. Diese gibt außer einem schwer löslichen Kupfersalz ein luftbeständiges Natriumsalz, sie löst sich auch in verdünnter Natronlauge. Bei den übrigen Substanzen war in Wasser eine durch Natronlauge vermehrte Löslichkeit nicht erkennbar. Eine Carbonylgruppe ließ sich mit Ketonreagenzien nicht nachweisen, es ist daher wohl möglich, daß diese Verbindungen in der Enolform vorliegen. Die saure Natur kann indes nicht als Beweis dafür gelten, da bei Amidoketonen in neuerer Zeit saure Eigenschaften aufgefunden worden sind²⁾.

Daß aber jedenfalls in dem vorliegenden Falle besondere Neigung in der Enolform zu reagieren vorhanden ist, geht daraus hervor, daß bei Umsetzung des Chloracetyl-cyanessigesters mit tertiären Aminen betainartige Produkte sich bilden, so mit Trimethylamin eine Substanz, der die Formel: $(\text{CH}_3)_3\text{N.CH}_2.\text{C:C(CN).}$
 O

COOC_2H_5 zuzuschreiben ist. Sie wird wohl am besten als Trimethylbetain des Acetyl-cyanessigesters bezeichnet. Verbindungen, die ohne Carboxylgruppe zur Betainbildung befähigt sind, kennt man seit langem in den Phenolbetainen, indes sind solche unter den aliphatischen noch nicht bekannt und aus den in dieser Richtung untersuchten chlorierten Ketonverbindungen nicht erhalten worden.

Schließlich schien noch die Reaktion des Chloracetyl-cyanessigesters mit Phenylhydrazin synthetisch verwertbar, hier trat indes eine

¹⁾ Vergl. Conrad und Hock, diese Berichte 32, 1200. über die bisher bekannten Pyrrolidonderivate.

²⁾ Rabe, diese Berichte 41, 872 [1908].

Spaltung ähnlich der bei den Acyl-cyanessigestern¹⁾ beobachteten ein:
 $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot$
 $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Das entstandene α -Phenyl-
 hydrazido β -acetylphenylhydrazin wurde als solches nach-
 gewiesen.

Experimentelles.

Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester.

Aus 18 g fein verteiltem Natrium und 100 g Cyanessigester be-
 reitet man in 500 ccm absolutem Äther die Natriumverbindung. Nach
 beendeter Wasserstoffentwicklung läßt man unter Eiskühlung langsam
 45 g Chloracetylchlorid mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt
 zufließen und sorgt durch öfteres Umschwenken des Kolbens für
 gleichmäßige Mischung mit der breiigen Masse, die allmählich beweg-
 licher wird. Dann läßt man noch bei Zimmertemperatur etwa
 3 Stunden stehen, bis eine Probe der Ätherlösung keinen Säurechlorid-
 geruch mehr aufweist. Die gelbgefärbte, mit Kochsalz vermischte, im
 Äther suspendierte Natriumverbindung wird unter Kühlung vorsichtig
 durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die rotbraun
 gefärbte Ätherlösung abgehoben und mit gesättigter Kupferacetatlösung
 erschöpfend durchgeschüttelt. Das abgeschiedene grüne Kupfersalz
 wird filtriert, mit Alkohol ausgewaschen und zur Reinigung einmal
 mit absolutem Alkohol ausgekocht. Durch Behandeln mit Äther und
 Schwefelsäure, die man öfters erneuert, wird das Salz zerlegt. Die
 Ätherlösung hinterläßt beim Verdunsten den Ester als fast rein weiße
 Krystallmasse, die für weitere Umsetzungen hinreichend rein ist. Die
 Ausbeute beträgt etwa 50 g, d. h. 66% der Theorie. Einen großen
 Teil des bei der Reaktion regenerierten Cyanessigesters kann man aus
 der mit Kupferacetat behandelten Ätherlösung zurückgewinnen. Zur
 Analyse wurde die Chlorverbindung aus Petroläther umkrystallisiert.
 Daraus scheidet sie sich in langen Nadeln ab, die bei 42–43°
 schmelzen.

0.1724 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 11.9 ccm N
 (22°, 762 mm). — 0.3192 g Sbst.: 0.2446 g Ag Cl.

C₇H₈O₃NCl. Ber. C 44.31, H 4.26, N 7.39, Cl 18.70.

Gef. » 44.17, » 4.28, » 7.42, » 18.94.

Die Verbindung ist leicht löslich in allen organischen Solvenzien,
 nur mäßig in Petroläther, sehr schwer in Wasser. Sie reagiert auf
 Lackmus stark sauer, löst sich leicht in Soda und färbt Eisenchlorid
 stark rot. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, dagegen von

¹⁾ Compt. rend. 120, 1193.

kalter Natronlauge nicht angegriffen. Beim Übergießen der in wenig Äther gelösten Substanz mit Kupferacetatlösung fällt das Kupfersalz aus. Es läßt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren und scheidet sich daraus in saftgrünen Kryställchen ab, die bei 171—172° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Das Salz wurde im Exsiccator getrocknet.

0.2002 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 765 mm). — 0.2812 g Sbst.: 0.1818 g Ag Cl.

$(C_7H_7O_3NCl)_2Cu$. Ber. N 6.36, Cl 16.09.
Gef. » 6.11, » 15.99.

Bromacetyl-cyanessigsäure-äthylester,
 $BrCH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$.

Die Bromverbindung wird auf die gleiche Weise aus 40 g Cyanessigester, 8.1 g Natrium und 32 g Bromacetylbromid bereitet. Sie krystallisiert aus Petroläther in feinen Nadeln, die bei 59—61° schmelzen. In allen übrigen Solvenzien löst sie sich leicht, schwer in Wasser. Sie färbt Eisenchlorid rot und reagiert stark sauer.

0.1640 g Sbst.: 0.2158 g CO_2 , 0.0530 g H_2O . — 0.2478 g Sbst.: 0.1998 g AgBr. — 0.1836 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 752 mm).

$C_7H_8O_3NBr$. Ber. C 35.89, H 3.45, N 5.99, Br 34.16.
Gef. » 35.89, » 3.61, » 5.70, » 34.31.

Das Bromid liefert wie die Chlorverbindung ein schwer lösliches Kupfersalz. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es in grünen prismatischen Körnchen. Im Capillarrohr schmilzt es bei 163—164° unter lebhafter Zersetzung.

Chloracetyl-cyanessigsäure-methylester.

Der Ester entsteht aus 6.9 g Natrium, 30 g Cyanessigsäuremethylester und 17 g Chloracetylchlorid. Das feinpulverisierte Kupfersalz wird zweckmäßig in Äther suspendiert mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Äther enthält die Chlorverbindung, die aus Petroläther in kleinen Körnchen kristallisiert. Schmelzpunkt 72—73°.

0.1650 g Sbst.: 0.2490 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.1579 g Sbst.: 0.1284 g AgCl.

$C_6H_6O_3NCl$. Ber. C 41.01, H 3.45, Cl 20.20.
Gef. » 41.16, » 3.63, » 20.11.

Der Ester ist mäßig löslich in Äther, Alkohol und Petroläther, leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser. Das Kupfersalz kristallisiert aus Methylalkohol in grünen Nadelchen, die sich bei 188—189° zersetzen.

Für alle folgenden Umsetzungen kam der Chloracetyl-cyanessigsäureäthylester zur Anwendung.

α -Cyan- β -äthoxy- γ -chlorcrotonsäure-äthylester
 $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Man löst 9.5 g Chloracetyl-cyanessigester in 50 ccm Normalnatronlauge und setzt Silbernitrat hinzu, dabei fällt das Silbersalz als weißer pulveriger Niederschlag aus. Es wird vor Licht geschützt im Vakuum getrocknet, dann mit 10 g Jodäthyl in 50 ccm absolutem Äther 24 Stunden stehen gelassen. Der Ätherrückstand erstarrt krystallinisch, die fein pulverisierte Substanz schüttelt man mit Sodalösung und reinigt das Ungelöste aus Äther. Harte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 93—94°. Die Verbindung färbt Eisenchlorid nicht. Sie ist mäßig löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Essigester, schwer in Petroläther und Wasser.

0.1712 g Sbst.: 0.3110 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.2434 g Sbst.: 0.1622 g AgCl .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. C 49.63, H 5.57, Cl 16.29.
 Gef. » 49.54, » 5.42, » 16.47.

Löst man den Ester in Alkohol und fügt alkoholisches Ammoniak hinzu, so fällt auf Zusatz von Wasser ein krystallinischer Niederschlag aus. Dies ist der

α -Cyan- β -amido- γ -chlorcrotonsäure-äthylester.
 $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der Ester wird durch Auflösungen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Krystallpulver vom Schmelzpunkt 128—129°. Er löst sich mäßig in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser. Er zeigt neutrale Reaktion und ist unlöslich in Säuren und Alkalien.

0.1488 g Sbst.: 0.2430 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1780 g Sbst.: 22.1 ccm N (17°, 772 mm). — 0.1840 g Sbst.: 0.1402 g AgCl .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 44.54, H 4.82, N 14.86, Cl 18.80.
 Gef. » 44.54, » 4.87, » 14.85, » 18.86.

Daß die Verbindung die angegebene Formel besitzt und nicht die Estergruppe in die Amidgruppe verwandelt ist, geht daraus hervor, daß das Produkt, welches aus dem Chloracetyl-cyanessigester mit Jodmethyl erhalten wird, beim Behandeln mit Ammoniak dieselbe Verbindung liefert, wie sie mittels Jodäthyl entsteht.

α, γ -Dicyan-acetessigsäure-äthylester,
 $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

10 g Chloracetyl-cyanessigester werden in eine Lösung von 10 g Cyankalium in 50 ccm Wasser eingetragen und vorsichtig erwärmt, bis Umsetzung unter Färbung der Flüssigkeit beginnt. Man unter-

bricht dann die Wärmezufuhr und läßt die unter Wärmeentwicklung sich abspielende Reaktion bei 50—60° vor sich gehen. Läßt die Selbsterwärmung nach, so hält man noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade die angegebene Temperatur inne. Beim Ansäuern der erkalteten rotgefärbten Lösung fällt die Cyanverbindung als krystallinischer Niederschlag (6 g) aus. Man löst ihn in wenig Essigester, filtriert von den dunkelfarbigem Verunreinigungen ab und scheidet die Substanz aus der Lösung durch Zugabe von Äther ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther erhält man farblose Nadeln, die bei 87—89° schmelzen. Die Verbindung löst sich mäßig in Wasser, schwer in Äther, leichter in Chloroform, Alkohol und Essigäther. Eisenchlorid erzeugt blutrote Färbung.

0.1540 g Sbst.: 0.3004 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 18.1 ccm N (23°, 762 mm).

C₈H₅O₃N₂. Ber. C 53.29, H 4.48, N 15.58.
Gef. » 53.20, » 4.42, » 15.74.

Mit Kupferacetat entsteht ein schwer lösliches grünes Kupfersalz.

Benzal-dicyan-acetessigester,
C₆H₅.CH:C(CN).CO.CH(CN).COOC₂H₅.

1.5 g Cyanid werden mit einer Auflösung von 4 g Kalihydrat in 40 ccm Alkohol übergossen, 1.5 g Benzaldehyd zugegeben und 12 Stunden stehen gelassen. Die gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, filtriert den ausfallenden gelben, flockigen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol und Wasser aus. Man gewinnt aus Essigester schwefelgelbe Nadeln, die unter vorhergehendem Sintern bei 145—146° schmelzen. Ausbeute 1.5 g.

0.1544 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 13.1 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₅H₁₂O₃N₂. Ber. C 67.16, H 4.52, N 10.45.
Gef. » 67.08, » 4.57, » 10.23.

Die Benzalverbindung ist schwer löslich in Wasser, Äther und Alkohol, leichter in Essigester und Chloroform. Sie reagiert sauer, löst sich in Soda und wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten. Die gleiche Substanz entsteht auch mit Piperidin als Kondensationsmittel. Hiermit gewinnt man auch leicht den

Cinnamyliden-dicyan-acetessigester,
C₆H₅.CH:CH.CH:C(CN).CO.CH(CN).COOC₂H₅.

0.7 g Cyanid in 5 ccm Äther werden mit 0.7 g Zimtaldehyd und 2 Tropfen Piperidin versetzt. Es tritt unter Erwärmung Orange-

färbung auf und binnen kurzem erstarrt die Flüssigkeit zu einem orangefarbenen Krystallbrei. Man gibt Salzsäure hinzu, filtriert, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert aus absolutem Alkohol um. Man erhält so orangefarbene, verfilzte Nadeln, die bei 159—160° unter vorhergehendem Sintern zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1530 g Subst.: 0.3888 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1737 g Subst.: 14.2 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₂. Ber. C 69.35, H 4.81, N 9.53.

Gef. » 69.31, » 4.74, » 9.64.

Es folgen die Umsetzungen des Chloracetyl-cyanessigesters mit Basen. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei gleich bemerkt, daß alle im folgenden aufgeführten Substanzen ammoniakalische Silberlösung in der Wärme mehr oder weniger leicht reduzieren und durch Eisenchlorid rot gefärbt werden.

4-Cyan-3-keto-5-pyrrolidon.

9.5 g Chloracetyl-essigester versetzt man mit 50 ccm Normalnatronlauge¹⁾, gibt 25 ccm wäßriges Ammoniak hinzu und läßt 24 Stunden stehen. Die Vollständigkeit der Umsetzung erkennt man daran, daß eine Probe der Lösung beim Ansäuern klar bleibt. Die gelblich gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der krystallinische Rückstand in 25 ccm warmem Wasser gelöst, filtriert und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Die anfangs klare Lösung beginnt bald Krystalle abzuscheiden, wenn man sie im Eisschrank stehen läßt. Das erhaltene körnige Krystallmehl (6 g) reinigt man aus möglichst wenig heißem Wasser, eventuell unter Zusatz von Tierkohle. Man gewinnt kleine, fast farblose, harte Körnchen. Im Capillarrohr beginnt die Substanz bei 210° sich unter Bräunung zu zersetzen, sie schmilzt völlig bei 220—221°. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Solventien schwer löslich, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

0.1532 g Subst.: 0.2708 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1268 g Subst.: 25.2 ccm N (19°, 746 mm).

C₅H₄O₂N₂. Ber. C 48.36, H 3.26, N 22.58.

Gef. » 48.21, » 3.48, » 22.81.

¹⁾ Bei allen diesen Umsetzungen empfiehlt sich der Zusatz von Natronlauge, hier wegen des glatteren Reaktionsverlaufes; in andern Fällen vermeidet man die Bildung schwer löslicher Salze, welche die beabsichtigte Reaktion erschweren. Zudem ist nur die Hälfte der sonst nötigen Basenmenge erforderlich.

Auf Zusatz von Silbernitrat fällt aus der wäßrigen Lösung das Silbersalz in kleinen Nadelchen aus. Es wird zur Analyse im Exsiccator getrocknet.

0.1578 g Sbst.: 0.0736 g Ag.

$C_5H_5O_2N_2Ag$. Ber. Ag 46.74. Gef. Ag 46.64.

Beim Kochen mit Baryt wird das Cyanid nicht angegriffen, ein Beweis für die Beständigkeit des Ringkomplexes. Beim Behandeln mit Kalilauge entsteht das

4-Carbamido-3-keto-5-pyrrolidon,
$$\begin{array}{l} C(OH)=C.CO.NH_2 \\ CH_2.NH.CO \end{array}$$

4 g des soeben beschriebenen Körpers löst man in 30 ccm 30-prozentiger Kalilauge und erhitzt zum Sieden. Binnen kurzem scheidet sich, während etwas Ammoniak entweicht, ein schwer lösliches Kaliumsalz ab. Man erhitzt noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade und filtriert nach dem Erkalten das farblose Salz von der braunen Flüssigkeit ab. Dieses löst man in warmem Wasser, beim Ansäuern fällt das Amid krystallinisch aus (2.5 g). Aus heißem Wasser gereinigt, bildet es mikroskopisch kleine Prismen, die bei 215° unter vorhergehender Bräunung sich lebhaft zersetzen. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, auch in kaltem Wasser. Sie gibt im Gegensatz zur Ausgangssubstanz keine Fällung mit Silbernitrat.

0.1682 g Sbst.: 0.2598 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 27.9 ccm N (18° , 754 mm).

$C_5H_6O_2N_2$. Ber. C 42.23, H 4.27, N 19.72.

Gef. » 42.13, » 4.14, » 19.62.

Titration: 0.1424 g Sbst. brauchten 10,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zur Rotfärbung der mit Phenolphthalein versetzten Lösung. Ber. 10.02 ccm.

Von Wichtigkeit wäre die Eliminierung der Amidgruppe. Die Versuche in dieser Richtung werden noch fortgesetzt.

Äthylamin und Chloracetyl-cyanessigester.

Versetzt man 5 g der Chlorverbindung mit 25 ccm Normalnatronlauge und gibt 5 g einer wäßrigen 33-prozentigen Äthylaminlösung hinzu, so scheidet sich im Laufe von 24 Stunden eine reichliche Menge (1.8 g) eines weißen Krystallmehls ab. (Sollte keine Ausscheidung erfolgen, so tritt dies beim Reiben der Gefäßwandung ein.) Die ausgeschiedene Masse krystallisiert aus absolutem Alkohol in kleinen Nadeln. Sie bilden den

α -Cyan- γ -äthylamino-acetessigsäure-äthylester.

0.1704 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.1977 g Sbst.: 23,4 ccm N (16°, 771 mm).

C₉H₁₄O₃N₂. Ber. C 54.50, H 7.12, N 14.14.
Gef. » 54.51, » 7.08, » 14.19.

Die Substanz beginnt bei 215° sich unter Bräunung zu zersetzen und schmilzt völlig bei 225°. Sie ist schwer löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform und kaltem Wasser; aus heißem scheidet sie sich in langen Nadeln ab. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme leicht reduziert.

Das Hydrochlorid erhält man, wenn man in die warme alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in weichen, verfilzten Nadelchen ab, die bei 173—174° sich lebhaft zersetzen. Es löst sich leicht in Wasser.

0.2306 g Sbst.: 0.1408 g AgCl.

C₉H₁₅O₃N₂Cl. Ber. Cl 15.11. Gef. Cl 15.10.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit der berechneten Menge Natriumäthylat, so fällt auf Zusatz von Äther das Natriumsalz als voluminöse, flockige Masse aus. Isoliert konnte es indes nicht werden, da es an der Luft zerfließt.

1-Äthyl-4-cyan-3-keto-5-pyrrolidon.

Das gelb gefärbte Filtrat der eben beschriebenen Substanz wird im Vakuum fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und angesäuert. Sehr bald erfolgt Krystallisation. Die ausgeschiedene Masse (1.5 g) wird unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus wenig heißem Wasser gereinigt, sie scheidet sich daraus in kleinen, vielfach verwachsenen Blättchen ab. Im Capillarrohr beginnt die Substanz bei 200° sich zu bräunen, zersetzt sich von da ab allmählich und schmilzt völlig bei 228°. Sie löst sich leicht in Wasser, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Benzol.

0.1570 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 24.6 ccm N (16°, 766 mm).

C₇H₈O₂N₂. Ber. C 55.23, H 5.31, N 18.42.
Gef. » 55.28, » 5.49, » 18.24.

Das Ammoniumsalz scheidet sich nach dem Auflösen in alkoholischem Ammoniak auf Zusatz von Äther als weißes Krystallpulver ab, das bei 194—195° schmilzt. Es wird im Exsiccator getrocknet.

0.1360 g Sbst.: 28.9 ccm N (17°, 750 mm).

C₇H₁₁O₂N₃. Ber. N 24.85. Gef. N 24.70.

α -Cyan- γ -anilido-acetessigsäure-äthylester,
 $C_6H_5.NH.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$.

5 g Chloracetyl-cyanessigester werden mit 25 ccm Normalnatronlauge versetzt und 3 g Anilin zugegeben. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schweres braunes Öl aus, das allmählich krystallinisch erstarrt; binnen 24 Stunden ist die Umsetzung beendet. Aus Alkohol gewinnt man den Ester (3 g) in farblosen Blättern, die bei 212—213° sich zersetzen. Er löst sich schwer in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser.

0.1488 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 63.37, H 5.74, N 11.38.
 Gef. » 63.23, » 5.86, » 11.11.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus warmem, salzsäurehaltigem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 182—183° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

α -Cyan- γ -*o*-methoxyphenylamido-acetessigsäure-äthylester,
 $CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$.

Aus 4 g Chlorverbindung in 20 ccm Normalnatronlauge und 3.5 g Anisidin. Nach eintägigem Stehen hat sich ein brauner Krystallkuchen abgeschieden; man filtriert, wäscht mit Äther aus und krystallisiert aus absolutem Alkohol mehrmals um. Man erhält weiße Nadelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 207—208° schmelzen. Die Substanz ist mäßig löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, ebenso in Wasser.

0.1709 g Sbst.: 0.3817 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{14}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 60.83, H 5.85, N 10.14.
 Gef. » 60.92, » 6.10, » 10.27.

α -Cyan- γ -piperido-acetessigsäure-äthylester,
 $C_5H_{10}N.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$.

Aus 6 g Chlorverbindung in 25 ccm Normalnatronlauge und 3 g Piperidin. Nach 24 Stunden wird der ausgeschiedene Krystallbrei abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge liefert beim Einleiten von Kohlensäure noch etwas Substanz. Ausbeute 5.1 g. Farblose Nadeln, die bei 215—216° unter vorhergehendem Sintern sich zersetzen. Der Ester ist schwer löslich in allen organischen Solvenzien, auch in kaltem Wasser.

0.1564 g Sbst.: 0.3454 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 19.0 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{12}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 60.45, H 7.63, N 11.76.

Gef. » 60.23, » 7.50, » 11.92.

Das Hydrochlorid schmilzt bei 159–160° unter Zersetzung.

0.1882 g Sbst.: 0.1026 g AgCl.

$C_{12}H_{19}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 13.10. Gef. Cl 13.48.

Fügt man zu der heißen alkoholischen Lösung des Esters Natriumalkoholat, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in kleinen vierseitigen Blättchen ab, die sich gegen 300° bräunen und bei 310° unter starker Zersetzung schmelzen. Das Salz ist luftbeständig.

0.2338 g Sbst.: 0.0626 g Na_2SO_4 .

$C_{12}H_{17}O_3N_2Na$. Ber. Na 8.86. Gef. Na 8.68.

In warmem Wasser löst es sich mit stark alkalischer Reaktion, beim Einleiten von Kohlensäure scheidet sich der freie Ester ab. Man kann diesen durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge in Lösung bringen, durch viel überschüssiges Alkali aber wird ein Gemisch von Ester und Natriumsalz ausgefällt. Das schwer lösliche Kupfersalz fällt als blauer Niederschlag aus, wenn man die warme wäßrige Lösung des Esters mit Kupferacetat versetzt. Es zersetzt sich bei 226–227°.

0.2638 g Sbst.: 0.0386 g CuO.

$(C_{12}H_{17}O_3N_2)_2Cu$. Ber. 11.82. Gef. 11.69.

α -Cyan- γ -dimethylamino-acetessigsäure-äthylester,
 $(CH_3)_2N.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$.

Aus 5 g Chlorverbindung in 25 ccm Normalnatronlauge und 5 g 33-prozentiger wäßriger Dimethylaminlösung. Nach 24 Stunden wird die fast klare Lösung im Vakuum eingedampft, dann der feste Rückstand mit 10 ccm Wasser übergossen; dabei bleiben 2.5 g Substanz ungelöst. Aus absolutem Alkohol erhält man feine Nadeln, die bei 208–209° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, auch in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

Das Hydrochlorid scheidet sich aus salzsäurehaltigem Alkohol in Aggregaten nadelförmiger Kryställchen ab, die bei 143–144° schmelzen.

0.1658 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.1050 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 21.8 ccm N (18°, 754 mm).

$C_9H_{14}O_3N_2$. Ber. C 54.50, H 7.12, N 14.14.

Gef. » 54.48, » 7.08, » 13.98.

Mit Kupferacetat gewinnt man das Kupfersalz als violettes Pulver; es zersetzt sich bei 226–227°.

0.2684 g Sbst.: 0.0460 g CuO.

$(C_9H_{13}O_3N_2)_2Cu$. Ber. 13.89. Gef. 13.69.

Trimethylbetain des Acetyl-cyanessigsäure-äthylesters.

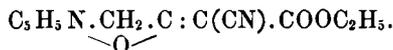
Aus 5 g Chloracetyl-cyanessigester in 25 ccm Normalnatronlauge und 5 g 33-prozentiger wäßriger Trimethylaminlösung. Nach 24 Stunden wird die Reaktionsflüssigkeit, aus der kaum feste Substanz sich abgesetzt hat, im Vakuum eingedampft. Dabei scheidet sich allmählich eine reichliche Menge eines weißen Krystallmehls aus. Ist die Hauptmenge des Lösungsmittels entfernt, so wird filtriert. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen zur Trockne auf Zusatz von wenig Wasser noch geringe Mengen Substanz. Ausbeute 4.2 g. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 205—206° unter Zersetzung.

0.1902 g Sbst.: 0.3948 g CO₂, 0.1292 g H₂O. — 0.1754 g Sbst.: 20.0 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₀H₁₆O₃N₂. Ber. C 56.55, H 7.61, N 13.20.
Gef. » 56.60, » 7.60, » 13.27.

Aus wenig heißem Wasser scheidet sich die Substanz in Form hexagonaler Plättchen ab, die kein Krystallwasser enthalten. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in allen organischen Solvenzien außer Eisessig. Durch kalte Natronlauge wird sie nicht angegriffen. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Die Substanz ist auffallend schwach basisch; bei dem Versuch, Salzsäuregas auf die in Alkohol suspendierte Verbindung einwirken zu lassen, entsteht eine klare Lösung, die beim Eindunsten im Vakuum ein chlorhaltiges, gelbes, zähes Öl hinterläßt. Verrührt man es mit wenig Soda, so wird sofort die freie Verbindung regeneriert. Läßt man es über Natronkalk längere Zeit stehen, so beginnt zwar Krystallisation, jedoch unter Rückbildung des Ausgangsproduktes. Die direkte Bildung chlorfreier Substanz bei der Synthese ist bei dieser schwachen Basizität erklärlich.

Pyridinbetain des Acetyl-cyanessigsäure-äthylesters,



Aus 5 g Chlorverbindung, 10 ccm Wasser und 5 g Pyridin. Schon nach kurzem Stehen beginnt Krystallisation. Nach 24 Stunden wird das entstandene weiße Krystallmehl abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhält vielfach verwachsene, keilförmig zugespitzte Krystalle, die im Capillarrohr unter vorhergehender Bräunung unter allmählichem Sintern sich bei 250—251° zersetzen. Die Substanz löst sich nicht merklich in kaltem Wasser, sehr schwer in den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

0.1528 g Sbst.: 0.3472 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1742 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Ber. C 62.03, H 5.22, N 12.07.

Gef. » 61.97, » 5.12, » 11.86.

Gegen Salzsäure verhält sich der Körper wie die Trimethylaminverbindung.

Phenylhydrazin und Chloracetyl-cyanessigester.

1 g der Chlorverbindung versetzt man in 10 ccm Wasser mit 2 g Phenylhydrazin. Nach längerem Stehen hat sich eine halb feste bräunliche Masse abgeschieden, die man absaugt und mit Äther auswäscht. Das gelbe Pulver reinigt man aus Alkohol und erhält farblose Blättchen, die bei 178° schmelzen. Die Substanz hat die gleichen Eigenschaften wie das von Rupe¹⁾ dargestellte α -Phenylhydrazido- β -acetyl-phenylhydrazin. Mit Benzaldehyd gibt sie die gleiche Benzalverbindung, ist also damit identisch. Zur Kontrolle wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1486 g Sbst.: 27.7 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₄H₁₆ON₄. Ber. N 21.88. Gef. N 21.83.

Über andere Umsetzungen des Chloracetyl-cyanessigesters soll später berichtet werden. Die Untersuchung wird nach verschiedener Richtung fortgesetzt.

408. C. N. Riiber: Die Oxydation der Allozimtsäure.

(Eingegangen am 24. Juni 1908).

Bei der Untersuchung einiger Cinnamyliidenverbindungen war es mir von Wichtigkeit, zu wissen, welche Phenylglycerinsäuren aus den beiden stereoisomeren Zimtsäuren entstehen. Bekanntlich sind zwei Phenylglycerinsäuren bekannt, nämlich eine bei 141° und eine bei 121° schmelzende. Die erste wurde zuerst von Lipp²⁾ durch Zersetzen der Phenylchlormilchsäure mit Alkalien erhalten, die andere ist von Anschütz und Kinnicutt³⁾ durch Verseifen des Dibenzoylphenylglycerinsäureesters mittels alkoholischer Kalilauge zuerst dargestellt.

Was nun die gewöhnliche Zimtsäure betrifft, so haben schon Fittig und Rür⁴⁾ gefunden, daß sie bei vorsichtiger Oxydation mit Kalium-

¹⁾ Ann. d. Chem. **301**, 92 [1898].

²⁾ Diese Berichte **16**, 1287 [1883].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **268**, 27 [1902].

³⁾ Diese Berichte **12**, 539 [1879].